

文章编号: 1000-324X(2002)01-0306-05

PMN-PT 弛豫铁电粉体的溶胶 - 凝胶法制备及其性质

王 歆¹, 庄志强¹, 齐雪君²

(1. 华南理工大学材料学院, 广州 510640; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 以无机盐或氧化物 Nb_2O_5 、 MgO 、 TiCl_4 和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原材料, 柠檬酸和 EDTA 为复合螯合剂, 乙二醇为溶剂, 分别制备 Nb、Mg-Nb、Ti 和 Pb 的有机化合物前驱液, 采用溶胶 - 凝胶工艺制备 PMN-PT 弛豫铁电陶瓷粉体及其烧结体. 讨论了制备工艺和螯合剂等对金属有机化合物溶液的性质、材料物相形成和介电性能的影响.

关 键 词: 溶胶 - 凝胶法; PMN-PT 弛豫铁电体; 柠檬酸 - EDTA 复合螯合剂; 无机盐

中图分类号: TB 34 **文献标识码:** A

1 引言

弛豫铁电体具有很高的介电常数, 相对低的烧结温度和由弥散相变决定的较低容温变化率, 是新一代多层陶瓷电容器的理想材料; 另外, 由于弛豫铁电体具有大电致伸缩效应和小应变滞后、回零性和重现性好、响应快等特点而被应用于微位移驱动器的制作, 在其它“智能”材料与器件的应用方面也有广阔的前景. 八十年代末九十年代初, 人们开始研究弛豫铁电陶瓷偏压下的等效压电效应, 发现该类材料的压电性质偏压可调, 曾经被誉为“超声应用领域的新的地平线”, 引起国际上的极大兴趣和应用探讨. 弛豫铁电体的典型代表是铅系复合钙钛矿结构的 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 系列材料, 如 PZN、PMN 以及它们的 PT 改性固溶体.

相对于传统的氧化物固相烧结法, 用溶胶 - 凝胶法制备弛豫铁电材料具有多方面的优点^[1], 例如: 溶胶 - 凝胶法的原料可以用蒸馏或重结晶方法提纯, 保证了原料的纯度; 没有氧化物固相反应中机械研磨引入的杂质, 制得的材料纯度高; 各组分在分子级混合, 所以可以得到化学组成准确、结构相均匀的多元固溶体; 因为前驱体活性较高降低了材料的合成温度, 所得产物粒度小而且分布均匀; 因为烧结温度低, 可以有效抑制铁电材料中常含有的某些成分 (如 PbO) 的挥发, 另外还可以实现与硅技术的集成.

金属醇盐水解法是一种最常用的溶胶 - 凝胶方法, 但金属醇盐价格昂贵, 而且对湿度敏感, 往往需要在氮气或惰性气体环境下操作. 在 PMN-PT 的制备中, 铌的醇盐尤其容易发生剧烈水解首先沉淀, 因而往往得不到化学计量的产物. 本实验采用常见的无机盐为原料, 改进 Pechini 法^[2], 通过适当热处理工艺, 制备出 PMN-PT 弛豫铁电超细粉体以及陶瓷烧结体.

收稿日期: 2001-03-02, 收到修改稿日期: 2001-03-19

基金项目: 广东省自然科学基金 (990616)

作者简介: 王 歆 (1972-), 女, 博士.

2 实验

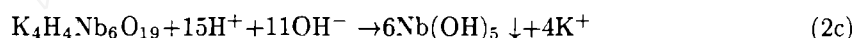
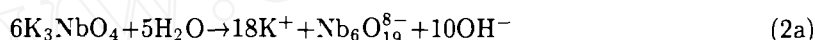
采用的化学原料包括: $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%), PbO (98%), MgO , Nb_2O_5 , TiCl_4 , 它们分别为 PMN-PT 固溶体中四种金属离子源. 以柠檬酸 (CA, 99.5%) 或 / 和乙二胺四乙酸 (EDTA, 99.5%) 作为螯合剂, 乙二醇 (EG) 作为溶剂, 利用溶胶-凝胶方法, 制备 0.9PMN-0.1PT 粉体.

本研究的关键是 PMN 前驱溶液的制备. 在制备水合五氧化二铌的基础上, 以柠檬酸或 / 和 EDTA 作为螯合剂, 乙二醇作为溶剂, 制备铌的有机化合物溶液. 再分别加入 MgO 和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 通过缩聚反应得到 PMN 前驱溶液.

其中, 水合五氧化二铌的制备按式 (1) 和 (2) 中的反应进行. 式 (1) 为反应:



式 (2) 为反应:



随着 HNO_3 的滴入 pH 值减小, 反应 (2) 由 a 到 c 进行. 当 $\text{pH} < 5$ 时, 就只得到 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 沉淀, 即水合五氧化二铌 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

以 TiCl_4 为原料在低温下制备 TiCl_4 水溶液, 缓慢加入氨水产生 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 白色沉淀, 即水合二氧化钛. 然后, 以柠檬酸为络合剂, 或以柠檬酸和 EDTA 为复合络合剂, 乙二醇为溶剂, 得到 Ti-CA-EG 或 Ti-CA-EDTA-EG 有机溶液. 将一定量的 PbO 加入所制备的钛的有机溶液中, 搅拌至完全溶解制得钛酸铅前驱溶液. 本实验用氨水保证碱性条件, 以免产生 PbCO_3 沉淀^[3].

将上述制备的 PMN 和 PT 前驱溶液按化学计量比混合, 制备 0.9PMN-0.1PT 复合有机溶胶. 溶胶在 $130 \sim 150^\circ\text{C}$ 温度下聚合形成透明的湿凝胶, 在高温下煅烧, 充分排除凝胶中的有机物, 获得 PMN-PT 陶瓷超细粉体.

采用粉末 XRD 分析法确定 PMN-PT 弛豫铁电体的钙钛矿相比例. 制得的粉体加适量 PVA 有机粘合剂造粒, 250MPa 压力下压制成圆片, 在密闭的坩埚中进行烧结. 在陶瓷烧结体圆片的两个主平面上烧上银电极, 以供测试材料的介电性能, 利用 MLC 数字电桥和 HP 多频 LCR 仪及半导体冷阱技术测量陶瓷烧结体的介电常数和介质损耗的温度谱、频率谱.

3 结果和讨论

3.1 前驱液的制备与复合螯合剂的作用

柠檬酸分子的三个羧基对许多金属离子有较强的螯合配位作用, 可以同时与 Nb^{5+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Ti^{4+} 等离子络合, 形成异金属离子络合物; EDTA 阴离子螯合金属离子的能力更强, 能形成十分稳定和可溶的络合物, 溶液中剩余的自由金属离子很少, 这是形成均一前驱溶液的必要因素; 另外, 乙二醇含双羟基对金属离子有促进溶解作用和络合稳定作用, 由乙二醇引起的聚合反应促进溶胶的凝胶化. 这些都有助于防止溶胶中金属离子析出、沉淀而导致组分偏离, 从而保证获得均一的前驱溶液.

经典 Pechini 方法用单一的柠檬酸作为配位剂, 120°C 恒温搅拌得到浅黄透明的溶胶. 但该溶胶易潮解, 而逐渐产生沉淀; EDTA 是一种很有效的螯合剂, 以氨水控制 pH 值能得到均匀稳定的褐色透明的溶胶. 但溶胶粘度不大, 会快速凝胶化而形成白色凝胶团块. 用柠檬酸和 EDTA 共同作为复合螯合剂, 克服了上述这些缺点, 得到均一、稳定、具有一定粘度的溶胶.

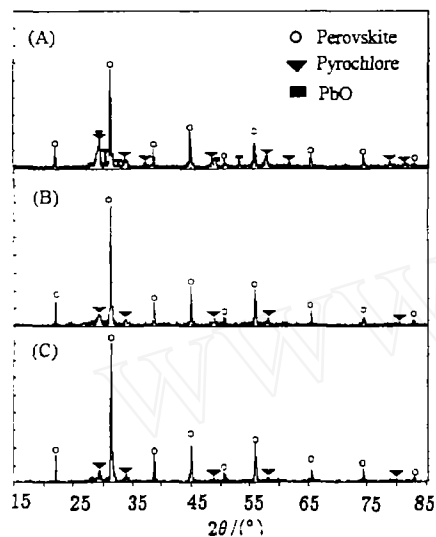
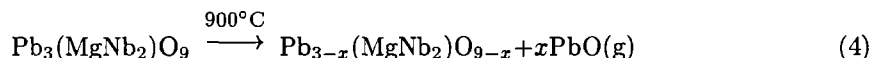


图 1 不同煅烧温度 0.9PMN-0.1PT 粉末 XRD
Fig. 1 XRD patterns of 0.9PMN-0.1PT powders calcined at different temperatures for 1h
(A) 750°C; (B) 800°C; (C) 850°C

$$\text{Perovskite}\% = I(110)_{\text{per}} / (I(110)_{\text{per}} + I(222)_{\text{pyro}}) \quad (3)$$

计算得到粉体中钙钛矿相含量 >95%.

在 850°C 下煅烧 1h 的 0.9PMN-0.1PT(XRD 图谱见图 1(C)) 的钙钛矿相衍射峰强度有所增大, 但钙钛矿相含量无明显变化. 相反地, 过高的煅烧温度, 如 900°C 以上, PMN 由于 PbO 挥发而生成 A 缺位烧绿石相^[5]. 反应过程如下式:



3.3 陶瓷的烧结特性与介电特性

以 PbO 粉为气氛, 分别烧结 1050°C/1h、1100°C/1h 和 1150°C/1h, 得到的 0.9PMN-0.1PT 组分陶瓷烧结体的介电性能见表 1. 三种样品的介电常数都不高, 是因为 PbO 大量过剩造成 PbO 在晶界的偏析, 形成介电常数很低的晶界层, 从而大大劣化了 PMN-PT 陶瓷的介电性能^[6]. 1050°C/1h 煅烧条件下得到的 0.9PMN-0.1PT 陶瓷表面虽然观察不到烧绿石相, 但因为晶界层 PbO 的存在, 介电常数仍很低. Villegas^[7] 指出, 过量 6% 的铅对 PMN 基陶瓷的介电性能影响不大, 但当 PbO 过量太大时, 由于晶粒较小, 过量 PbO 易于在晶界富集, 会严重影响介电性能. 另外, 随着烧结温度的升高, 平均晶粒尺寸增大, 低介电常数的晶界相减少, 因此介电常数也增大.

3.2 钙钛矿相的合成

从经 750°C 煅烧 1h 的 0.9PMN-0.1PT 粉末 XRD 衍射谱 (见图 1(A)) 可见: 除了钙钛矿型主晶相外, 还存在烧绿石相和少量未反应的 PbO, 由于 MgO 的最强衍射峰 (200) 在 PMN-PT 的 (200) 峰附近, 在 XRD 谱中不可能观察到 MgO 的衍射峰. 根据文献 [4], 粉体中可能还存在少量的 MgO. 随着热处理温度升高, 烧绿石相进一步与 PbO 和 MgO 反应而转化为钙钛矿相, 得到的 PMN-PT 粉末的钙钛矿相含量增大. 这为图 1(B) 所证明. 图 1(B) 为在 800°C 下经 1h 煅烧的 0.9PMN-0.1PT 粉末 XRD 衍射图. 由图可见: 钙钛矿相衍射峰强度增大, 而烧绿石相衍射峰强度减弱. 同时, 已经观察不到 PbO 的衍射峰, 证明大部分烧绿石相与 PbO 和 MgO 反应转化为钙钛矿相. 根据钙钛矿相含量的计算公式:

表 1 烧结温度对 0.9PMN-0.1PT 陶瓷性能的影响

Table 1 Influence of sintering temperatures on the characteristics of 0.9PMN-0.1PT ceramics

	Sintering condition	K_{\max}/kHz	Pyrochlore in surface	$D_{\text{av.}}/\mu\text{m}$
1	1050°C/1h	2137	Unobservable	0.50
2	1100°C/1h	5774	Small amount	1.23
3	1150°C/1h	7371	Small amount	1.59

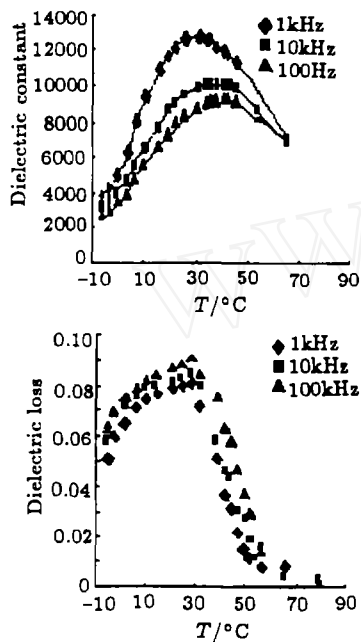


图 2 1100°C/1.5h 烧结 0.9PMN-0.1PT 陶瓷的介电常数和介电损耗温度关系

Fig. 2 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss for 0.9PMN-0.1PT ceramic sintered at 1100°C/1.5h

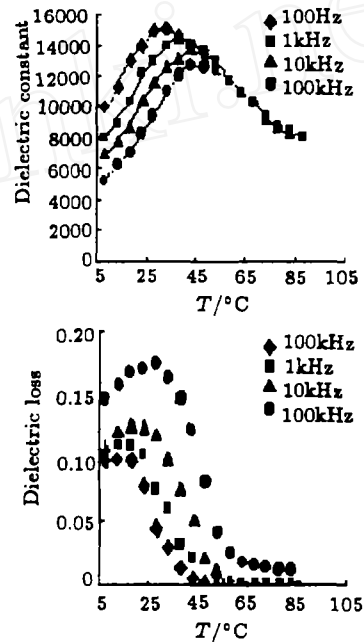


图 3 1150°C/1.5h 烧结 0.9PMN-0.1PT 陶瓷的介电常数和介电损耗温度关系

Fig. 3 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss for 0.9PMN-0.1PT ceramic sintered at 1150°C/1.5h

以 PbZrO_3 垫粉为气氛, 分别烧结 1100°C/1.5h 和 1150°C/1.5h, 得到的 0.9PMN-0.1PT 组分陶瓷的介电性能明显提高, 而且介电常数随烧结温度的升高而增大 (见图 2 和图 3)。然而, 再提高烧结温度至 1180°C/1.5h 时发生铅过分挥发, 容易造成烧结体偏离化学计量比。可见, 采用络合 / 螯合加聚合的溶胶 - 凝胶法形成的 PMN-PT 粉体活性高, 烧结温度可低于 1150°C。

4 结论

1. 采用常见无机盐为原料, 柠檬酸和乙二胺四乙酸 (EDTA) 为复合螯合剂, 乙二醇为溶剂, 通过聚合反应获得基本为钙钛矿相的 0.9PMN-0.1PT 超细粉体。
2. 复合螯合剂 (柠檬酸和 EDTA) 克服了单一螯合剂的缺点, 容易获得均匀、稳定和粘

度可控的溶胶。

3. 较低温度下形成的烧绿石相, 在较高温度下与游离 PbO 和 MgO 反应转化为钙钛矿相, 当烧结温度过高时, 又由于 PbO 的挥发生成 A 缺位烧绿石相。800°C 下煅烧 1h 的 0.9PMN-0.1PT 陶瓷粉体的钙钛矿相含量 >95%。过量的铅容易在晶界偏析而大大降低烧结陶瓷的介电常数。

4. 0.9PMN-0.1PT 陶瓷的介电常数和晶粒尺寸随烧结温度的升高而增大, 1150°C 下保温 1.5h 最大介电常数达到 15000。

参考文献

- [1] Lakeman C D E, Payne D A. *Materials Chemistry and Physics*, 1994, **38**: 305-324.
- [2] Pechini M P. *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method using the Same to Form a Capacitor*. U.S. Patent, Ser. No.304,434, Aug.26,1963.
- [3] 齐雪君. PMN-PT 弛豫铁电粉体及其陶瓷的溶胶-凝胶法制备. 华南理工大学硕士学位论文, 2000. 33-34.
- [4] Guha J P. *Journal of Materials Science*, 1999, **34**: 4985-4994.
- [5] Narendar Y, Messing G L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (4): 915-924.
- [6] Zhuang Z, Haun M, Cross L E. *Advanced Ceram. Mat.*, 1988, **3** (5): 485-490.
- [7] Villegas M, Kosec M, Moure C, et al. *J. Mater. Res.*, 1999, **14** (3): 891-905.

Preparation and Characterization of PMN-PT Relax Ferroelectric Powders by Sol-Gel Method

WANG Xin¹, ZHUANG Zhi-Qiang¹, QI Xue-Jun²

(1. College of Materials Sci. & Eng., South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. Shanghai Institute of Ceramics, Academy of Sciences of China, Shanghai 200050, China)

Abstract: PMN-PT relax ferroelectric fine powders were prepared by a sol-gel routes with inorganic compounds, Nb₂O₅, TiCl₄ and Pb(Ac)₂·3H₂O as raw materials, citric acid and EDTA as co-chelate and ethylene glycol as solvent. The effects of processing technology and complex/chelate on the properties of organic compounds precursors, the powders synthesis, the phases formation and dielectric properties were discussed.

Key words sol-gel method; PMN-PT relax ferroelectric; CA-EDTA co-chelate; inorganic salts