

铅欠缺对 PZN 基陶瓷有序微区、介电和电致应变性能的影响

The Effect of Lead Deficiency on Ordered Micro-region, Dielectric and Electrostrictive Properties of PZN-based Ceramics

屈绍波^{1,2}, 王书文¹, 郝 涛¹, 薛 锦², 田长生³

(1 空军工程大学, 西安 710051; 2 西安交通大学, 西安 710049; 3 西北工业大学, 西安 710072)

QU Shao-bo^{1,2}, WANG Shu-wen¹, HAO Tao¹, XUE Jin², TIAN Chang-sheng³

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

2 Xi an Jiaotong University, Xi an 710049, China;

3 Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China)

摘要: 研究了初始粉体中氧化铅欠缺对 PZN 基陶瓷的相组成、有序微区、介电和电致应变性能的影响。研究发现, 随着氧化铅欠缺量的增大, 预烧粉体和陶瓷的焦绿石相含量逐渐增大、钙钛矿相含量逐渐减少。当铅欠缺小于 1% 时, 随着铅欠缺量的增大, PZN 基陶瓷的有序微区、介电常数和电致应变大幅度增大; 而当铅欠缺大于 1% 时, 铅欠缺会使介电和电致应变性能下降。而铅欠缺对介电损耗影响很小。铅欠缺使介电和电致应变性能增加的原因主要是由于“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; 有序微区; 介电性能; 电致应变

中图分类号: TN304.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 02-0022-04

Abstract: The effect of PbO deficiency in starting raw powders on the phase structure, ordered micro-regions, dielectric and electrostrictive properties of PZN-based ceramics was investigated. The results demonstrated that even minor content of PbO deficiency would result in pyrochlore phase in both calcined powders and sintered ceramics. With the increase of deficient PbO, the perovskite phase content decreased gradually. When the content of PbO deficiency is less than 1%, the size of ordered micro-region, dielectric constant and electrostrictive strain increased greatly with the increase of PbO deficiency. However, when PbO deficiency is more than 1%, PbO deficiency would result in the decrease of dielectric and electrostrictive properties. PbO deficiency only affected dielectric loss very weakly. The increase of dielectric constant and electrostrictive strain resulted 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; ordered micro-regions; dielectric properties; electrostriction

Pb (Zn_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ (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较好地解决了大多数铅基弛豫铁电体难以合成的问题^[1], 但该方法对 PZN 陶瓷收效甚微^[2]。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]。为进一步稳定 PZN 基材料的钙钛矿结构, 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。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]。开展了很多关于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, 文献 [5- 9] 也进行了报道; 相比之下, 初始粉体中铅欠缺对 PZN 基陶瓷的影响的研究较少。虽然有文献报道过铅欠缺对 PZN 基陶瓷介电性能的影响^[10, 11], 但是还没有研究过铅欠缺对 PZN 基陶瓷中的有序微区以及电致应变的影响, 尤其是没有探索过有序微区的变化对介电和电致应变性

能的影响规律。

1 实验方法

以分析纯的 ZnO 、 Nb_2O_5 、 BaCO_3 、 TiO_2 、 PbO 为原料, 采用二次合成法制备 0.85PZN-0.10BT-0.05PT 陶瓷^[1]。首先对等摩尔的 ZnO 和 Nb_2O_5 球磨混料、烘干后合成铌铁矿 ZnNb_2O_6 ; 然后将 ZnNb_2O_6 、 BaCO_3 、 TiO_2 、 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 1h 左右。本实验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分相同, 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少到最小程度。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。

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-C 型 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射)。使用 WK4225 型自动 LCR 测试仪测量相对介电常数。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 DGS-6A 型数显式电感测微仪测量试样的纵向电致伸缩。使用法国 Jobin-Yvon 仪器公司生产的 RAMANOR U1000 型激光拉曼光谱仪对试样进行拉曼散射光谱的测试。

2 结果与讨论

2.1 铅欠缺对预烧粉体和陶瓷相组成的影响

PZN 基试样中铅欠缺在 0% 到 5% 的范围内变化, 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#], 6[#] 试样中的氧化铅欠缺摩尔量分别为 0%, 0.5%, 1%, 2%, 3% 和 5%。表 1 示出了铅欠缺对其预烧粉体和陶瓷相组成的影响。铅

表 1 初始粉体中 PbO 欠缺对 PZN 基预烧粉体和陶瓷相组成的影响

Table 1 The effect of PbO deficiency on PZN-based calcined powders and sintered ceramics

Specimens	PbO deficiency / %	Perovskite phase content in calcined powders/ %	Perovskite phase content in sintered ceramics/ %
1 [#]	0	100	100
2 [#]	0.5	99.6	99.8
3 [#]	1	98.8	99.5
4 [#]	2	98.3	98.7
5 [#]	3	95.3	96.9
6 [#]	5	87.5	92.9

欠缺对 PZN 基材料的预烧粉体的相组成影响较大, 微量的铅欠缺都会在预烧粉体中产生焦绿石相, 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, 预烧粉体的钙钛矿相含量下降为 87.5%。

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, 试样中铅欠缺可以通过外界来弥补, 因此初始粉体中铅欠缺较大时, 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, 初始粉体中的铅欠缺无法再从铅气氛中获得, 所以, 随着铅欠缺的增加, 陶瓷中的焦绿石相含量也随之增加。在铅欠缺为 1% 时, 无铅气氛烧结的陶瓷试样中的焦绿石相含量为 99.5%。当铅欠缺含量增大到 5% 时, 陶瓷中钙钛矿相含量下降到 92.9%。由此也可以看出, 铅欠缺是焦绿石相产生的主要原因。

2.2 铅欠缺对无铅气氛烧结的陶瓷显微组织的影响

图 1a 对应于标准化学计量比陶瓷试样, 而图 1b 和 1c 分别对应于 0.5% 和 1% 铅欠缺的试样。标准化学计量比试样成瓷良好, 晶粒较细而均匀, 晶界清晰; 而随着铅欠缺的增加, 陶瓷的成瓷性明显下降。因为氧化铅在烧结过程中产生较多的液相, 因而有利于晶粒的生长, 同时氧化铅也会抑制焦绿石相的产生, 从而使试样表现出良好的成瓷性。而铅欠缺的试样在烧结过程中产生的液相较少, 使传质较为困难, 不利于晶粒的生长; 同时, 铅欠缺也会产生一定量的焦绿石相, 这对成瓷性也有很大的负面影响。

2.3 铅欠缺对 PZN 基陶瓷有序微区的影响

PZN 基陶瓷的 Raman 光谱三种典型散射峰与化学键有如下的对应关系^[12]: 784 cm^{-1} 峰对应于 Nb-O...Zn 键; 500~600 cm^{-1} 宽峰对应于 Nb-O...Nb 键; 432 cm^{-1} 峰对应于 Zn-O...Zn 键。

图 2 为标准化学计量比和 1% 铅欠缺试样的 Raman 散射光谱。比较发现, 含有铅欠缺的试样对应于 Nb-O...Zn 键的 780 cm^{-1} 峰和对应于 Nb-O...Nb 键的 500~600 cm^{-1} 宽峰的相对强度都大幅度增加, 但是 780 cm^{-1} 峰的强度增加的幅度更大。计算表明, 标准含量氧化铅试样的 780 cm^{-1} 峰和 500~600 cm^{-1} 峰的强度比值大约为 2.46, 而含有铅欠缺 1% 的试样相应峰的强度之比为 2.55, 因此铅欠缺使有序微区尺寸增大了。铅欠缺使 PZN 基陶瓷有序微区增大源于电荷平衡的需要, 在 PZN 基陶瓷中有序微区带负电, 而无序基体带有正电^[12], 为保持电荷平衡, 微量铅欠缺更有可能出现在无序基体中, 使基体中的电荷不平衡得以缓解, 有利于有序微区的增长。

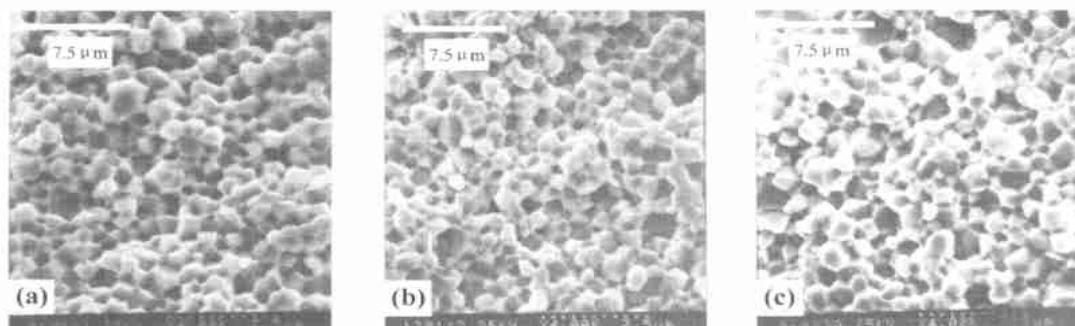


图1 不同铅欠缺的 PZN 基陶瓷的 SEM 照片 (a) 铅欠缺为 0%; (b) 铅欠缺为 0.5%; (c) 铅欠缺为 1%

Fig. 1 The SEM photos of PZN-based ceramics (a) the specimen contained 0% deficient PbO;
(b) the specimen contained 0.5% deficient PbO; (c) the specimen contained 1% deficient PbO

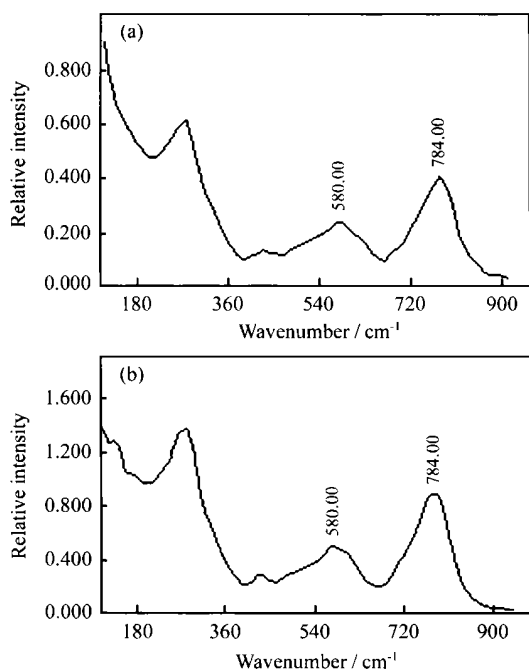


图2 含有铅欠缺的 PZN 基陶瓷的 Raman 散射光谱
(a) 铅欠缺为 0; (b) 铅欠缺为 1%

Fig. 2 The Raman scattering spectroscopy of 0.85PZN-0.10BT-0.05PT ceramics contained different deficient PbO
(a) stoichiometric PbO; (b) 1% deficient PbO

2.4 铅欠缺对 PZN 基陶瓷介电性能的影响

图3为1[#]、2[#]、3[#]、4[#]和5[#]的介电常数温谱。由图3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。PZN试样在铅欠缺达到1%时,其峰值介电常数达到了最大值,1%铅欠缺时的峰值介电常数比标准化学计量比时提高了38%。

含有铅欠缺的PZN基陶瓷的介电性能得到了大幅度的提高,主要是由以下原因导致的。首先,铅欠缺使PZN基陶瓷中有序微区尺寸增大,而有序微区尺寸增大也可以认为是“有效有序微区”尺寸的增大。

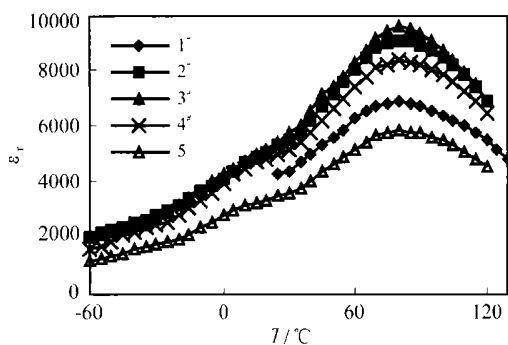


图3 含有不同铅欠缺的 PZN 基陶瓷的介电常数温谱 (1kHz)

Fig. 3 The effect of lead deficiency on the dielectric properties of PZN-based ceramics (1kHz)

虽然铅欠缺使铁电活性的氧八面体之间的耦合强度降低,但是由于微量的铅欠缺基本上都是分布在无序基体中,有序微区中铁电活性的氧八面体之间的耦合并没有受到影响,因此微量铅欠缺使有序微区尺寸增加,也就是使“有效有序微区”尺寸增加了。“有效有序微区”的增大使极化过程中B位能够协同位移的铋离子数量增加,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]。

其次,铅欠缺消除了残留于晶界间的氧化铅薄膜,因为铅欠缺使陶瓷中的铅处于欠缺状态,试样烧结成瓷后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。

再参看表1,在无铅气氛烧结的情况下,铅欠缺为1%的PZN基陶瓷试样中焦绿石相的含量为0.5%,但是其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最主要原因。

2.5 铅欠缺对 PZN 基陶瓷电致应变的影响

图4展示了1[#]、2[#]、3[#]和5[#]在20℃时电致应变

和电场强度之间的关系。由图 4 可以看出, 微量铅欠缺使 PZN 基试样的电致应变有所增大, 这主要是微量铅欠缺使 PZN 基陶瓷中“有效有序微区”尺寸所导致的, 其次, 微量铅欠缺使残存于晶界处的过量氧化铅层得以消除, 使晶界间的杂质得以减少, 介电性能得以提高, 电致应变也相应增大了^[13]。

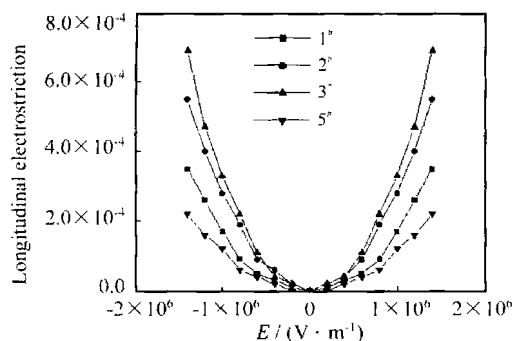


图 4 含有不同铅欠缺的 PZN 基陶瓷的电致应变

Fig. 4 The electrostrictive properties of PZN-based ceramics contained different lead deficiency

3 结论

(1) 随着氧化铅欠缺量的增加, PZN 基预烧粉体和陶瓷的焦绿石相含量逐渐增加、钙钛矿相含量逐渐减少。铅欠缺也使陶瓷的成瓷性下降。

(2) 微量铅欠缺使 PZN 基陶瓷的有序微区尺寸增大。

(3) 当铅欠缺量小于 1% 时, 随着铅欠缺量的增大, 介电常数和电致应变急剧增大; 当铅欠缺量大于 1% 时, 随着铅欠缺量的增大, 介电常数和电致应变减小。

(4) 铅欠缺使介电常数和电致应变增大的原因主要归结为“有效有序微区”尺寸的增大和晶界间过量氧化铅膜的消除。

参考文献

- [1] SWARTZ S L, et al. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate [J]. Mater Res Bull, 1982, 17 (10): 1245– 1250.
- [2] SHROUT T R and HALLIYAL 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 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ system [J]. Am Ceram Soc Bull, 1987, 66 (4): 671– 676.
- [4] GUPTA S M and 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 and 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 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ -based ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1988, 71 (3): C- 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 BOILLOT 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, et al. Effects of PbO content on microstructure and dielectric constant of $0.8\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.1\text{BaTiO}_3$ [J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 36(9A): 5562– 5565.
- [11] 屈绍波, 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, 等. 掺钾对 PMN 基陶瓷有序微区及介电和电致应变性能的影响 [J]. 材料工程, 2002, (9): 26– 29.
- [13] 屈绍波. 铅基弛豫铁电陶瓷的有序微区及其对介电和电致应变性能的影响 [D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
- [14] JANG H M and LEE K M. Dielectric and piezoelectric properties of the thermally annealed $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Mg})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ system across the rhombohedral/tetragonal morphotropic phase boundary [J]. J Mater Res, 1995, 10 (12): 3185– 3192.

基金项目: 空军工程大学学术基金 (2002X08); 陕西省自然科学基金 (No. 2000C03) 资助项目

收稿日期: 2003-04-02; 修订日期: 2003-12-10

作者简介: 屈绍波 (1965–), 男, 教授, 博士后, 现从事材料物理和功能材料的研究, 联系地址: 陕西西安市空军工程大学工程学院理化教研室 (710038)。

* * * * *

(上接第 21 页)

- [3] WOOD A S. Thermoplastic matrix composites and its applied development situation [J]. Modern Plastics, 1997, 18 (3): 440.
- [4] LIU X C, CHEN C H, CAO H, et al. Synthesis and thermal properties of controllable cross-linking poly (ether ether ketone)s [J]. Chem J Chinese U, 2002, 23 (9): 1817– 1819.
- [5] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- [6] BAO Jian-wen, LI Yang, CHEN Xiang-bao, LI Feng-mei. Heat-resistant composites cured by electron beam [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2001, 19 (1): 53– 57.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59983003)

收稿日期: 2003-08-11; 修订日期: 2003-11-10

作者简介: 秦明 (1975–), 男, 博士研究生, 主要从事热塑性复合材料制备技术以及纳米复合材料结构及性能研究, 联系地址: 浙江大学高分子复合材料研究所 (310027)。