

PZN - PFN 基复相陶瓷的制备及介电性能研究

屈绍波¹, 刘志毅¹, 张建帮¹, 裴志斌¹, 田长生²

(1. 空军工程大学 工程学院, 陕西 西安 710038; 2. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘要:用混合烧结法制备了两相共存的 PZN - PFN 复相陶瓷, 分析了实现两相共存的原因。研究了复相陶瓷的介电性能及其温度稳定性, 也详细研究了烧结温度和保温时间对复相陶瓷介电性能及其温度稳定性的影响。

关键词:PFN 基陶瓷; PZN 基陶瓷; 复相陶瓷; 介电性能; 温度稳定性

中图分类号: TN304.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009 - 3516(2002)01 - 0083 - 04

近年来, 以铌镁酸铅 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称 PMN) 和铌锌酸铅 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称 PZN) 为代表的一类铅系复合钙钛矿型弛豫铁电陶瓷受到人们广泛重视, 它具有大的电致应变 S (可达 0.1%), 高的相对介电常数 ϵ_r (数量级在 10^4 以上)。与传统的以 BaTiO_3 (简称 BT) 为代表的压电陶瓷相比, 它不仅具有相对较低的烧结温度以及由“弥散相变”引起的较低电容温度变化率等诸多特性, 而且不需要昂贵的铂、铑金属做内电极因而具有成本低的优势, 被认为是新一代多层陶瓷电容器 (MLCC) 在技术和经济上兼优的最佳候选材料, 也是制造精密微位移器 (Micro - positioner)、致动器 (Actuator) 和智能器件 (Smart devices) 的理想材料^[1-2]。虽然弛豫铁电体具有较宽的介电温谱, 但仍不能满足在 $-55\text{ }^\circ\text{C} \sim +125\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内温度稳定型多层陶瓷电容器的需要。为满足其工程应用, 首先要解决的一个关键问题就是提高材料介电性能的温度稳定性。

提高弛豫铁电体介电温度稳定性的基本方法有两类, 一类是微量掺杂法, 通过掺杂某些微量离子或非铁电组分来增加晶格中微区组分的不均匀性, 通过掺杂引起晶格中微区的成分波动, 增大相变的弥散性, 从而宽化介电峰, 提高了介电性能的温度稳定性^[3], 但是结果还是不尽人意。另一类是利用混合烧结制备复相陶瓷法^[4], 它是目前公认的改善和提高弛豫铁电陶瓷介电温度稳定性的有效途径, 它弥补了微量掺杂法的不足, 能够有效地宽化、平坦化介电温度峰, 显著改善其温度稳定性。

PZN 是一种重要的弛豫铁电陶瓷, 在 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$ (简称 PZN - BT - PT) 系统中, 固溶体的居里温度 T_m 随 BT/PT 含量不同在 $-140\text{ }^\circ\text{C} \sim +490\text{ }^\circ\text{C}$ 的宽广范围内连续变化^[5], BT 和 PT 还有稳定钙钛矿结构的作用, 易于制备出单一钙钛矿结构的 PZN 基陶瓷^[6]。 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) 也是一种极为重要的弛豫铁电材料, 它的离子结构和 PZN 具有较大的区别, 因此它们之间的固溶性较低, 如果将两种不同居里温度的 PFN 和 PZN 基陶瓷作为高、低温组元适当组合, 使其形成复相结构, 可望改善陶瓷的温度稳定性, 获得温度稳定性良好的 PZN - PFN 基复相陶瓷。在制备复相陶瓷时, 为进一步减小单项组元之间的固溶反应, 在 PZN - PFN 体系中加入少量的 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (简称为 PFW), PFW 的居里温度为 $-90\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 峰值相对介电常数接近 10 000, 烧结温度只有 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 左右^[7-8], 使用它替代玻璃助熔剂, 即降低了烧结温度又避免引入会残存于晶界间的恶化介电性能的杂质。

1 实验方法

1.1 样品制备

收稿日期: 2001 - 05 - 10

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目 (2000C03)

作者简介: 屈绍波 (1965 -), 男, 安徽亳州人, 讲师, 博士后, 主要从事功能材料及材料表面工程研究。

以分析纯(纯度为 99.9%)的 ZnO 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 BaCO_3 、 PbO 为原料,首先采用二次合成法^[9]制备出 PZN-BT、PFN-PFW 单相组元。将 PFN-PFW 作为高温组元(HTC),PZN-BT 做为低温组元(LTC),将高、低温组元用混合烧结方法制备出复相陶瓷,记为 $(1-x)\text{LTC} - x\text{HTC}$,并通过计算机模拟计算出最佳配比 $x=0.3$ 。

分别对等摩尔的 ZnO 、 Nb_2O_5 和 Fe_2O_3 、 WO_3 以及 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 球磨混料,烘干后合成铌铁矿 ZnNb_2O_6 、 FeNbO_4 和 Fe_2WO_6 ,其反应方程为



合成铌铁矿后,将 ZnNb_2O_6 、 Fe_2WO_6 、 FeNbO_4 、 TiO_2 、 BaCO_3 、 PbO 按摩尔配比称量后球磨 12 h,烘干后经 880°C 保温 4 h 预烧。球磨粉碎后,将高、低温组元混合,经造粒、干压成型、除去粘结剂,于 $1000^\circ\text{C}/1050^\circ\text{C}$ 烧结,制成圆片状的复相陶瓷,为避免烧结过程中 PbO 挥发,在加盖的刚玉坩埚中放置适量的 $\text{PbO} \cdot \text{ZrO}_2$ 填料。

1.2 相组成分析与性能测试

采用 XRD 技术测定试样的钙钛矿相含量,所用仪器为日本理学 DMX-III C 型(CuK_α 辐射),钙钛矿相含量用下式计算:钙钛矿相相对含量(%) = $I_{\text{perov}} / (I_{\text{perov}} + I_{\text{pyro}}) \times 100\%$, I_{perov} 是钙钛矿相最强峰(110)的衍射强度, I_{pyro} 是焦绿石相最强峰(222)的衍射强度。用天津无线电六厂生产的 WK4225 型自动 LCR 测试仪测出试样在 1 KHz 下的电容值和介电损耗。

陶瓷试样的弥散相变度 δ 由下式计算:

$$1/\varepsilon = 1/\varepsilon_{\text{max}} + (T - T_0)^2 / (2\varepsilon_{\text{max}}\delta^2) \quad (4)$$

复相陶瓷样品的介电温度稳定性由容温系数 TCC% 来表示,可由下式求得:

$$T_{\text{CC}} \% = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{25^\circ\text{C}})}{\varepsilon_{25^\circ\text{C}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中, $\varepsilon_{25^\circ\text{C}}$ 为温度 25°C 时的介电常数, ε 为其它测试温度下的介电常数。容温系数的绝对值 $|T_{\text{CC}}| \leq 20\%$ 所对应的温度范围定义为 Broadening temperature(简称 T_B),并以此来衡量复相陶瓷的介电温度稳定性。

2 结果与讨论

2.1 高、低温组元的制备及其介电性能

使用二次合成法制备出了高、低温单相组元 0.10PFW-0.90PFN 和 0.80PZN-0.20BT,图 1 示出了高、低温组元的介电性能温谱,从中可以看出,无论是 HTC 还是 LTC 陶瓷试样的介温曲线,随着频率的增大,介电常数值减小,最大介电常数对应的温度即居里温度向高温方向移动,表现出典型弛豫铁电体的特征;高、低温组元的居里温度分别在 80°C 和 -5°C ,在频率为 1 kHz 时其最大介电常数分别为 20 307 和 5 422,它们的相变弥散度 δ 分别为 16.3°C 和 74.2°C ,虽然由相变弥散所导致的介电温度稳定性要好于普通铁电体,但是,它们仍然不能满足高温稳定型多层陶瓷电容器的需要。表 1 列出了上述高、低温组元的介电性能参数。

表 1 PZN 基和 PFN 基高、低温组元的介电性能参数

Specimens	Compositions	$T_m/^\circ\text{C}$	$\varepsilon_{\text{max}}(1 \text{ KHz})$	$\delta/^\circ\text{C}$
LTC	0.80PZN-0.20BT	-5	5 422	74.2
HTC	0.10PFW-0.90PFN	80	20 307	16.3

2.2 PZN-PFN 基复相陶瓷的介电性能及其温度稳定性

图 2 为 1000°C 、1 h 条件下烧结的 PZN-PFN 基复相陶瓷的介电常数温谱。它具有良好的介电温度稳定性,在 $-15^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 之间介电常数基本上保持为恒值,其峰值介电常数为 3 500 左右。

比较图 1 中高、低温组元和图 2 中 PZN-PFN 基复相陶瓷的实验结果,可以看出 PZN-PFN 基复相陶瓷的介电温谱明显展宽,介电温度稳定性明显提高,复相陶瓷展示了显著的双介电峰特征,这些现象都说明了

PZN - PFN 基复相陶瓷确实为两相共存。但是复相陶瓷中的双介电峰并非与单相组元 HTC 和 LTC 的居里温度完全一致,而是都略向中间温区移动,具体地说低温峰略向高温方向偏移,高温峰则略向低温方向偏移,这也表明两起始组元间发生了少量的固溶反应,介电曲线在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 宽广的温度范围内容温系数 $|T_{cc}| \% \leq 20\%$,表现出良好的温度稳定性。

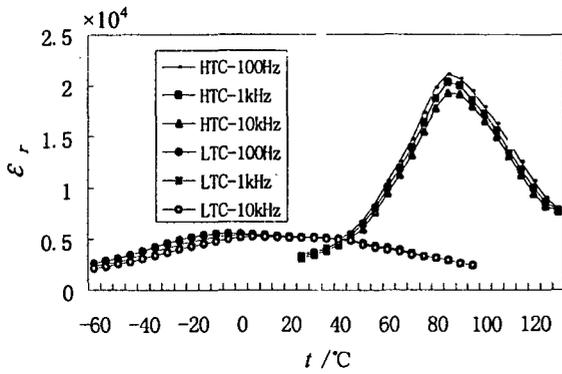


图 1 0.10PFW - 0.90PFN 和 0.80PZN - 0.20BT 高、低温组元的介电温谱

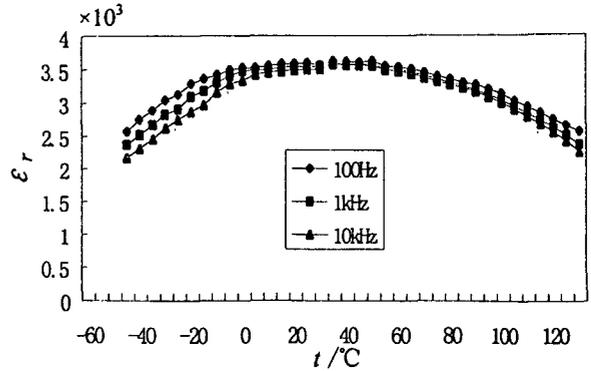


图 2 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、1 h 烧结的 PZN - PFN 基复相陶瓷的介电常数温谱

上述复相陶瓷之所以实现了两相共存,其原因有以下几个方面:

1) 键价理论分析。Wakiya N. 等人^[10]运用键价理论计算了 ABO_3 钙钛矿型化合物 PZN、PFN、BT、PFW 等体系中 A、B 和 O 位原子的价数,而通过计算氧的价键总和 $|V_o|$ 可以全面地估计钙钛矿化合物中键的强度,若 $|V_o|$ 值越接近 2,阳离子和氧离子之间的键强度越强。而键的强弱直接和化合物中原子间的结合强度以及晶体结构的稳定性相联系。同时 $|V_o|$ 差值越大,表明两组元间离子互扩散所需的能量就大,两相就容易共存,而不易形成固溶体。采用上述方法我们计算了所选择的 PZN 基和 PFN 基单相组元的 $|V_o|$ 值的大小,高温组元 PFN 体系 0.10PFW - 0.90PFN 的 $|V_o|$ 值为 1.822,而其低温组元 PZN 体系 0.80PZN - 0.20BT 的 $|V_o|$ 值为 1.792,它们之间的差值为 0.03,因此 PFN 体系和 PZN 体系之间互扩散所需的能量较大,两相之间较容易共存。

2) 从 B 位离子的差异来看,在 PFN 基组元中的 Fe^{3+} 和 PZN 基组元中是 Zn^{2+} ,两者的离子结构和离子半径差别都较大,因此高、低温组元之间不易固溶,易形成两相共存的复相陶瓷结构。

3) 从烧结温度来看,PFN 基和 PZN 基陶瓷的烧结温度大约都在 $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。由于在高温组元 PFN 中掺入了 10% 的 PFW,使复相陶瓷的烧结温度降低为 $1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,烧结温度低,离子互扩散的推动力就小,离子就不易扩散,两相就易共存。

2.3 烧结温度和保温时间对 PZN - PFN 基复相陶瓷的介电性能的影响

图 3 示出了在不同温度和不同保温时间下烧结的 PZN - PFN 基复相陶瓷的介电温谱。而表 2 列出不同条件下制备的 PZN - PFN 基复相陶瓷的介电性能参数。

表 2 不同烧结条件下制备的 PZN - PFN 基复相陶瓷的介电性能参数

Specimens	Sintering condition	Perovskite phase/%	$T_m/^{\circ}\text{C}$	ϵ_{max}	$\epsilon_{25^{\circ}\text{C}}$	$T_B/^{\circ}\text{C}$
FZFN1	1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、60 min	100	35	3 585	3 504	$-20 \sim +105$
FZFN2	1 050 $^{\circ}\text{C}$ 、20 min	100	25	4 233	4 233	$-15 \sim +95$
FZFN3	1 050 $^{\circ}\text{C}$ 、40 min	100	20	4 634	4 629	$-20 \sim +90$
FZFN4	1 050 $^{\circ}\text{C}$ 、60 min	100	20	4 840	4 820	$-15 \sim +85$

由图 3 以及表 2 可知,PZN - PFN 基复相陶瓷的介电常数温谱和制备条件的关系,与其它体系的复相陶瓷非常相似,随着烧结温度的上升和保温时间的延长,复相陶瓷的峰值介电常数增大,但是介电温度稳定性下降。烧结温度 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 60 min 制备的复相陶瓷的峰值介电常数为 3 585,容温系数 $|T_{cc}| \leq 20\%$ 的温度范围为 $-20 \sim +105\text{ }^{\circ}\text{C}$;而烧结温度和保温时间分别达到 $1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 60 min 时,所制备的复相陶瓷的峰值介电常数增加到了 4 820,容温系数 $|T_{cc}| \leq 20\%$ 的温度范围减小为 $-15 \sim +85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。总体来说,采用普通混合烧结法制备的 PZN - PFN 基复相陶瓷还是表现出了良好的温度稳定性,介电性能基本上满足了实际

工程应用要求。

2 结论

1) 使用混合烧结法成功地制备了两相共存的 PZN - PFN 基复相陶瓷。

2) 实现两相共存的原因归结为:高温和低温组元的键价差较大、 Fe^{3+} 离子和 Zn^{2+} 离子的结构和半径的差异以及加入微量 PFW 所导致的烧结温度的降低。

3) PZN - PFN 基复相陶瓷具有良好的介电温度稳定性,1 000 °C、60 min 下制备的复相陶瓷的峰值介电常数为 3 585,其容温系数 $|T_{CC}| \leq 20\%$ 的温度范围展宽为 $-20\text{ °C} \sim +105\text{ °C}$ 。

4) 随着烧结温度的升高和保温时间的延长,PZN - PFN 基复相陶瓷的介电常数增大、介电温度稳定性下降。

参考文献:

- [1] UCHINO K J. Electrostrictive Actuators; Materials and Applications [J]. Am Ceram Soc Bull, 1986, 65(4):647 - 652.
- [2] 李龙土. 弛豫铁电陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 1992, 20(5):476 - 483.
- [3] QU S B, YANG Z P, GAO F, TIAN C S. The Effect of La Doping on the Electrostriction and Electric Hysteresis of $0.85\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.10\text{BaTiO}_3 - 0.05\text{PbTiO}_3$ Ceramics [J]. Ceramics International, 2000, 26: 651 - 654.
- [4] TAKAHARA H, KIUCHI K. Dielectric Properties of Mixed - sintering Ceramics in the System PFW - PFN [J]. Advanced Ceramics Materials, 1986, 1(4): 346 - 349
- [5] 屈绍波, 杨祖培, 高峰, 等. BaTiO_3 、 PbTiO_3 成份变化对 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ 陶瓷电致应变及电滞后效应的影响[J]. 西北工业大学学报, 1999, 17(S0):98 - 101.
- [6] 高峰, 屈绍波, 车俊, 等. PZN - 0.10BT - 0.05PT 陶瓷烧结工艺及性能[J]. 空军工程大学学报(自然科学版), 2000, 1(5):16 - 19.
- [7] LEE B H, KIM N K, KIM J J, CHO S H. Perovskite Formation Sequence by B - site Precursor Method and Dielectric Properties of PFW - PFN Ceramics [J]. Ferroelectrics, 1998, 211:233 - 247
- [8] ZHOU L Q, VILARINHO P M, BAOTUSTA J L. The Characteristics of the Diffuse Phase Transition in Mn Doped $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ Relaxor Ceramics[J]. J Appl Phys, 1999, 85(4):2312 - 2317.
- [9] SWARTZ S L, SHROUT T R. Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate [J]. Mater Res Bull, 1982, 17(10):1245 - 1250.
- [10] WAKIYA N, SHINOZAKI K, MIZUTAMI N. Estimation of Phase Stability in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Using the Bond Valence Approach[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(12):3217 - 3220.

(编辑:姚树峰)

The Dielectric Properties and Temperature Stability of PZN - PFN Composite Ceramics

QU Shao - bo¹, LIU Zhi - yi¹, ZHANG Jian - bang¹, PEI Zhi - bin¹, TIAN Chang - sheng²

(1. The Engineering Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The double phases co - existing PZN - PFN - based composite ceramics were fabricated by the mixed - sintering method and the reason of the double phases co - existence was analyzed. The dielectric properties and their temperature stability were also investigated. At the same time, the effect of sintering temperature and soaking time on the dielectric properties of the composite ceramics was also explored in detail.

Key words: PFN based ceramics; PZN based ceramics; composite ceramics; dielectric properties; temperature stability

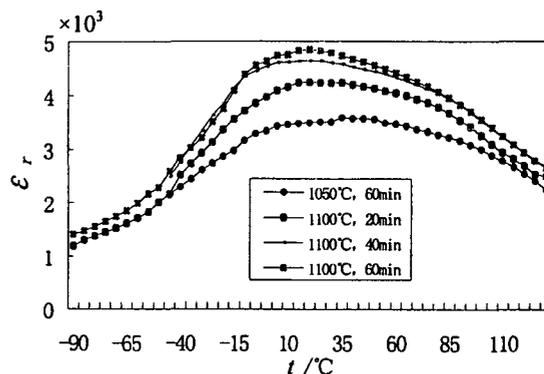


图3 不同烧结温度和保温时间对 PZN - PFN 基复相陶瓷介电性能的影响