

文章编号: CN31-1363(2000)01-0103-06

# 铋掺杂铌镁酸铅陶瓷的制备及其有序现象研究

赵常雷, 冯楚德

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 采用二步固相合成法制备钙钛矿相的掺铋铌镁酸铅陶瓷, 利用 XRD 和 TEM 选区电子衍射技术对 B 位离子非计量有序排列结构进行了表征. 研究表明, 当为施主掺杂而提高  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$  离子比例时, 铌镁酸前驱体中逐渐出现六方  $\text{Mg}_4\text{Nb}_9\text{O}_6$  相. 施主  $\text{Bi}^{3+}$  离子能够有效促进有序微区长, 提高系统有序度. 利用 X 射线衍射线宽法对 XRD 慢扫描谱进行处理, 求得当掺入 5% $\text{Bi}^{3+}$  离子时, 有序微区平均尺寸由纯 PMN 的 5nm 提高到 22nm.

**关 键 词:** 铌镁酸铅; 有序微畴; 弛豫铁电体; 钙钛矿结构

**中图分类号:** TN 304 **文献标识码:** A

## 1 引言

以铌镁酸铅 PMN 为代表的复合钙钛矿结构弛豫铁电陶瓷材料以其很高的介电常数、相当大的电致伸缩效应、相对低的烧结温度和较低的容温变化率, 在多层陶瓷独石电容器和微位移器、致动器以及热释电和电光器件等高新技术领域具有良好的应用前景. 八十年代以来, 弛豫铁电体正逐渐成为功能材料中的主流材料, 其应用和开发正得到各国学者的广泛关注<sup>[1,2]</sup>.

与普通铁电体相比, 弛豫铁电体的典型特征是弥散相变 (Diffuse Phase Transition, DPT) 和频率色散. 围绕弥散相变的起源问题, 人们先后提出了种种理论模型给予解释, 比如成分起伏理论<sup>[3]</sup>、结构起伏理论<sup>[4]</sup>、超顺电理论<sup>[5]</sup>和自旋玻璃态理论<sup>[6]</sup>等等. 大量的理论与实验研究表明, 弛豫铁电体独特的介电性能与其特殊的晶体结构具有密切联系. 复合钙钛矿结构弛豫铁电体  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) 晶体结构的特点在于无序的微晶晶粒中分布着大量纳米尺度的有序微区, 该区域中  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  离子以 1:1 的方式间隔排列, 形成晶格常数比原来大一倍的超结构<sup>[7]</sup>. 此时, 有序区  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]^{e/2}$  的化学组成偏离了基体  $\text{Mg}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$  为 1/2 的计量比, 故又被称为“微化学畴”. 弛豫铁电体中微化学畴对介电弛豫特性的作用机制表现在它的尺度和数量密度上, 如何对其进行控制是当前本领域研究的热点问题之一<sup>[8]</sup>.

1989 年, J.Chen<sup>[7]</sup> 和 L.Lin<sup>[9]</sup> 等人通过对 PMN 中 A 位  $\text{Pb}^{2+}$  离子进行  $\text{La}^{3+}$  掺杂研究, 提出施主掺杂能够改变微化学畴形成时引发的空间电荷场, 从而促进有序微区的长大, 提高 B 位离子有序排列程度. 根据这个结论, 在 A 位引入其它三价阳离子也应该能够得到类

收稿日期: 1999-03-15, 收到修改稿日期: 1999-04-07

作者简介: 赵常雷, 男, 1974 年生, 硕士

似结果. 但是, 由于钙钛矿相结构的稳定性问题和一些其它因素的存在, 长期以来一直没有相关文献的报道.

基于以上分析, 本工作利用  $\text{Bi}^{3+}$  离子对  $\text{Pb}^{2+}$  进行取代掺杂, 成功地获得了无烧绿石相的单相  $\text{PBiMN}$  陶瓷, 并用 XRD 和 TEM 等技术对  $B$  位阳离子的非计量有序进行了表征.

## 2 实验

试样按化学计量式  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x[\text{Mg}_{(1+x)/3}^{2+}\text{Nb}_{(2-x)/3}^{5+}]\text{O}_3$  ( $0.00 < x < 0.30$ ) 配量, 以分析纯的  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{MgCO}_3$  为原料, 采用 S.L.Swartz 和 T.R.ShROUT 的二步固相合成法<sup>[10]</sup>制备 PMN 粉体. 先将  $\text{MgCO}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  按计量比称量, 球磨、烘干后于  $1000^\circ\text{C}$  煅烧 4h, 再把生成的铌酸镁前驱体与  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  混合均匀在  $750\sim 850^\circ\text{C}$  预烧 2h. 为提高  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的反应活性和铋离子在固溶体中分布的均匀性, 事先对购来的氧化铋进行细磨处理. 预烧合成的粉体经细磨、烘干、过筛压成  $\phi 15\text{mm}$  厚  $2\sim 3\text{mm}$  的圆片. 为控制烧结时样品中铅元素的挥发, 将  $\phi 30\text{mm}$  的刚玉坩埚与底板做磨配处理, 并以  $\text{PbZrO}_3$  粉体为气氛片控制  $\text{PbO}$  气氛. 烧结温度  $1200\sim 1280^\circ\text{C}$ , 升温速率  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , 随炉冷却.

采用 Rax-18 型 12kW 旋转靶高功率 X 射线衍射仪对前驱体、 $\text{PBiMN}$  粉体和烧结体做定相分析和结构测定. 烧结体加工成  $\phi 2.3\text{mm}\times 30\mu\text{m}$  尺寸后进行离子减小, 镀碳为导电层, 用 JEM-2010CX 透射电镜在加速电压 200kV、相机长度 82cm 的条件下进行选区电子衍射分析.

## 3 结果和讨论

图 1 所示为用于配制 PMN 和  $\text{PMN-0.20Bi}$  的铌酸镁前驱体的 X 射线衍射图谱. 与标准卡片进行对比, 用于纯 PMN 的铌酸镁前驱体为单一的正交  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  相, 而用于  $\text{PBiMN}$  的发现有六方  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  相共存. 这是因为由于  $\text{Bi}^{3+}$  离子的掺入, 由化学计量式  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x[\text{Mg}_{(1+x)/3}^{2+}\text{Nb}_{(2-x)/3}^{5+}]\text{O}_3$ ,  $\text{PBiMN}$  中的  $\text{Mg}/\text{Nb}$  大于 PMN 中的  $1/2$ , 而前驱体中单一  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  相无法满足  $\text{Mg}/\text{Nb}$  的摩尔比, 过量的  $\text{Mg}^{2+}$  离子便与部分  $\text{Nb}^{5+}$  离子生成了  $\text{Mg}/\text{Nb}$  较高的  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  相. 同时, 在 X 射线衍射所能检测的精度范围内, 各组铌酸镁的衍射图谱均未发现游离  $\text{MgO}$  相或  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  相存在, 因此正交相和六方相的相对含量可以根据两者最强衍射峰 [正交  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  相为 (131), 六方  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  相为 (1104)] 的强度  $I$  来确定. 即正交  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  相的含量为

$$R_{\text{orth}} = \frac{I_{\text{orth}}}{I_{\text{orth}} + I_{\text{hex}}} \times 100\%$$

计算结果  $I_{\text{orth}}=89.8\%$ , 与理论结果  $88.89\%$  相近. 说明二步固相合成法的第一步进行良好, 为下一步工作奠定了基础.

将各组试样的合成料细磨后做定相分析, 除掺铋 30% 的样品外, 各组试样的 XRD 图谱中均未发现烧绿石相的衍射峰, 同时所有试样中也都不存在其它杂质相, 说明所掺入的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  或者固溶到晶格中, 或者生成了玻璃相.

图 2 为烧结样品的 X 射线衍射图谱. 指标化后发现, 随着铋的掺入样品衍射峰向着衍射角增大的方向稍有移动. 由此可以进一步断定, 掺入的  $\text{Bi}^{3+}$  离子只是进入了 PMN 的晶

格中, 并没有形成其它物相. 因为在 PMN 的晶格中,  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  的离子半径分别为 0.120、0.065、0.070nm, 当半径 0.096nm 的  $\text{Bi}^{3+}$  进入晶格后, 容易取代半径相当的  $\text{Pb}^{2+}$  离子, 进入 A 位形成取代固溶体. 又由于  $\text{Bi}^{3+}$  的离子半径小于  $\text{Pb}^{2+}$  的半径, 所以  $\text{Bi}^{3+}$  的取代使得晶格常数降低. 根据 Bagg 公式可知, 随着取代量的增加, 样品  $d$  值减小, 衍射峰向衍射角增大的方向移动.

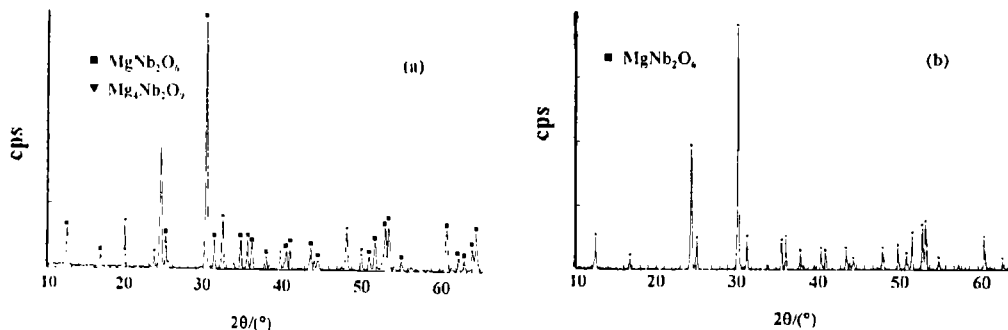


图 1 PMN(a) 和 PMN-0.20Bi(b) 的铌酸镁先驱体 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the precursors of magnesium niobium oxide for PMN(a) and PMN-0.20Bi(b) ceramics

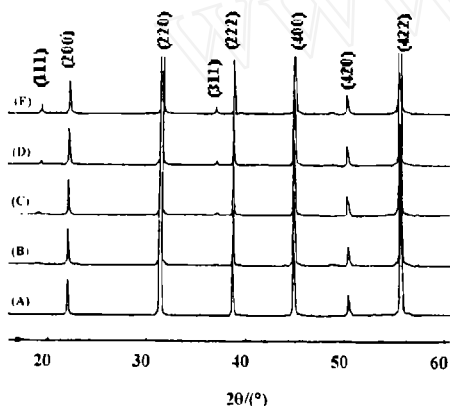


图 2 PMN 和铋掺杂 PMN 烧结体的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of the sintered PMN and Bi-doped PMN

(A) PMN; (B) PMN-0.05Bi; (C) PMN-0.10Bi; (D) PMN-0.20Bi; (E) PMN-0.30Bi

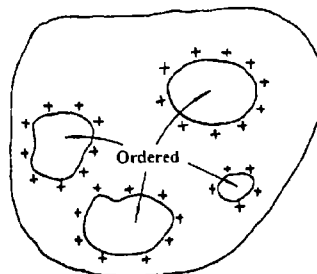


图 3  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}^{2+}\text{Nb}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$  材料中,  $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:1$  的有序区形成时, 所产生的空间电荷场

Fig. 3 Space charge fields existed in the  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}^{2+}\text{Nb}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$  system due to the formation of the ordered regions with  $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:1$

由图 2 同时可以看到, 在掺有  $\text{Bi}^{3+}$  离子试样的衍射图谱中, 除了立方钙钛矿结构的基衍射峰 (100)、(110)、(111)、(200)、(210)、(211) 和 (220) 外, 还出现了  $1/2(111)$  和

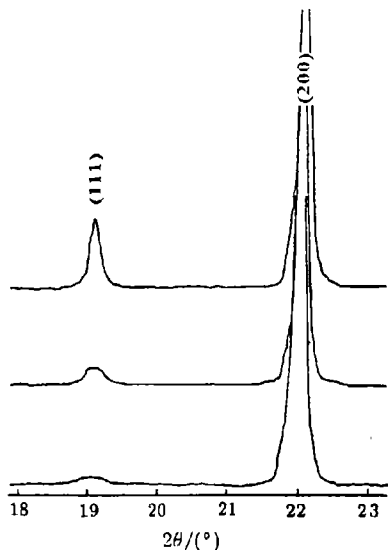


图 4 铋掺杂铌镁酸铅陶瓷  $17^\circ \sim 25^\circ (2\theta)$  XRD 慢扫描的  $1/2(111)$  超晶格衍射峰和 (100) 基衍射峰

Fig. 4 Solow XRD scanning patterns of PMN- $x$ Bi specimens, showing the  $1/2(111)$  superlattice diffraction and (100) fundamental diffraction

$1/2(311)$  的超晶格衍射峰, 而且随着  $\text{Bi}^{3+}$  离子掺入量的增大, 超晶格衍射峰的峰强也随着增强. 以往的研究表明, 在 PMN 等  $\text{Pb}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$  型铅系钙钛矿结构中, 存在着沿  $\langle 111 \rangle$  方向  $\text{B}^{2+}:\text{B}^{5+}=1:1$  的有序微畴<sup>[7]</sup>. 由于这种非化学计量比的有序排列严重偏离了  $\text{B}^{2+}:\text{B}^{5+}=1:2$  的总体化学组成, 使得有序区富  $\text{B}^{2+}$  而无序区富  $\text{B}^{5+}$ , 电荷得不到平衡, 在有序区和无序区之间就会形成一个空间电荷场 (如图 3)<sup>[11]</sup>. 空间电荷所引起的静电能将抑制负电性的有序区的进一步长大, 比如铌镁酸铅 PMN 中的有序微畴存在着一个 5nm 的临界尺寸<sup>[12]</sup>. 当有序区的数量密度也很小时, 无论其尺度还是强度都无法达到 X 射线衍射所能检测的下限, 从而在 XRD 图谱中也就观察不到相应的超晶格峰. 在纯 PMN 中, 有序排列引起的空间电荷一般只能通过晶格缺陷来补偿, 当掺入  $\text{Bi}^{3+}$  离子进行施主掺杂时, 正三价的铋离子可以有效平衡空间电荷的作用, 使阻碍有序微区长大的静电能减小, 从而促使了有序区的长大, 故而 PMN 的  $B$  位离子排列有序程度得以明显提高.

由于有序微区的尺度在纳米量级, 为了证实有序微畴的尺度变化, 采用 X 射线衍射线线宽法<sup>[13]</sup> 进行研究. 在  $17^\circ \sim 24^\circ (2\theta)$  范围内对试样作 X 射线慢扫描, 发现随着  $\text{Bi}^{3+}$  掺入量的提高,  $19^\circ$  附近的  $1/2(111)$  超晶格衍射峰的半高宽随之作规律性变化 (图 4). 结合硅标样在  $28^\circ$  附近的衍射峰, 利用谢乐公式对试样 PMN-0.05Bi 中有序微畴的尺寸  $D$  进行定量计算:

$$D = 0.89\lambda / (B_s - b) \cos \theta$$

式中  $B_s$  和  $b$  分别为超晶格衍射峰和标准峰的半高宽. 初步求得, 当施主掺杂  $\text{Bi}^{3+}$  离子含量为 5% 时, 有序微畴平均尺寸约为 22nm.

掺  $\text{Bi}^{3+}$  能使有序度提高, 同样可在透射电镜选区衍射分析结果中反映出来, 图 5 为 PMN(a) 和 PMN-0.10Bi(b) 的 TEM 选区电子衍射花样. 由照片可以明显看出, 由于  $\text{Bi}^{3+}$  的掺入促使 PMN 有序微区长大, 从而提高了  $B$  位离子的有序度, 图 5(b) 中  $(h+1/2, k+1/2, l+1/2)$  超晶格衍射斑点相对于基衍射斑点的强度明显高于图 5(a). 这一结果与其它工作者<sup>[7,9]</sup> 所作的  $\text{La}^{3+}$  离子掺杂 PMN 的结果相一致, 进一步说明对  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}^{2+}\text{Nb}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$  系统进行施主掺杂能有效促进  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}^{2+}\text{Nb}_{1/2}^{5+})\text{O}_3$  非计量比有序微畴的长大, 并提高材料有序化程度. 但是,

由于  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  离子掺入时伴随有铅空位浓度和  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  离子比的变化, 相应有序化过程的缺陷化学和动力学机理有待于深入研究.

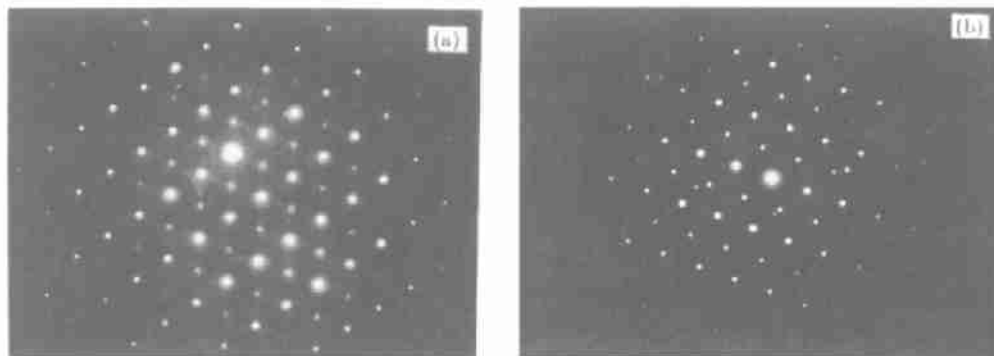


图 5 PMN(a) 和 PMN-0.10Bi(b) 的选区电子衍射照片

Fig. 5 Selected area diffraction patterns obtained with the electron beam parallel to a  $\langle 110 \rangle$  zone axis from (a) PMN and (b) PMN-0.10Bi

## 4 结论

1. 利用二步固相反应法成功地制备出铋掺杂纯钙钛矿相铌镁酸铅 PMN 陶瓷.
2. 为制备掺  $\text{Bi}^{3+}$  试样所预合成的前驱体铌酸镁为正交  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  相和六方  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  相的混合物, 而用于纯 PMN 的前驱体为单一正交  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  相.
3. 通过  $\text{Bi}^{3+}$  施主掺杂, 能够有效促使 PMN 中非化学计量比有序微区长, 提高 B 位离子的有序程度.
4. 利用谢乐公式求得  $\text{Bi}^{3+}$  离子掺入量为 5mol% 时, 有序微区的平均尺寸为 22nm.

## 参考文献:

- [1] Cross L E. *Ferroelectrics*, 1994, **151**: 304-320.
- [2] 李龙土. 硅酸盐学报, 1992, **20** (5): 476-483.
- [3] Smolenskii G A. *J. Phy. Soc. Jpn.*, 1970, **28**(suppliment): 26-36.
- [4] Setter N, Cross L E. *J. Mater. Sci.*, 1980, **15**: 2478-2482.
- [5] Cross L E. *Ferroelectrics*, 1987, **76**: 241-267.
- [6] Viehland D, Wutting M, Cross L E. *Ferroelectrics*, 1991, **120**: 71-77.
- [7] Chen J, Chan H M, Harmer M P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (4): 593-598.
- [8] Randall C A, Bahalla A S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29** (2): 327-333.
- [9] Lin L, Wu T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (5): 1253-1256.
- [10] Swartz S L, Shrout T R. *Mater. Res. Bull.*, 1982, **17**: 1245-1250.
- [11] Chen J, Chan H M, Harmer M P. *Amer. Cera. Soc. Bull.*, 1987, **66** (3): 546.
- [12] 李新元, 冯楚德, 李承恩 (LI Xin-Yuan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (6): 823-829.
- [13] 张立德, 牟季美著. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994. 95.

## Fabrication and Ordering Behavior of Lead Magnesium Niobate Ceramics Doped with Bismuth Cations

ZHAO Chang-Lei, FENG Chu-De

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The pyrochlore-free  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  doped lead magnesium niobate ceramics were fabricated through columbite precursor method and their *B*-site ordering structures were characterized by XRD and SAED techniques. With the increase of the ratio between  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$  cation content, hexagonal  $\text{Mg}_4\text{Nb}_9\text{O}_6$  becomes coexisting with orthorhombic  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  in the columbite precursor. The donor doping with  $\text{Bi}^{3+}$  can compensate for the space charge generated by the nonstoichiometric order and thus promotes the growth of ordering regions. Moreover, the ordering degree of PMN can be increased pronouncedly with the increase of bismuth cation content of the specimen. The average size of ordering microdomains estimated in PMN-0.05Bi specimen is about 22nm.

**Key words** PMN; ordering microdomains; relaxors; perovskites