

退火对 PMN-PT 系陶瓷电学性能的影响 *

夏 峰 姚 熹

(西安交通大学)

摘 要 研究了退火对 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($x=0\sim 0.34$) 陶瓷介电和压电性能的影响, 分析了机理. 结果表明, 在 PT 含量较低时, 退火使介电常数稍有提高; PT 含量较高, 接近准同型相界时, 退火使介电常数有较大提高, 尤其在居里温度附近, 介电常数有显著提高. 退火后, 相变扩散因子变小, 压电系数 d_{33} 由 367pC/N 提高到 537pC/N , 介电常数 K_m 由 18000 提高到约 27000.

关键词 退火处理 PMN-PT 陶瓷 介电和压电性能

分类号 TQ174

EFFECTS OF ANNEALING ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF PMN-PT CERAMICS

XIA Feng** YAO Xi

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

ABSTRACT Effects of thermal annealing on the dielectric and piezoelectric properties of PMN-PT ceramics were studied and the mechanisms were discussed. An enhancement in the dielectric and piezoelectric properties was observed in the thermally annealed specimens. The enhancement in dielectric constants is small in compositions with low PT content. But in composition near the morphotropic phase boundary with higher PT content, the increase in dielectric constant is large, especially in the vicinity of Curie temperature. After annealing at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 4h, the diffusion factors decreased, the piezoelectric coefficient d_{33} and the maximum dielectric constant K_m increased from 367pC/N and 18000 to 537pC/N and 27000 respectively in $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ceramic system with $x=0.33$.

KEY WORDS thermal annealing, PMN-PT ceramics, dielectric and piezoelectric properties

铌镁酸铅 (PMN) 是典型的弛豫型铁电体, 在 PMN-PT 体系中, 随着 PT 含量的增加, 体系由三方 (三方) 相逐渐转变为四方相, 在 PT 含量为 32%~33% (物质的量分数) 处存在一个准同型相界 (MPB), 材料具有较好的介电和压电性能^[1,2]. 弛豫性铁电体的介电弛豫特性起因于材料内部微区结构和成份的不均匀性^[3], 不均匀微区的状态和尺度可以改变^[4,5]. 铁电陶瓷中畴

* 西安交通大学博士学位论文基金资助项目. 1998年2月9日收到初稿; 1999年4月5日收到修改稿.

本文联系人: 夏 峰, 西安市 710049, 西安交通大学电子材料与器件研究所

** To whom correspondence should be addressed

壁运动以及缺陷等非本征因素决定其宏观介电和压电响应^[6,7]. 本文研究退火对 PMN-PT 陶瓷介电、压电性能的影响.

1 实验过程

以分析纯的 PbO、MgO、Nb₂O₅、TiO₂ 为原料, 制备通式为 (1-x)PMN-xPT 的陶瓷样品^[8], $x=0.00\sim 0.34$. 先将分析纯的 MgO 和 Nb₂O₅ 按物质的量比 1:1 混合, 在 1100 °C 煅烧 4h 得到 MgNb₂O₆, 粉碎后加入 PbO 和 TiO₂, 球磨 4h, 在 800 °C 预烧 2h; 干压成型, 压强为 100MPa, 在 1200 °C 烧结 2h, 升温速率为 10 °C /min. 为了防止铅挥发, 将样品放在密封的刚玉坩埚中, 加 PbZrO₃ 气氛片保持富铅气氛. 用 Archimedes 方法测定退火前后的表观密度. 将烧成的样品放在干净的 ZrO₂ 板上, 不加 PbZrO₃ 气氛片, 在 850 °C 退火 4h^[9,10], 随炉冷却到室温.

在样品表面上银电极. 采用 HP4274 LCR 测试仪联机测试系统测试介电温谱, 升温速率为 2 °C /min. 样品在 120 °C, 3kV/mm 极化 30min 后, 测定其压电性能. 采用 d_{33} 静态测试仪测定压电系数 d_{33} ; 采用谐振—反谐振法测定平面机电耦合系数 k_p , 由 HP4192A 复合阻抗仪完成. X 射线衍射分析在理学 X 射线衍射仪 (D/Max2400) 上进行.

2 结果与讨论

图 1 和 2 表明, 低 PT 含量样品退火后介电常数略有提高, 峰值介电常数 K_m 提高了大约 10%. 从图 3 和图 4 可见, 高 PT 含量样品退火后介电常数和损耗的提高非常显著, 尤其在居里点 t_m 附近, 峰值介电常数 K_m 提高约 50%. 四个样品的共同特点是在 t_m 附近的温区内, 介电性能的提高比较显著, 在远离 t_m 的区域, 介电常数和损耗提高较小. 退火前后 t_m 变化不大. 通常用相变扩散因子 δ 来描述相变弥散程度. 从表 1 可见, δ 随着 PT 含量的增加而下降, 表明相变弥散程度降低, 有序微区的尺寸变小. 退火也导致扩散因子的降低, 表明退火也使相变弥散程度降低. 退火和 PT 含量的增加都使介电常数增大, 在 $x=0.33$ 时介电常数高达约 27000. X 射线衍射分析和密度测定表明, 在退火后相结构和密度均未发生变化, 依然为纯的钙钛矿结

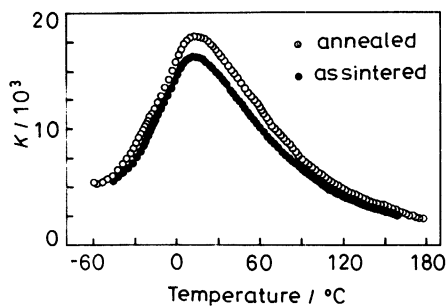


图 1 1kHz 时 $x=0.05$ 样品的介电常数随温度的变化
Fig.1 Temperature dependence of dielectric constant for composition 0.95PMN-0.05PT at 1 kHz

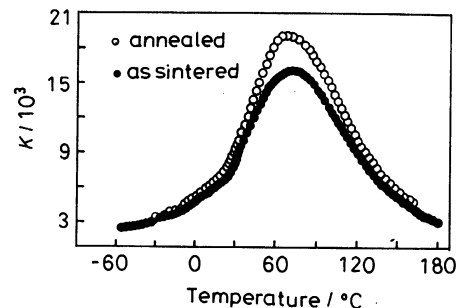


图 2 1kHz 时 0.80PMN-0.20PT 样品的介电常数随温度的变化
Fig.2 Temperature dependence of dielectric constant for composition 0.80PMN-0.20PT at 1 kHz

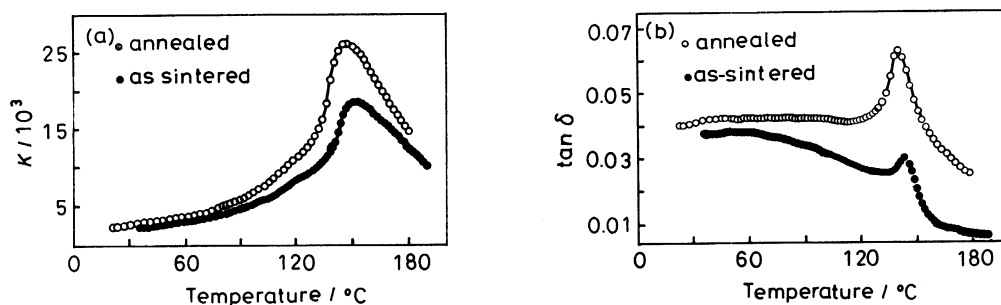


图 3 0.70PMN-0.30PT 配方退火前后的介电温谱. (a) $K \sim t$; (b) $\tan \delta \sim t$

Fig.3 Temperature dependence of dielectric constant K and dissipation factor $\tan \delta$ for composition 0.70PMN-0.30PT reference to annealing. (a) $K \sim t$; (b) $\tan \delta \sim t$

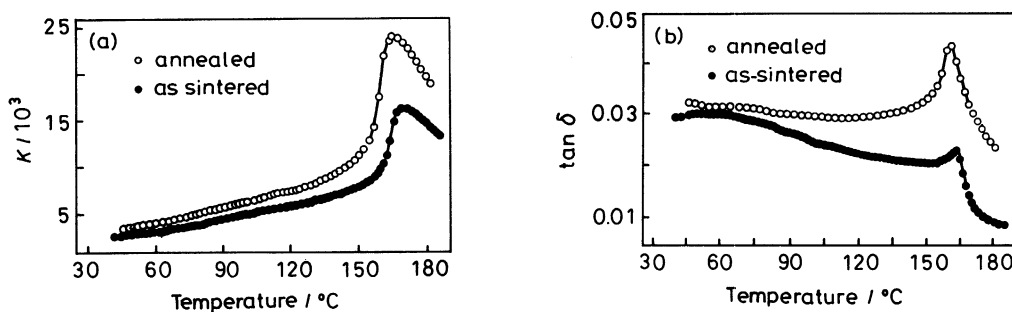


图 4 0.67PMN-0.33PT 配方退火前后的介电温谱. (a) $K \sim t$; (b) $\tan \delta \sim t$

Fig.4 Temperature dependence of dielectric constant K and dissipation factor $\tan \delta$ for composition 0.67PMN-0.33PT reference to annealing. (a) $K \sim t$; (b) $\tan \delta \sim t$

表 1 PMN-PT 陶瓷的介电参数

Table 1 Dielectric parameters of PMN-PT ceramics reference to annealing

x	As-sintered		Annealed	
	$\delta / ^\circ\text{C}$	K_m	$\delta / ^\circ\text{C}$	K_m
0.05	43.3	16440	42.0	18100
0.20	37.3	16580	36.0	19160
0.30	30.9	17540	27.4	26110
0.33	25.0	18300	22.7	26950
0.34	23.2	16600	21.0	25600

构. 退火前后的 SEM 分析显示退火后晶粒尺寸也未发生变化.

Jang 等人用玻璃相消除模型解释退火后介电性能的改善^[11]. 多晶多相陶瓷介电常数的计算公式为 $\frac{1}{K_s} = \left(\frac{1}{K_m} + \frac{1}{RK_{gb}}\right) + \frac{(t-t_m)^2}{2K_m\delta^2}$ 其中 K_s 为本征介电常数, K_{gb} 为晶界的介电常数,

$R = D_g/D_{gb}$, D_g 、 D_{gb} 分别为晶粒和晶界层的厚度. 由于晶界富铅玻璃层的介电常数较低(约为 20), 退火消除晶界玻璃相后, 有利于介电性能的提高. 但此模型不能解释在居里点附近介电性能的提高, 因为介电常数的提高应该以相近的比例在整个温区内发生.

PMN 等弛豫型铁电体的弛豫性起源于 B 位离子的 1:1 有序, 如 PMN 中存在镁离子和铌离子的 1:1 有序微区, 在纯 PMN 陶瓷中, 其尺寸在 2~5nm 左右^[4]. 加入 PT 后, 有序区域的尺寸减小, 扩散因子降低, 弛豫性减小, 同时介电常数增大, 在准同型相界达到极大值^[12]. 退火后, 材料的微区成份和分布趋于均匀, 消除了晶界的应力和晶界层, 有利于极性微区的运动, 极性微区的极化矢量更容易在外场下取向. 同时在退火时, 由于铅的挥发, 还有可能在晶粒内部形成一定数量的铅空位, 也有利于畴壁的运动, 极性微区的运动将导致介电常数提高和损耗的增加. 在居里温度以下, 外界提供的热能 (kT) 较小, 还不足以克服极性微区运动的势垒 (ΔU), 退火导致的介电常数提高较小; 在居里温度以上几十度, 材料处于顺电态, 极性微区的贡献消失, 所以介电常数提高较小, 而在居里点附近, 宏畴已变为微畴和超顺电态^[5], 其运动也更加容易, ΔU 减小, kT 也达到足以克服 ΔU 的程度, 热和弱场驱动的微畴的运动和极性微区极化矢量的反转变得非常活跃, 退火的作用非常明显地表现了出来, 导致介电常数在 t_m 附近的急剧提高.

由于退火有利于极性微区的运动, 必然有利于材料的极化. 当在强场下极化时, 自发极化的取向度会更高; 同时铅空位的出现可能使晶格畸变, 也有利于极化的进行. 从退火前后电滞回线的测定可以证明这一点, 图 5 为 $x=0.33$ 样品的电滞回线. 退火后样品的矫顽场 (E_c) 降低, 剩余极化强度 (P_r) 增加, 必然会带来压电性能的提高. 从表 2、表 3 可见, 退火后所有样品的压电性能均有提高, 在 $x=0.33$ 时提高的幅度更大: d_{33} 由 367pC/N 提高到 537pC/N, k_p 由 46% 提高到 57%, d_{31} 达到 -218pC/N.

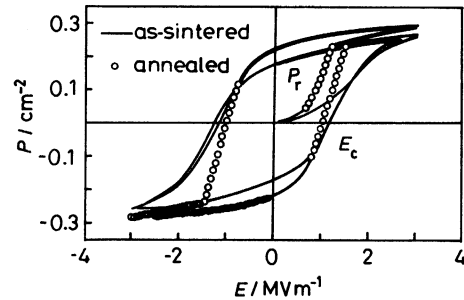


图 5 0.67PMN-0.33PT 配方退火前后的电滞回线
Fig.5 Hysteresis loop of composition 0.67PMN - 0.33PT reference to annealing

表 2 PMN-PT 体系的压电性能

Table 2 Piezoelectric properties of PMN-PT ceramics

x	0.20	0.30	0.32	0.33	0.34
$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	209	241	289	367	307
$k_p/\%$	34	38	41	46	40
Q_m	63	110	109	108	100

表 3 退火后 PMN-PT 体系的压电性能

Table 3 Piezoelectric properties of PMN-PT ceramics after thermal annealing

x	0.20	0.30	0.32	0.33	0.34
$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	306	376	530	537	525
$k_p/\%$	44.1	48.1	57.1	57.5	54.6
$k_{31}/\%$	25.4	27.0	34.2	34.5	32.8
$d_{31}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	-122	-151	-218	-231	-218

3 结 论

在 PT 含量较低时, 退火使介电常数稍有提高, PT 含量接近准同型相界时, 介电常数有较大提高. 在居里温度附近, 介电常数有显著提高. 退火有利于极性微区的运动和极化的进行, 导致压电性能的大幅提高.

参 考 文 献

- 1 S.W.Choi, T.R.ShROUT, *Ferroelectrics*, **100**, 29(1989)
- 2 夏 峰, 张良莹, 姚 熹, *材料研究学报*, **10**(5), 660(1997)
- 3 L.E.Cross, *Ferroelectrics*, **76**, 241(1987)
- 4 J.Chen, H.M.Chan, M.P.Harmer, *J.Am.Ceram.Soc.*, **72**(4), 593(1989)
- 5 X.Yao, Z.Chen, L.E.Cross, *J.Appl.Phys.*, **54**, 3399(1983)
- 6 Dragan Damianovic, *Rep.Prog.Phys.*, **61**, 1267(1998)
- 7 Shaoping Li, Wenwu Cao, L.E.Cross, *J.Appl.Phys.*, **69**(10), 7219(1991)
- 8 S.L.Swartz, T.R.ShROUT, *Mater.Res.Bull.*, **17**, 1245(1982)
- 9 Feng Xia, Xi Yao, Xiaoli Wang, *J Mater Sci Lett*, **10**(17), 861(1998)
- 10 Feng Xia, Xi Yao, *J. Mater. Res.* (1999, No 5, in Press)
- 11 H.M.Jang, K.M.Lee, *J.Mater.Res.*, **10**(12), 3185(1995)
- 12 J.Kelly, M.Leonard, C.Tantigate, A.Safari.*J.Am.Ceram.Soc.*, **80**(4), 957(1997)