

# 钾离子掺杂 PZN 基陶瓷的相结构和介电性能

The Phase Structure and Dielectric Properties of Potassium Doped PZN-based Ceramics

高峰, 屈绍波, 周欣山, 杨祖培, 田长生

(西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072)

GAO Feng, QU Shao-bo, ZHOU Xin-shan, YANG Zu-pei, TIAN Chang-sheng

(Department of Material Science and Engineering,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**摘要:** 采用复相混合烧结制备出掺杂钾离子的 PZN 基陶瓷, 研究了钾离子对 PZN-BT-PT 三元系弛豫铁电陶瓷的相结构、介电性能的影响。结果表明, 钾离子掺杂可使材料的居里温度向低温方向移动, 降低陶瓷的介电常数, 但可有效改善陶瓷试样的温度稳定性; 复相混合烧结可以消除由于钾离子掺杂而引起的焦绿石相; 二者结合可获得具有纯钙钛矿相结构, 弥散相变度宽 ( $\sim 100$ ), 室温介电常数高, 介电损耗低 (0.011) 的 PZN 基弛豫铁电陶瓷, 并能显著提高材料的温度稳定性。

**关键词:** 掺杂; PZN 基陶瓷; 相结构; 介电性能

中图分类号: TB323 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 08-0022-03

**Abstract:** The effect of  $K^+$ -doped on phase structure and dielectric constant of PZN-BT-PT ceramics was investigated. The results show that the Curie temperature can be shifted to lower temperature after  $K^+$  doped in the ceramics. Dielectric constant will decrease with increasing  $K^+$  additive, but temperature stability can be improved at the same time. Composite sintering can eliminate pyrochlore phase, which existed in  $K^+$ -doped ceramics. The temperature stability can be improved greatly with combining composite sintering technology to the doping technology.

**Key words:** dope; PZN-based ceramics; phase structure; dielectric properties

电致伸缩陶瓷, 又称弛豫铁电陶瓷, 是近年来广泛研究和迅速发展的一种新型功能陶瓷<sup>[1]</sup>。它具有大的电致伸缩效应、高的介电常数、响应快、回零性好等特点, 随着集成电路、计算机、机器人、表面组装技术、精密机械、光学系统和自动控制等电子信息技术的高速发展, 对于由弛豫铁电陶瓷制成的多层陶瓷电容器、陶瓷微位移器、致动器和精密机械装置等的需求与日俱增<sup>[2-4]</sup>。具有复合钙钛矿相结构的  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (简称 PZN) 是弛豫铁电陶瓷的重要分支, 它具有优异介电性能, 但 PZN 基陶瓷的居里温度较高, 温度稳定性较差<sup>[5]</sup>, 影响其在工业中的应用。

众多研究者设计了一些改善弛豫铁电陶瓷的温度稳定性的方法, 通过掺杂某些非铁电组分, 引起晶格中微结构的成分波动<sup>[6]</sup>, 诱发介电弛豫, 增大相变弥散性, 也可以有效地改善电致伸缩陶瓷的温度稳定性。

此外, 清华大学的阮立坚等<sup>[7]</sup>利用复相陶瓷烧结法, 采用 PMN-BT 相作为低温相, PMN-PT 相作为高温相, 适当混合烧结制备出了具有优异温度稳定性和

高介电常数的陶瓷材料, 可以用来满足多层陶瓷电容器 X7R 组别应用的要求。日本学者 Y. Yamashita<sup>[8]</sup>则将 PZN-ST 与  $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  适当混合, 在一定温度下烧结制得了温度稳定性良好的复相陶瓷。

本研究通过掺杂钾离子系统地研究了  $K^+$  对 PZN-BT-PT 三元系弛豫铁电陶瓷的相结构和介电性能的影响, 并在此基础上采用复相混合技术制备出掺杂钾的 PZN 基复相陶瓷, 以期能获得具有优异温度稳定性的陶瓷来满足实际应用。

## 1 实验方法

### 1.1 钾离子掺杂陶瓷试样的制备

以分析纯的  $ZnO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $BaCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $PbO$  和  $K_2CO_3$  为原料, 首先采用二次合成法制备出 0.85PZN-0.10BT-0.05PT 陶瓷, 并在此基础上掺杂钾离子进行复相合成。工艺流程如下, 先对等摩尔的  $ZnO$  和  $Nb_2O_5$  球磨混料 12h, 烘干后在 1000 下煅烧 4h, 合成  $ZnNb_2O_6$ 。然后将  $TiO_2$ ,  $ZnNb_2O_6$ ,  $BaCO_3$ ,

PbO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 按事先计算的化学计量比称量后球磨 12h, 烘干后经 900 °C 保温 4h 预烧。球磨粉碎后, 经造粒, 干压成型, 除去粘结剂, 于 1000~1100 °C 烧结, 制备出圆片状的钾离子掺杂陶瓷试样。

### 1.2 复相陶瓷试样的制备

在上述制备工艺基础上制备出掺杂钾离子的 0.85PZN-0.10BT-0.05PT 三元系陶瓷和 PZN-BT 二元系陶瓷的预烧粉体, 将前者做为高温组元 (HTC), PZN-BT 二元系做为低温组元 (LTC); 然后将高低温组元预烧粉体按计量比 (1-x) LTC-x HTC 混合, 经造粒、干压成型、去除粘结剂, 于 1100 °C 烧结制备出复相陶瓷试样。陶瓷试样的成分标记为 (1-x) LTC-x HTC, 当 x=0.2, 0.3, 0.4 时编号为复 C-1<sup>#</sup>, 复 C-2<sup>#</sup> 和复 C-3<sup>#</sup>。为抑制 PbO 的挥发, 在加盖的刚玉坩埚中放置适量的 PbO·ZrO<sub>2</sub> 填料。烧结后的陶瓷试样被覆银电极进行性能测试。

### 1.3 材料组成与性能测试

采用 XRD 技术确定试样的钙钛矿相含量, 所用 X 射线衍射仪为日本理学 D/max-A 型 X 射线衍射分析仪。该类陶瓷只含有主晶相钙钛矿相和有害相焦绿石相, 因此二者的相比含量可以根据两种晶相的最强 XRD 峰 [钙钛矿相为 (110) 晶面, 焦绿石相为 (222) 晶面] 的强度 *I* 来确定, 即钙钛矿相的含量为:

$$X\% = \frac{I(110)_{\text{pero}}}{I(110)_{\text{pero}} + I(222)_{\text{pero}}} \times 100\%$$

用 WK4225 型自动 LCR 测试仪测出试样在 1kHz 下的电容值, 根据下式求得试样的介电常数  $\epsilon$ :

$$\epsilon = ct / \epsilon_0 A$$

式中: *c* 为电容值;  $\epsilon$  为试样的介电常数; *t* 为试样厚度; *A* 为试样的电极面积;  $\epsilon_0$  为真空介电常数 (8.85 × 10<sup>-12</sup> F/m)。

陶瓷试样的弥散相变度  $\delta$  由下式求得:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_{\text{max}}} + \frac{(T - T_0)^2}{2\epsilon_{\text{max}} \delta^2}$$

其中,  $\epsilon$  是温度为 *T* 时的介电常数; *T*<sub>0</sub> 为最大介电常数  $\epsilon_{\text{max}}$  对应的温度。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 钾离子掺杂陶瓷的相组成和介电性能

以组分为 0.85PZN-0.10BT-0.05PT 的陶瓷为基体, 在其中掺杂 1mol%, 5mol%, 10mol% 的钾, 分别记为 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup>。

经 XRD 分析, 掺 K 离子的 PZN 基陶瓷试样中当 K<sup>+</sup> 含量大于 5mol% 时出现了焦绿石相, 且随着钾含

量的增加, 钙钛矿相含量降低, 焦绿石相增加, 各相含量如表 1 所示。这是因为 K<sup>+</sup> 作为受主掺杂离子, 取代 A 位的 Pb<sup>2+</sup> 后给整个晶胞带来了负电荷效应, 其引起的电荷不平衡可以通过产生氧空位得以补偿, 从而使氧离子和被 K<sup>+</sup> 挤出的 Pb<sup>2+</sup> 及被 Ti<sup>4+</sup> 置换出的 Nb<sup>5+</sup> 离子反应生成焦绿石相。

表 1 钾离子掺杂试样的相结构与介温性能  
Table 1 Phase structure and dielectric properties in ceramics with K<sup>+</sup> additive

试样	基体	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
钙钛矿相含量	100%	100%	98.24%	97.3%
焦绿石相含量	0	0	1.76%	2.70%
$\epsilon_{\text{max}}$	8260	6611	5747	3917
<i>T</i> <sub>c</sub> /°C	85	80	70	55
$\delta$	57	71.4	85.6	90.1

图 1 示出钾离子掺杂对 PZN 基陶瓷介电性能的影响, 从图 1 可见, 钾含量的增加引起居里温度向低温侧移动, 掺杂了 10mol% 钾的 3<sup>#</sup> 试样居里温度比基体试样低 30 °C。而钾离子的掺杂降低了陶瓷试样的介电常数。这是由于 K<sup>+</sup> 比 Pb<sup>2+</sup> 离子半径大, 使晶格产生畸变, 大的 K<sup>+</sup> 离子对氧八面体进行挤压, 使 B 位离子的自由空间减少, 离子的极化能力降低, 介电常数也就随之降低。此外, 焦绿石相的形成也是介电常数降低的原因之一。但是由于掺钾带来电荷不平衡, 会抑制陶瓷中的有序微区, 诱发的晶格畸变与氧空位等晶格缺陷导致成分起伏, 使得介电峰宽化, 提高了温度稳定性。基体试样的弥散相变度为 57, 而掺杂钾离子后的 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 试样的弥散相变度分别拓宽至 71.4, 85.6 和 90.1, 如表 1 所示。

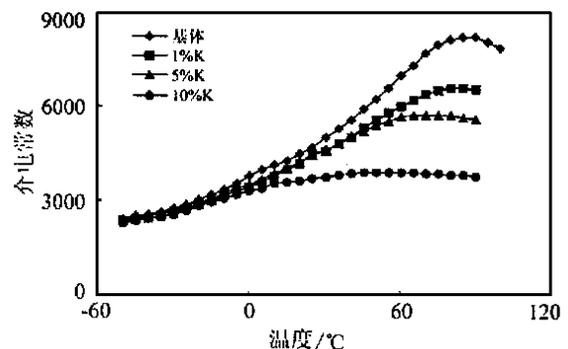


图 1 掺钾对 PZN 基陶瓷介电常数的影响 (1kHz)

Fig. 1 Dielectric constant of ceramics with K<sup>+</sup> additive at different temperature

### 2.2 复相陶瓷的相组成和介电性能

将掺杂钾的 0.85PZN-0.10BT-0.05PT 三元系

陶瓷做为高温组元 (HTC), 居里温度为 $-50$  的 PZN-BT 二元系做为低温组元 (LTC), 将二者混合烧结制备出复相陶瓷, 经 XRD 分析, 复相陶瓷试样中无焦绿石相生成, 表明复相混合烧结可以消除由于钾离子掺杂而引起的焦绿石相, 而且经 SEM 分析发现, 复相陶瓷试样的晶粒尺寸小于两原始高低温组元。图 2 示出复相陶瓷介温曲线, 从中可见, 经过复相合成后, 介温曲线非常平坦, 温度稳定性得到进一步改善, 其弥散相变度  $\delta$  已增加到 100 以上, 如表 2 所示。

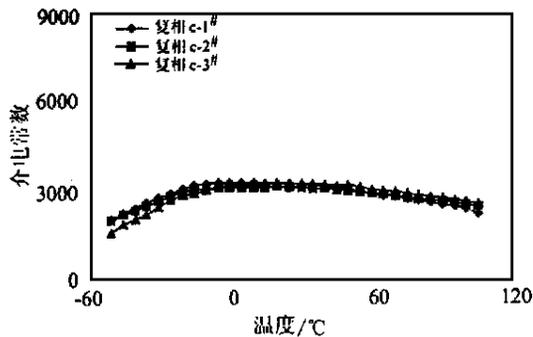


图 2 掺 K 的复相陶瓷介温曲线

Fig. 2 Dielectric constant of composite ceramics with  $K^+$  additive at different temperature

表 2 复相陶瓷试样的介温性能

Table 2 Dielectric properties of composite ceramics

试样	基体	复 C-1#	复 C-2#	复 C-3#
$\epsilon_{max}$	8260	3325	3295	3173
$\epsilon_{20}$	4492	3276	3295	3173
$T_c/^\circ C$	85	0	20	20
$\delta/^\circ$	57	93	103	86
$\lg \sigma$	0.05	0.011	0.011	0.015

介温谱平坦的原因是复相陶瓷试样中由于高、低温组元两相共存而导致宏观成分起伏, 由此引起居里温度的波动, 提高了陶瓷的温度稳定性。此外, 由于在铁电陶瓷中, 晶粒的表面或断面由于其体内周期性结构在该处突然中断, 因而晶格场及作用力将发生巨大变化, 使晶粒表面处于无定形态, 而这种无定形态必然使该处丧失自发极化能力, 即在晶粒间界的一定厚度内, 存在着一个非铁电层, 使得晶粒在自发极化过程中反复出现的体积效应及内应力在晶界处得到缓冲, 使得温度低于居里温度时, 电畴仍能做较充分的定向。因此, 适量的、合理分散的非铁电区的存在使得电畴运动能在宽广的温区内进行, 即粒界展宽效应, 这一效应在晶粒尺寸为  $0.2 \sim 2 \mu m$  时效果最明显, 晶粒尺寸越小, 展宽效果越好<sup>[9]</sup>。

此外, 对复相陶瓷试样做能谱分析发现, 陶瓷试

样晶粒边界处的钾离子浓度高于晶粒内部, 可以认为掺杂的钾离子除了一部分置换了钙钛矿结构中 A 位阳离子外, 有些钾离子弥散分布于晶粒间界, 使得晶粒长大过程受到抑制, 从而使混合烧结出的复相陶瓷具有细晶结构, 其晶粒尺寸 ( $0.8 \sim 0.85 \mu m$ ) 相对于高、低温组元的晶粒尺寸 ( $\sim 1 \mu m$ ) 较小, 因而混合烧结复相陶瓷具有宽广的弥散相变温区和良好的温度稳定性。

图 3 为陶瓷试样的介电损耗图, 从中可见, 复 C-1#, 复 C-2# 和复 C-3# 试样的最大介电损耗均出现于低温 ( $-30$  左右), 并在室温下具有极小的介电损耗。室温下, 基体试样的介电损耗为 0.05, 掺 K 离子的陶瓷试样的介电损耗为 0.052, 0.039 和 0.05, 而复 C-1#, 复 C-2# 和复 C-3# 的介电损耗分别为 0.011, 0.011 和 0.015, 远小于基体试样和掺 K 离子的陶瓷试样 (如表 2 所示), 可以满足实际应用的需求。

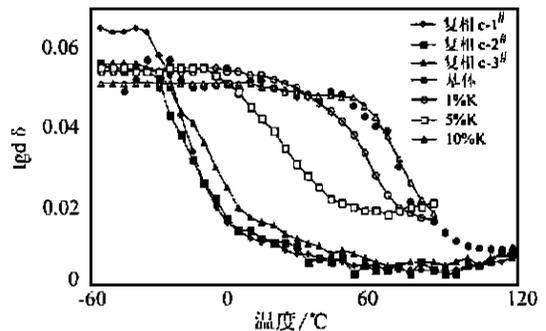


图 3 陶瓷试样的介电损耗

Fig. 3 Dielectric loss of ceramics at different temperature

### 3 结论

(1) PZN 基陶瓷中掺杂钾离子会使居里温度向低温侧移动, 降低陶瓷的介电常数, 且随着钾含量的增加, 钙钛矿相含量降低, 焦绿石相增加, 但钾离子的掺杂可有效改善陶瓷试样的温度稳定性。

(2) 复相混合烧结可以消除由于钾离子掺杂而引起的焦绿石相; 二者结合可显著提高 PZN 基陶瓷的温度稳定性, 获得具有纯钙钛矿相结构, 弥散相变度宽 ( $\sim 100$ ), 室温介电常数高, 介电损耗低 (0.011) 的 PZN 基弛豫铁电陶瓷。

#### 参考文献

- [1] L Eric Cross. *Ferroelectrics*, 1987, 76: 241.
- [2] 李龙士. *硅酸盐学报*, 1992, 20 (5): 476.
- [3] Thomas R Shrout, Arvind Haliyal. *Am Ceram Soc Bull*, 1987, 66 (4): 704.

合金中既强化了 $\gamma$ 相也强化了 $\gamma'$ 相。

然而少量的硼(0.02wt%~0.04wt%)对合金是有益的。图4的结果表明,在0.03wt%B使合金在1100 / (78.5~100) MPa 下的持久寿命提高36%~

40%,其延伸率也有明显提高。而且,因为本合金是定向凝固柱晶合金,考虑到合金的横向性能,合金中必须添加少量的B以改善合金的横向性能。试验结果表明,无B合金的横向性能很差,工程上不能接受。由

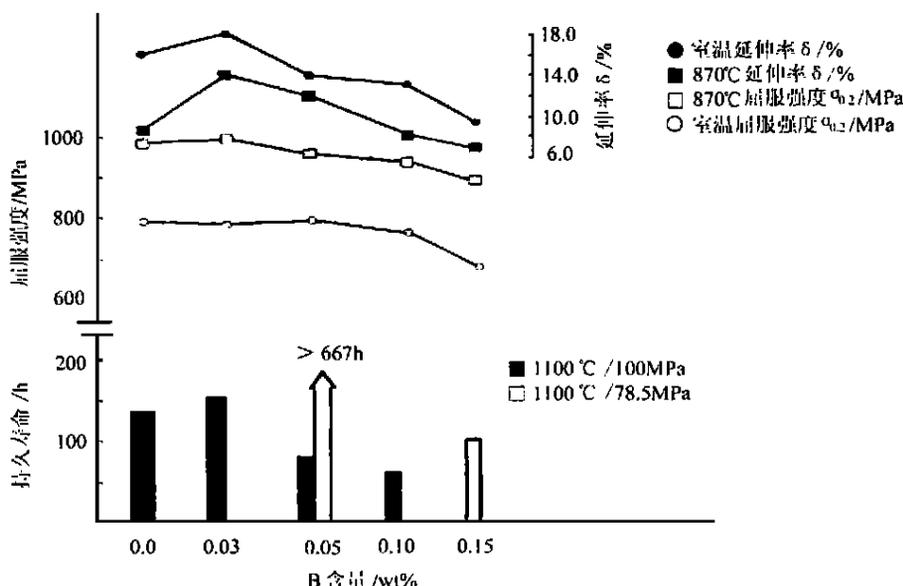


图4 硼含量对 Ni-7.8Al-14Mo-B 系合金室温、中温拉伸性能及1100 持久性能的影响

Fig. 4 The effect of B on the mechanical properties of Ni-7.8Al-14Mo-B alloy

此可见,少量的B在本合金中不仅有益,而且必要。

### 3 结论

(1) Mo 是合金中的主要强化元素, Mo 主要强化 $\gamma'$ , 提高 $\gamma'$ 的热稳定性, 对合金高温强度的提高起了很大作用。

(2) Al 是合金中的主要元素, 在保证 $\gamma$ 基体的前提下, Al 量不宜过高, Al 偏高造成组织中白色 $\gamma$ 单相块而影响合金的性能,  $\gamma$ 单相块越多性能越低。

(3) B 是合金中的微量元素, 过量的 B 形成硼化物而影响性能, 而且由于 B 量过高导致组织中白色 $\gamma$ 单相块的大量出现而严重降低性能。微量 B 对合金横向性能有利。

#### 参考文献

[1] 李孙华, 韩雅芳, 马生, 谭永宁. Ni-Al-Mo 系  $Ni_3Al$  基定向凝固高温合金的微观组织与力学性能 [J]. 北京科技大学学报, 增刊, 1991, 13: 59-64.

[2] 韩雅芳, 李孙华. 一种先进的  $Ni_3Al$  基定向凝固高温合金的研制 [C]. 金属间化合物, 全国首届高温结构金属间化合物学术讨论会文集, 仲增墉, 叶恒强主编, 机械工业出版社, 1992. 1: 70-77.

[3] Y F Han, R M Wang, M C Chaturvedi. Microstructure / Mechanical Property Relationship in a DS Cast  $Ni_3Al$  Base Alloy [J]. J of Mater Eng and Performance, 1993, 2 (4): 589-596.

[4] Y F Han, R M Wang, M C Chaturvedi. Strengthening in a DS Casting  $Ni_3Al$  Base Alloy IC6 [J]. Advanced Performance Mater, 1995, 2: 259-268.

收稿日期: 2001-03-09

作者简介: 杨素玲 (1968-), 女, 工程师, 主要从事高温合金方面的研究工作, 联系地址: 北京 81 信箱 54 分箱 (100095)。

\*\*\*\*\*

(上接第 24 页)

[4] A Haliyal, U Kumar, R E Newnham and L E Cross. J Am Ceram Soc, 1987, 70 (2): 119.

[5] 杨祖培, 周欣山, 高峰等. 材料工程, 1998, 8: 43.

[6] C Shaw, K S Liu. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (1): 178.

[7] 阮立坚, 李龙土, 桂治轮. 功能材料, 1997, 28 (2): 140.

[8] Y Yamashita. Am Ceram Soc Bull, 1994, 73 (8): 74.

[9] 李标荣, 莫以豪. 无机介电材料 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.

基金项目: 航空科学基金资助项目 (97G53083)

收稿日期: 2000-04-24

作者简介: 高峰 (1976-), 男, 现于西北工业大学材料科学与工程学院攻博士学位, 从事电子功能陶瓷的研究, 西北工业大学材料科学与工程学院 401 教研室, E-mail: tiancs @ nwpu.edu.cn.