

铅欠缺对 PZN 基陶瓷相组成和介电性能的影响

裴志斌¹, 车俊¹, 薛建波¹, 屈绍波², 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 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710072)

摘要:研究了初始粉体中的氧化铅欠缺对 PZN 基预烧粉体和无铅气氛烧结的陶瓷的相组成和介电性能的影响。研究发现:任何微量的铅欠缺都会使预烧粉体和陶瓷中产生焦绿石相,而且随着氧化铅欠缺量的增加预烧粉体和陶瓷中的钙钛矿相含量逐渐地下降。随着铅欠缺量的增加,PZN 基陶瓷的介电常数大幅度地增加,但是铅欠缺对介电损耗影响很小。介电常数的增加主要是由于“有效有序微区”尺寸的增大和晶界间过量氧化铅层的消除。

关键词: PZN 基陶瓷; 铅欠缺; 相组成; 介电性能

中图分类号: TN304.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2003)01-0077-05

$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (简称为 PZN) 的合成经历了相当长的困难时期,原因是容易产生焦绿石相,虽然 Swarts 和 Shrout 提出的两步预产物合成法^[1]较好地解决了大多数铅基弛豫铁电体难以合成的问题,但该方法对 PZN 陶瓷收效甚微^[2]。但是,在 PZN 中加入一定量容差因子大、离子性强的简单钙钛矿结构化合物,如 BaTiO₃ (简称为 BT)、PbTiO₃ (简称为 PT) 等,可获得稳定的 PZN 基复合钙钛矿结构^[3]。而且,为进一步稳定 PZN 基材料的钙钛矿结构,人们总是在初始粉体中加入一定量的过量氧化铅,同时在烧结时还要辅以富铅气氛,因为所有含铅材料在烧结时都不可避免地产生一定量的铅损失,而过多的铅损失常常是形成焦绿石相的一个不容忽视的原因。过量氧化铅的引入,虽然有效地弥补了铅的挥发、稳定了钙钛矿结构,但是烧结后陶瓷的晶界间却残存了部分氧化铅,因而严重降低了材料的介电性能^[4]。人们开展了很多过量氧化铅对材料的微观结构和宏观性能影响方面的工作,众多文献^[5-9]也进行了报道;相比之下,初始粉体中铅欠缺对铅基弛豫铁电材料,尤其是对 PZN 基材料的影响的研究较少被涉及到^[10-11]。

本文拟研究铅欠缺对 PZN 基陶瓷的相组成和介电性能的影响,以期对 PZN 基陶瓷的性能设计和制备提供一定的指导作用,同时也能进一步加深对铅系弛豫铁电体的微观结构和介电性能关系的理解。

1 实验方法

以分析纯的 ZnO、Nb₂O₅、BaCO₃、TiO₂、PbO 为原料,采用二次合成法^[2]制备 0.75PZN-0.15BT-0.10PT (简称为 75/15/10)、0.85PZN-0.10BT-0.05PT (简称为 85/10/05) 和 0.80PZN-0.20BT (简称为 80/20) 陶瓷。首先对等摩尔的 ZnO 和 Nb₂O₅ 球磨混料、烘干后合成铌铁矿 ZnNb₂O₆。然后将 ZnNb₂O₆、BaCO₃、TiO₂、PbO 按摩尔配比称量后球磨、烘干后经 800~900℃ 预烧,再球磨粉碎后造粒、干压成型,除去 PVA 后于 1100℃ 烧结 1 h 左右。本文采用无铅气氛烧结技术制备 PZN 基陶瓷,将待烧试样密封在双层氧化铝坩埚内,内层的密封填料和待烧试样成份相同,外层密封填料采用氧化锆粉体,这样基本上能保证试样在无铅气氛下烧结,同时又能在烧结过程中使氧化铅的挥发减小到最小程度。最后将烧结后的圆片样品表面精磨,用烧渗银法涂覆银电极后进行电性能测试。

收稿日期:2002-09-26

基金项目:国家自然科学基金(S0002009)及陕西省自然科学基金资助项目(2000C03)

作者简介:裴志斌(1959-),男,河南武陟人,教授,主要从事电子材料及器件研究;

屈绍波(1965-),男,安徽亳州人,教授,博士后,主要从事功能材料及表面工程研究;

田长生(1938-),男,陕西大荔人,教授,博士生导师,主要从事新型功能材料研究。

使用日立 S-570 型扫描电镜(SEM)观察样品的微观组织形貌;使用 Link systems 860-series 2 型能谱仪进行了各元素含量的半定量分析。采用 XRD 技术测定试样的钙钛矿相含量^[12],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 下的介电常数和介电损耗。陶瓷试样的弥散相变度 δ 由下式计算: $1/\varepsilon = 1/\varepsilon_{\text{max}} + (T - T_0)^2 / (2\varepsilon_{\text{max}}\delta^2)$ 。式中: ε 和 ε_{max} 分别是相对介电常数和它的峰值,而 T 和 T_{max} 则分别是 ε 和 ε_{max} 对应的温度。

2 结果与讨论

2.1 含铅欠缺的预烧粉体和陶瓷的相组成

3 种不同化学组份的 PZN 基试样 75/15/10、85/10/5 和 80/20 中铅欠缺在 0% 到 5% 的范围内变化。表 1 示出了铅欠缺对其预烧粉体和无铅气氛烧结的陶瓷相组成的影响。铅欠缺对 PZN 基材料的预烧粉体的相组成影响较大,任何微量的铅欠缺都会使预烧粉体产生焦绿石相,而且焦绿石相含量随着铅欠缺的增加而增加;仅仅当氧化铅含量为标准化学计量比时,预烧粉体才是百分之百的钙钛矿相结构。当氧化铅欠缺量达到 5% 时,试样 75/15/10、85/10/05 和 80/20 预烧粉体中钙钛矿相含量分别下降为 90.7%、87.5% 和 91%。

表 1 初始粉体中 PbO 欠缺(% mol)对 PZN 基预烧粉体和陶瓷相组成的影响

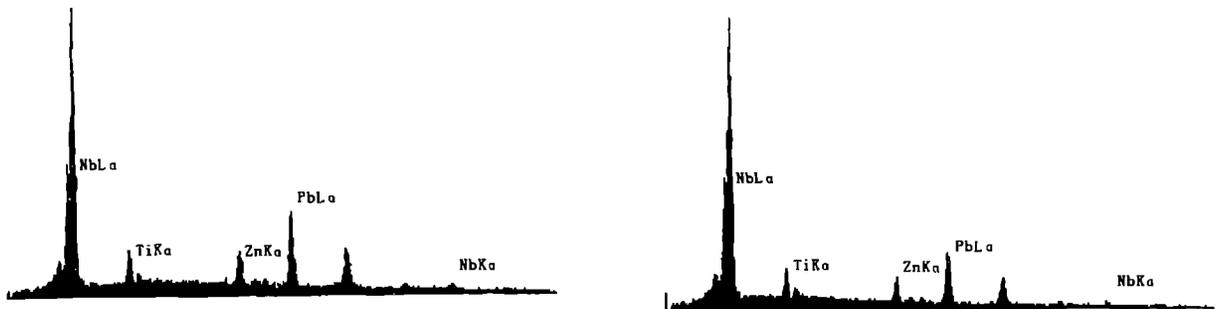
PbO deficiency (% mol)	Perovskite phase content of specimens 75/15/10 (%)		Perovskite phase content of specimens 85/10/05 (%)		Perovskite phase content of specimens 80/20 (%)	
	Calcined	Sintered	Calcined	Sintered	Calcined	Sintered
	powders	ceramics	powders	ceramics	powders	ceramics
0	100	100	100	100	100	100
1	98.18	99.4	98.8	99.52	99.0	99.64
2	98.45	98.1	98.3	98.75	98.8	98.7
3	96.6	97.12	95.3	96.97	96.5	97.22
5	90.7	92.1	87.5	92.9	91	93.16

无铅气氛烧结工艺和铅气氛烧结工艺最本质的区别是试样的密封填料是否能提供铅气氛。在铅气氛存在的情况下,试样中铅不足可以通过外界来弥补,因此初始粉体中铅不足较大时,陶瓷仍能获得较高的钙钛矿相含量^[11]。但是当无铅气氛烧结时,初始粉体中不能有太多的铅欠缺,因为此时的铅不足无法再从铅气氛中获得。随着铅欠缺的增加,陶瓷中的焦绿石相含量也随之增加。只有当氧化铅含量为标准化学计量比时,陶瓷才是百分之百的钙钛矿相结构。在铅欠缺为 1% 时,无铅气氛烧结的陶瓷试样 75/15/10、85/10/05 和 80/20 中的焦绿石相含量都在 99.5% 左右;当铅欠缺含量增大到 5% 时,3 个系列的 PZN 基陶瓷中钙钛矿相含量下降到 93% 左右。由此也可以看出,铅欠缺是焦绿石相产生的主要原因,在传统的制备含铅弛豫铁电陶瓷时,加入一定量的过量氧化铅是有道理的。

为进一步研究无铅气氛烧结的陶瓷中铅挥发的情况,选取不同铅含量的 85/10/05 陶瓷进行半定量能谱分析。结果表明:使用特殊填料的双层密封技术很好地抑制了铅挥发,初始粉体中铅含量和烧结陶瓷中的铅含量差别不超过 0.5%。表 2 列出了 85/10/05 初始粉体和烧结陶瓷中半定量铅含量的对比。图 1 为标准化学计量比和铅欠缺 1% 的试样的能谱图。

表 2 无铅气氛下烧结 85/10/05 陶瓷和初始粉体中铅含量对比 % mol

Lead content in starting powders	Lead content in sintered ceramics
0	-0.3
-0.5	-0.7
-1	-1.4
-2	-2.9
-3	—



(a) 初始粉体中含标准化学计量比氧化铅的试样

(b) 初始粉体中氧化铅欠缺 1% 试样

图 1 无铅气氛烧结的 85/10/05 陶瓷能谱图

2.2 铅欠缺对无铅气氛烧结的 PZN 基陶瓷介电性能的影响

表 3 列出了无铅气氛下烧结的 3 种不同成份 PZN 基陶瓷试样的峰值介电常数与铅欠缺之间的关系。可以看出,微量铅欠缺能够有效地提高 PZN 基陶瓷的介电性能,但是铅欠缺的持续增加(如大于 1%)也使介电性能有所降低。3 个不同组份的 PZN 试样在铅欠缺达到 1% 时,其峰值介电常数都达到了最大值,其中 75/15/10 和 85/10/05 在 1% 铅欠缺时的峰值介电常数比标准化学计量比时提高了 40% 左右,而 80/20 试样也提高了 20% 以上。图 2、图 3、图 4 和图 5 分别为含有不同铅欠缺的 PZN 基陶瓷试样 85/10/05 和 80/20 的介电常数和介电损耗温谱。

表 3 铅欠缺对无铅气氛烧结的 PZN 基陶瓷试样 75/15/10、85/10/5 和 80/20 的峰值介电常数的影响

Lead deficiency (% mol)	peak dielectric constants of 75/15/10	peak dielectric constants of 85/10/05	peak dielectric constants of 80/20
3	552.0	581.3	444.6
2	790.4	904.9	595.7
1	901.1	952.3	622.6
0.5	782.3	830.4	555.8
0	675.5	699.6	542.2

由图 2 到图 5 可知,含有铅欠缺的 PZN 基陶瓷的介电性能得到了大幅度的提高,最主要的原因是“有效有序微区”尺寸的增大,“有效有序微区”的增大使极化过程中 B 位能够协同位移的铌离子数量增加,使有序微区转化成极化微区后的电矩增大,导致介电常数增加、相变弥散度减小^[13]。

铅欠缺使介电性能得以提高的另外一个原因是消除了晶界间的氧化铅薄膜,因为铅欠缺使陶瓷中铅处于欠缺状态,没有多余的氧化铅残留于晶界处。Jang 等人^[14]证明 PZN - PMN - PT 陶瓷经过退火可使介电常数升高 10% 左右,其原因就是消除了存在于晶界之间的氧化铅薄膜。

由表 1 可知,铅欠缺为 1% 的 75/15/10、85/10/05 和 80/20 陶瓷试样中焦绿石相的含量分别为 0.6%、0.48% 和 0.36% 的,再参看图 4 和图 5,在无铅气氛烧结的情况下,含有铅欠缺的上述试样的介电常数远远高于标准化学计量比的试样,这表明焦绿石相虽然对材料的介电性能有所影响,但是焦绿石相绝对不是恶化介电性能的主要原因,这和以往认为焦绿石相是降低介电性能的主要原因是完全不同的。对含有过量氧化铅的试样来说,虽然其钙钛矿相保持为 100%,但是陶瓷的介电性能要远远低于含有 1% 铅欠缺的试样。这再次表明,存在于晶界间剩余的氧化铅要比焦绿石相更会恶化陶瓷的介电性能。

3 结论

1) 初始粉体中的氧化铅欠缺对 PZN 基预烧粉体的相组成具有很大的影响,只有当氧化铅含量是标准化学计量比时,预烧粉体才能保持 100% 的钙钛矿相结构。随着铅欠缺量的增加,预烧粉体中的焦绿石相含量增加、钙钛矿相含量逐渐下降。当氧化铅欠缺量从 1% 增加到 5% 时,3 个系列的 PZN 基试样中的钙钛矿相含量从 98% 左右下降到了 90% 左右。

2) 氧化铅欠缺对无铅气氛烧结的 PZN 陶瓷相结构同样具有较大的影响,仅当氧化铅含量为标准化学

计量比时,陶瓷才是100%的钙钛矿相结构,且随着氧化铅欠缺量的增加,陶瓷的钙钛矿相含量也是逐渐下降的。当氧化铅欠缺量从1%增加到5%时,3个系列无铅气氛烧结的陶瓷试样中的钙钛矿相含量从99.5%左右下降到93%左右。

3) 当铅欠缺量小于或等于1%时,微量铅欠缺使无铅气氛下烧结的PZN基陶瓷介电常数急剧增加,铅欠缺为1%的3个系列PZN基陶瓷试样85/10/05、75/15/10和80/20的峰值介电常数分别达到了9523、9011和6226,而相应的具有标准化学计量比氧化铅含量的上述试样的峰值介电常数只有6856、6755和5422;当铅欠缺量大于1%时,PZN基陶瓷的介电常数开始下降。但是氧化铅欠缺对PZN基陶瓷的介电损耗影响很小。

4) 含有铅欠缺的PZN基陶瓷的介电常数的提高主要归因于“有效有序微区”尺寸的增大和残存于晶界间的氧化铅膜的消除。

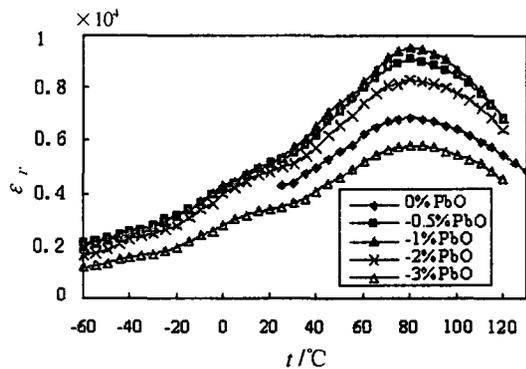


图2 无铅气氛下烧结的含有不同铅欠缺的85/10/05陶瓷的介电常数温谱(1 kHz)

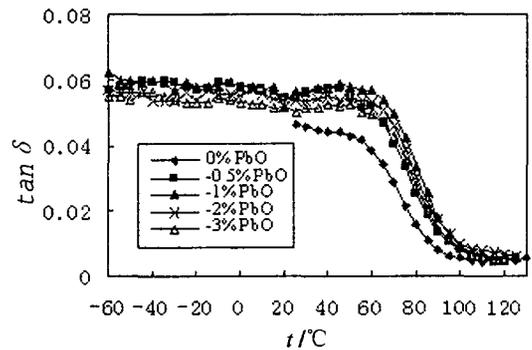


图3 无铅气氛下烧结的不同铅欠缺的85/10/05陶瓷的介电损耗温谱(1 kHz)

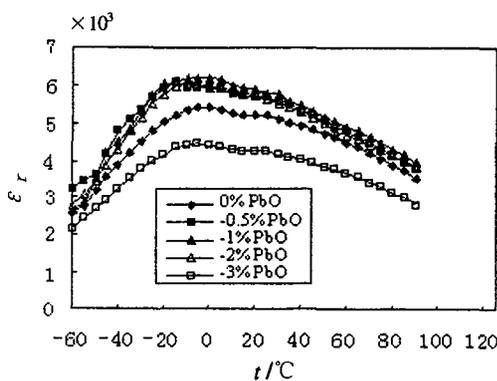


图4 无铅气氛下烧结的不同铅欠缺的80/20陶瓷的介电常数温谱(1 kHz)

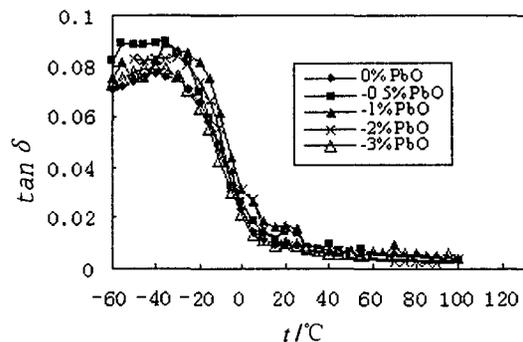


图5 无铅气氛下烧结的不同铅欠缺的80/20陶瓷的介电损耗温谱(1 kHz)

参考文献:

- [1] Swartz S L, ShROUT T R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate[J]. Mater. Res. Bull., 1982, 17(10): 1245 - 1250.
- [2] ShROUT T R and HILLIYAL A. Preparation of Lead - Based ferroelectric relaxors for capacitors[J]. Am. Ceram. Soc. Bull. 1987, 66(64): 704 - 711.
- [3] Halliyal A, Kumar U, Newnham R E, et al. Stabilization of the perovskite phase and dielectric properties of ceramics in the $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - BaTiO_3$ system[J]. Am. Ceram. Soc. Bull. 1987, 66(4): 671 - 676.
- [4] Gupta S M, Kulkarni A R. Role of Excess PbO on the Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate [J]. J. Mater. Res., 1995, 10(4): 953 - 961.

- [5] Wang H C , Schulze W A. The Role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 1990, 73(4) : 825 - 832.
- [6] Kang D H, Yoon K H. Dielectric properties due to excess PbO and MgO in Lead Magnesium Niobate ceramics[J]. Ferroelectrics, 1988, 87 : 255 - 264.
- [7] GUHA J P, HONG D J and ANDERSON H U. Effect of Excess PbO on the Sintering Characteristics and Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃ - Based Ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1988, 71(3) : 152 - 154.
- [8] SWARTZ S L, SHOUT T R, SCHULZE W A, and CROSS L E. Dielectric Properties of Lead - Magnesium Niobate Ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1984, 67(5) : 311 - 319.
- [9] LEJEUNE M and BOILOT J P. Optimization of Dielectric Properties of Lead - Magnesium Niobate Ceramics[J]. Am Ceram Soc Bull , 1986, 65(4) : 679 - 683.
- [10] CHO E S, KIM J S, KANG S - J L. Effects of PbO Content on Microstructure and Dielectric Constant of 0.8Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - 0.1BaTiO₃ - 0.1PbTiO₃[J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 36(9A) : 5562 - 5565.
- [11] 屈绍波, 裴志斌, 冯大毅, 等. 氧化铅含量对富铅气氛烧结的 PZN 基陶瓷介电性能的影响[J]. 功能材料, 2000, 31(6) : 630 - 631.
- [12] 屈绍波, 刘志毅, 张建帮, 等. PZN - PFN 基复相陶瓷的制备及介电性能研究[J], 空军工程大学学报(自然科学版), 2002, 3(1) : 83 - 86.
- [13] Qu S B, Yang Z P, Tian C S. The effective ordered micro - region model for La³⁺ / K⁺ doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - typed relaxor ceramics[J]. Ferroelectrics, to be published .
- [14] JANG H M, LEE K M. Dielectric and piezoelectric properties of the thermally annealed Pb(Zn, Mg)_{1/3}Nb_{2/3}O₃ - PbTiO₃ system across the rhombohedral/tetragonal morphotropic phase boundary[J]. J Mater Res, 1995, 10(12) : 3185 - 3192.

(编辑: 姚树峰)

The Effect of Lead Deficiency on Phase Structure and Dielectric Properties of PZN - based Relaxor Ceramics

PEI Zhi - bin¹, CHE Jun¹, XUE Jian - bo¹, QU Shao - bo², TIAN Chang - sheng²

(1. The Engineering Institute, Air Force Engineering University, Xi'an, Shaanxi 710038, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China)

Abstract: The three series of PZN - based ceramics 0.75PZN - 0.15BT - 0.10PT, 0.85PZN - 0.10BT - 0.05PT and 0.80PZN - 0.20BT are prepared by the columbite method, and the effect of PbO deficiency in starting raw powders on the phase structure of calcined powders and ceramics sintered with Lead free atmosphere is investigated. At the same time, the effect of PbO deficiency on the dielectric properties is also studied. The results demonstrate that even minor content of PbO deficiency would result in pyrochlore phase in the calcined powders and sintered ceramics. With the increase of deficient PbO content, the perovskite phase content in both calcined powders and ceramics will decrease gradually. The dielectric constant of the three series of PZN - based ceramics is greatly increased with the increment of PbO deficiency, and their peak relative dielectric constant reaches the maximum value with 1% mole PbO deficiency. However, PbO deficiency hardly affected the dielectric loss of the PZN - based ceramics. The increase of dielectric constant results from the enlargement of the size of effective ordered micro - regions and the elimination of PbO film among crystal borders.

Key words: PZN - based ceramics; Lead deficiency; phase structure; Dielectric properties