

固相法制备新型 KNN 基近红外透明陶瓷

王斌科^{1,2}, 杜红亮¹, 徐卓²

(1.空军工程大学理学院,陕西西安,710051; 2.西安交通大学电子材料与器件教育部重点实验室,陕西西安,710049)

摘要 采用传统固相烧结工艺,注重烧结时的气氛控制,制备了铌酸钾钠(KNN)基无铅透明陶瓷 $x\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{NbO}_3$ 。并对其相结构、微观结构、压电性能和透光率进行了研究。结果表明:该体系陶瓷具有准立方钙钛矿结构,没有其他杂相,晶粒大小与可见光波长相当,高度致密,无明显的晶界存在。在 $x=0.05$ 时, d_{33} 最高可达到 110 pC/N。同时该材料具有良好的透明性,在可见光范围内,透过率达到 47% 左右,近红外 2 500 nm 处,透过率接近 70%,是一种有望取代铅基透明陶瓷的环境友好型无铅透明陶瓷。

关键词 铌酸钾钠(KNN);无铅透明陶瓷;透过率;晶界

DOI 10.3969/j.issn.1009-3516.2013.03.020

中图分类号 TN384 **文献标志码** A **文章编号** 1009-3516(2013)03-0087-04

Preparation and Performances of KNN-based Lead-free Transparent Ceramics

WANG Bin-ke^{1,2}, DU Hong-liang¹, XU Zhuo²

(1. Science College, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China; 2. Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Using conventional solid-phase sintering technique combined with a special atmosphere controlling technique, KNN-based lead-free transparent ceramics, $x\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x\text{BSN}-(1-x)\text{KNN}$ in simplified form), are prepared and investigated. The XRD, micro-structure, dielectric performance and optical transparency are investigated. The results show that such ceramics are of pseudocubic-Perovskite structure without any other impure phase. The grain size is comparable to the light wavelength and the grains are highly condensed without evident crystal borders. When $x=0.05$, d_{33} can reach up to 110 pC/N maximally. Such ceramics are of excellent transparency and the optical transparency reaches about 47% in the visible light range, and the optical transparency is near 70% at the near-infrared wavelength 2 500 nm. Such ceramics are a type of environment-friendly lead-free transparent ceramics which is promising in replacing lead-based transparent ceramics.

Key words: KNN; lead-free transparent ceramics; transmission; crystal boundary

透明陶瓷作为一种先进功能材料,由于其具有优异的力学、热学、光学和电学等性能,应用十分广

泛。自1962年美国首次制备氧化铝透明陶瓷以来^[1],世界各国对透明陶瓷进行了大量研究,开发了

收稿日期:2012-12-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10976022, 50632030);陕西省自然科学基金资助项目(2011JM6012)

基金项目:王斌科(1964-),男,陕西岐山人,副教授,主要从事光电应用技术研究。

E-mail:wbk93@163.com

氧化物和非氧化物透明陶瓷、掺镧的锆钛酸铅(PLZT)电光透明陶瓷、钇铝石榴石激光透明陶瓷、钆镓石榴石(GGG)透明闪烁陶瓷等^[1-2]。这些透明陶瓷基本都具备以下条件:致密度高(理论密度的99.9%);晶界上没有气孔、没有杂相及玻璃相、晶粒大小适中、晶粒对入射光的选择吸收微小、没有光学各向异性、结构多是立方晶系、表面光洁度高^[3]。多晶陶瓷满足上述条件难度很大,一方面对陶瓷的制备工艺要求非常苛刻,另一方面对原料的纯度、粉体的细度、造粒的均匀性、烧结的温度、添加剂等要求很高^[4],因此开发工艺简单、成本较低的透明陶瓷一直是这一领域的研究热点^[5]。

近几年来,铌酸盐系的铌酸钾钠(KNN)陶瓷以其较高的居里温度和优良的压电性能倍受关注,已有研究结果提高了其温度稳定性,改善了压电性能^[6],但很少关注其透明性能,本文以KNN压电陶瓷为基础,研究无铅透明陶瓷的制备工艺、相结构、微观结构、透过率等性质。

1 制备工艺及实验过程

采用传统的固相反应法,以 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 为基础,把钙钛矿 $Ba(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 作为第二组元,根据 $x Ba(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3 - (1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})O_3$ ($x=0.05, 0.1$) (简记为 $xBSN-(1-x)KNN$)陶瓷体系的化学计量进行配料。初始原料为 K_2CO_3 ($\geq 99\%$)、 Na_2CO_3 ($\geq 99.8\%$)、 $BaCO_3$ ($\geq 98\%$)、 Nb_2O_5 ($\geq 99.99\%$)、 Sc_2O_3 ($\geq 99.99\%$),均为分析纯。所有原料在 $120^\circ C$ 温度下烘烤24h,让水分充分蒸发。取 $x=0.05, 0.1$ 计算称量,采用酒精湿磨法,尼龙罐中锆球与原料比例为3:1。原料混合物振动球磨12h,充分研磨后烘干, $850^\circ C$ 预烧4~6h,预烧合成陶瓷粉体后,二次球磨8h,合成后的陶瓷粉末充分研磨、烘干后,加入适量的PVA粘结剂,过70-100目双重筛网,造粒得到均匀颗粒,在适当压力下干压成型,获得的陶瓷基坯厚度控制在1.2~1.5mm、直径为10mm,最后在 $1140\sim 1200^\circ C$ 之间进行成瓷烧结2~4h。

陶瓷样品的相结构用X-射线衍射仪(XRD, Regaku D/Max-2400)测试,横断面的微观形貌采用JSM-5800型扫描电子显微镜(SEM)观测,介电特性由惠普多频LCR仪(HP 4284A)测试,陶瓷的透过率采用JACSCO公司的V-570型UV/VIS/NIR分光光度计测量,极化是在 $120^\circ C$ 硅油中 $2.5\sim 4$ kV/mm条件下用时30min充分极化, d_{33} 采用ZJ-3A准静态测量仪(中科院声学研究所)测量。

2 实验结果及讨论

2.1 差热及热失重分析

图1为样品的差热及热失重图谱,通过热失重和差热分析目的是确定预烧结的温度。由图1(a)可看出, $110^\circ C$ 处水分的吸热峰非常明显, $320^\circ C$ 、 $495^\circ C$ 附近有2个明显的放热峰, $810^\circ C$ 附近有一个较弱的放热峰,说明这些温度处有不同程度的固溶反应。对照热失重图谱图1(b),发现 $x=0.05$ 和 $x=0.1$ 时2条曲线有较大差别,可能原因是混合物中 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 的多少对水分的吸附潮解影响明显。考虑到 $110^\circ C$ 附近水分蒸发的影响,到 $810^\circ C$ 以后混合物质量稳定为止,热失重大约均为13%,说明此温度以上陶瓷反应完全,成份稳定,因此确定预烧温度为 $850^\circ C$,保温4~6h为宜。烧结过程中考虑差热曲线中的固溶反应温度特点,并注意做到两点:一是注意气氛保护,防止K、Na元素挥发损失导致化学配比失衡;二是注意排粘的温度和时间,以减少陶瓷片中的气孔和杂质,这是制备透明陶瓷的关键。

2.2 相结构及显微结构

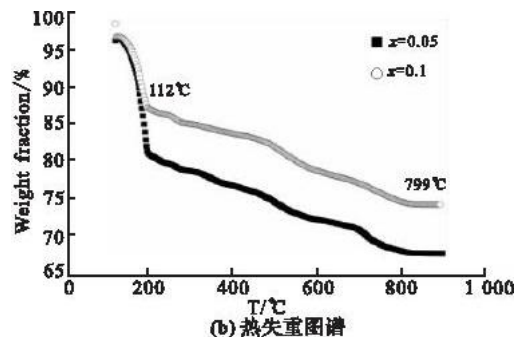
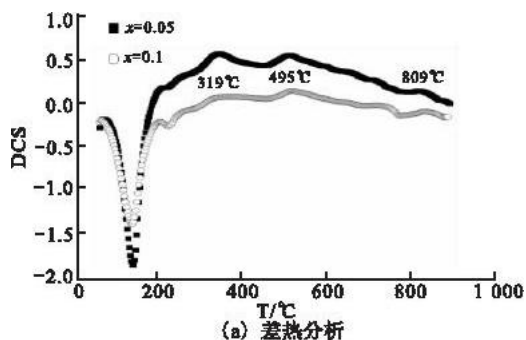


图1 差热及热失重曲线($x=0.05, 0.1$)

Fig.1 The curves of DCS and loss weight ($x=0.05, 0.1$)

图2是 $xBSN-(1-x)KNN$ ($x=0.05, 0.1$)透明陶瓷的相结构。其中图2(a)是 $1190^\circ C$ 烧结,组分为 $x=0.05, 0.1$ 的X射线衍射谱。对于两种组

分,各衍射主峰均未分裂,表明陶瓷都为立方钙钛矿结构^[7~8],另外(111)主峰基本全部淹没,没有出现。对比发现, x 增加,各衍射主峰向小角度移动,说明陶瓷晶格常数增大,这一点在对 2θ 衍射角在 $44\sim 52^\circ$ 之间放大图中可明显看到。图 2(b)是 $x=0.1$, 烧结温度分别为 $1\ 185\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 190\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 195\ ^\circ\text{C}$ 时的相结构。结果表明同一组分在不同温度时也都为立方钙钛矿结构,各衍射主峰均未分裂,且(111)主峰很微弱。 2θ 衍射角在 $44\sim 53^\circ$ 之间的放大图清楚的显示出同一组分随着烧结温度的提高,各衍射主峰向大角度移动,说明陶瓷晶格常数减小。对比 KNN 与 $x\ \text{BSN}-(1-x)\ \text{KNN}$ ($x=0.05, 0.1$) 的 XRD 谱线,可以确定透明陶瓷以 KNN 为主体,钙钛矿 $\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 作为第二组元,完全融入了 KNN 中,整体呈单一相立方钙钛矿结构。

图 3 是透明陶瓷的显微结构。SEM 结果表明,

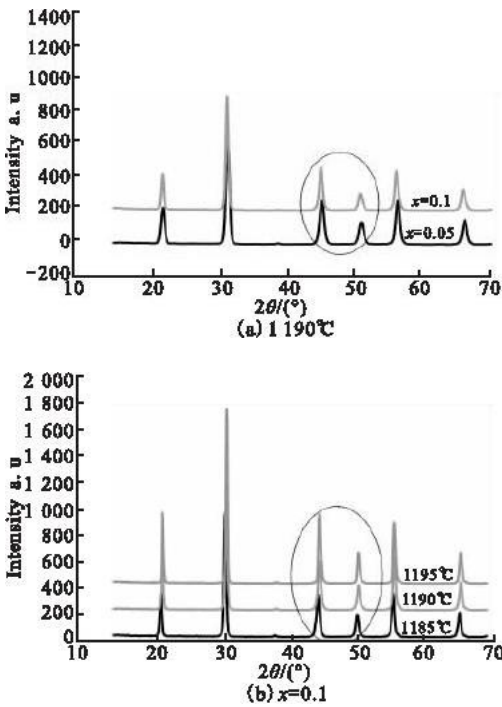


图 2 $x\ \text{BSN}-(1-x)\ \text{KNN}$ ($x=0.05, 0.1$) 的 x 射线衍射图
Fig.2 The XRD of $x\ \text{BSN}-(1-x)\ \text{KNN}$ ($x=0.05, 0.1$)

陶瓷的成瓷性好,结构非常致密,没有孔洞和裂纹,晶粒可分辨,但晶界却高度熔融,不可分辨,因此晶粒的大小不一致,可分辨的晶粒尺寸在 $200\sim 1\ 000\ \text{nm}$ 之间。综合 XRD 及 SEM 的测量结果,新型陶瓷 $x\ \text{BSN}-(1-x)\ \text{KNN}$ ($x=0.05, 0.1$) 无论相结构、晶粒大小、致密度等方面都具备了透明的基础^[9-12]。

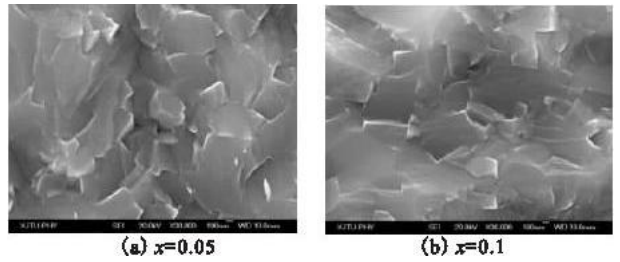


图 3 $x\ \text{BSN}-(1-x)\ \text{KNN}$ 陶瓷的 SEM 图
Fig.3 The SEM of $x\ \text{BSN}-(1-x)\ \text{KNN}$ Ceramics

2.3 透过率

当一束平行光束穿过介质时,入射光强与出射光强的比值为介质的透过率,一般认为这一比值大于 10% 时,该介质是透明的^[3],比值越高,透明性能越好。图 4 是对样品透过率的实验曲线,测量范围是 $199\sim 2\ 500\ \text{nm}$,样品厚度 $0.5\ \text{mm}$,图 5 是其实物照片。由于在紫外区域样品对光的吸收波动很大,没有明显的规律,故曲线只给出了 $330\sim 2\ 500\ \text{nm}$ 的透光规律。在可见光($400\sim 760\ \text{nm}$)范围内, $0.05\ \text{BSN}-0.95\ \text{KNN}$ 透过率最高达 30.74% , $0.1\ \text{BSN}-0.9\ \text{KNN}$ 透过率最高为 47.69% ;在近红外 $2\ 500\ \text{nm}$ 处前者透过率达到 56.50% ,后者透过率处达到 69.43% 。随着 x 的增加即钙钛矿第二组元 $\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 的增加,相应波长处光的透过率增加;同一组分 x 不变时,随着波长的增大,透过率呈现有规律的变化,其中在可见光波段增加较红外波段剧烈。图中 $x=0.10$ 曲线在波长为 $850\ \text{nm}$ 左右的突变可能是由于测试仪器中光源波长的变化产生的,不应是透光规律的变化。 $x\ \text{BSN}-(1-x)\ \text{KNN}$ 可见光的透过率最大为 47% ,相对于 PLZT 可见光 70% 的透过率来说不算太高,但其近红外透过率接近 70% ,随着工艺的改进,这一新型陶瓷在近红外波段的高透明性将会展现出巨大的优势和应用价值。

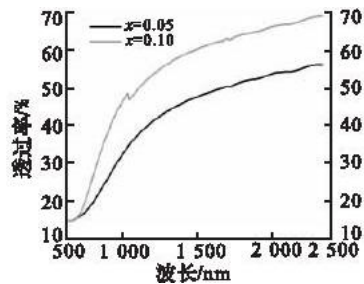


图 4 透过率曲线
Fig.4 The curves of transparency



图5 厚度为1.2 mm和0.4 mm透明陶瓷样品

Fig.5 Thickness of sample is 1.2 mm, 0.4 mm respectively

3 结论

无铅透明陶瓷 x BSN-(1-x) KNN 是一种 KNN 基的改性陶瓷,在 $x=0.01\sim 0.3$ 范围内均具有较好的固熔特性,烧结温度范围宽(1 140~1 200 °C),陶瓷异常致密,机械强度大,不易破碎;在可见光范围内透过率最大达到 47% 左右,近红外透过率接近 70%。进一步的研究表明,该样品具有良好的介电性能和铁电性能,居里温度在 280 °C 左右, d_{33} 达 110 pC/N 以上,具备一定压电性能。总之, KNN 基的 x BSN-(1-x) KNN 透明陶瓷有望取代铅基透明陶瓷,实现近红外透明陶瓷无铅化。

参考文献(References):

- [1] 吉亚明,蒋丹宇,冯涛,等.透明陶瓷材料现状与发展[J].无机材料学报,2004,19(2):275-282.
JI Yaming, JIANG Danyu, FENG Tao, et al. Fabrication and developments of transparent ceramics [J]. Inorg mate, 2004, 19(2): 275-282. (in Chinese)
- [2] 苗彬彬,王君,陈江涛,等.铁电 PLZT 薄膜的最新研究进展[J].人工晶体学报,2006,35(6):539-544
MIAO Binbin, WANG Jun, CHEN Jiangtao, et al. Latest research on ferroelectric $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O_3$ thin films [J]. Journal of synthetic crystal, 2006, 35(6): 539-544. (in Chinese)
- [3] 施剑林,冯涛.无机光学透明陶瓷[M].上海:上海科学普及出版社,2008.
SHI Jianlin, FENG Tao. Inorganic optical transparent ceramics [M]. Shanghai: Shanghai popular science press, 2008. (in Chinese)
- [4] 李卫东,曹瑛,房明浩,等.透明陶瓷的研究进展[J].人工晶体学报,2007,36(1):102-105.
LI Weidong, CAO Ying, Fang Minghao, et al. Developmental trend of transparent ceramics [J]. Journal of synthetic crystal, 2007, 36(1): 102-105 (in Chinese)
- [5] 樊慧庆. PLZT 透明光电陶瓷的无压烧结制备工艺研究[J].光电子技术与信息,2004,17(1):18-20.
FAN Huiqing: Fabrication of transparent electrooptic

- PLZT ceramics [J]. Optoelectronic technology & information, 2004, 17(1): 18-20. (in Chinese)
- [6] 赵静波,屈少波,杜宏亮,等.铌酸钾钠基无铅压电陶瓷性能研究现状及展望[J].空军工程大学学报:自然科学版,2010,11(3):89-93.
ZHAO Jingbo, QU Shaobo, DU Hongliang, et al. Actuality and prospect of potassium sodium niobium based lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of air force engineering university: science national edition, 2010, 11(3): 89-93. (in Chinese)
- [7] 肖定全,吴文娟,梁文峰,等.钙钛矿型铌酸盐系无铅压电陶瓷材料与器件的研究进展[J].材料导报,2010,24:1-12.
XIAO Dingquan, WU Wenjuan, LIANG Wenfeng, et al. Research progress of perovskite structure niobate-based lead-free piezoelectric ceramics and devices [J]. Mater rew, 2010, 24: 1-12. (in Chinese)
- [8] 明保全,王矜奉,臧国忠,等.铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的 X 射线衍射与相变分析[J].物理学报,2008,57(9):5962-5971.
MIANG Baoquan, WANG Jinfeng, ZANG Guozhong, et al. X-ray diffraction and phase transition analysis for (K, Na) NbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics [J]. Acta physica sinica, 2008. 57(9): 5962-5971 (in Chinese).
- [9] Mat subara M, Yamaguchi T, Kikuta K. Synthesis and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.7}Ta_{0.3})O_3$ piezoelectric ceramics sintered with sintering aid $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ [J]. J appl phys. 2005, 43: 6618-6623.
- [10] 赁敦敏,肖定全,朱建国,等.铌酸盐系无铅压电陶瓷的研究与进展[J].功能材料,2003,34(16):615-618.
LIN Dunmin, XIAO Dingquan, ZHU Jianguo, et al. Researches and progresses of niobate-based lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of functional materials, 2003, 34(16): 615-618. (in Chinese)
- [11] Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics [J]. Appl phys lett, 2005, 87(18): 182905-1-3.
- [12] Takenaka T, Maruyama K, Sakata K. $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -BaTiO₃ system for lead-free piezoelectric ceramics. [J]. J appl phys, 1991, 30: 2236-2239.

(编辑:徐敏)