

0.85PZN - 0.10BT - 0.05PT 陶瓷烧结工艺及性能

高峰¹, 屈绍波², 车俊², 杨祖培¹, 田长生¹

(1.西北工业大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710072; 2.空军工程大学工程学院, 陕西西安 710038)

摘要:采用二次合成法制备了 $0.85\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.10\text{BaTiO}_3 - 0.05\text{PbTiO}_3$ 弛豫铁电陶瓷,探讨了烧结温度对陶瓷相结构和晶粒的影响,优化了烧结工艺,并在此基础上研究了陶瓷的介电性能和电致伸缩性能。结果表明,陶瓷中钙钛矿相的含量随烧结温度的升高而不断增加,而升高预烧温度对提高钙钛矿相的结构稳定性不利。优化烧结工艺后,获得了100%钙钛矿相的陶瓷,其峰值介电常数为6 067,在电场为2 000 V/mm时电致应变可达 5.5×10^{-4} 。

关键词:弛豫铁电陶瓷;钙钛矿相;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:** 1009-3516(2000)05-0016-04

十几年来,在国内外得到广泛研究和迅速发展的一种新型功能陶瓷—弛豫铁电陶瓷(或称电致伸缩陶瓷)和传统压电陶瓷(如PZT)相比,它具有大的电致应变($\Delta L/L$ 可达0.1%),响应快、回零性和重复性好,驱动功率小,特别是无压电陶瓷的滞后和老化的弱点,因此是制造精密微位移器、致动器和智能器件的理想材料。同时,它具有很高的介电常数,相对低的烧结温度,和由“弥散相变”引起的较低电容温度变化率和频率色散等诸多特性,能够弥补传统多层陶瓷电容器(MLCC)材料存在的烧结温度高(1 300~1 350 ℃)、需要昂贵的铂、铑金属做内电极、成本高且介电常数低等弱点,被认为是新一代多层陶瓷电容器在技术上和经济上兼优的最佳候选材料。因此,该类材料在航空、航天飞行器的精确制导、激光陀螺、自适应光学、精密机械加工、自动控制、半导体集成、生物医学工程等技术领域有着广泛的应用前景^[1]。如在空对空导弹精密制导系统中,其光机扫描器部件——摆动平面镜扫描致动器要求位移量大、响应快、滞后小、回零性好、热稳定性优异,现在使用的压电类材料有滞后效应大及易老化等缺点,因此弛豫铁电体材料是制造新型致动器的最理想备用材料。

复合钙钛矿结构的 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称PZN)是其中的一种具有优异介电性能的弛豫铁电材料,引起了广大研究者的兴趣。但纯PZN是很不稳定的铅基复合钙钛矿结构化合物,因而PZN及其固溶体的稳定性研究一直是人们关注的研究课题,广泛探索的研究结果表明,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 BaTiO_3 、 PbTiO_3 等,可获得稳定的PZN基复合钙钛矿结构化合物^[2~4]。从 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 三元相图可推知,改变三组元的相对比例,居里温度可在-130 ℃~490 ℃的范围内连续变化;而且随着三组元比例的变化,固溶体的晶型结构和宏观性能也会随之改变。这一特点使得对 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统的性能进行设计和剪裁成为可能,从而能满足各种应用要求,尤其有希望用于制造新一代微位移器和致动器。

1 实验方法

以分析纯的 ZnO 、 Nb_2O_5 、 BaCO_3 、 TiO_2 和 PbO 为原料,采用二次合成法^[5]制备出 $0.85\text{PZN} - 0.10\text{BT} - 0.05\text{PT}$ 陶瓷,工艺流程如下,先对等摩尔的 ZnO 和 Nb_2O_5 球磨混料 12 h,烘干后在 1 000 ℃下煅烧 4 h,合成 ZnNb_2O_6 。然后将 TiO_2 、 ZnNb_2O_6 、 BaCO_3 、 PbO 按事先计算的化学计量比称量后球磨混料 12 h,烘干后经 850 ℃和 900 ℃保温 4 h 预烧。将预烧粉体球磨粉碎后,经造粒、干压成型,除去粘结剂后于 900~1 100 ℃烧

收稿日期:2000-05-09

基金项目:航空基础科学基金资助项目(97G53083)

作者简介:高峰(1976-),男,甘肃榆中人,博士生,主要从事电子功能材料研究。

结。为避免烧结过程中 PbO 挥发, 在加盖的刚玉坩埚中放置适量的 PbO · ZrO₂ 填料。

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。该类陶瓷含有主晶相钙钛矿相和有害相焦绿石相, 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

$$X = \frac{I_{pe}}{I_{pe} + I_{py}} \times 100\%$$

试样被银电极后, 使用 WK4225 型自动 LCR 测试仪作为介电谱测量, 在 -55~125 °C 温区内于 100 Hz、1 kHz 和 10 kHz 频率下分别测得介电常数及介电损耗的变化。沿试样轴向施加直流电压, 使用 DGS - 6A 型数显式电感测微仪测量试样的轴向电致应变。

陶瓷试样的弥散相变度 δ 由下式求得

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

式中, ϵ 为温度 *T* 的介电常数, *T_c* 为居里温度, ϵ_{max} 为对应于居里温度时的最大介电常数

2 实验结果与分析

2.1 烧结温度对材料相结构的影响

经过 850 °C 预烧后, 对不同温度下烧结的 0.85PZN - 0.10BT - 0.05PT 陶瓷试样进行 XRD 衍射分析发现, 焦绿石相的 (222) 晶面所产生的最强衍射峰随着烧结温度的升高逐渐降低甚至消失。表 1 示出经计算得到的陶瓷试样中钙钛矿相含量, 从表中可以看出, 随着烧结温度的升高, 钙钛矿相含量不断升高, 焦绿石相不断减少, 并于 1 100 °C 下得到了 100% 纯钙钛矿相结构的试样。

表 1 预烧温度和烧结温度对陶瓷相结构的影响

预烧温度/°C	850					900				
烧结温度/°C	900	950	1 000	1 050	1 100	900	950	1 000	1 050	1 100
钙钛矿相含量/%	96.8	97.17	98.65	98.74	100	83.48	92.57	97.72	98.08	98.20
焦绿石相含量/%	3.2	2.83	1.35	1.26	0	16.52	7.43	2.28	1.92	1.80

这是由于在该类陶瓷的烧结反应中, 原料在 700 °C 左右反应生成焦绿石相 Pb₂Nb₂O₇ (简称 P₂N₂), 之后在高于 800 °C 才由 P₂N₂ 与 ZnO 反应生成 PZN。随着烧结温度的提高, 材料内部各组分的扩散较为均匀, 反应更为充分, 从而有利于钙钛矿相的形成。900 °C 预烧后于不同温度下烧结陶瓷的钙钛矿相含量亦随着烧结温度的升高而升高, 并呈非线性趋势, 如图 1 所示。

从图 1 还可见, 经 900 °C 预烧的试样中钙钛矿相含量明显低于 850 °C 预烧后的试样, 结果表明, 预烧温度高, 其钙钛矿相含量反而降低, 这是由于原材料中的 PbO 将于 880 °C 挥发, 因此在 900 °C 预烧过程中由于 PbO 的损失而形成贫 Pb 区, 而贫 Pb 区有利于焦绿石相的形成, 从而导致了焦绿石相的增加, 钙钛矿相含量的减少。

用 SEM 观察了不同烧结温度下陶瓷试样轴断面的晶粒形貌, 发现 900 °C 烧结的陶瓷试样气孔多, 晶粒排列松散, 并表现出未成形晶粒形态。而 1 100 °C 烧结后试样晶粒则明显排布紧密, 气孔少, 表明 1 100 °C 下晶粒长大过程进行得比较充分。

表 2 示出 850 °C 预烧后不同烧结温度下晶粒尺寸大小, 可见随着烧结温度的提高, 试样晶粒尺寸不断增大, 温度每升高 50 °C, 晶粒尺寸约增加 0.1~0.15 μm。这是由于随着烧结温度的升高, 原子的活动性增加, 晶界迁移速度加快, 晶粒长大迅速, 从而导致了晶粒尺寸的增加。

通过以上分析, 研究者认为 850 °C 预烧, 1 100 °C 烧结条件下可以获得具有良好晶粒和纯钙钛矿相结构

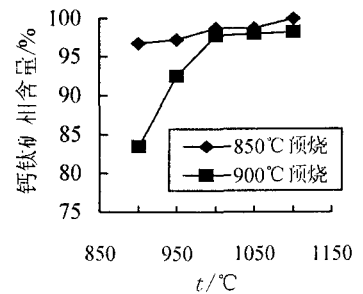


图 1 烧结温度对钙钛矿相含量的影响

表 2 烧结温度对 0.85PZN - 0.10BT - 0.05PT 陶瓷晶粒尺寸的影响

烧结温度/°C	900	950	1 000	1 050	1 100
晶粒尺寸/μm	1.08	1.14	1.26	1.39	1.53

的陶瓷,并采用这一工艺制备出 0.85PZN-0.10BT-0.05PT 陶瓷样品,测试了其电性能。

2.2 0.85PZN-0.10BT-0.05PT 陶瓷的介电性能

图 2、图 3 为陶瓷试样的介电常数和介电损耗在频率为 100 Hz、1 kHz 和 10 kHz 下随温度变化的曲线。从图 2 中可见,随着温度的升高,顺电-铁电相变是渐变而非突变,表现为介电常数与温度的关系曲线中介电峰的宽化,即弥散相变,相变是在一宽广的温度范围内进行的,计算其弥散相变度为 57 °C。此外,随着频率的增大,介电常数值减小,最大介电常数对应的温度即居里温度向高温方向移动,表现出频率色散这又一弛豫铁电体的特征;从中还可见,该材料的居里温度为 80 °C,在此温度下介电常数为 6 067,达到最大值。

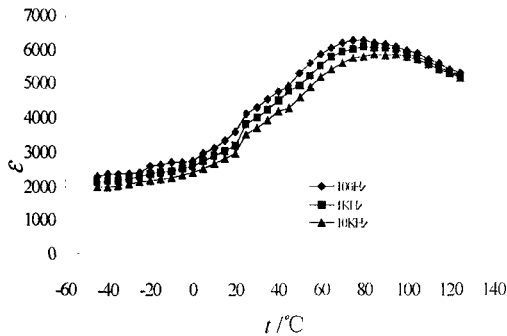


图 2 0.85PZN-0.10BT-0.05PT 陶瓷的介温曲线

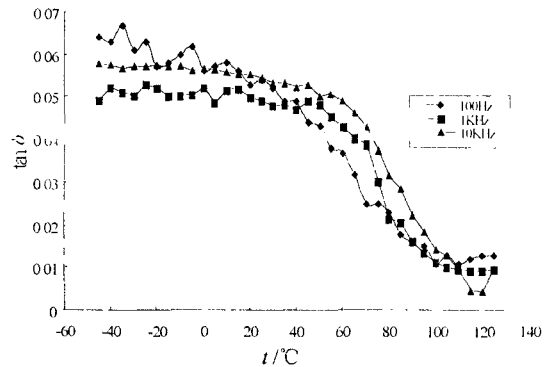


图 3 0.85PZN-0.10BT-0.05PT 陶瓷的介电损耗图

弛豫铁电陶瓷的介质损耗主要原因在于电畴的运动和自发极化的定向要消耗能量,具体体现为畴壁运动时必须克服杂质、气孔、晶界等缺陷所施加的摩擦阻力,温度和频率都对介质损耗有一定的影响。从图 3 中可见,介电损耗曲线随着温度的升高有一急剧下降阶段,而该阶段从最大介电损耗值到最小介电损耗值对应的温度之间的范围大小可以表征弥散相变的弥散程度,图中这一温度区间处于高温段 60~110 °C 之间,且在介电损耗几乎降至最小时恰巧对应了介电常数的峰值。

这是因为在整个相变扩张区,都有一定比例的铁电相与非铁电相共存,那么当温度下降时,将出现铁电区逐步增加并形成连续相,使自发极化微区之间的相互制约加强,电畴运动时的阻尼、摩擦增大,激活能增加,故弛豫损耗逐渐加大,直至出现最大值。如果温度自相变开始处增加,铁电微区将转为“孤岛”状悬浮,此时介电常数达到最大值,自发极化相之间的制约、阻尼和摩擦几乎可以忽略,故此损耗可降至最低。

2.3 0.85PZN-0.10BT-0.05PT 陶瓷的电致伸缩性能

室温下,用电感测微仪测得试样的纵向电致应变如图 4 所示,陶瓷试样的电致应变曲线表现出典型弛豫铁电体的“蝴蝶”状曲线。从中可见,该陶瓷具有很大的电致应变,在电场为 2 000 V/mm 时,其应变可达 5.5×10^{-4} ,而且响应快,重复性好。

铁电体的自发极化在外电场作用下的重新定向并不是连续发生的,而是外电场超过某一临界场强时发生的,这就使得极化强度 P 滞后于外加电场 E ,当电场发生周期性变化时, P 和 E 之间便形成电滞回线关系。电滞回线的面积大小显示出材料中铁电畴极化反转所消耗的能量多少,电滞回线与 E 轴交点的宽度为矫顽场强,电畴消耗的能量多则滞后效应大,矫顽场强与介质损耗大,反之则小。图 5 示出陶瓷试样的电滞回线,0.85PZN-0.10BT-0.05PT 陶瓷在室温下处于铁电态,因此其电滞回线比较明显,其剩余极化强度为 0.03 C/m^2 ,自发极化强度为 0.08 C/m^2 ,矫顽场为 600 V/mm。

3 结论

采用二次合成法于 850 °C 预烧,1 100 °C 烧结制备出 100% 钙钛矿相结构的 0.85PZN-0.10BT-0.05PT 弛豫铁电陶瓷,研究发现陶瓷中钙钛矿相的含量随烧结温度的升高而不断增加,而升高预烧温度对提高钙钛矿相的结构稳定性不利。获得的陶瓷试样具有弥散相变和频率色散特征,是典型的弛豫铁电体,而且介电常数高,电致应变大(在电场为 2 000 V/mm 时,其应变可达 5.5×10^{-4}),有望在空空导弹精密制导系统中应用。

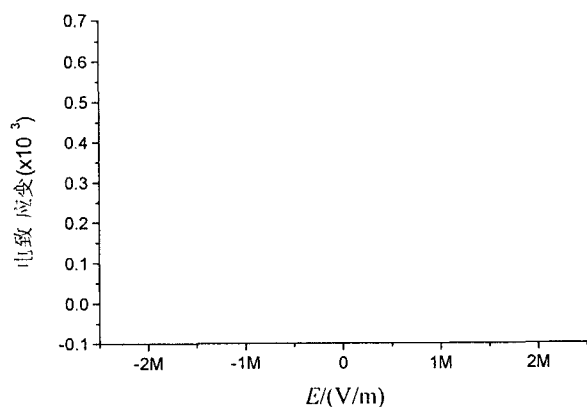


图4 0.85PZN-0.10BT-0.05PT陶瓷的电致应变(20℃)

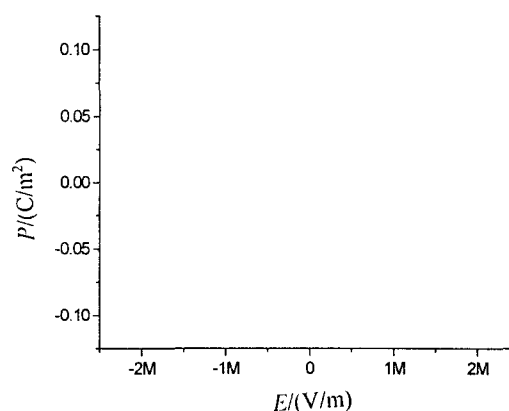


图5 0.85PZN-0.10BT-0.05PT陶瓷的电滞回线(20℃)

参考文献:

- [1] 李龙土. 弛豫铁电陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 1992, 20(5): 476-483.
- [2] 屈绍波, 杨祖培, 高峰, 等. BaTiO₃PbTiO₃成分变化对Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})陶瓷电致应变及电滞效应的影响[J]. 西北工业大学学报, 1999, 17(S0): 98-101.
- [3] Halliyal A, Kumar U, Newnham R, 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.
- [4] Umesh Kumar, Cross L Eric, Halliyal Arvind. Pyroelectric and Electrostrictive Properties of (1-x-y)PZN-xBT-yPT Ceramics Solid Solutions[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(8): 2155-2164.
- [5] Swartz S L, Shrout T R. Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate[J]. Mater Res Bull, 1982, 17(10): 1245-1250.

Sintering Processes and Properties of 0.85Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.10BaTiO₃-0.05PbTiO₃ Ceramics

GAO Feng¹, QU Shao-bo², CHE Jun², YANG Zu-pei¹, TIAN Chang-sheng¹

(1. College of Materials Science and Engineering, NPU, Xi'an 710072, China;

2. Engineering Institute, AFEU., Xi'an 710038, China)

Abstract: In this paper, 0.85PZN-0.10BT-0.05PT relaxor ferroelectric ceramics were prepared by two-step method. The effect of technological processes (such as calcining and sintering temperature) on the perovskite phase content and grain size of the specimens was investigated, and the dielectric properties and electrostrictive properties of the ceramics were also studied. It was shown that with the increase of sintering temperature the content of perovskite phase increased, but the increasing of calcining temperature would decrease the stabilization of perovskite structure. With the optimized technological processes the pure perovskite phase structured ceramics were prepared successfully and their macro-properties were also measured.

Key words: relaxor ferroelectric ceramics; perovskite phase; dielectric properties; electrostrictive properties