

## Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对 Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 压电陶瓷电学性能及介电弛豫的影响

彭贵贵, 郑德一, 胡顺敏

(贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025)

**摘 要:** 采用氧化物粉末固相烧结法制备 Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.5</sub>(Zr<sub>*x*</sub>Ti<sub>*b*</sub>)<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>-wCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.5PNN-0.5PZT-wCo)压电陶瓷。研究了 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂含量对 0.5PNN-0.5ZT 压电陶瓷相结构、显微组织、电学性能及介电弛豫的影响。结果表明: Co<sup>3+</sup> 掺杂进入主晶体结构中占据了 B 位。当 0.2%(质量分数) ≤ w ≤ 0.8% 时, 样品为单一稳定的钙钛矿结构, 存在准同型相界; 通过修正 Curie-Weiss 定律, 较好地描述了陶瓷弥散相变的特征, 弥散相变系数 γ 随着 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加, 先增加后减小, 当 w=0.4% 时, γ 达到最大值, 表明样品的介电弛豫特征更为明显。样品具有最佳的综合电学性能, 压电常数 d<sub>33</sub>=675 pC/N, 机电耦合系数 k<sub>p</sub>=60%, 介电常数 ε<sub>r</sub> 和介电损耗 tan δ 分别约为 5 765 和 1.16%, 说明介电弛豫行为与电学性能相关。

**关键词:** 氧化钴掺杂; 介电弛豫; 电学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0380-07

网络出版时间: 网络出版地址:

## Effect of Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doping on Electrical Properties and Dielectric Relaxation of Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Piezoelectric Ceramics

PENG Guigui, ZHENG Deyi, HU Shunmin

(College of Materials and Metallurgy, GuiZhou University, GuiYang 550025, China)

**Abstract:** Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.5</sub>(Zr<sub>*x*</sub>Ti<sub>*b*</sub>)<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>-xCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.5PNN-0.5PZT-xCo) piezoelectric ceramics were prepared by a solid state reaction method. The effect of Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on the phase structure, electrical properties and dielectric relaxation of 0.5PNN-0.5PZT ceramics were investigated. The results show that Co<sup>3+</sup> occupies the B-site. According to the results by X-ray diffraction, all the ceramics prepared with content of Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from 0.2% (in mass fraction) to 0.8% are a single perovskite phase and possess a morphotropic phase boundary (MPB). A modified Curie-Weiss law can describe the diffuseness of phase transition properly when Co addition increases. The dispersion coefficient of phase transformation γ firstly increases and then decreases. When x = 0.4%, γ reaches a maximum, indicating that the dielectric relaxation behavior of ceramic is more evident. The ceramic with the Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of 0.4% exhibits the optimum properties, i.e., d<sub>33</sub> = 675 pC/N, k<sub>p</sub> = 60%, ε<sub>r</sub> is 5 765, and tan δ is 1.16%, showing that the dispersion of phase transformation connects with the electrical properties to some extent.

**Keywords:** cobaltous oxide doping; dielectric relaxation; electrical properties

以锆钛酸铅(lead zirconate titanate, PZT)为基的压电陶瓷具有制备方便、成本低廉、电性能优异、性能稳定等优点, 广泛应用于换能器、制动器和传感器等电子元器件中<sup>[1]</sup>。近年来, 以 PZT 为基的三元系 Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PNN-PZT)、四元系 Pb(Sb<sub>1/2</sub>

Nb<sub>1/2</sub>)(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PSN-PNN-PZT)、五元系 Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>(Zn<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZN-PNN-PZT-BT)等复合型压电陶瓷材料相继出现, 满足了对不同电学性能需求的电子元器件领域的发展<sup>[2-4]</sup>。研究发现<sup>[5-7]</sup>, 以 PZT 为基的复合型压

收稿日期: 2015-09-30。 修订日期: 2015-11-09。

基金项目: 贵州省工业攻关项目[黔科合 GY 字(2013) 3075]资助。

第一作者: 彭贵贵(1989—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 郑德一(1981—), 男, 副教授。

Received date: 2015-09-30. Revised date: 2015-11-09.

First author: PENG Guigui (1989—), male, Master candidate.

E-mail: pgg1989@163.com

Correspondent author: ZHENG Deyi (1981—), male, associate Professor.

E-mail: zhengdeyi@hotmail.com

电陶瓷材料具有三方与四方相共存的准同型相界 (morphotropic phase boundary, MPB), 从而表现出优异的压电性能, 被认为是 PZT 具有较好综合电学性能的原因。

对于压电陶瓷材料的改性, 主要包括基础配方的调整和掺杂及工艺的改进。掺杂不仅可以改变压电陶瓷的相结构、显微形貌及电学性能, 而且也会导致陶瓷产生介电弛豫行为, 这主要是因为取代与被取代离子间半径及电荷不同, 导致晶格发生畸变及准同型相界结构的变化。黄小琴等<sup>[8]</sup>研究发现,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂使得陶瓷样品的弛豫特征及弥散相变的程度发生改变, 并影响陶瓷的相关电学性能。韩冰等对  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrCO}_3$  施主掺杂 PNN-PZT 压电陶瓷, 发现其相关电性能得到改善<sup>[9]</sup>。Yi 等<sup>[10]</sup>研究了  $\text{LiBiO}_2$  掺杂 PNN-PZT 压电陶瓷, 降低了陶瓷的烧结温度。邓毅华等<sup>[11]</sup>对  $\text{Co}_2\text{O}_3$  掺杂 0.85PZT-0.15 PZN 压电陶瓷的性能进行了研究, 发现陶瓷的介电损耗下降, 电学性能得到提高。于坤等<sup>[12]</sup>研究发现,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  掺杂 BCTZ 陶瓷改善了陶瓷的电学性能, 也导致介电弛豫行为。但对于  $\text{Co}_2\text{O}_3$  掺杂 PNN-PZT 系的研究及  $\text{Co}_2\text{O}_3$  掺杂对 PNN-PZT 介电弛豫行为及其与准同型相界、电学性能之间可能存在关系的研究鲜有报道。

用固相烧结法制备  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Zr}_a\text{Ti}_b)_{0.5}\text{O}_3-w\text{Co}_2\text{O}_3$  (0.5PNN-0.5PZT- $w\text{Co}$ ) 压电陶瓷, 在适量的  $\text{Co}_2\text{O}_3$  掺杂范围内获得了 MPB, 研究了不同含量  $\text{Co}_2\text{O}_3$  掺杂对 0.5PNN-0.5PZT 陶瓷相结构、显微结构、压电与介电性能的影响, 重点研究了  $\text{Co}_2\text{O}_3$  掺杂对介电弛豫变化与相结构、显微结构及电学性能之间可能存在关系的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

样品基础配方为  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Zr}_a\text{Ti}_b)_{0.5}\text{O}_3-w\text{Co}_2\text{O}_3$  [ $w=0, 0.2\%$  (质量分数)、 $0.4\%$ 、 $0.6\%$  和  $0.8\%$ ], 选用 BS210S 型电子天平, 按照化学组成配比, 精确称量质量分数为 99% 的  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 质量分数分别为 98% 和 70% 的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , 其中,  $\text{PbO}$  过量 1%, 以弥补烧结过程  $\text{Pb}$  的挥发。将称量好的氧化物粉末倒入球磨罐中, 加入适量的无水乙醇, 进行球磨, 转速为 300 r/s。在 900 °C 预烧 4 h, 将预烧好的粉体进行二次球磨, 球磨好的粉末干燥、过筛后, 加入 5% (质量分数) 的石蜡作为黏结剂, 在 8 MPa 压力下干压成型为

$\phi 12 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$  的圆片, 在 1200 °C 烧结 2 h, 制备陶瓷样品。对样品进行刷银、烧渗银电极后, 放入 70 °C 的硅油浴中, 在直流电压为 2.3 kV/mm 的电场下极化 30 min、室温下放置 24 h 后, 测量其各项电学性能。

### 1.2 样品表征

用 pert-PRO 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成。用 SUPRA40 型高分辨热场发射扫描电子显微镜观察陶瓷样品的断面微观形貌。用 ZJ-3AN 型准静态  $d_{33}$  测试仪测量陶瓷样品的压电常数  $d_{33}$ 。用 TZDM 型介电温谱测量仪测定样品的介电性能与温度关系曲线, 测试频率为 100 kHz, 温度变化范围为室温 ~ 250 °C。用 TH2618B 型电容测试仪测试样品的室温介电损耗  $\tan\delta$  和电容  $C$ , 计算出相对介电常数  $\epsilon_r$ 。用电 UX21 型振荡器测样品的谐振频率  $f$  与反谐振频率  $f_a$ , 根据式(1)和式(2)计算  $k_p$  值。

$$\epsilon_r = \frac{144 \times C \times d}{\phi^2} \quad (1)$$

$$K_p = \sqrt{2.54 \times \frac{(f_p - f_s)}{f_s}} \quad (2)$$

式中:  $C$  为电容  $d$  为样品厚度;  $\phi$  为样品直径;  $f_s$  为谐振频率;  $f_p$  为反谐振频率;  $\epsilon_0$  为真空介电常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为不同  $\text{Co}_2\text{O}_3$  掺杂量 0.5PNN-所有样品呈现单一稳定的  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构, 表明少量的  $\text{Co}_2\text{O}_3$  掺杂能够完全固溶于 0.5PNN-0.5PZT 的晶格中。当掺杂量  $w \leq 0.4\%$  (质量分数) 时, 随着掺杂量的增加, 衍射峰逐渐变得尖锐, 衍射峰向低角度方向移动, 说明晶格常数增大; 当  $w \geq 0.4\%$  时, 衍射峰强度减小, 衍射峰又开始向高角度方向移动, 说明晶格收缩, 这可以根据 Debye-Scherrer 公式来解释:

$$D_{(hkl)} = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (3)$$

式中:  $D_{(hkl)}$  为垂直于晶面 ( $hkl$ ) 的晶粒直径;  $K$  为 Debye-Scherrer 常数 (通常为 0.89);  $\lambda$  为衍射光线波长;  $\beta$  为衍射峰半高宽;  $\theta$  为 Bragg 衍射角。当  $w=0.4\%$  时,  $\beta$  和  $\theta$  最小, 根据式(3)可知, 此时  $D$  最大, 说明晶粒更饱满。  $\text{Co}^{3+}$  半径 0.061 nm,  $A$  位  $\text{Pb}^{2+}$  半径 0.149 nm、 $B$  位  $\text{Ni}^{2+}$  半径 0.062 nm、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  半径分别为 0.064、0.0605 和 0.072 nm。根据容差因

子式(4):

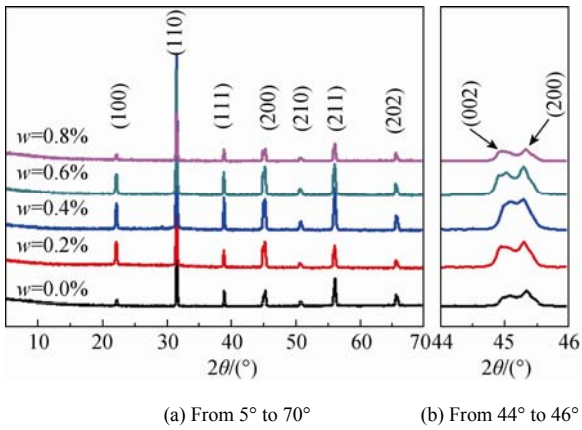


图1 0.5PNN-0.5PZT-wCo 陶瓷的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of 0.5PNN-0.5PZT-wCo ceramics

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (4)$$

式中： $R_A$  为  $A$  位离子的半径； $R_B$  为  $B$  位离子的半径； $R_O$  为氧离子的半径。根据式(4)， $Co^{3+}$  掺杂取代  $B$  位时的容差因子  $t$  比取代  $A$  位的大，又因为  $Co^{3+}$  半径更接近于  $Ti^{4+}$  的， $Co^{3+}$  掺杂更容易进入 0.5PNN-0.5PZT 钙钛矿型结构的  $B$  位，取代  $Ti^{4+}$ ，导致晶格畸变、膨胀，晶格常数增大。但当  $w \geq 0.4\%$  时，过量的  $Co^{3+}$  会取代  $B$  位  $Ni^{2+}$  或  $Nb^{5+}$ ，导致晶格常数减小<sup>[13]</sup>。

从图 1b 可以看到，样品衍射峰呈现劈裂(002)

和(200)双峰状态，说明存在特征双峰和准同型相界<sup>[14-15]</sup>。当掺杂量  $w \leq 0.4\%$  时，随着  $Co_2O_3$  掺杂量增加，样品的特征劈裂双峰逐渐向中间靠拢；当  $w = 0.4\%$  时，劈裂双峰间距很小，几乎合并成一个宽化的衍射峰；但是当  $w \geq 0.4\%$ ，随着掺杂量的不断增加，劈裂双峰逐渐向两边移动，并且衍射峰逐渐宽化。当  $w = 0.2\% \sim 0.8\%$  时，0.5PNN-0.5PZT 陶瓷都处于三方相与四方相共存的 MPB 附近；但在  $w = 0.4\%$  时，样品中形成准同型相界结构最优。

### 2.2 SEM 分析

图 2 为不同  $Co_2O_3$  掺杂量 0.5PNN-0.5PZT 陶瓷断面的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 2 可以看出，当掺杂量  $w \leq 0.4\%$ ，随着  $w$  的增大，陶瓷样品中的晶粒有不断长大趋势，晶粒变得饱满；当掺杂量  $w = 0.4\%$  时，晶粒饱满，发育良好，晶界与晶界间结合紧密，棱角分明，说明一定量的  $Co_2O_3$  掺杂有助于 0.5PNN-0.5PZT 陶瓷晶粒的生长；但当  $w \geq 0.4\%$ ，随着  $w$  的增大，晶粒尺寸不增反降，说明过量的  $Co_2O_3$  掺杂，又会抑制晶粒的生长，晶粒尺寸反过来又会影响陶瓷样品的电学性能。细小晶粒间的比表面积增大，位错会在晶界处缠结，进而阻碍电畴的运动，对电畴具有夹持效应，在极化时，使电畴的偏转困难，电学性能变差<sup>[16]</sup>。

### 2.3 电学性能分析

图 3 为  $Co_2O_3$  掺杂含量对 0.5PNN-0.5PZT 陶瓷

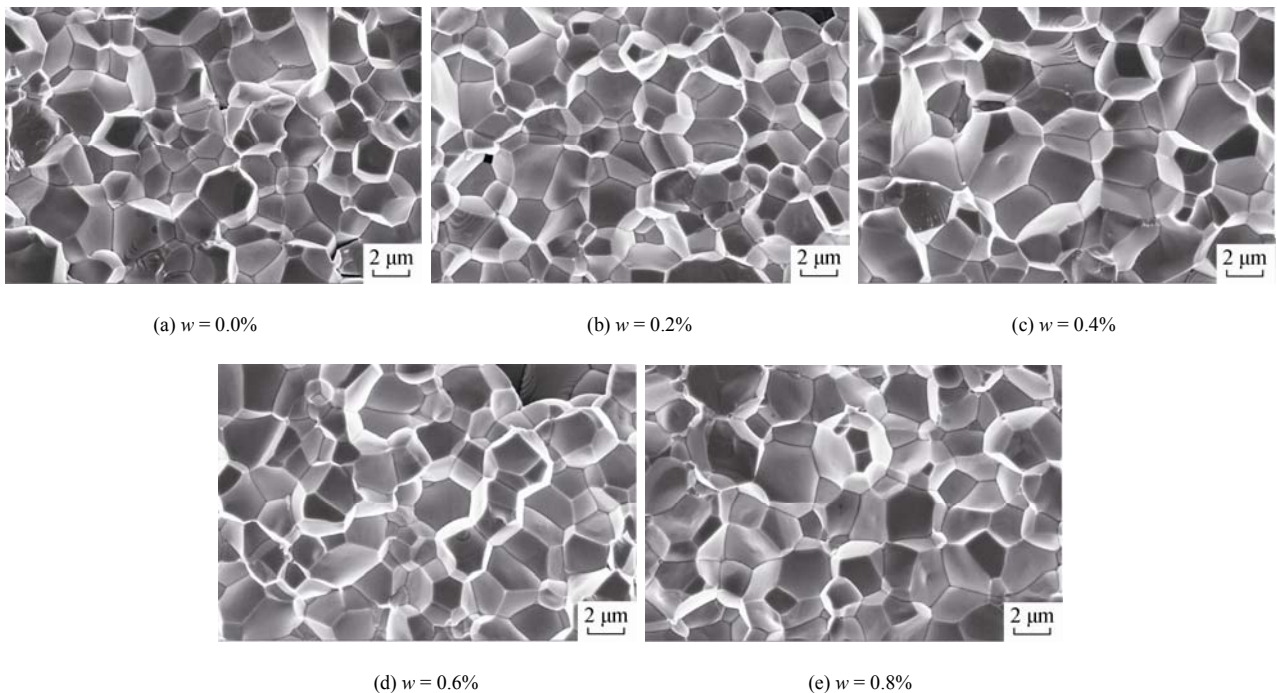
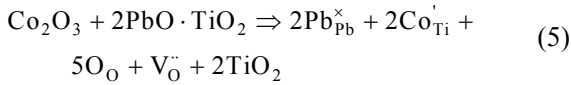


图 2 0.5PNN-0.5PZT-wCo 陶瓷断面的 SEM 照片  
Fig. 2 Cross-sectional SEM images of 0.5PNN-0.5PZT-wCo ceramics

电学性能的影响。由图 3 可知,  $d_{33}$  和  $\epsilon_r$  随着  $w$  的增大有不断减小趋势,  $k_p$  和  $\tan \delta$  随着  $w$  的增加, 先减小后增大。当  $\text{Co}_2\text{O}_3$  掺杂量  $w=0.4\%$  时, 陶瓷样品获得最优的综合电学性能,  $d_{33}=675 \text{ pC/N}$ ,  $k_p=60\%$ ,  $\epsilon_r$  约为 5756,  $\tan \delta$  约为 1.16%。陶瓷的宏观电学性能与其微观结构有关, 结合 XRD 谱、SEM 照片分析结果可知, 当  $w=0.4\%$  时, 样品中钙钛矿相、MPB 结构以及晶粒的饱满度最好, 综合电学性能最优。由于  $\text{Co}^{3+}$  比  $\text{Ti}^{4+}$  的价态低, 属于低价掺杂, 为了补偿掺杂带来平衡体系电荷的失衡, 陶瓷中可能存在以下平衡方程:



由式(5)可知, 当少量  $\text{Co}_2\text{O}_3$  掺杂进入主晶格时, 取代 B 位的  $\text{Ti}^{4+}$ , 导致晶格收缩, 产生少量的氧空位, 氧空位的出现, 使得陶瓷样品中电畴偏转容易, 使介电损耗减小。但是当  $w \geq 0.4\%$  时, 随着  $w$  的增加, 介电损耗又逐渐增加, 这是由于大量的  $\text{Co}_2\text{O}_3$

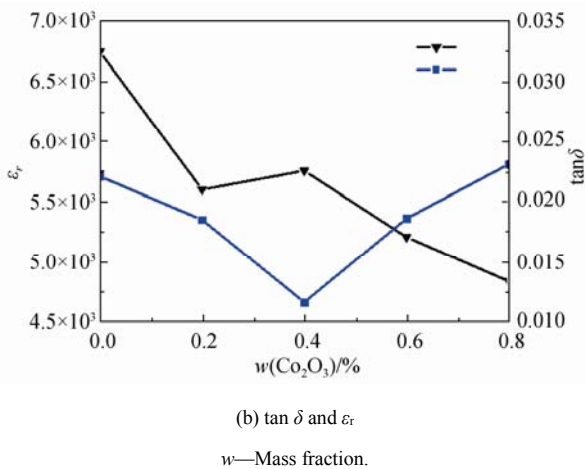
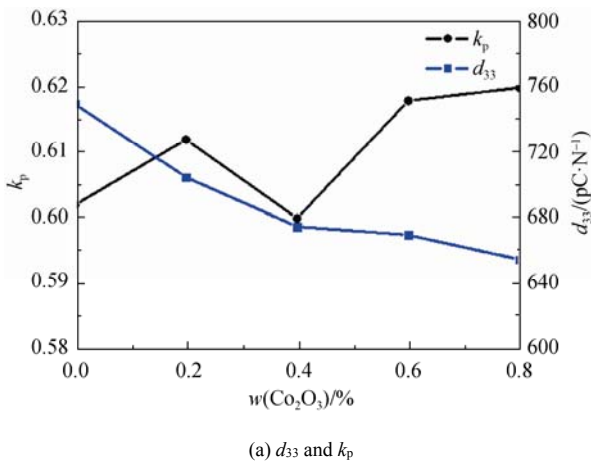


图 3 0.5PNN-0.5PZT-wCo 陶瓷室温的电学性能  
Fig. 3 Electric properties of 0.5PNN-0.5PZT-wCo ceramics

掺杂, 导致氧空位浓度及晶格畸变程度增大, 影响了晶格稳定性。大量氧空位在晶界处聚集, 陶瓷样品中的电畴偏转变困难, 导致介电损耗不断增大。

### 2.4 介电性能分析

图 4a 和图 4b 分别为在 100 kHz 下不同含量

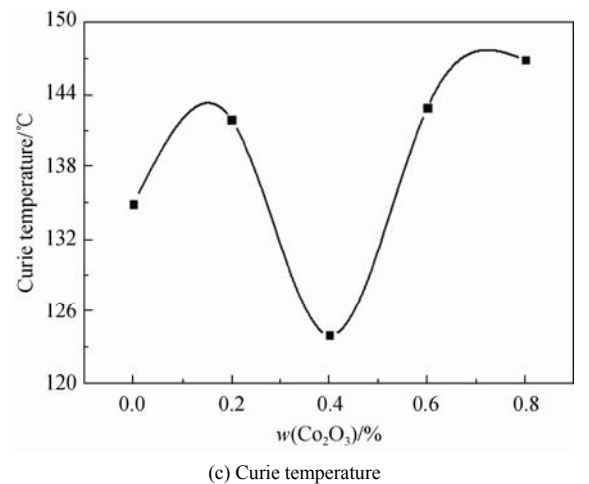
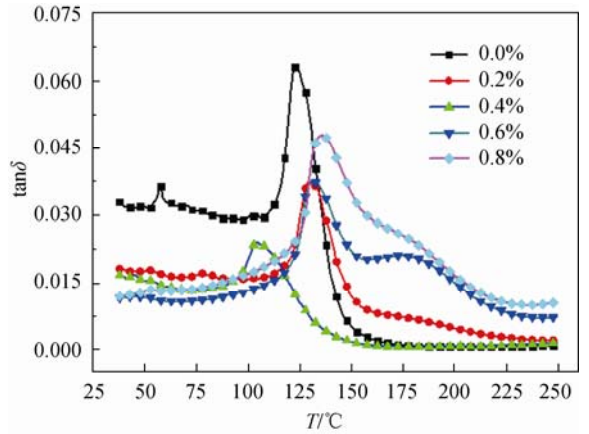
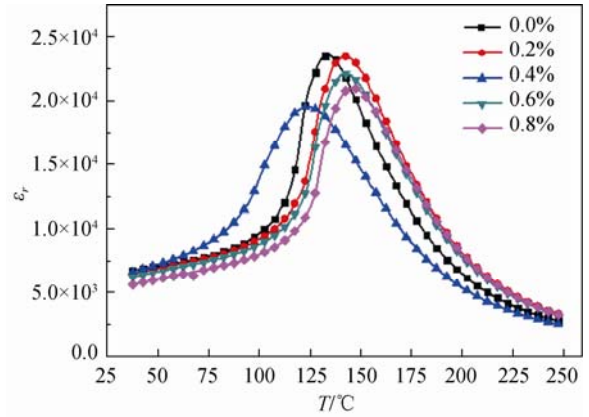


图 4 陶瓷在 100 kHz 测试的介电常数和介电损耗与温度和 Curie 温度与  $\text{Co}_2\text{O}_3$  含量关系曲线

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of ceramics at 100 kHz and Curie temperature with  $w(\text{Co}_2\text{O}_3)$

Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 0.5PNN–0.5PZT 陶瓷介电常数、介电损耗与温度关系曲线。图 4c 为样品的 Curie 温度( $T_C$ )与 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂含量关系曲线。从图 4a 可知,所有陶瓷样品均出现明显的铁电相与顺电相的转变峰  $T_C$ 。当掺杂量  $w \leq 0.4\%$  时,随着 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加,样品介电损耗峰值开始逐渐减小,同时转变峰逐渐宽化,说明介电弛豫行为变得明显。当  $w=0.4\%$  时,样品介电常数、介电损耗峰值都达到最小,此时  $T_C$  也达到最小值 124 °C,这可能与 Co<sup>3+</sup> 掺杂进入 PNN–PZT 的晶格,获得最优的 MPB 有关。但是当  $w \geq 0.4\%$  时,随着 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加,介电常数

的峰值开始减小,而介电损耗的峰值又开始增大,但始终比没有掺杂的样品要小,说明适量 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂能够减小介电损耗。除了在  $w=0.4\%$  处  $T_C$  减小外,其它样品的  $T_C$  均向高温区移动,说明掺杂适量的 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,整体上能够提高 0.5PNN–0.5PZT 样品的  $T_C$ 。由图 4b 还可以看出,介电损耗从峰值处减小到平缓处所经过的温度区间变得越来越大,说明样品 0.5PNN–0.5PZT 随着 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂含量的增加,具有介电弛豫行为的特征越来越明显<sup>[17–18]</sup>。

### 2.5 弛豫特性分析

图 5 为 0.5PNN–0.5PZT– $w$ Co 陶瓷在 100 kHz 条

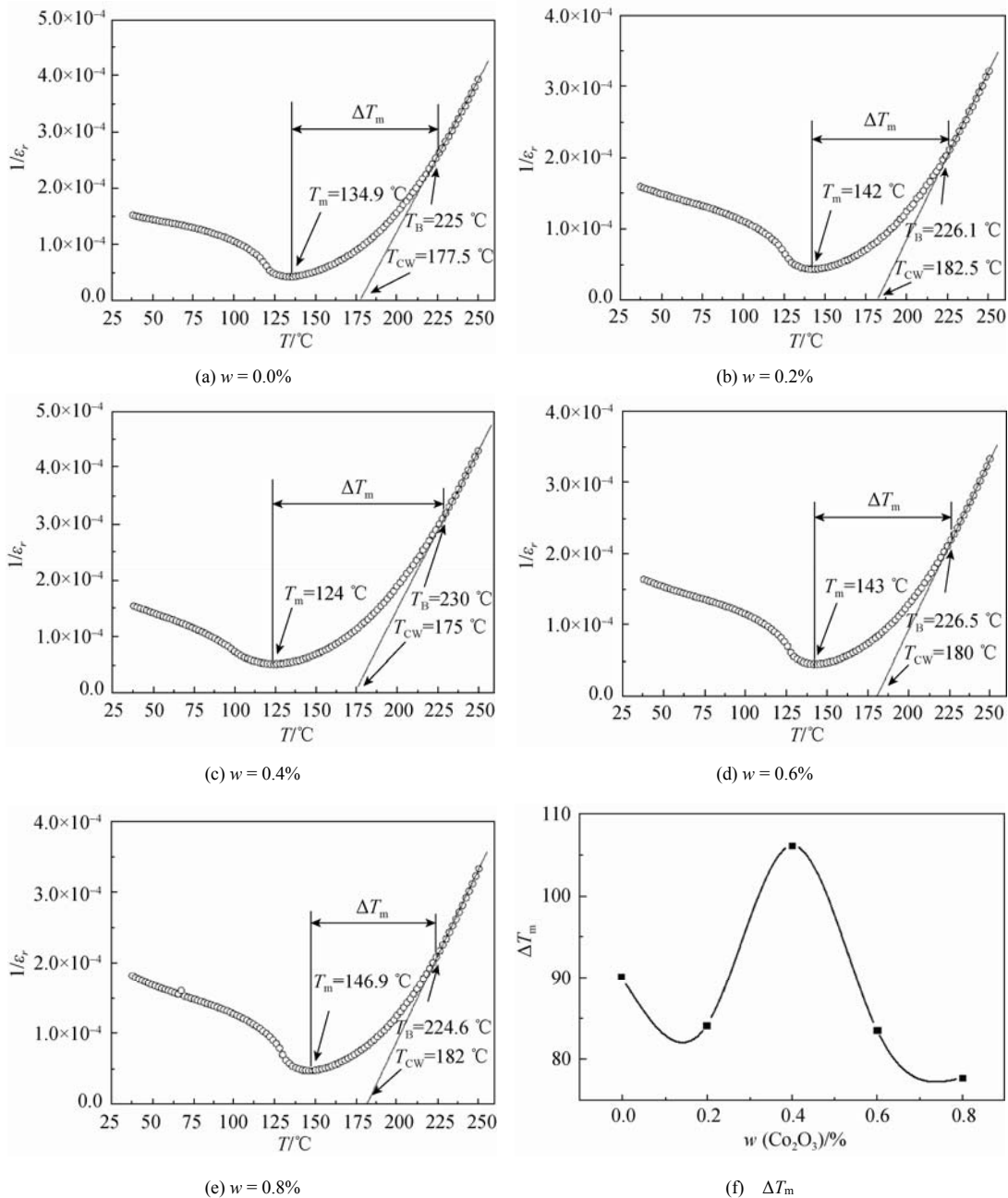


图 5 陶瓷在 100 kHz 和相对介电常数的倒数与温度关系曲线  
Fig. 5 Inverse permittivity as a function of temperature for ceramics at 100 kHz

件下相对介电常数的倒数与温度关系曲线。对于正常铁电体, 在 Curie 温度以上, 相对介电常数的倒数与温度的关系遵循 Curie-Weiss 定律:

$$\frac{1}{\varepsilon} = (T - T_{CW})/C \quad (6)$$

式中:  $C$  为 Curie-Weiss 常数;  $T_{CW}$  为 Curie-Weiss 温度, 不同组分的  $T_{CW}$  可通过式(6)拟合得到。从图 5 可以看出: 在 Curie 温度附近, 样品相对介电常数的倒数与温度关系曲线均不满足 Curie-Weiss 定律。对于其偏离 Curie-Weiss 定律的程度, 可用式(7)定义:

$$\Delta T_m = T_B - T_m \quad (7)$$

式中:  $T_B$  表示升温过程中, 样品介电常数与温度的关系开始遵循 Curie-Weiss 定律时的温度;  $T_m$  为  $\varepsilon_m$  所对应的温度。

表 1 为 100 kHz 下不同组分样品由介电性能推出的相关参数。由表 1 可知,  $\Delta T_m$  随着  $w$  的增加先逐渐减小后增加, 当  $w=0.4\%$  时达到最大值, 表明随着 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, 样品相对介电常数的倒数与温度关系偏离 Curie-Weiss 定律的程度先增大后减小, 陶瓷的弛豫特征也随之变化。当  $w=0.4\%$  时,  $\Delta T_m$  达到最大值, 表明此时弛豫特征也最明显。为了进一步探究 0.5PNN-0.5PZT- $w$ Co 陶瓷的弛豫特

性, 对于  $T_C$  温度以上的相对介电常数与温度的关系, 可以通过修正的 Curie-Weiss 定律<sup>[19]</sup>来描述:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)}{C_1}, T \geq T_m, 1 \leq \gamma \leq 2 \quad (8)$$

式中:  $C_1$  为 Curie-Weiss 常数;  $\varepsilon_m$  和  $T_m$  分别为介电常数峰值以及对应的温度;  $\gamma$  为弥散系数, 代表弥散的程度;  $\gamma=1$  表示正常铁电体;  $\gamma=2$  表示具有完整弥散相变的弛豫铁电体,  $1 < \gamma < 2$  表示为不完全铁电体。

图 6 为 0.5PNN-0.5PZT- $w$ Co 陶瓷样品的  $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$  与  $\ln(T - T_m)$  关系曲线。弥散系数  $\gamma$  通过公式(8)线性拟合得出。由表 1 可知,  $\Delta T_m$  和  $\gamma$  有一定的相关性, 它们都随着 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂含量的增加, 先逐渐增大后减小, 并在  $w=0.4\%$  时达到最大值,  $\Delta T_m=106$ ,  $\gamma=1.9551$ , 表明此时 0.5PNN-0.5PZT- $w$ Co 陶瓷弛豫特征最明显。样品室温电学性能的变化与材料弛豫程度参数( $\Delta T_m$  和  $\gamma$ ) 的变化有很大的相关性 (见表 1); 在所有掺杂了 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品中,  $k_p$  和  $\tan \delta$  变化趋势是先减小后增大,  $\varepsilon_r$  是先增大后减小,  $\gamma$  和  $\Delta T_m$  也是先增大后减小, 当  $w=0.4\%$ ,  $k_p$  和  $\tan \delta$  取得最小值,  $\varepsilon_r$  取得最大值, 此时样品具有最佳的综合电学性能, 同时  $\Delta T_m$  和  $\gamma$  也取得最大值, 表明样品电学性能与介电弛豫行为存在一定的内在联系。

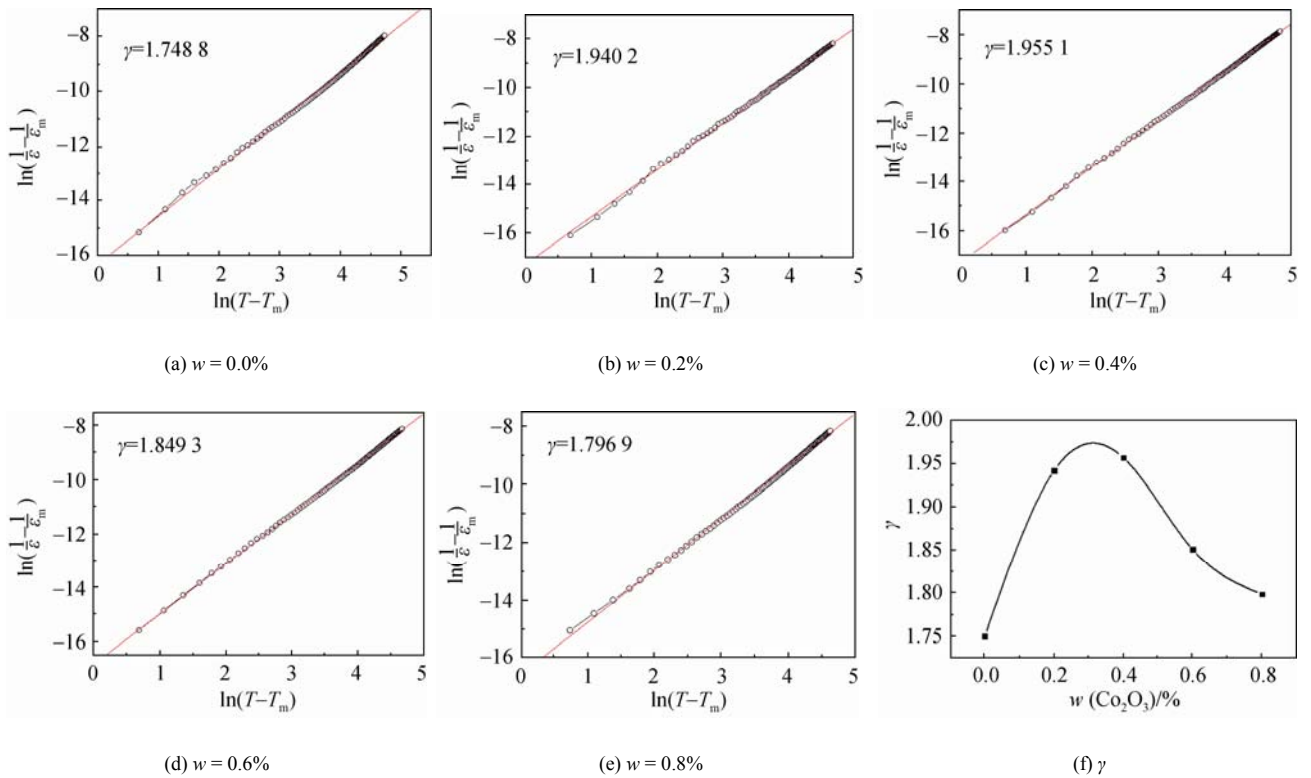


图 6 陶瓷在 100 kHz 条件下  $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$  与  $\ln(T - T_m)$  关系曲线  
Fig. 6 Plot of  $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)/\ln(T - T_m)$  for ceramics at 100 kHz

表1 在100 kHz条件下样品由介电性能推出的相关参数  
Table 1 Related parameters extracted from samples dielectric measurements at 100 kHz

$w$	$T_{CW}/^{\circ}\text{C}$	$T_B/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_m$	$\epsilon_m(100\text{ kHz})$	$\gamma$
0.0%	177.5	225	134.9	90.1	23 411	1.748 8
0.2%	182.5	226.1	142	84.1	23 362	1.940 2
0.4%	175	230	124	106	19 426	1.955 1
0.6%	180	226.5	143	83.5	21 996	1.849 3
0.8%	182	224.6	146.9	77.7	20 889	1.796 9

铁电弛豫体的理论很多,包括成分起伏理论、微畴-宏畴转变理论、超顺电态理论和无规电场理论等,此弛豫现象可以用成分起伏理论来解释。在0.5PNN-0.5PZT陶瓷中,Co<sup>3+</sup>掺杂取代B位Ti<sup>4+</sup>,由于Co<sup>3+</sup>掺杂进入0.5PNN-0.5PZT陶瓷晶体结构中,导致局部晶格畸变,产生极性微区,引起相应的陶瓷电畴尺寸发生改变,不仅导致相结构、显微形貌及电学性能发生变化,而且也会导致其弛豫特性改变<sup>[20]</sup>。

### 3 结论

1) 0.5PNN-0.5PZT 压电陶瓷,当掺杂适量的Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时,所有陶瓷均为单一的ABO<sub>3</sub>钙钛矿型结构。

2) 当Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量为0.2%≤w≤0.8%时,所有陶瓷中都存在三方相与四方相共存的准同型相界结构,但在w=0.4%时,获得的MPB结构最优。

3) 0.5PNN-0.5PZT-wCo陶瓷具有弛豫特征行为,弥散相变行为、介电弛豫行为与Curie温度成一定的相关性。当w=0.4%时,Curie温度最低,弥散相变行为最大及介电弛豫行为最明显,样品具有最佳的综合电学性能,d<sub>33</sub>=675 pC/N, k<sub>p</sub>=60%, ε<sub>r</sub>约为5 765, tan δ约为1.16%。

#### 参考文献:

[1] 曲远方. 功能陶瓷的物理性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 170–172.  
[2] HAERTLING G H. Ferroelectric ceramics: history and technology [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(4): 797–818.  
[3] BOUTARFAIA A. Study of the solid state reaction and the morphotropic phase boundary in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>1/5</sub>Ni<sub>1/5</sub>Sb<sub>3/5</sub>)O<sub>3</sub> ceramics [J]. Ceram Int, 2001, 27(1): 91–97.  
[4] CAO R, LI G, ZENG J, et al. The piezoelectric and dielectric properties of 0.3Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub>-(0.7-x)PbZrO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics near the morphotropic phase boundary [J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(3): 737–741.  
[5] GUO R, CROSS L E, PARK S E, et al. Origin of the high piezoelectric response in PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [J]. Phys Rev Lett, 2000, 84(23): 5423–5426.

[6] LEI C, CHEN K, and ZHANG X, et al. Study of the structure and dielectric relaxation of Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)-PbTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics[J]. Solid State Commun, 2002, 123(10): 445–450.  
[7] LEI C, CHEN K, ZHANG X. Dielectric and ferroelectric properties of Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)-PbTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramic near the morphotropic phase boundary [J]. Mater Lett, 2002, 54(1): 8–12.  
[8] 黄小琴, 刘其斌, 张诚, 等. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂对(Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.896</sub>Sm<sub>0.004</sub>O<sub>3</sub>无铅压电陶瓷介电弛豫与电性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2014, (43)10: 2573–2579.  
HUANG Xiaoqin, LIU Qibin, ZHANG Chen, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2014, 43(10): 2573–2579.  
[9] 韩冰. 中温烧结锆、镧离子掺杂PNN-PZT系压电陶瓷 [D]. 天津: 天津大学硕士论文, 2008: 1–11.  
HAN Bin. Medium temperature sintering PNN-PZT piezoelectric ceramics doped with Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> and SrCO<sub>3</sub> (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2008: 1–11.  
[10] YI J, JING S, LIU S, et al. Effects of LiBiO<sub>2</sub> addition on the microstructure and piezoelectric properties of CuO-doped PNN-PZT ceramics [J]. Phys Status Solidi A, 211(11): 2552–2557.  
[11] 邓毅华, 周东祥, 庄志强. Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂0.85PZT-0.15PZN压电陶瓷的性能 [J]. 华中科技大学学报, 2007, (35)4: 69–77.  
DENG Yihua, ZHOU Dongxiang, ZHUANG Zhiqiang. Huazhong Univ Sci Tech: Nat Sci Ed, 2007, 35(4): 69–77.  
[12] 于坤, 向和平, 陈超, 等. Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂对BCTZ无铅压电陶瓷的性能影响[J]. 压电与声光, 2014, 36(3): 441–444.  
YU Kun, XIANG Heping, CHEN Chao, et al. Piezoelectr Acoustoopt(in Chinese), 2014, 36(3): 441–444.  
[13] 刘向春, 高峰, 邓军平, 等. ABO<sub>3</sub>型钛铁矿结构化合物的容差因子[J]. 无机材料学报, 2008, 23(5): 881–885.  
LIU Xiangchun, GAO Feng, DENG Junping, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2008, 23(5): 881–885.  
[14] FANG B J, DU Q B, ZHOU L M, et al. Development of perovskite structure and electrical properties of Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> system [J]. Eur Phys J Appl Phys, 2010, 51(1): 10301.  
[15] WANG D W, CAO S, ZHANG S J. Investigation of ternary system Pb(Sn,Ti)O<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> with morphotropic phase boundary compositions [J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(2): 441–448.  
[16] LI Z, ZHANG L, YAO X. Dielectric properties anomaly of (1-x)Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)-xPbTiO<sub>3</sub> ceramics near the morphotropic phase boundary [J]. J Mater Res, 2001, 16(3): 834–836.  
[17] 李振荣, 王晓莉, 张良莹, 等. 弛豫型铁电体Pb(B<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>基复合陶瓷中两相共存的研究[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(2): 202–207.  
LI Zhenrong, WANG Xiaoli, ZHANG Liangyin, et al. J Chin Ceram Soc, 1999, 27(2): 202–207.  
[18] VITTAYAKORN N, RUJJANAGUL G, TAN X, et al. The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the xPb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-(1-x)Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> perovskite solid solution [J]. J Appl Phys, 2004, 96(9): 5103–5109.  
[19] 徐琴, 丁士华, 宋天秀, 等. 复合掺杂BCZT陶瓷的介电弛豫行为研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(4): 441–446.  
XU Qin, DING Shihua, SONG Tianxiu, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2013, 28(4): 441–446.  
[20] 张栋杰. 弛豫铁电体的弛豫性结构研究[J]. 功能材料, 2005, 36(7): 1017–1020.  
ZHANG Dongjie. J Funct Mater (in Chinese), 2005, 36(7): 1017–1020.