

# 退火处理对铅基弛豫型铁电体介电、压电性能的影响\*

夏 峰 姚 熹

(西安交通大学电子材料与器件研究所 西安 710049)

## 摘 要

铅基弛豫型铁电体的峰值介电常数和压电性能在退火后有较大提高. 在PMN-PT陶瓷中,  $k_p$  由58%提高到66%, 峰值介电常数由30900提高到37200,  $d_{33}$  达到530pC/N. 在PZN-PT-BT陶瓷中,  $k_p$  由35%提高到51%, 峰值介电常数  $k_m$  由11400提高到29000,  $d_{33}$  由347pC/N提高到624pC/N. 这种改善可能与晶界玻璃相的消除以及畴壁运动等因素有关.

关 键 词 退火处理, 弛豫型铁电体, 介电、压电性能

分 类 号 TN 304

## 1 引言

铅基弛豫型铁电体具有良好的介电、压电和电致伸缩性能, 在多层陶瓷电容器(MLC)、压电致动器等许多领域具有非常良好的应用前景. 典型的弛豫型铁电体有铌镁酸铅(PMN)、铌锌酸铅(PZN)以及它们与钛酸铅(PT)、钛酸钡(BT)等形成的固溶体. 近年来, 对铅基弛豫型铁电体的介电性能的研究已经很多, 并在MLC等方面已得到了实用化; 但在压电致动器方面还不很充分<sup>[1]</sup>.

铅基弛豫型铁电体的压电、介电性能一般包括本征和非本征两部分. 在压电效应中, 本征部分反应了电场导致单胞的均匀形变, 而非本征部分则反应了非180°畴壁运动(包括部分畴反转)和两相界面的弹性形变<sup>[2]</sup>. 非本征部分与材料内部的应力状态、畴壁的呼吸运动、微区结构以及缺陷等因素均有较大的关系. 另一方面, 铅基弛豫型铁电体的液相烧结机制, 以及为了补偿铅挥发而过量的氧化铅, 导致在晶界形成低介电常数的玻璃层, 从而使介电、压电性能恶化. 可以设想, 如果采用某种热处理工艺消除内应力, 改善微观结构, 并消除晶界玻璃相, 将会很大地提高铅基弛豫型铁电体介电、压电性能.

基于以上设想, 本文研究了退火处理对PMN、PZN基陶瓷介电、压电性能的影响.

## 2 实验过程

采用传统陶瓷工艺, 按照两步法<sup>[3]</sup>分别合成PMN-PT和PZN-PT-BT陶瓷. 首先分别合成 $MgNb_2O_6$ 和 $ZnNb_2O_6$ , 再与 $PbO$ 、 $TiO_2$ 、 $BaCO_3$ 混合, 在850°C预烧后, 加入粘合剂, 在100MPa压强下成型后, 分别在1200、1100°C烧结2~4h, 并将部分样品在850°C退火4~8h. 在550°C烧渗银电极后测定介电, 压电性能.

\* 1998-03-16收到初稿, 1998-04-21收到修改稿

本项目得到西安交通大学研究生院博士学位论文基金资助

样品的物相分析在日本理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪上进行. 介电性能在 HP4274A 型交流阻抗分析仪上测量. 压电性能采用谐振-反谐振法, 由 HP4192A 型复合阻抗仪完成. 表观密度采用阿基米德方法测试.

### 3 结果和讨论

图 1 为 0.67PMN-0.32PT(简记为 PMP) 和 0.86PZN-0.09PT-0.05BT(简记为 PZP) 在退火前后的 XRD 谱(其他配方的结果类似, 本文仅以上述两个样品为代表). 图中显示样品在退火前后均为纯钙钛矿结构, 在退火后并未出现介电性能很差的焦绿石相.

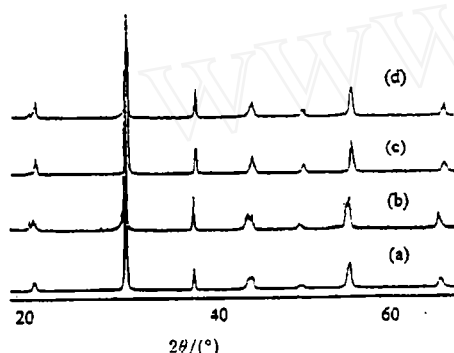


图 1 PMP、PZP 在退火前后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of PMP and PZP ceramics before and after annealing

(a), (c): PZP and PMP before annealing

(b), (d): PZP and PMP after annealing

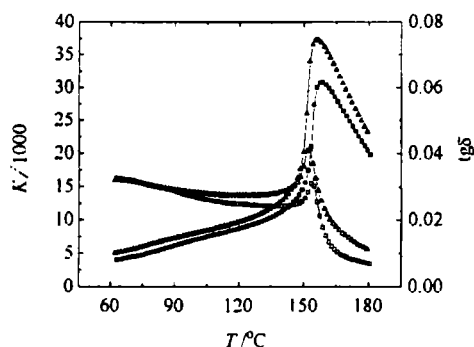


图 2 PMP 在退火前后的介电性能

Fig. 2 Dielectric properties vs temperature of PMP before (■□) and after (▲△) annealing

图 2 为 PMP 在退火前后的介电性能, 测试频率为 1kHz. 在退火后, 介电常数在居里温度  $T_m$  附近有较大提高, 峰值介电常数  $k_m$  由 30900 提高到 37200, 损耗在低温时变化不大, 在居里温度  $T_m$  附近有较大提高; 而在其它远离  $T_m$  的温区, 介电常数提高较小. 图 3 为 PZP 在 1kHz 的介电性能, 介电常数在退火前后的变化规律与 PMP 类似, 不同的是峰值介电常数提高的幅度比 PMP 的更大, 提高了一倍多,  $k_m$  达到 29000 左右. 在以 PMN、PZN 为基的陶瓷中, 这样高的介电常数还未见报道过. PZP 和 PMP 陶瓷的室温介电参数见表 1, 室温时, PMP 陶瓷的损耗在退火前后变化不大,  $\text{tg}\delta_{20^\circ\text{C}}$  大约为 3.6%, 而室

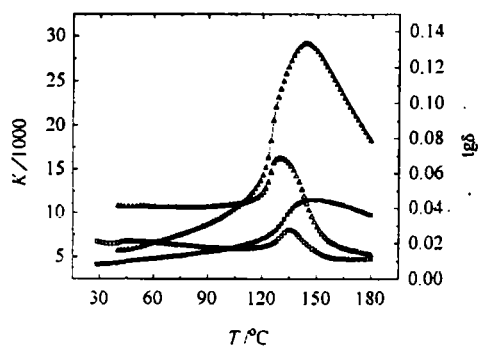


图 3 PZP 在退火前后的介电性能

Fig. 3 Dielectric properties vs temperature of PZP before and after annealing

温介电常数  $k_{20^{\circ}\text{C}}$  由 3390 提高到 4190; 退火后, PZP 陶瓷  $k_{20^{\circ}\text{C}}$  由 4130 提高到 5320, 而损耗由 2.2% 提高到 4.1%。另外, 退火后样品的表观瓷质有很大提高, 打磨后表面非常光亮, 显示机械强度也有所提高。

PMP 和 PZP 的压电性能见表 1。在退火后, PMP 和 PZP 的压电性能均有较大提高。尤其是 PZP, 在退火后, 机电耦合系数  $k_p$  由 35% 提高到 51%,  $d_{33}$  由 347pC/N 提高到 624pC/N; PMP 的  $k_p$  也由 58% 提高到了 66%,  $d_{33}$  也有所提高, 而品质因素变化不大。

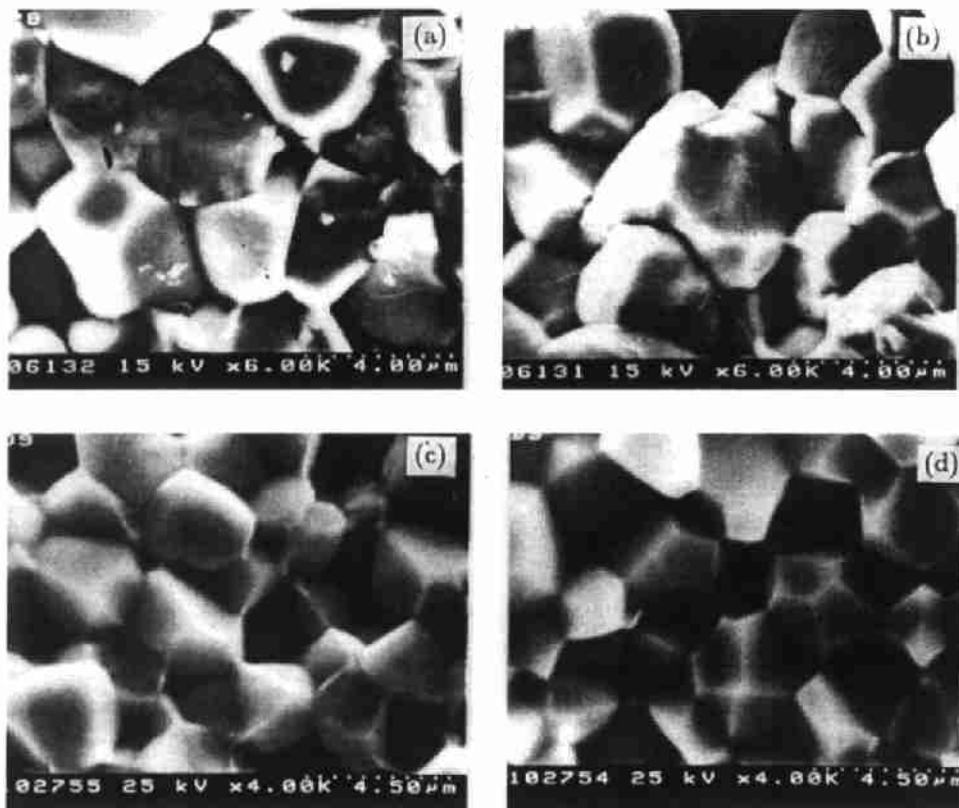


图 4 PMP、PZP 陶瓷退火前后的断口形貌

Fig. 4 Scanning electron micrographs of PMP and PZP ceramics before and after annealing

(a) PMP without annealing; (b) PMP with annealing; (c) PZP without annealing; (d) PZP with annealing

由于 PZP 陶瓷良好的压电性能和较低的烧结温度, 可以取代 PZT 压电陶瓷使用, 尤其在多层压电器件方面具有更大的优势。退火后, 这两种陶瓷的表观密度均有所降低, PMP 陶瓷的密度由  $7.818\text{g/cm}^3$  降到  $7.726\text{g/cm}^3$ , PZP 陶瓷的密度由  $8.120\text{g/cm}^3$  降低到  $8.015\text{g/cm}^3$ , 这主要与铅挥发导致的失重有关。图 4 为 PMP 和 PZP 陶瓷在退火前后的断口形貌, 晶粒大小没有明显变化, 表明退火处理不会影响晶粒大小。

通过以上分析可以看出: 退火后, 以 PZN、PMN 陶瓷为代表的铅基弛豫型铁电陶瓷压电性能有较大提高, 尤其是介电性能在居里温度附近提高非常显著, 损耗也有提高。这种现象可能与下列因素有关: (1) 焦绿石的出现, (2) 晶界玻璃相, (3) 内应力和缺陷对畴壁运动的影响等因素有关。前面我们已经排除了焦绿石相对介电性能的影响。至于晶界玻璃

层, Jang 等人已经证实了它的存在, 并且证明在  $800\sim 900^{\circ}\text{C}$  由于铅挥发导致的晶界玻璃相消除可以使介电、压电性能提高约 10%<sup>[4]</sup>. 但这种晶界玻璃相消除导致的介电性能提高应该在整个测试温区以大致相同的比例增加, 而不会仅在居里温度附近较为明显, 而且也不会象 PZP 陶瓷那样提高近一倍, 同时介电损耗的提高也难以得到解释. 所以除了玻璃相外, 应该还有其他因素在起作用.

表 1 PMP、PZP 在退火前后的介电、压电性能

Table 1 Dielectric and piezoelectric properties of PMP and PZP

		$k_{20^{\circ}\text{C}}$	$\text{tg}\delta_{20^{\circ}\text{C}}$	$k_p$	$d_{33}$	$k_m$	$Q_m$
PMP	Before annealing	3390	0.036	58	520	30900	107
	After annealing	4190	0.037	66	530	37200	109
PZP	Before annealing	4130	0.022	35	347	11400	69
	After annealing	5320	0.041	51	624	29000	61

对 PZP 陶瓷的 DTA 分析表明, 在温度高于  $850^{\circ}\text{C}$  时, 铅已有明显的挥发, 参照 Jang 等人和 D.Saha<sup>[5]</sup> 等人的研究工作, 我们认为在退火过程中由于铅的挥发, 将形成铅空位, 而且退火有助于消除内应力, 均匀分布的铅空位以及内应力的消除将有利于微畴畴壁的呼吸运动, 导致介电、压电非本征部分的提高, 从而引起宏观介电、压电性能提高. 在较低温度时, 由于畴处于冻结状态, 畴壁运动很困难, 而在介电峰值温度  $T_m$  以上, 材料由铁电相转变为顺电相, 所以在远离  $T_m$  的温区内, 介电性能提到较小. 在  $T_m$  附近的温度区间内, 材料内部存在大量的微畴, 畴壁运动对介电性能的作用最明显, 导致在  $T_m$  附近的温区内, 介电性能提高较大. 所以在低温和介电峰值温度  $T_m$  以上的顺电区域, 介电性能的提高主要由晶界玻璃相的消除引起, 而在  $T_m$  附近的温度区间内, 主要影响因素是畴壁运动. 由于畴壁运动是一个损耗过程, 所以会导致损耗的增加.

#### 4 结论

在退火后, 铅基弛豫型铁电体的压电、介电性能均有大幅提高. 在 PMN-PT 体系中,  $k_m$  达到 37200,  $k_p$  达到 66%,  $d_{33}$  约为 530pC/N; 在 PZN-PT-BT 体系中,  $k_m$  达到 29000,  $k_p$  约为 51%,  $d_{33}$  高达 624pC/N, 是目前为止, PZN 体系的最高值. 实验表明, 退火处理是提高铅基弛豫型铁电体压电、介电性能的有效途径之一. 产生这种现象的原因除了退火消除了晶界玻璃相外, 还有可能是退火消除了阻碍畴壁运动的微观机制, 从而使介电、压电性能得到大幅提高.

#### 参 考 文 献

- 1 Halliyal A, Safari A. *Ferroelectrics*, 1994, **158**: 295-300
- 2 Li Shaoping, Cao Wenwu, Cross L E. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69** (10): 7219-7224
- 3 Swartz S L, Shrout T R. *Mat. Res. Bull.*, 1982, **17** (6): 1245-1256
- 4 Jang Hyun M., Lee Kyu-Mann. *J. Mater. Res.*, 1995, **10** (12): 3185-3193
- 5 Saha D, Sen A, Maiti H S. *J. Mater. Res.*, 1996, **11** (4), 932-938

## Effects of Thermal Annealing on the Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead-based Ferroelectric Ceramics

XIA Feng YAO Xi

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

### Abstract

After thermal annealing, dielectric and piezoelectric properties of lead-based ferroelectric ceramics increase apparently. In PMN-PT system,  $\epsilon_m=37200$ ,  $k_p=66\%$   $d_{33}=530\text{pC/N}$  were obtained; in PZN-PT-BT system,  $\epsilon_m=29000$ ,  $k_p=51\%$   $d_{33}=624\text{pC/N}$  were obtained. Thermal annealing is a good way to improve the dielectric and piezoelectric properties of lead-based ferroelectric ceramics, and this effect can be attributed to the grain boundary layer and domain wall motion in these materials.

**Key words** thermal annealing, relaxor ferroelectrics, dielectric and piezoelectric properties