

文章编号: CN31-1363(2000)05-0939-04

PMNT 陶瓷材料的压电介电性能研究

孙大志, 赵梅瑜, 罗豪甦, 瞿翠凤, 金绮华,

姚春华, 林盛卫, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 本文研究了准同型相界面铌镁酸铅-钛酸铅 (PMNT) 陶瓷材料的介电压电性能, 合适的组份和烧结, 可使 PMNT 陶瓷材料具有较好的压电性能, d_{33} 达 540 pC/N, k_t 达 0.50 以上. 观察了不同烧结工艺下陶瓷材料的微观结构, 烧结时间过长不仅使晶粒尺寸变大, 亦可造成晶粒快速生长. 对化学组成和微观结构与压电性能之间的关系进行了讨论.

关键词: PMNT; 压电; 介电; 微观形貌

中图分类号: TM 282 文献标识码: A

1 引言

PMNT 是一种弛豫型铁电体, 具有良好的介电、热释电和电致伸缩性能^[1], 在多层陶瓷电容器 (MLCC)、新型微位移器、智能器件等方面具有十分广阔的应用前景^[2~4]. 对于弛豫型铁电陶瓷的制备和性能研究一直受到人们的重视^[5~10]. 近年来, 由于较大尺寸的 PMNT 和铌锆酸铅 (PZNT) 单晶生长成功^[11,12], 具有优异的压电性能, d_{33} 达到 2500 pC/N 以上, k_{33} 达到 90% 以上, 因而对 PMNT 和 PZNT 系统铁电材料的压电性能研究愈来愈受到人们的关注.

作者采用分步合成法合成了具有不同组份的 PMNT 陶瓷材料, 对其介电、压电性能进行了研究, 在所制备的系列材料中, T_m 随钛酸铅 (PT) 含量增加而提高, 在靠近菱方-四方准同型相界面, d_{33} 达 540 pC/N, k_t 达 0.50 以上, 而组份稍微偏离相界面的材料的压电性能显著下降. 选择不同的烧结程序改变材料的微观结构, 利用扫描电镜 (SEM) 观察了陶瓷样品的表面和断面形貌, 陶瓷材料的晶粒尺寸随烧结时间的延长而增大, 生长速率加快, 晶粒强度提高, 但压电性能有所降低. 实验结果表明, 化学组成和微观结构对压电性能有着重要的影响, 针对其中的内在规律进行研究对于研制高性能的压电陶瓷材料会起到重要作用.

2 实验方法

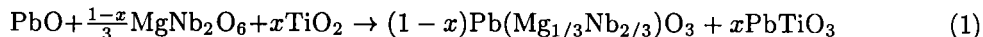
采用预合成铌铁矿的方法^[13] 制备了 PMNT 陶瓷材料. 首先将 $MgCO_3$ 和 Nb_2O_5 混合, 在 1000°C 合成 4h 制得 $MgNb_2O_6$, 然后, 按照公式 (1) 加入 PbO 与 TiO_2 , 混合后再以 800°C

收稿日期: 1999-09-16, 收到修改稿日期: 1999-10-18

基金项目: 国家自然科学基金重大项目资助 (59995520)

作者简介: 孙大志 (1965-), 男, 博士研究生.

合成 2h, 制得组份为 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 的陶瓷粉料, 其中 $x=0.29, 0.31, 0.33, 0.35, 0.38$, 分别记为 PMNT-29、PMNT-31、PMNT-33、PMNT-35 和 PMNT-38.



烧结温度为 1200 或 1220°C, 烧结时间分别为 1、1.5、2.5、3.5h. 烧结后的样品加工成直径为 14.5mm 的圆片, 厚度为 1mm, 两面被银, 在室温以 1500V/mm 的电场强度于硅油中极化 10min. 用 ZJ-2 型准静态 d_{33} 测量仪和 HP4192A 型阻抗分析仪分别测量了陶瓷样品的压电系数 d_{33} 和频谱, 用共振-反共振法测量了 k_p , 以泛音比法测量了 k_t . 另外, 也测量了陶瓷材料的居里温度. 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了陶瓷材料的断面和表面形貌.

3 结果和讨论

PMNT 陶瓷材料具有较好的压电性能, 图 1 为 PMNT 陶瓷的导纳圆图, 从 f_s 和 f_p 可计算出 k_p 为 0.65. 测量 f_{s3} 和 f_{s1} 并计算 f_{s3} 和 f_{s1} 的比值可得到 k_t 为 0.51. 在所选择的材料中, 介电和压电性能随化学组成有比较明显的不同, d_{33} 的数值在 188~540pC/N 之间, k_t 的值从 0.18 变化到 0.51, 见表 1. 以往的研究报告指出, PMNT 系统的准同型相界在 0.31~0.37 之间, 大多数的结果在 0.33, 在本实验所选择的组份中, PT 的含量为 0.33 与 0.35 的样品 d_{33} 和 k_t 、 k_p 的值都比较高, 这说明 PMNT 材料在较宽的组份区域内均可以获得较好的压电性能. 同时, T_m 的值随钛酸铅含量的增加而升高, 见图 2. 因此, 尽量选择 PT 含量较高的组份制备 PMNT 陶瓷材料, 有利于提高该材料的温度稳定性.

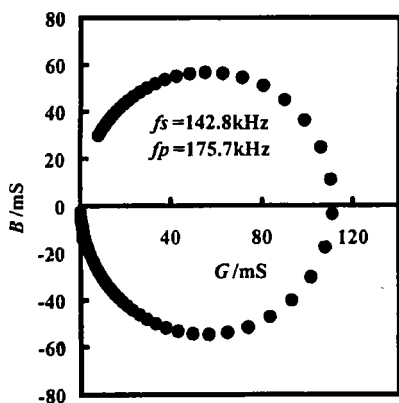


图 1 PMNT 压电振子的导纳圆图
Fig. 1 Admittance circle of PMNT-35 piezoelectric vibrator

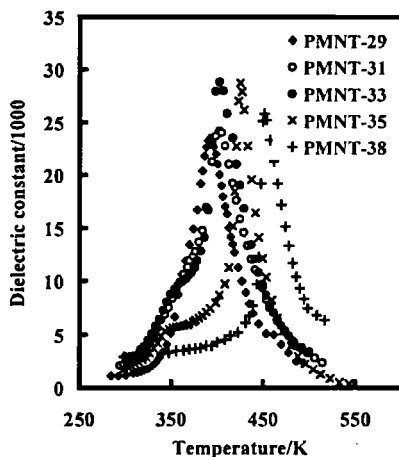


图 2 PMNT 陶瓷材料的介电常数与温度的关系
Fig. 2 Temperature dependence of dielectric constant in PMNT ceramic materials

图 3 为 PMNT 陶瓷材料的表面与断面形貌照片, 可以看出, 烧结时间长的样品, 晶粒尺寸较大, 反之, 则较小; 从断面形貌的照片可以看出, 烧结时间短的样品中, 绝大部分是穿晶断裂, 而在烧结时间长的样品中, 几乎没有穿晶断裂, 这说明, 烧结时间太短, 使晶粒的生长不完全, 从而导致晶粒强度降低. 从表 2 可见, 烧结时间长的样品, 其压电性能却有所降低, 这与该材料正处于晶粒快速生长的过程有关. 烧结 1h 的陶瓷的晶粒平均粒径为 1.1 μm , 而烧结了 2.5 和 3.5h 的陶瓷平均晶粒粒径分别为 1.3 和 1.5 μm , 后 1 个小时中晶粒生

表 1 PMNT 陶瓷材料的介电压电性能

Table 1 Dielectric and piezoelectric properties of PMNT ceramic materials

Sample	T_m/K	ϵ_m	k_p	k_t	$d_{33}/pC \cdot N^{-1}$
PMNT-29	396	23573	0.49	0.41	334
PMNT-31	401	24241	0.51	0.43	370
PMNT-33	411	28204	0.62	0.47	527
PMNT-35	427	28640	0.65	0.51	540
PMNT-38	453	25687	0.25	0.25	297

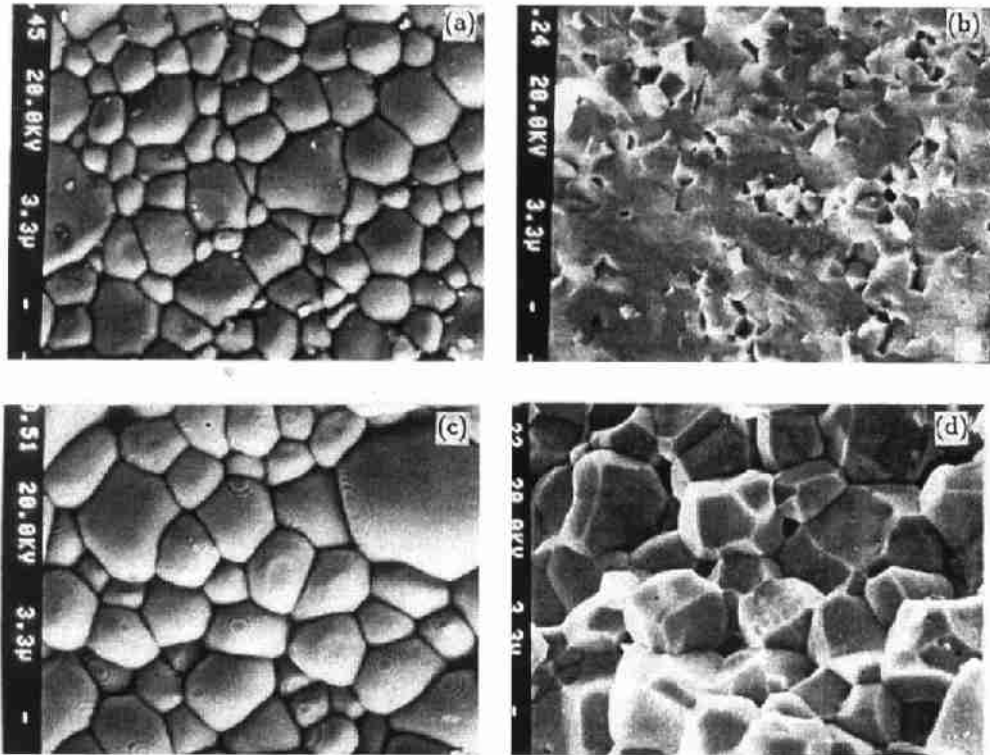


图 3 PMNT 陶瓷材料的表面与断面形貌照片

Fig. 3 SEM micrograph of the surface and fracture section of PMNT ceramics

(a) Surface, PMNT-35, sintered for 1h; (b) Fracture, PMNT-35 sintered for 1h;

(c) Surface, PMNT-35, sintered for 3.5h; (d) Fracture, PMNT-35, sintered for 3.5h

表 2 不同烧结时间 PMNT 陶瓷材料的压电性能

Table 2 Piezoelectric property of PMNT-35 ceramics with different sintering time

Sintering time/h	1	1.5	2.5	3.5
$d_{33}/pC \cdot N^{-1}$	551	546	540	533

长速度较快, 从表面形貌的照片可见到清晰的生长台阶, 这说明此时晶粒生长的速率是较快的, 在快速生长的过程中晶格结构可能产生缺陷或不完整, 从而影响到它的压电性能, 这表明一味延长烧结时间虽然可以获得较大尺寸晶粒, 晶粒强度也可提高, 但对于提高材料压电性能并不一定会达到预期的效果. PMNT 陶瓷材料在大形变量的应用方面很有前途, 这

要求材料具有较高的强度,因此,对烧结过程加以适当控制,做到既保证晶粒发育的质量,提高陶瓷的强度,又能够使压电性能不至于降低,对今后材料的实际应用具有重要意义.

4 结论

1. PMNT 陶瓷材料在 PT 含量为 0.33 至 0.35 处均具有较好的压电性能.
2. PMNT 陶瓷的 T_m 随 PT 含量的增加而提高;对温度稳定性要求高的应用场合应选择 PT 含量高的材料.
3. 随烧结时间的增加,晶粒增大,晶粒强度提高,生长速度加快,但压电系数 d_{33} 降低.
4. 为了能够使 PMNT 陶瓷材料的力学性能和压电性能同时得以优化,须对烧结工艺,如烧结时间的控制等进行深入的研究.

致谢 在样品制备和测试过程中得到虞孝栋、高建华的大力帮助,特此感谢.

参考文献:

- [1] Cross L E. *Ferroelectrics*, 1994, **151**: 305-320.
- [2] Furukawa O, Harata M, Imai M, *et al. J. Mater. Sci.*, 1991, **26**: 5838-5842.
- [3] 李龙土. 硅酸盐学报, 1992, **20** (5): 476-483.
- [4] Newnham R E, Ruschail G R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (3): 463-480.
- [5] Zhou Z, Wen B, Ma J. *Ferroelectrics*, 1997, **196**: 81-84.
- [6] Nomura S, Uchino K. *Ferroelectrics*, 1982, **41**: 117-132.
- [7] 夏峰, 王晓莉, 张良莹, 姚熹. 硅酸盐学报, 1998, **26** (1): 114-117.
- [8] Kelly J, Leonard M, Tantigate C, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (4): 957-964.
- [9] Choi S W, Shrout T R, Jang S J, *et al. Ferroelectrics*, 1989, **100**: 29-38.
- [10] 王群, 蔡赵辉, 谭燕等. 硅酸盐学报, 1996, **24** (2): 191-195.
- [11] Shrout T R, Chang Z P, Kim N, *et al. Ferro. Lett.*, 1990, **12** (3): 63-70.
- [12] 罗豪魁, 沈关顺, 王评初等 (LUO Hao-Shu, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (5): 819-819.
- [13] Swartz S L, Shrout T R. *Mater. Res. Bull.*, 1982, **17** (10): 1245-1250.

Piezoelectric and Dielectric Properties of PMNT Ceramic Materials

SUN Da-Zhi, ZHAO Mei-Yu, LUO Hao-Su, QU Cui-Feng, JIN Qi-Hua,

YAO Chun-Hua, LIN Sheng-Wei, YIN Zhi-Wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The dielectric and piezoelectric properties of lead magnate niobate-lead titanite (PMNT) ceramic material in the vicinity of the morphotropic phase boundary were investigated. The properties in the material can be improved by selecting the proper composition and sintering processing. The value of the piezoelectric coefficient d_{33} and the coupling factor k_t is larger than 540 pC/N and 0.50, respectively. The microstructure of the material sintered with different time was investigated. Longer sintering time not only makes grains larger, but also makes the growing speed of grains faster. The correlation between chemical composition, microstructure and the piezoelectric property in PMNT ceramics was discussed.

Key words PMNT; piezoelectricity; dielectricity; microscopic figure