

纯钙钛矿相 PMN - PT 的改进铌铁矿法合成

曹林洪¹, 姚 熹²

(1. 西南科技大学 先进建筑材料四川省重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西安交通大学 电子材料研究所, 陕西 西安 710049)

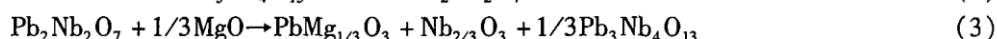
摘要:以碱式碳酸镁代替氧化镁,在 1 100 °C × 6 h 条件下合成出纯的铌铁矿相,从而避免了第二步预烧过程中焦绿石相的形成。以碱式碳酸铅代替氧化铅,在 650 - 1 150 °C 不同温度下预烧 2 h 后的 XRD 相组成分析表明:预烧粉体主相为钙钛矿相的 PMN - PT,随预烧温度提高,PMN - PT 固溶体不断形成,同时 PbO 发生四方相 - 正交相转变,但均未出现焦绿石相。因此,该工艺特别适合在需要过量 PbO 来实现低温烧制制备 PMN - PT 陶瓷的情况。

关键词:PMN - PT 陶瓷;碱式碳酸镁;碱式碳酸铅;X 射线衍射分析

中图分类号: O782 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009 - 3516(2006)01 - 0088 - 04

铌镁酸铅(PMN)是非常典型的弛豫铁电体,PMN 的居里点在 -17 °C 左右,室温下为假立方(三方)结构,在 PMN - PT 体系中,随 PT 含量增加,体系由三方相逐渐转变为四方相,在 PT 含量为 32 - 35 mol% 处存在一个准同型相界(MPB),配方在此相界附近的材料具有较好的介电和压电性能^[1-2],其单晶材料的压电常数超过 2 000 pC/N,机电耦合系数高达 92% 以上,该材料在声纳、B 超、压电超声换能器和压电驱动器方面有广阔的应用前景^[3]。

PMN - PT 在合成过程中很难得到纯的单一钙钛矿相,常常伴随恶化介电和压电性能的焦绿石相出现,因此 PMN - PT 的合成工艺主要就是如何避免焦绿石相出现。焦绿石相的出现,从热力学角度讲是复合钙钛矿相的稳定性比焦绿石相低^[4];从动力学角度讲主要是部分氧化物反应活性差,组分分布不均匀,PbO 易挥发等^[5]。Inda 等^[6]研究表明 PMN 的合成不是通过氧化物的直接反应生成,而是通过如下几步反应生成:



从中可看出采用多次反复煅烧和过量 PbO、MgO 可以促进钙钛矿相形成,减少焦绿石相,但也可看出在采用传统氧化物混合法合成 PMN 时,焦绿石相的产生是不可避免的。因此,减少甚至抑制焦绿石相产生的合成方法不断被提出来,使其制备技术不断得到发展。其中最为成功的,现在被广泛采用的方法就是铌铁矿法(又叫二次合成法)^[7],由于 PbO 与 Nb₂O₅ 易于在低温发生反应生成焦绿石,所以先将 MgO 与 Nb₂O₅ 反应形成铌铁矿 MgNb₂O₆,再与 PbO 反应生成单一钙钛矿相的 PMN,从而避免焦绿石相生成。本文着重研究以碱式碳酸镁代替氧化镁或碱式碳酸铅代替氧化铅对铌铁矿法制备 PMN - PT 相组成的影响。

1 实验方法

以分析纯的 PbO, (PbCO₃)₂ · Pb(OH)₂, MgO, 4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O, Nb₂O₅, TiO₂ 为原料,采用铌铁矿法合成 0.68Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - 0.32PbTiO₃ 预烧粉体^[8],其中铌铁矿 MgNb₂O₆(MN)的合成分别采用 MgO 与 Nb₂O₅(记为 MN - Y),碱式碳酸镁(4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O)与 Nb₂O₅(记为 MN - J)为原料。制

收稿日期:2006 - 05 - 16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50472052;10474077)

作者简介:曹林洪(1971 -),男,四川荣县人,博士,主要从事铁电功能材料的制备与性能研究;

姚 熹(1935 -),男,上海人,中科院院士,主要从事铁电中介电材料研究。

备工艺流程如下:首先将 MgO 或 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 和 Nb_2O_5 按事先计算的化学计量比称量后球磨混合 5 h,烘干后在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 6 h,合成 $MgNb_2O_6$ 。然后将 $MgNb_2O_6$, PbO 或 $(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$ 和 TiO_2 按事先计算的化学计量比称量后球磨 5 h,烘干后在 $650 - 1150\text{ }^\circ\text{C}$ 不同温度下预烧 2 h,采用 D/Max - 2400 X 射线衍射仪,并选用 $Cu\ K\alpha$ 射线,对预烧后所得粉体进行了 X 射线衍射分析。

2 结果与讨论

2.1 钽铁矿 $MgNb_2O_6$ 的合成

图 1 为采用不同氧化镁原料制备钽铁矿的相组成,从中可看出 MN - J 试样的相组成为单一钽铁矿相,而 MN - Y 试样的相组成中除钽铁矿主相外,还有未反应的 Nb_2O_5 ,这些 Nb_2O_5 的存在,会导致第二步预烧过程中首先与 PbO 形成焦绿石相。因此,在钽铁矿法合成 PMN - PT 过程中,要得到纯钙钛矿相的 PMN - PT,首先要得到纯的钽铁矿相。因此,采用碱式碳酸镁为原料,在 $1100\text{ }^\circ\text{C} \times 6\text{ h}$ 条件下可以保证得到纯的钽铁矿相。

2.2 钙钛矿相 PMN - PT 的合成

钽铁矿法合成钙钛矿相 PMN - PT 的第二步反应是以 PbO 、 TiO_2 和预合成的纯钽铁矿相 (MN - J) 为原料,球磨混合后分别在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 2 h,其预烧粉体的相组成见图 2。从中可看出 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧所得粉体的主相为钙钛矿的 PMN - PT,其次还有少量未反应的正交结构 PbO ,同时还有少量未固溶的 $PbTiO_3$,但 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧所得粉体的相组成几乎全为钙钛矿的 PMN - PT,只有很微量的 $Pb_3Nb_4O_{13}$ 焦绿石相,说明 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 2 h 的工艺条件可以保证获得纯钙钛矿相的 PMN - PT。

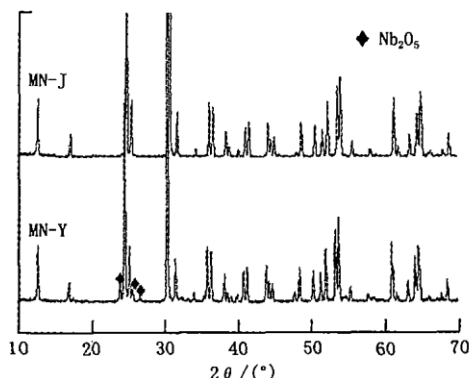


图 1 采用不同氧化镁原料制备钽铁矿的相组成

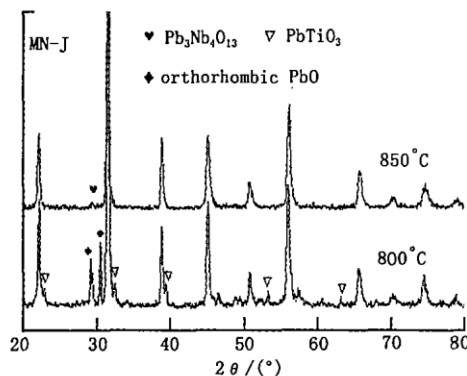


图 2 不同预烧温度制备 PMN - PT 粉体的相组成

在钽铁矿法合成 PMN - PT 的第二步反应中采用碱式碳酸铅 $[(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2]$ 代替 PbO ,然后在 $650 - 1150\text{ }^\circ\text{C}$ 不同温度下预烧 2 h,其相组成见图 3。从中可看出钙钛矿相的 PMN - PT 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 已经形成,这主要是由于碱式碳酸铅分解得到的四方结构 PbO 具有高的反应活性,在较低温度下部分 PbO 与 $MgNb_2O_6$ 生成 PMN,同时也与 TiO_2 反应生成 $PbTiO_3$,而且在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时 PMN 与 $PbTiO_3$ 已经开始形成固溶体,但还伴随未固溶的 $PbTiO_3$,直到预烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,PT 才被完全固溶而消失。在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧试样中除了 PMNT 和 $PbTiO_3$ 外,还有未反应的 PbO ,而且该 PbO 为四方结构 (PDF Number 5 - 0561),当预烧温度到 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时,大部分 PbO 从四方相转化为正交相 (PDF Number 5 - 0571),到预烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时已完全转化为正交相,而且直到 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 还有少量残

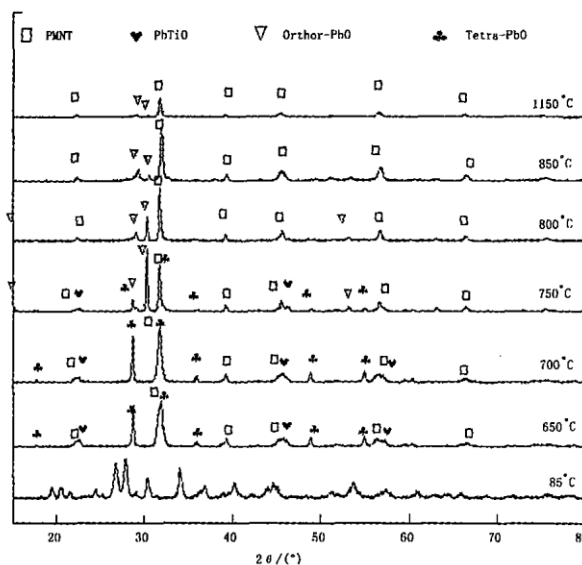
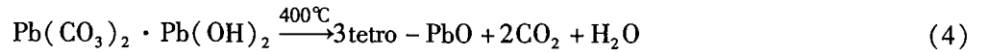


图 3 以碱式碳酸铅代替 PbO 采用钽铁矿法合成 PMN - PT 预烧粉体的相组成

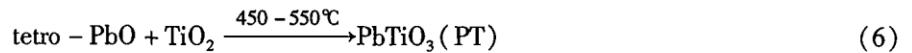
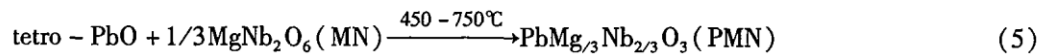
余的正交相 PbO。而 Kwon 等^[9]采用该法在 650 °C × 1 h 就获得纯钙钛矿相的 PMNT65/35 预烧粉体,这主要是由于 Known 等^[9]所使用的原料粒度比本研究中所采用的粒度小得多,其 TiO₂ 为 0.03 μm, MN 为 0.4 μm。

由上面的分析可推测出预烧过程中发生如下反应:

1) 碱式碳酸铅在 400 °C 左右分解析出四方结构 PbO, 即



2) 四方结构 PbO 与铌铁矿 MN、TiO₂ 分别反应生成 PMN 和 PT, 及其固溶反应即



3) 四方结构 PbO 的相转变, 即



4) 预烧温度高于 750 °C 时, 正交结构 PbO 发生式(5)的反应生成 PMN, 及发生式(7)的固溶反应。

在所有预烧温度下, 试样均未出现任何焦绿石相, 这可能与采用碱式碳酸铅分解得到的 PbO 活性高, 以及由于组分变动使 PbO 过量造成的。因此, 在需要过量 PbO 来实现低温烧结的情况下, 该方法是可取的。

3 结论

1) 在铌铁矿 MgNb₂O₆ 合成过程中, 采用碱式碳酸镁 [4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O] 代替氧化镁 (MgO) 在 1 100 °C × 6 h 条件下, 可以获得纯的铌铁矿相, 从而避免了第二步预烧过程中焦绿石相的形成。

2) 在钙钛矿相 PMN - PT 合成过程中, 以 PbO 为原料, 在 850 °C 预烧 2 h 的工艺条件可以获得纯钙钛矿相的 PMN - PT; 以碱式碳酸铅 [(PbCO₃)₂ · Pb(OH)₂] 代替 PbO 为原料, 在 650 - 1 150 °C 不同温度下预烧 2 h 后的 XRD 相组成分析表明: 预烧粉体主相为钙钛矿相的 PMNT, 随预烧温度提高 PT 不断固溶到 PMN 中, 同时 PbO 发生相转变, 但均未出现焦绿石相。该工艺特别适合需要过量 PbO 来实现低温烧结制备 PMN - PT 陶瓷的情况。

参考文献:

- [1] Noblanc O, Gaucher P, Galvarin G. Structure and Dielectric Studies of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃ Ferroelectric Solid Solution Around the Morphotropic Boundary [J]. J Appl Phys, 1996, 79 (8): 4291 - 4297.
- [2] 夏峰, 姚熹. 弛豫型铁电体在准同型相界的压电性能 [J]. 功能材料, 1999, 30 (6): 582 - 584.
- [3] Xu G, Guo Y, Gao Y, et al. Growth and Piezoelectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃ Crystals By the Modified Bridgman Technique [J]. Solid State Communication, 2001, 120: 321 - 324.
- [4] Halliyal A, Kumar U, Neehan R E, et al. Stabilization of Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - BaTiO₃ System [J]. Am Ceram Soc Bull, 1987, 66(4): 671 - 676.
- [5] Lejeune M, Boilot J P. Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskite Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ [J]. Ceram Int, 1982, 8 (3): 99 - 104.
- [6] Inda M. Analysis of the Formation Process of the Piezoelectric Ceramics [J]. Natal Tech Rep, 1977, 27 (1): 95 - 102.
- [7] Swartz S L, Shrout T R. Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate [J]. Mater Res Bull, 1982, 17(10): 1245 - 1250.
- [8] Cao L H, Yao X, Xu Z. Effect of Ta Substitution on Microstructure and Electrical Properties of 0.80Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - 0.20PbTiO₃ Ceramics [J]. Ceramics International. 2004, 30 (7): 1369 - 1372.
- [9] Kwon S, Sabolsky E, Messing G L. Low - Temperature Reactive Sintering of 0.65PMN - 0.35PT [J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84 (3): 648 - 650.

Synthesis of Pure Perovskite Phase PMN - PT by Modified Columbite Precursor Method

CAO Lin - hong¹, YAO Xi²

(1. Key Laboratory of Advanced Building Materials of Sichuan Province, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan China; 2. Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi China)

Abstract: Using $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ instead of MgO , the pure columbite phase is synthesized at 1100°C for 6 hrs, consequently the formation of pyrochlore phase is avoided in the second step calcinations process. Using $(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$ instead of PbO , the X - ray diffraction analysis is investigated for the precursor powders calcined at 650 - 1150°C for 2 hrs, the result shows that the main phase composition of the precursor powders is perovskite PMN - PT, and the PMN - PT solid solutions are continuously formed with the calcined temperature elevation, at the same time the tetragonal PbO phase is transformed in orthogonal PbO phase, whereas the pyrochlore phase does not arise in all calcined powders. Therefore, this synthesis technology of PMN - PT using $(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$ is especially adapted to the condition of low temperature sintering of PMN - PT ceramics by using excess PbO as sintering aids.

Key words: PMN - PT ceramics; $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$; $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2$; X - ray diffraction analysis

(上接第 65 页)

- [8] Deng - Feng Li. Multiattribute Decision Making Models and Methods Using Intuitionistic Fuzzy Sets[J]. Journal of Computer and System Sciences, 2005, 70(1): 73 - 85.
- [9] Szmidt E, Kacprzyk J. A Concept of Similarity for Intuitionistic Fuzzy Sets and Its Use in Group Decision Making[A]. Fuzzy Systems, 2004. Proceedings. 2004 IEEE International Conference[C]. 2004: 1129 - 1134.
- [10] 何新贵. 模糊知识处理的理论与技术(第 2 版)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [11] Burillo P, Bustince H. Intuitionistic Fuzzy Relations(Part I)[J]. Mathware and Soft Computing, 1995, (2): 5 - 38.
- [12] 雷英杰, 王宝树, 苗启光. 直觉模糊关系及其合成运算[J]. 系统工程理论与实践, 2005, 25(2): 113 - 118.
- [13] 高新波. 模糊聚类分析及其应用[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2004.
- [14] 雷英杰, 王宝树. 拓展模糊集之间的若干等价变换[J]. 系统工程与电子技术, 2004, 26(10): 1414 - 1417.

(编辑: 田新华)

Clustering Algorithm Based on Intuitionistic Fuzzy Equivalent Relations

CHEN Dong - feng, LEI Ying - jie, TIAN Ye

(The Missile Institute, Air Force Engineering University, Sanyuan 713800, Shaanxi, China)

Abstract: Firstly, the definitions of modular operations, the relationship between intuitionistic fuzzy sets (IFSs) and their composition operations are introduced, then the definition of truncated set for IFSs is presented, and the principle for classification using intuitionistic fuzzy equivalent relations is revealed. The clustering algorithm based on intuitionistic fuzzy equivalent relations is discussed, so the basic theorems of IFSs are further generalized. Finally, a numerical example is given.

Key words: fuzzy sets; intuitionistic fuzzy sets; fuzzy clustering; fuzzy relations