

掺 Mn 量对 PbTiO₃ 陶瓷的介电、铁电性能的影响

许煜寰 李仲荣

(物理学系)

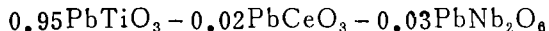
摘 要

对 0.95PbTiO₃-0.02PbCeO₃-0.03PbNb₂O₆ 固溶体陶瓷铁电瓷进行了不同掺 MnO₂ 量 (由 0 到 1.5 摩尔百分比) 的系列试验; 测量了该系列材料的室温介电行为、铁电滞后迴线、热释电系数以及机电耦合系数。X 射线分析表明, 全部材料均不出现第二相; 在掺 MnO₂ 量为 0.3 和 0.5 摩尔百分比处, 热释电系数与机电耦合系数 k_t 分别出现最大值; 用钙钛矿型铁电体的电晶各向异性理论模型和空间电荷效应解释了介电性的实验结果。

在钛酸铅和锆钛酸铅系列的压电陶瓷材料中, Mn 是一种很普遍的添加物。一般认为, 在压电陶瓷中加入微量的 Mn, 会使得材料的介电常数下降, 弹性柔顺系数下降, 介质损耗减小, 材料的物理性能往“硬性”方面变化^[1]; 还会使陶瓷的晶粒细化, 致密性提高。用于高频滤波器和热释电探测的 PbTiO₃ 材料, 一般都要添加微量的 Mn 才能得到有实用价值的陶瓷^[2]。多数的研究往往着重改善材料性能效果, 而对掺 Mn 改性的物理机理探索做得较少。本工作对一种热释电探测用的 PbTiO₃ 材料进行掺 Mn 量的系列试验, 观测不同掺 Mn 量对晶体结构、介电、铁电、压电、热释电性能的影响, 并对结果提出了物理机理解释。

一、实验方法

材料的主要成分为



的三元系固溶体。

MnO₂ 共取 8 种不同的添加量, 由 0 到最大为 1.5 摩尔百分比。

材料样品用一般压电陶瓷的工艺制备, 各种原材料选用化学纯试剂。预烧合成的温度为 850℃, 时间为 2 小时。合成后的材料用玛瑙球作 72 小时的球磨之后, 添加 4% 的聚乙烯醇溶液, 压成直径为 1.5 厘米, 厚约 1 毫米的小圆片。最终烧结温度为 1150℃, 保持恒温 30 分钟。样品两面被以全面积的银电极。人工极化温度为 170—200℃, 对于第 8、12、15 号材料, 适当降低了极化温度 (约在 120℃ 以上), 以避免漏电过大。全部

样品极化电场均为 4 千伏/毫米, 极化时间为 20 分钟。

极化前、后的电容值和介质损耗($\tan\delta$)用 CCJ—1C 型精密电容电桥测量, 并按平行板电容器算出相对介电常数值。

体电阻率用兆欧表粗测。

极化后样品的压电谐振特性按四机部“部标草案”的传输线方法电路测量, 得出厚度振动模式的 f_r 及 $\Delta f = f_a - f_r$, 然后由近似公式^[3]

$$\frac{1}{k_t^2} = a \frac{f_r}{\Delta f} + b + \dots,$$

(其中 $a = 0.405$, $b = 0.810$)

计算出厚度振动模式的机电耦合系数 k_t 的值。

晶格常数和四角轴比 c/a 用 TUR—M62 型 X 射线衍射仪和 VA—Z523 正比计数器作德拜法分析。结果表明, 全部材料均属四角钙钛矿型结构, 不出现第二相。四角晶系轴比 c/a 由 1.034 增至 1.046, 趋势是随掺 MnO_2 量的增加而增加, 在掺 Mn 量大于 0.8 摩尔百分比时, 出现阶跃突变。

由铁电滞后回线的观测得出电场为 4 千伏/毫米(50 赫)时样品的剩余极化强度 p_r (未达到饱和状态)。

室温的热释电系数由本系自行设计制造的精密热释电系数测定仪测量, 可精确到 4 位数字。

样品抛光后, 经热腐蚀, 由电子显微镜照相测得晶粒平均直径随着掺 Mn 量增加由 0.3 微米增至 1 微米。

二、实验结果

部分实验数据列于表 1。

图 1 (a)—(e) 为部分样品的显微照片 ($\times 20000$)。

图 2 表示了介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、介质损耗(极化后) $\tan\delta$ 和极化前、后介电常数相对变化 $\Delta\epsilon/\epsilon^*$ ($\Delta\epsilon = |\epsilon^* - \epsilon_{33}^T|$) 与掺 Mn 量的关系。

图 3 表示压电、铁电、和热释电参数随掺 Mn 量的关系。

图 4 表示了四角晶格轴比随掺 Mn 量变化的关系。

三、讨论

根据实验结果, 对于掺 Mn 量不同而引起材料物理性能变化的机理, 作如下探讨:

(一) **掺 Mn 量对结构的影响** 由 X 射线衍射的实验结果可知, 在我们实验的范围内, 材料是单一相的钙钛矿型固溶体, 一般地, 四角晶相轴比 c/a 随掺 Mn 量的增加而增加, 但当掺 Mn 量大于 0.8 摩尔百分数之后, c/a 有一个阶跃(如图 4 所示)。曾有文献提出^[4],

Mn与Nb同时加入到钛—锆酸铅系陶瓷中,将会形成Pb(Mn_{1/2}³⁺Nb_{1/2})O₃或Pb(Mn_{1/3}²⁺Nb_{2/3})O₃。由本文实验的四角轴比 c/a 的数据与之对比,可推知在掺Mn量小于0.8mole%时,形成Pb(Mn_{1/2}³⁺Nb_{1/2})O₃,而当掺Mn量大于0.8mole%时,形成的是Pb(Mn_{1/3}²⁺Nb_{2/3})O₃。文献[4]的实验表明,Pb(Mn_{1/3}²⁺Nb_{2/3})O₃将产生数量相当大的空间电荷量,约为Pb(Mn_{1/2}³⁺Nb_{1/2})O₃的4至5倍。由本实验结果,可以看出在掺Mn量小于0.8mole%时,材料并不明显呈现“硬性”,而当掺Mn量大于0.8mole%时,材料的“硬性”相当明显,符合上述解释。

也有文献认为Mn离子不但引起氧缺位,也可能由Mn⁴⁺进入Ti的位置而使价数得到补偿^[6]。但本实验的结果是当掺Mn量大于0.8mole%时,体电阻率 ρ 显著下降,介质损耗 $\tan\delta$ 增大,极化时漏电较大,说明除了有束缚性空间电荷产生之外,同时还有参与导电的电荷产生,看来并没有出现Mn⁴⁺电中性全部补偿的情况。

(二)掺Mn量对于介电性能的影响 由于掺Mn量的增加明显地使四角晶相轴比 c/a 增大,可致导致电晶各向异性系数 K_1 增加^[6]。据此,对于已极化的压电陶瓷,介电极化率为

$$\bar{\chi}(\omega) \approx \left(1 - \frac{p_r^2}{p_s^2}\right) \chi_{\perp}(\omega) + \frac{p_r^2}{p_s^2} \chi_{\parallel}(\omega),$$

由于相对介电常数 $\epsilon_{33}^T = 1 + 4\pi\bar{\chi}$,而静态(低频)横向介电极化率

$$\chi_{xx}(0) = \frac{p_s^2}{2K_1},$$

故一般有

$$\epsilon_{33}^T \propto \frac{1}{|K_1|}.$$

本文实验结果与之相符。可知介电常数随掺Mn量增加而变小是由于Mn的掺入增大了晶体的各向异性,而使电晶各向异性系数增高所致。

(三)掺Mn量对铁电极化行为的影响 掺Mn量增加,特别是高于0.8mole%之后,使得材料的四角性显著增强(即 c/a 变大),以及产生大量的空间电荷对畴壁运动起着抑制作用,可知必将导致在同样外加电场作用下电畴转向程度随各向异性增加而变小。本实验的样品在基本相同的极化条件处理之后, $\Delta\epsilon/\epsilon^*$ 的变化可由14%到3%,反映出90°畴转向的程度随掺Mn量的增加而变小,证实了上述观点。

曾参加本工作的还有李景德、肖国屏、林贤端、朱秀娟、朱道康、邓雪儿等同志。电子显微照相是由本校电镜室张景强同志拍摄的。X射线衍射得到杨鸿鏗同志的协助。

表 1

样 品 号	PM-0	PM-1	PM-3	PM-5	PM-6	PM-8	PM-12	PM-15
掺Mn量(mole%)	0	0.15	0.3	0.5	0.6	0.8	1.2	1.5
密度d(克/厘米 ³)	7.29	7.41	7.17	7.61	7.41	7.30	7.21	7.55
相对介电常数 (1千赫)	329	266	244	264	230	222	195	220
	283	227	220	251	219	207	189	204
极化前后ε的相对变化Δε/ε*	14%	14%	10%	5%	5%	7%	3%	7%
介质损耗(1千赫)	3.1	1.7	1.1	1.1	2.3	4.6	>5.5	>5.5
	1.8	0.7	0.7	0.9	1.4	3.1	5.5	4.9
tanδ(%)	>2.5 × 10 ¹⁰	>2.5 × 10 ¹⁰	>2.5 × 10 ¹⁰	>2.5 × 10 ¹⁰	2.5 × 10 ¹⁰	1 × 10 ¹⁰	3 × 10 ⁹	2 × 10 ⁹
	3.907	3.903	3.923	3.911	3.920	3.906	3.918	3.914 ₅
晶格常数	4.047 ₅	4.037	4.063 ₅	4.064	4.074	4.088	4.096	4.082
	1.036	1.034	1.035 ₆	1.039	1.039 ₂	1.046 ₅	1.045 ₄	1.043
四角晶相轴比c/a	42	33	16	11	11	28	30	16
4千伏/毫米剩余极化P _r (10 ⁻² 库/米 ²)	0.13	0.20	0.18	0.33	0.06	0.08	0.10	0.05
厚度振模机电耦合系数k _t	1.917	2.403	3.05	1.986	1.84	1.362	2.18	0.614
室温热释电系数dP _r /dT(10 ⁻⁸ 库/厘米 ² ·K)								



图1(a) 样品PM-0 (× 20000)

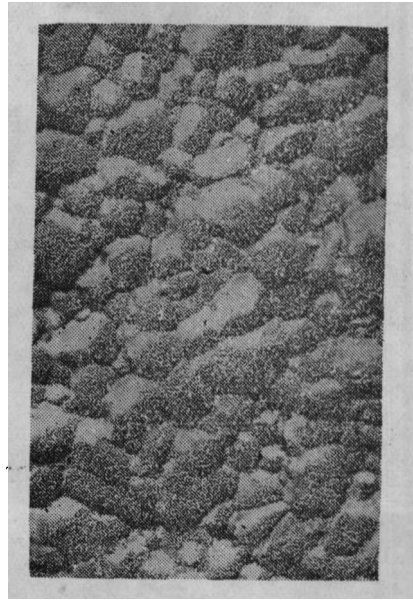


图1(b) 样品PM-1 (× 20000)



图1(c) 样品PM-5 (× 20000)



图1(d) 样品PM-8 (× 20000)



图1(e) 样品PM-15 (×20000)

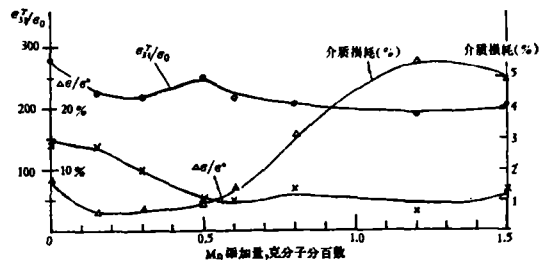


图 2

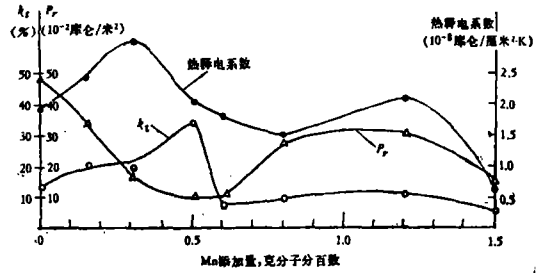


图 3

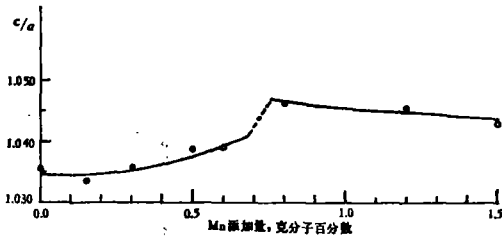


图 4

参 考 文 献

[1] M. Takahashi et al., *Japan. J. Appl. Phys.*, 9(1970), 1236; 10(1971), 643; 11(1972), 31.
 [2] 上田一朗 et al., *National Tech. Report*, 18(1972), 413.
 [3] 電子材料工業会, 圧電セラミックスとその応用, 電波新聞社, (1974), 356.
 [4] M. Takahashi, N. Tsubouchi et al., *NEC Research and Development*, N35(1974), 57.
 [5] D. Hennings and H. Pomplun, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57(1974), 527.
 [6] 史隆培、许煜寰, 中山大学学报(自然科学版), (1978), 4, 51.

Effect of Mn—doping on the Dielectric and Ferroelectric Properties of PbTiO₃ Ceramics

Xu Yuhuan Li Zhongrong

Abstract

Ferroelectric ceramics consisting of 0.95PbTiO₃-0.02PbCeO₃-0.03PbNb₂O₆ solid solution with various quantities of Mn-doping have been investigated. The Mn-doping quantities vary from 0 mole % to 1.5 mole%. X-ray analysis shows that there is no second-phase in these ceramics. Dielectric behaviours, ferroelectric hysteresis loops, pyroelectric coefficient and piezoelectric thickness coupling factor of the ceramic series have been measured at room temperature. The maximum values of the pyroelectric coefficient and the coupling factor are at the 0.3 mole % and 0.5 mole % of Mn-doping quantities respectively. An explanation has been given by the theory of the electric-crystal anisotropy model of the perovskite ferroelectrics and the space charge effect.