

铌铁酸铅 - 钛酸铅铁电陶瓷的结构相变*

李乐庆^{1,2}, 潘姗姗², 方必军², 杜庆柏², 夏静², 唐玲¹

(1. 蚌埠医学院化学教研室, 安徽蚌埠 233030;

2. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 通过钨锰铁矿预合成法制备了铌铁酸铅 - 钛酸铅 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PFN-PT) 铁电陶瓷。X-ray 衍射 (XRD) 测量和密度测试表明, 1 150 °C 烧结 2.5 h 制备的 PFN-PT 陶瓷呈现纯钙钛矿结构和较高的致密度。随着 PbTiO_3 (PT) 质量含量的增加, PFN-PT 的晶体结构从三方相向四方相转变, 伴随着晶胞体积的减小和钙钛矿结构四方性因子 (c/a) 的增大。PFN-PT 陶瓷呈现明显的介电频率色散现象, 随着 PT 含量的增加, 介电常数最大值温度 T_m/T_c 升高, 介电响应从弥散、宽化的介电峰变得相对尖锐, 介电损耗减小, 频率色散现象减弱。 MnO_2 掺杂有效地改善了 PFN-PT 陶瓷的介电性能。 $w = 0.25\%$ MnO_2 掺杂的 0.66PFN - 0.34PT 陶瓷 100 kHz 的最大介电常数 ϵ_m 为 13 254, 室温介电损耗 $\tan \delta$ 为 0.003 63, 饱和极化强度 P_s 为 $6.18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 E_c 为 1.1 kV/mm, 压电应变常量 d_{33} 为 98pC/N。

关键词: 铌铁酸铅 - 钛酸铅; 钙钛矿; 结构相变; 电学性能

中图分类号: TQ174.756 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529 - 6579 (2011) 03 - 0062 - 06

Structural Phase Transition of

$(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ Ferroelectric Ceramics

LI Leqing^{1,2}, PAN Shanshan², FANG Bijun², DU Qingbo², XIA Jing², TANG Ling¹

(1. Staff Room of Chemistry, Bengbu Medical College, Bengbu, Anhui 233030, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

Abstract: $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PFN-PT) ferroelectric ceramics were prepared by the conventional ceramic processing via the wolframite precursor method. The X-ray diffraction (XRD) measurement and density measurement confirmed that the PFN-PT ceramics sintered at 1 150 °C for 2.5 h exhibited pure perovskite structure and high relative density. With the increase of the content of PbTiO_3 (PT), the crystal structure of PFN-PT changed gradually from the rhombohedral perovskite structure to the tetragonal perovskite structure, while the cell volume decreased and the tetragonality (defined as the ratio of the cell parameters c/a) of the perovskite structure increased. The PFN-PT ceramics exhibited apparent dielectric frequency dispersion. With the increase of the PT content, the temperature of dielectric maximum T_m/T_c increased, the dielectric response character changed from diffused and broad dielectric peaks to relatively sharper ones, the dielectric loss decreased, and the frequency dispersion became weak. The doping of MnO_2 improved dielectric property of the PFN-PT ceramics effectively, in which the values of dielectric constant maximum ϵ_m and room-temperature dielectric loss $\tan \delta$ were 13 254 and 0.003 63, respectively, at 100 kHz, and the values of saturation polarization P_s , coercive field E_c and piezoelectric constant d_{33} were $6.18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 1.1 kV/mm and 98pC/N, respectively, of the 0.25% MnO_2 -doped 0.66PFN - 0.34PT ceramics.

* 收稿日期: 2010 - 12 - 09

基金项目: 安徽高等学校省级自然科学研究资助项目 (KJ2010B111); 江苏省高校自然科学研究计划资助项目 (08KJB430001); 常州市科技局国际科技合作计划资助项目 (CZ2008014)

作者简介: 李乐庆 (1956 年生), 男, 讲师; 通讯作者: 方必军; E-mail: l-leqing@126.com

Key words: lead iron niobate-lead titanate; perovskite; structural phase transition; electrical property

压电陶瓷经历了单元系压电陶瓷、二元系压电陶瓷和多元系压电陶瓷的发展之后,以锆钛酸铅($(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$, PZT)为代表的具有准同型相界(morphotropic phase boundary, MPB)的铁电体在压电材料的应用中占据了主要地位^[1-2]。近年来,MPB组成和MPB效应成为铁电体物理研究的热点。MPB通常认为是连接具有相同能量状态和相似结构的两个铁电相之间的区域,具有MPB组成的铁电体呈现增强的显微结构和优良的电学性能^[3-5]。随着研究的深入,在MPB附近发现了正交相和单斜相等低对称性的铁电相,改变了对MPB的认识,深化了铁电极化旋转机制^[6-7]。

弛豫铁电体是近年来广泛研究和迅速发展的一种新型功能材料,在压电、铁电、热释电领域有着广泛的应用^[8-10]。目前,国内外研究较多和应用较广的弛豫铁电陶瓷主要是复合钙钛矿结构的 $A(B_1B_2)O_3$ 型弛豫铁电陶瓷。近年来,通过在弛豫铁电体中添加正常铁电体形成固溶体,研究异价离子(heterovalent cations)在钙钛矿结构中的排列、静电相互作用及对钙钛矿结构的稳定化作用,研究MPB组成和MPB效应成为探索新的铁电体的重要方法^[2-3,11]。

摩尔比为1:1型复合钙钛矿结构的铌铁酸铅($\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, PFN)和 PbTiO_3 (PT)引起了我们的研究兴趣。PFN具有较大的介电常数和低温烧结性能,呈现弥散型的介电响应峰。虽然PFN是组分无序的铁电体,但是介电常数最大值温度 T_m 不像典型的弛豫铁电体那样随着测试频率变化^[12-13]。PT是典型的正常铁电体,居里温度 T_c 在490℃左右,可以与多种弛豫铁电体形成连续固溶体。随着PT含量的增加,这些固溶体中存在准同型相界MPB,MPB附近的组成会呈现增强的结构和优异的电学性能^[2-3,14]。

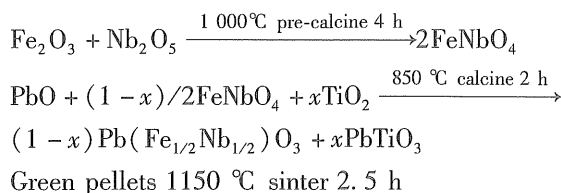
本论文通过钨锰铁矿预合成法制备 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PFN-PT)铁电固溶体陶瓷。探讨陶瓷制备工艺、材料组成与晶体结构的关系,研究PFN-PT固溶体的结构、电学性能与PT含量的关系,探讨该体系中可能存在的MPB组成、成分诱导的结构相变及MPB效应对材料电学性能的影响。含铁电体陶瓷容易呈现较大的介电损耗和较强的介电频率色散现象,限制了其在电子陶瓷工业中的应用。因此,本论文除了控制化学

组成、微观结构,优化钨锰铁矿预合成技术、烧结工艺参数,还通过化学掺杂的方法改善PFN-PT陶瓷的电学性能。

1 实验过程

利用传统的陶瓷工艺、通过钨锰铁矿预合成法制备PFN-PT铁电固溶体陶瓷。分析纯的 PbO 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 和 MnO_2 作为原料。为了获得符合化学计量比的产物,原料称量前分别充分干燥、并且钨锰铁矿预合成前驱体也引入到材料的批量计算中。按不同摩尔比混合均匀的 Fe_2O_3 和 Nb_2O_5 在1000℃预烧4h,XRD测量(D/max-2500/PC Rigaku X-ray Diffractionmeter)表明预合成产物为纯钨锰铁矿结构的 FeNbO_4 ,没有 Nb_2O_5 的存在。预合成前驱体粉碎、研磨,加入计量比的 PbO 、 TiO_2 ,混合均匀后压片,在850℃煅烧2h。XRD测量表明煅烧产物为纯钙钛矿结构。所得产物加 $w=1\%$ 聚乙烯醇(PVA)造粒,压制成型后,放入密封的 Al_2O_3 坩埚中、在1150℃烧结2.5h。烧结过程中,在550℃保温2h进行排胶,同时,用同组成、同质量的氧化物混合物提供富铅的烧结气氛,以减少烧结过程中铅的挥发。本论文按照化学式 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 制备陶瓷样品,其中 x 分别取0.05、0.10、0.18、0.26、0.30、0.34。通过化学掺杂改善PFN-PT陶瓷的电学性能,其陶瓷制备工艺与制备PFN-PT陶瓷类似。 MnO_2 的掺杂是在煅烧环节之前,与 PbO 、 TiO_2 一起加入钨锰铁矿预合成前驱体 FeNbO_4 中。

陶瓷制备过程如下:



烧结产物研磨、抛光,获得表面光滑、平行的陶瓷样品。用阿基米德排水法测量烧成的陶瓷的体积密度。XRD测量表明抛光后的PFN-PT陶瓷仍然为纯钙钛矿结构。根据XRD测量结果,通过Wincell Version 1.1(by Fazil A Rajaballee)软件、利用 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 的XRD衍射峰计算PFN-PT陶瓷的晶胞参数。由化学式量和计算得到的晶胞体积可以计算烧成的陶瓷的理论密度,进而可以计算出陶瓷的致密度(致密度=(体积密度/理论密度))

$\times 100\%$)。陶瓷样品表面涂覆银浆, 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧渗 1 h , 形成良好的欧姆接触电极, 用于电学性能测量。介电性能用计算机控制的 Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer 测试, 测试温度范围室温 $-350\text{ }^\circ\text{C}$, 测试频率为 5 、 10 、 50 、 100 kHz 。P-E 电滞回线用 Radiant Precision Premier LC 铁电测试系统测试, 测试过程陶瓷样品放在硅油中以防止电击穿。陶瓷样品极化后 (极化条件: $80\text{ }^\circ\text{C}$ 硅油浴中施加 4 kV/mm 的电场极化 15 min , 电场减半的条件下冷却至室温, 极化后的样品包在铝箔中老化 1 d), 用 ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 测量仪测量压电性能。

2 结果与讨论

2.1 PFN-PT 陶瓷的结构

室温下 PFN 呈现三方钙钛矿结构, PT 呈现四方钙钛矿结构。PFN、PT 可以形成连续固溶体, 随着 PT 含量的增加, PFN-PT 陶瓷的晶体结构逐渐从三方相结构向四方相结构转变。图 1 给出了 PFN-PT 陶瓷的 XRD 衍射图。可以看出, 通过钨锰铁矿预合成法制备的 PFN-PT 陶瓷是纯相钙钛矿结构, 没有检测到焦绿石相的存在。随着 PT 含量的增加, PFN-PT 陶瓷的晶体结构发生连续性的变化。当 PT 的摩尔分数为 0.05 时, PFN-PT 陶瓷呈现纯三方相结构。随着 PT 质量分数的增加, $\{200\}$ 、 $\{210\}$ 、 $\{211\}$ 等面族的衍射峰发生四方相分裂, 形成两组衍射峰, 表明材料进入四方相结构。结合介电性能的测试结果可知, PFN-PT 陶瓷的准同型相界的组成在 PT 摩尔分数在 $0.26\sim 0.30$ 之间。

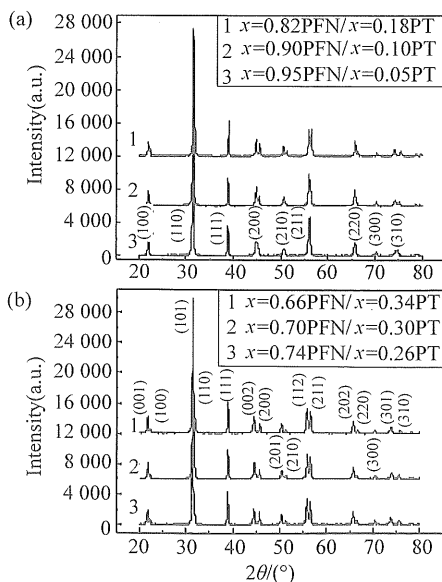


图 1 PFN-PT 陶瓷的 XRD 衍射曲线

Fig. 1 XRD patterns of the PFN-PT ceramics

含铁弛豫铁电体通常呈现较大的介电损耗和明显的介电频率色散现象, 需要通过化学掺杂的方法来改善 PFN-PT 陶瓷的介电性能。图 2 给出了微量 MnO_2 掺杂的 $x=0.66\text{PFN}-x=0.34\text{PT}$ (简称为 $0.66\text{PFN}-0.34\text{PT}$, 下同) 陶瓷的 XRD 衍射曲线, 未掺杂的 $0.66\text{PFN}-0.34\text{PT}$ 陶瓷的 XRD 衍射曲线也在图中给出以作比较。可以看出, 微量 MnO_2 掺杂的 $0.66\text{PFN}-0.34\text{PT}$ 陶瓷仍然呈现纯钙钛矿结构, 没有导致焦绿石杂相的生成。 MnO_2 的掺杂使得 $0.66\text{PFN}-0.34\text{PT}$ 陶瓷的晶胞 $a=b$ 轴略微伸长、 c 轴略微缩短, 晶胞体积有所增大, 表明锰元素可能固溶进入了钙钛矿晶格结构内部。微量 MnO_2 的掺杂对含铁损耗型铁电体的介电性能产生很大影响。

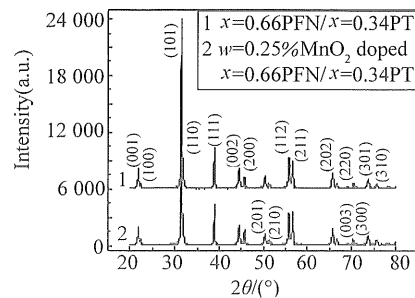


图 2 $x=0.66\text{PFN}-x=0.34\text{PT}$ 陶瓷及 $w=0.25\%$ MnO_2 掺杂的 $x=0.66\text{PFN}-x=0.34\text{PT}$ 陶瓷的 XRD 衍射曲线

Fig. 2 XRD patterns of the $x=0.66\text{PFN}-x=0.34\text{PT}$ ceramics undoped and doped with $w=0.25\%$ MnO_2

2.2 PFN-PT 陶瓷的致密度

含铅铁电体陶瓷制备过程需要控制铅的挥发。前期实验表明, 对于 PFN-PT 陶瓷来说, 在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2.5 h 是比较理想的烧结条件, 烧成的陶瓷呈现较高的致密度和良好的电学性能。根据 XRD 测量结果和阿基米德法测量的体积密度, 可以计算出上述烧结条件制备的 PFN-PT 陶瓷的晶胞参数和致密度, 在表 1 中给出。可以看出, $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的 PFN-PT 陶瓷呈现较高的致密度。其中, $0.90\text{PFN}-0.10\text{PT}$ 陶瓷的致密度略低, 表明对于不同组成的陶瓷, 烧结工艺还需要进一步优化。对于四方钙钛矿结构的 PFN-PT 陶瓷来说, 在相同的烧结条件下, 随着 PT 含量的增加, PFN-PT 陶瓷的晶胞参数 a 逐渐减小、 c 先减小后增大, 导致钙钛矿结构的四方性因子 (c/a) 增大。 MnO_2 的掺杂增大了晶胞体积, 并使得 $0.66\text{PFN}-0.34\text{PT}$ 陶瓷的致密度略微降低。

表 1 PFN-PT 陶瓷的晶胞参数及其密度
Table 1 Cell parameters and density of the PFN-PT ceramics

组成	a nm	b nm	c nm	$\alpha = \beta = \gamma$ ($^\circ$)	晶胞体积 (nm^3)	体积密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	致密度 %
$x = 0.95\text{PFN} - x = 0.05\text{PT}$	0.401 54	0.401 54	0.401 54	~ 90	0.064 742	7.8140	92.78
$x = 0.90\text{PFN} - x = 0.10\text{PT}$	0.400 77	0.400 77	0.400 77	~ 90	0.064 405	7.7746	92.06
$x = 0.82\text{PFN} - x = 0.18\text{PT}$	0.400 64	0.400 64	0.400 64	~ 90	0.064 307	7.8837	93.97
$x = 0.74\text{PFN} - x = 0.26\text{PT}$	~ 0.392 81	~ 0.392 81	~ 0.415 36	~ 90	0.064 091	7.9519	95.08
$x = 0.70\text{PFN} - x = 0.30\text{PT}$	0.391 45	0.391 45	0.414 54	90	0.063 523	7.9370	94.37
$x = 0.66\text{PFN} - x = 0.34\text{PT}$	0.390 21	0.390 21	0.415 30	90	0.063 236	7.9540	94.46
$w = 0.25\%$ MnO_2 doped	0.392 01	0.392 01	0.414 84	90	0.063 750	7.8013	93.40
$x = 0.66$ PFN - $x = 0.34$ PT							

2.3 PFN-PT 陶瓷的介电性能

图 3 给出了 PFN-PT 陶瓷的介电温谱，可以清楚的看出 PT 含量变化对 PFN-PT 陶瓷介电性能的影响。随着 PT 含量的增加，PFN-PT 陶瓷的介电响应峰由 0.95PFN - 0.05PT 陶瓷的弥散型的宽峰向 0.66PFN - 0.34PT 陶瓷的相对尖锐的窄峰转变，伴随着介电常数最大值的温度 T_m/T_c 的升高，表明 PFN-PT 陶瓷的铁电相变由弛豫铁电体的弥散型的铁电相变向正常铁电体的一级铁电相变转变。0.70PFN - 0.30PT 陶瓷呈现最大的介电常数峰值 ϵ_m ，与该组成位于 PFN-PT 体系 MPB 有关。PT 含量较低的 PFN-PT 陶瓷，介电常数在顺电相区出现反常增大、伴随着较大的介电损耗和明显的介电频率色散现象，该现象与含铁损耗型铁电体在烧结过程中 Fe^{3+} 被部分还原成 Fe^{2+} 有关， Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的共存导致了热激发的离子跃迁导电机制，劣化了介电性能^[15-16]。

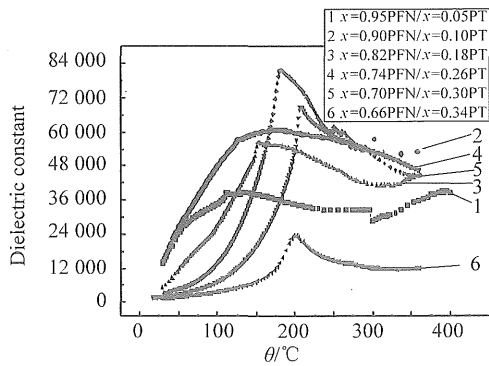


图 3 PFN-PT 陶瓷的升温介电温谱 (100 kHz)
Fig. 3 Dependence of dielectric constant on temperature of the PFN-PT ceramics at 100 kHz

由于离子跃迁型损耗机制的存在，PFN-PT 陶瓷的介电损耗呈现反常的变化。室温下，PFN-PT 陶瓷呈现较大的介电损耗。随着温度的升高，介电

损耗逐渐减小。当温度靠近铁电相变温度 T_m/T_c 时，铁电材料内部出现非谐性振动，介电损耗出现极大值。PT 含量较低的 PFN-PT 陶瓷，介电损耗在 T_m/T_c 以上出现反常增大，与铁离子变价导致的离子跃迁型损耗机制有关。

图 4 给出了 0.95PFN - 0.05PT、0.66PFN - 0.34PT 陶瓷详细的介电性能，从中可以清楚地看出晶体结构、测试频率对介电性能的影响。介电响应峰的出现是铁电体在接近铁电相变温度时呈现的特有的“临界慢化”现象，随着温度接近 T_m/T_c ，铁电极化簇和/或长程铁电有序不断发展，对介电响应产生巨大的贡献，导致了介电反常^[17]，而介电响应峰的特征则与铁电体的结构有关。虽然 0.66PFN -

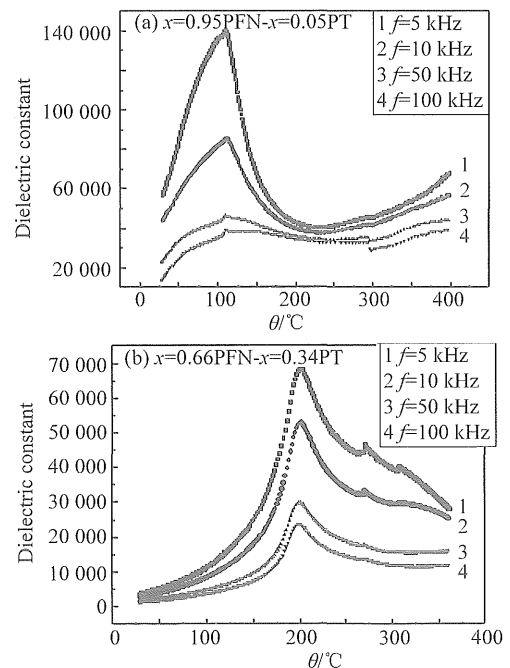


图 4 PFN-PT 陶瓷的升温介电温谱
Fig. 4 Dependence of dielectric constant on temperature of the PFN-PT ceramics at different frequencies

0.34PT 陶瓷呈现典型的四方铁电相结构, 其介电响应峰仍然呈现一定的宽化现象, 并且介电频率色散现象明显, 该现象与含铁铁电体的损耗型本征属性有关。虽然 0.66PFN-0.34PT 陶瓷的频率色散现象明显, 但是介电常数最大值对应的温度 T_c 基本上不随频率变化, 并且高频率下的介电响应特征可以用 Curie-Weiss 定律描述。

PFN-PT 陶瓷具有较大的介电损耗, 难以满足电子陶瓷工业的应用要求, 可以通过化学掺杂的方法来改善其介电性能。图 5 给出了微量 MnO_2 掺杂的 0.66PFN-0.34PT 陶瓷的介电性能, 未掺杂的 0.66PFN-0.34PT 陶瓷的介电温谱也在图中给出以清楚地看出化学掺杂对损耗型铁电体的介电性能的影响。微量 MnO_2 的掺杂明显改变了 PFN-PT 陶瓷的介电响应特征, 虽然 T_c 基本没有变化, 但是介电响应峰明显变窄, 介电频率色散现象明显减弱, 介电损耗明显减小。锰掺杂改善含铁铁电体陶瓷的介电性能与 MnO_2 掺杂诱导产生的施主电离有关: $\text{Fe}_{\text{Fe}}^x + \text{Mn}(3d^5 4s^2) + E_D \rightarrow \text{Mn}_{\text{Fe}} + e'$, 因此, 含铁铁电体陶瓷在烧结过程中 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 导致的电子失衡得到补偿, Fe^{3+} 的还原得到抑制, 降低了介电损耗^[16,18]。同时, 烧结过程中 Mn^{4+} 会被部分还原成 Mn^{2+} , 为了补偿电荷平衡产生了氧空位。这些复杂的缺陷偏聚于晶粒内部靠近晶界的位置, “钉扎”了自发极化的旋转, 降低了机械振动损耗, 对降低铁电体的总的介电损耗产生额外的贡献^[16,18-19]。

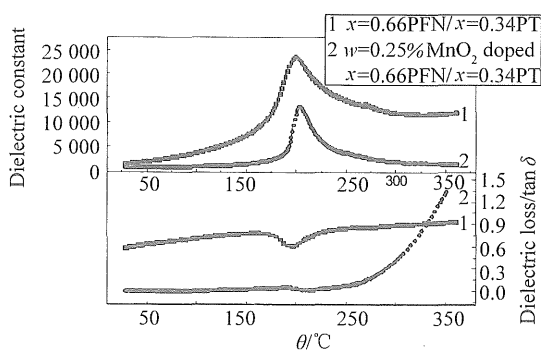


图 5 未掺杂和 $w=0.25\%$ MnO_2 掺杂的 $x=0.66\text{PFN}-x=0.34\text{PT}$ 陶瓷的升温介电温谱 (100 kHz)

Fig. 5 Dependence of dielectric constant on temperature of the $x=0.66\text{PFN}-x=0.34\text{PT}$ ceramics undoped and doped with MnO_2 ($w=0.25\%$) at 100 kHz upon heating

2.4 掺杂的 PFN-PT 陶瓷的铁电、压电性能

PFN-PT 陶瓷因为具有较大的介电损耗和较大的

漏电流, 无法施加较高的电场强度以测量 P-E 电滞回线。因为同样的原因, PFN-PT 陶瓷无法施加直流电场进行极化处理, 无法测量压电性能。

图 6 给出了 $w=0.25\%$ MnO_2 掺杂的 0.66PFN-0.34PT 陶瓷的室温电滞回线。虽然锰掺杂改善了 PFN-PT 陶瓷的介电性能, $w=0.25\%$ MnO_2 掺杂的 0.66PFN-0.34PT 陶瓷仍然未能呈现典型的铁电体的电滞回线。在 6 500 V/mm 的高电场下, 电滞回线仍然未呈现饱和趋势, 同时, 电滞回线呈现较大的不对称性, 表明陶瓷中存在较多的晶格缺陷。由于晶格缺陷及含铁铁电体损耗型本征属性的存在, 掺杂的 0.66PFN-0.34PT 陶瓷内部建立了较强的空间电荷场, 使得电滞回线呈现开口和不对称的特征。

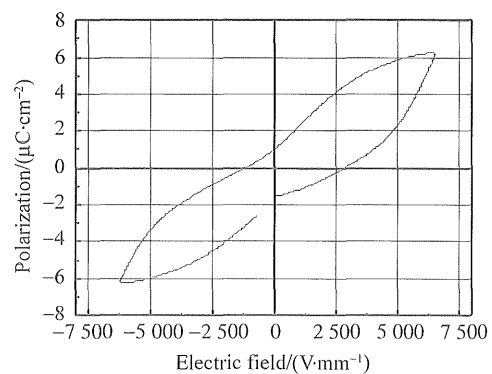


图 6 $w=0.25\%$ MnO_2 掺杂的 $x=0.66\text{PFN}-x=0.34\text{PT}$ 陶瓷的电滞回线

Fig. 6 Polarization and electric Hysteresis loop of the MnO_2 -doped $x=0.66\text{PFN}-x=0.34\text{PT}$ ceramics ($w=0.25\%$)

表 2 给出了 $w=0.25\%$ MnO_2 掺杂的 0.66PFN-0.34PT 陶瓷的综合电学性能。与未掺杂的 0.66PFN-0.34PT 陶瓷相比, MnO_2 的掺杂明显改善陶瓷的介电性能, 介电损耗明显减小, 介电频率色散现象得到抑制。 MnO_2 掺杂后的 0.66PFN-0.34PT 陶瓷呈现较大的压电性能, 压电应变常量 d_{33} 为 98 pC/N。

3 结 论

利用传统的陶瓷工艺、通过钨锰铁矿预合成法制备了纯钙钛矿结构高性能的 PFN-PT 陶瓷。XRD 测量和电学性能测试表明, 随着 PT 含量的增加, PFN-PT 陶瓷中存在成分诱导的结构相变, 其铁电相变特征从弛豫铁电体的弥散型铁电相变向正常铁电体的一级铁电相变转变。PFN 含量较高时, PFN-PT 陶瓷呈现较大的介电损耗和明显的介电频

表 2 $w = 0.25\%$ MnO_2 掺杂的 $x = 0.66\text{PFN} - x = 0.34\text{PT}$ 陶瓷的电学性能 (100 kHz)Table 2 Electrical properties of the $w = 0.25\%$ MnO_2 doped $x = 0.66\text{PFN} - x = 0.34\text{PT}$ ceramics at 100 kHz

ϵ_m	$\tan \delta$ (RT)	$T_c/^\circ\text{C}$	$P_s/$ ($\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$+P_r/$ ($\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$-P_r/$ ($\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$+E_c/$ ($\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$)	$-E_c/$ ($\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$)	$d_{33}/$ ($\text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$)
13 254	0.003 63	203.3	6.18	1.08	-1.51	2.87	-1.19	98

率色散现象。微量 MnO_2 的掺杂能有效地改善 PFN-PT 陶瓷的介电性能, MnO_2 掺杂的 PFN-PT 陶瓷呈现明显的铁电性能和较大的压电性能。

参考文献:

- [1] YAMAMOTO K, KOKUBO A, SAKAI K, et al. Nonlinear piezoelectricity in PZT ceramics for generating ultrasonic phase conjugate waves [J]. *Ultrasonics*, 2000, 38: 830 - 833.
- [2] NOHEDA B. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions [J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2002, 6: 27 - 34.
- [3] YE Z - G. Crystal chemistry and domain structure of relaxor piezocrystals [J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2002, 6: 35 - 44.
- [4] BOUZID A, BOURIM E M, GABBAY M, et al. PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25: 3213 - 3221.
- [5] EITEL R E, RANDALL C A, SHROUT T R, et al. New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ceramics [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40 (Part 1, 10): 5999 - 6002.
- [6] NOHEDA B, GONZALO J A, CROSS L E, et al. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2000, 61(13): 8687 - 8695.
- [7] HAUMONT R, DKHIL B, KIAT J M, et al. Cationic-competition-induced monoclinic phase in high piezoelectric $(\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ compounds [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68: 014114/1 - 10.
- [8] SLODCZYK A, COLOMBAN Ph, PHAM-THI M. Role of the TiO_6 octahedra on the ferroelectric and piezoelectric behaviour of the poled $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) single crystal and textured ceramic [J]. *J Phys Chem Solids*, 2008, 69: 2503 - 2513.
- [9] WONGMANEERUNG R, YIMNIRUN R, ANANTA S. Synthesis and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ceramics [J]. *Curr Appl Phys*, 2009, 9: 268 - 273.
- [10] CHEN Yi, ZHU Jianguo, XIAO Dingquan, et al. Bismuth-modified $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$ piezoelectric ceramics with high Curie temperature [J]. *Mater Lett*, 2008, 62: 3567 - 3569.
- [11] FANG Bijun, SHAN Yuejin, TEZUKA K, et al. Phase Formation, microstructure and physical properties of lead iron scandium niobate [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(6): 867 - 873.
- [12] LIOU Y C, SHIH C Y, YU C H. $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite ceramics produced by simplified wolframite route [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41 (Part 1, 6A): 3829 - 3831.
- [13] LAMPIS N, SCIAU P, LEHMANN A G. Rietveld refinements of the paraelectric and ferroelectric structures of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [J]. *J Phys: Cond Matter*, 1999, 11: 3489 - 3500.
- [14] PAN Jingsong, ZHANG Xiaowen. Structural phase-transition region and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ceramics [J]. *J Appl Phys*, 2006, 99: 034106/1 - 5.
- [15] KASSARJIAN M P, NEUNHAM R E, BIGGERS J V. Reduction of losses in lead-iron niobate dielectric ceramics [J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1985, 64 (9): 1245 - 1248.
- [16] FANG Bijun, SHAN Yuejin, TEZUKA K, et al. Reduction of dielectric losses in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ -based ferroelectric ceramics [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44 (Part 1, 7A): 5035 - 5039.
- [17] KIM B G, CHO S M, KIM T Y, et al. Giant dielectric permittivity observed in Pb-based perovskite ferroelectrics [J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 86 (15): 3404 - 3406.
- [18] IZAKI T, HANEDA H, WATANABE A, et al. Effects of Mn ions on the piezoelectric property of $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31 (Part 1, 9B): 3045 - 3047.
- [19] GERTHSEN P, HÄRDTL K H, SCHMIDT N A. Correlation of mechanical and electrical losses in ferroelectric ceramics [J]. *J Appl Phys*, 1980, 51 (2): 1131 - 1134.