

低温烧结 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 基复相陶瓷中的两相共存与介电性能*

岳振星 王晓莉 张良莹 姚 熹

(西安交通大学电子材料与器件研究所 西安 710049)

摘 要

分别采用氟化物和硼硅玻璃为助烧剂制备了低温烧结 PZN 基复相陶瓷,并借助介电温度特性研究了复相陶瓷中的两相共存与助烧剂的关系.结果表明,添加剂引入的晶格缺陷对复相陶瓷中的两相共存有显著影响. LiF 助烧剂因引起晶格氧空位促进两相固溶化,而 MgF_2 和硼硅玻璃助烧的 PZN 复相陶瓷可保持两相共存.以硼硅玻璃为助烧剂获得了低温烧结、具有 X7R 温度稳定特性的 PZN 基复相陶瓷.

关 键 词 铌锌酸铅,弛豫铁电体,复相陶瓷,介电性能

分 类 号 TB 323, TN 304

1 引言

弛豫铁电陶瓷优异的介电性能和低温烧结特性是近年来高性能低烧 MLC 介质材料开发和研究的重点.然而,弛豫铁电体虽因扩散相变造成较宽的介温曲线,但仍不足以满足如 X7R($\Delta C/C \leq \pm 15\%$, $-55 \sim +125^\circ\text{C}$) 温度稳定型 MLC 的需要.最近研究表明^[1,2],采用两相混合烧结法获得两相共存的复相结构,是改善材料温度稳定性的有效途径.但烧结时,两相极易固溶形成单相固溶体.最近,作者通过合适的组成选择和工艺控制,在 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - BaTiO_3 - PbTiO_3 (PZN-BT-PT) 系统中成功地获得了两相共存的 PZN 基复相陶瓷,该陶瓷具有高介电常数,并满足 X7S($\Delta C/C \leq \pm 22\%$, $-55 \sim +125^\circ\text{C}$) 组别要求^[3],但由于烧成温度较高,两相间发生部分固溶反应,使高温烧结的 PZN 复相陶瓷的温度特性不能满足 X7R 要求.

本研究中通过引入氟化物和硼硅玻璃降低 PZN 复相陶瓷的烧结温度.本文研究低温烧结 PZN 复相陶瓷中两相共存与助烧剂之间的关系,以及复相陶瓷的介电性能.

2 实验过程

在 PZN-BT-PT 系统中,选取相变温度不同的两种固溶体单元作为低温和高温组元,分别简记为 LTC 和 HTC.以分析纯原料 ZnO 、 Nb_2O_5 、 PbO 、 TiO_2 和 BaCO_3 ,按文献 [3] 介绍的工艺条件合成两种固溶体单元 LTC 和 HTC,并以 0.6LTC-0.4HTC 组成式构成复合陶瓷系统.

* 1997-04-28 收到初稿, 1997-06-06 收到修改稿

在以上复合系统中, 分别加入 LiF 、 MgF_2 和硼硅玻璃为助烧剂, LiF 和 MgF_2 的加入量分别为 5mol% 和 4mol%. 为增加硼硅玻璃的助烧结活性, 硼硅玻璃采用溶胶-凝胶工艺合成, 即以正硅酸乙酯和硼酸三丁酯为先驱物, 以乙醇和氢氟酸分别为溶剂和催化剂, 按先驱物: 乙醇: 氢氟酸 = 1:4:8 比例混合、成胶、干燥后, 在 500°C 煅烧形成硼硅玻璃料.

按文献 [3] 介绍的两相混合烧结法制备含不同助烧剂的 PZN 基复相陶瓷, 试样放置于封闭的刚玉坩埚中, 在 $950\sim 1050^\circ\text{C}$ 温度下烧结, 以 PbOZrO_2 控制 PbO 气氛.

烧成的圆片型试样表面经研磨后被覆银浆, 并在 550°C 形成银电极用于介电性能测试.

鉴于复相陶瓷中的两构成单元组成相近, 且均具有钙钛矿结构 [3], 使借助 XRD 鉴别两相的共存带来困难, 研究发现 [4], 测试材料的介电温度特性是表征两相共存与互溶的有效方法. 因此, 本研究中主要以介电温度特性表征两相共存关系. 介电温度特性测试在微机控制的、由 HP4274A LCR 和温箱构成的介电温谱自动测试系统上进行, 测试频率 0.1、1、10、100kHz, 测试电压为 1V, 升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$. 用排水法测试试样的密度以表征烧结性能, 用 AMRAY-1000B 扫描电镜观察试样的显微结构特征.

3 结果与讨论

由不同相变温度的两起始相构成的复相陶瓷系统, 如果在烧结体中两相共存, 则复合体的介温曲线是两相介温曲线的叠加, 其介电常数满足对数混合法则 [5], 图 1 给出了两构成相 LTC 和 HTC 的介温曲线, 以及按对数混合法则计算的 0.6LTC-0.4HTC 复合体的介温曲线. 可见, 在两相的相变温度之间, 介温曲线相当平坦, 平坦部分的两端点对应于两起始相的相变温度.

以前研究表明 [3,4], 通过合适的组成选择和工艺条件控制可获得两相共存的 PZN 基复相陶瓷, 其介温曲线与理论计算曲线一致, 表现为两相共存特征.

3.1 LiF 助烧的 PZN 基复合陶瓷

以 LiF 为助烧剂, 当 LiF 加入量为 5mol% 时, 用排水法测试试样的密度, 在 $950\sim 1050^\circ\text{C}$ 温度范围内可获得致密的陶瓷材料. 图 2 分别为采用传统烧结法 (升温速率约 $5\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$) 在 1000°C 保温 1h 和快速烧结法 (升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$) 在 960°C 保温 15min 条件下制备的陶瓷试样的介电温谱.

由图 2 可见, 采用传统烧结法制备的的试样, 其介温曲线仅由一个相变峰构成, 没有出现两相共存特征, 说明烧结过程中两相固溶化程度很大, 完全形成单相固溶体. 在快烧试样的介电常数~温度曲线上仍难以分辨出两个峰的存在, 但从介质损耗~温度曲线上可发现有两个随温度变化较快的

温区, 可以认为来自于两相的存在, 只是与起始两相的相变温度相比, 该温区对应的温度

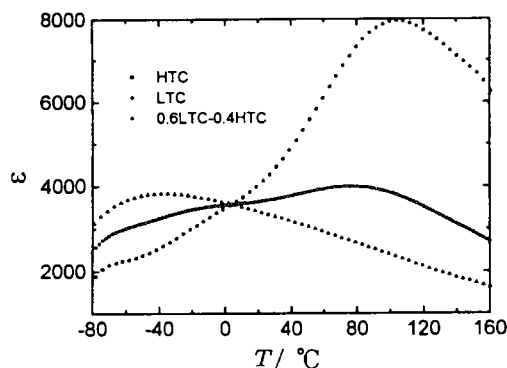


图 1 按对数混合法则计算的 0.6LTC-0.4HTC 复合体的介温曲线

Fig.1 The calculated dielectric constant vs temperature curve for 0.6LTC-0.4HTC composite

明显移动, 说明两相间的固溶程度较大. 可见, 即使采用快烧工艺, 也难以获得两相稳定共存的复相陶瓷.

图 3 分别为采用两种烧成工艺制备的、掺 LiF 的 PZN 复合陶瓷的显微结构 SEM 照片. 可见采用传统烧结工艺制备的 PZN 陶瓷, 其晶粒尺寸较大, 而快烧工艺制备的试样却保持细晶显微结构. 比较两种方法制备的 PZN 陶瓷的显微结构和介电性能, 可以推断, 晶格缺陷促进离子扩散, 从而促进了固溶化反应和晶粒生长.

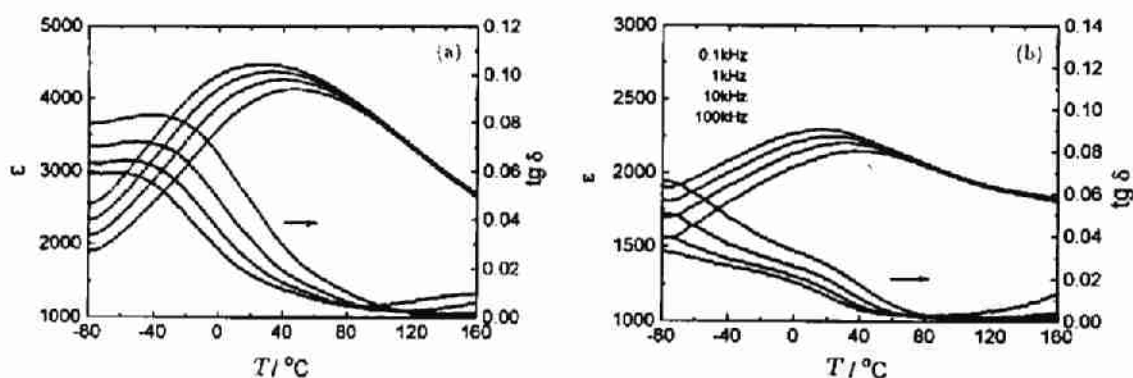


图 2 掺 LiF PZN 复合陶瓷的介电温谱

Fig.2 Temperature dependence of dielectric properties of PZN ceramics doped with LiF

(a) Normally fired (b) Fast fired

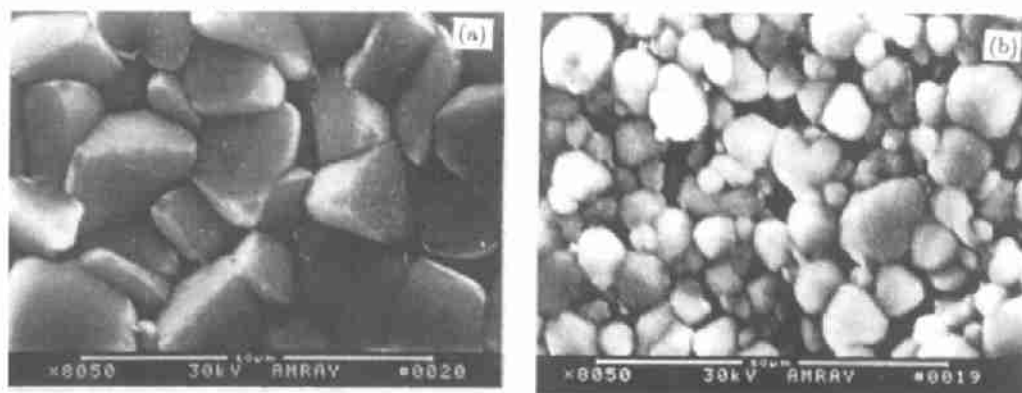


图 3 掺 LiF PZN 复合陶瓷的显微结构

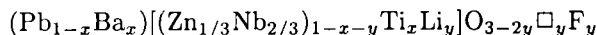
Fig.3 SEM photomicrographs of PZN composite ceramics doped with LiF

(a) Normally fired; (b) Fast fired

图 4 为按快烧工艺制备的、掺 LiF 复合陶瓷试样经 100h 室温老化和去老化的介电温谱. 可见, 老化试样在介电温谱上出现由老化造成的双峰. T. R. Shrout 等人^[6]和 L. Zhou 等人^[7]研究发现, 弛豫铁电陶瓷的室温介电老化与晶格缺陷和化学计量有关, 各种晶格缺陷, 特别是阳离子空位或氧空位的存在将加速老化. 一般认为, 弛豫铁电体的室温介电老化起因于缺陷偶极子与极性微畴的极化矢量 P_s 间的相互作用, 作用的结果使极化矢量 P_s 的

取向缓慢调整, 稳定于能量最低态, 致使测试弱交流电场难以改变 P_s 取向, 使老化温度处的介电常数降低, 从而在介电谱线上出现双峰. 因此, 掺 LiF 对 PZN 复合陶瓷呈现明显老化现象, 可归因于 LiF 的加入引起的晶格缺陷.

实际上, 在 PZN 中引入 LiF 后, 因 Li^+ 的半径 (0.074nm) 与 B 位离子接近, F^- 与 O^{2-} 的半径也较接近 (分别为 0.131nm 和 0.138nm). Li^+ 和 F^- 可能分别进入 B 位和取代氧, 因电价失配, 将引起晶格缺陷. LiF 进入 PZN 晶格中的化学式可写为:



可见, LiF 的引入将产生氧空位. 因此, LiF 掺入的 PZN 陶瓷难以获得两相共存, 可能与 LiF 的引入造成晶格缺陷、活化晶格、加速离子的体扩散有关.

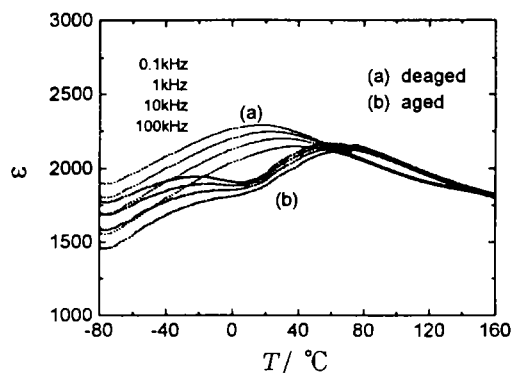


图 4 老化前后掺 LiF PZN 复合陶瓷的介电温谱
Fig.4 Temperature dependence of dielectric constant deaged and aged for PZN composite ceramics doped with LiF

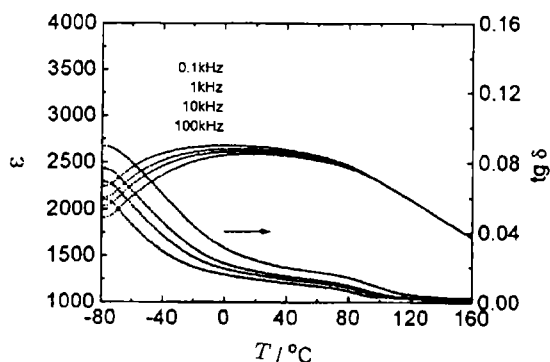


图 5 掺 MgF_2 PZN 复相陶瓷的介电温谱
Fig.5 Temperature dependence of dielectric constant for MgF_2 doped PZN composite ceramics

3.2 MgF_2 助烧的 PZN 复相陶瓷

图 5 是添加 4mol% MgF_2 , 并在 1000°C 保温 1h 烧结试样的介电温谱. 可见, 介电常数和介质损耗与温度的关系曲线上明显表现出两相共存的特征, 与图 1 所示理论计算曲线相似, 只是平坦部分两端点对应的温度明显向低温移动, 这可能是 MgF_2 加入使两相的相变温度降低的结果.

实际上, 因低熔点 MgF_2 的存在, 烧成过程中, 氟化物与主晶相中的 Pb^{2+} 及少量杂质首选形成液相促进烧结; 另一方面在晶粒借助液相生长过程中, 因 Mg^{2+} 半径同 PZN 的 B 位离子 Zn^{2+} 和 Nb^{5+} 相当, 液相中的部分 Mg^{2+} 可进入 B 位, 而 F^- 可取代氧, 其化学式可写为:

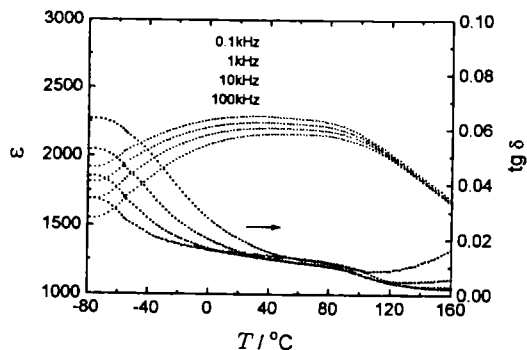
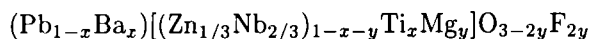


图 6 掺硼硅玻璃的 PZN 复相陶瓷的介电温谱
Fig.6 Temperature dependence of dielectric constant for borosilicate glass doped PZN composite ceramics



可见， MgF_2 进入到 PZN 晶格中，并不引起阳离子或阴离子空位，这可能就是 MgF_2 助烧的 PZN 复相陶瓷保持两相共存的原因。

综上所述，PZN 复相陶瓷中两相共存与添加剂种类密切相关，添加剂引入的晶格缺陷可促进两相间固溶化反应，使两相难以共存。

3.3 硼硅玻璃为助烧剂的 PZN 复相陶瓷

实验发现，在 PZN 复相陶瓷系统中添加 4mol% 硼硅玻璃料，在 1000~1050°C 可实现致密化。

图 6 为 1000°C 保温 1h 条件下制备的含硼硅玻璃 PZN 复相陶瓷的介电温谱。可见，在较宽的温度范围内，介温曲线相当平坦，与理论计算曲线相似，说明材料保持两相共存。

实际上， B^{3+} 的半径仅为 0.02nm，进入钙钛矿结构中的 B 位将引起大的晶格畸变和电价不平衡，因此， B^{3+} 不可能进入晶格 B 位中，而是存在于晶界上参与玻璃相形成。 Si^{4+} 的离子半径为 0.04nm，与钙钛矿结构中 B 位离子的半径相当， Si^{4+} 可进入钙钛矿结构的 B 位。H. Kanai 等人研究发现^[8]， Si^{4+} 进入 B 位将使材料的相变温度提高。本研究中，介温曲线上平坦部分的两端点对应的温度，与起始两相的相变温度比较无明显移动这一实验事实，说明 Si^{4+} 未进入 PZN 晶格中，而是 SiO_2 与 B_2O_3 作为玻璃网络形成离子参加晶界玻璃相形成。因 SiO_2 和 B_2O_3 以玻璃相形式存在于晶界中，不加速两相间离子的互扩散过程，因此 SiO_2 - B_2O_3 助烧的 PZN 复相陶瓷保持两相共存。

表 1 给出了分别以 LiF、 MgF_2 和硼硅玻璃为助烧剂的 PZN 基复相陶瓷的主要介电性能，同时给出了试样的相对密度。高的相对密度值表明，在对应的烧成制度下所有试样已基本烧结。

表 1 低烧 PZN 复相陶瓷的主要介电性能

Table 1 Dielectric properties of PZN composite ceramics with lower sintering temperature

Additives	Sintering conditions	Relative density	ϵ	$\text{tg}\delta/\%$	TCC	
	$/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$				-55°C	$+125^\circ\text{C}$
LiF	1000/60	97.2	4359.6	1.99	-36.44	-25.92
LiF	960/15	95.3	2245.9	1.31	-15.40	-15.75
MgF_2	1000/60	96.4	2630.0	1.50	-8.74	-22.06
SiO_2 - B_2O_3	1000/60	96.8	2243.5	1.38	-13.67	-12.15

表 1 中 ϵ 、 $\text{tg}\delta$ 和 TCC 分别为介电常数、介质损耗和电容温度系数。以上实验结果表明，采用氟化镁为助烧剂，虽然可获得两相共存的 PZN 基复相陶瓷，但因氟化物进入晶格中引起两相的相变温度变化，使电容温度系数不能满足 X7R($TCC \leq \pm 15\%$, $-55\sim+125^\circ\text{C}$) 要求。而以 SiO_2 - B_2O_3 为助烧剂，因 SiO_2 、 B_2O_3 处于晶界玻璃相而不进入晶格中，两构成相的相变温度保持不变，使材料的 TCC 满足 X7R 要求；同时，因玻璃相的存在使介电常数降低。

4 结论

PZN 复相陶瓷中的两相共存与助烧剂种类有关。氟化物为助烧剂可以实现 PZN 基复相

陶瓷的低温烧结, 但因 LiF 引入造成的晶格缺陷不利于复相陶瓷中的两相共存, 并且导致材料出现较大的室温介电老化. 以 MgF_2 为助烧剂可以保持两相共存特征.

硼硅玻璃为助烧剂时, 可使材料保持两相共存, 并且获得了低烧结温度、具有 X7R 温度稳定特性的 PZN 基复相陶瓷.

参 考 文 献

- 1 Takahara H, Kiuchi K. *Adv. Ceram. Mater.*, 1986, **1** (4): 346-349
- 2 Furakawa O, Harata M, Motomass, *et al. J. Mater. Sci.*, 1991, **26**: 5838-5842
- 3 岳振星, 王晓莉, 张良莹, 姚 熹. 功能材料, 1997, **28** (2): 157-161
- 4 岳振星. 西安交通大学博士论文, 1997. 5
- 5 Kingery W D, Bowen H K, Chlmian D R. *Introduction to Ceramics*, Second Edition, New York, 1976
- 6 Shrout T R, Huebner W, Randall C A. *Ferroelectrics*, 1989, **93**: 361-372
- 7 Zhou L, Vilarnho P M, Buptista J L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (9): 2436-2442
- 8 Kanzi H, Furukawa O, Nakamura S-I. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**: 1609-1614

Coexistence of Two Phases in Low-firing $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Composite Ceramics and Dielectric Properties

YUE Zhen-Xing WANG Xiao-Li ZHANG Liang-Ying YAO Xi

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University Xi'an 710049 China*)

Abstract

PZN-based composite ceramics were prepared at lower sintering temperature by using fluorides and borosilicate glass as sintering aids. The correlation between the coexistence of two phases in composite ceramics and sintering aids was studied. The results revealed that the crystal lattice defects caused by additives have detrimental effect on the coexistence of two phases in composites. Incorporation of LiF into PZN crystal lattice promotes the reaction between two phases due to oxygen vacancies, while PZN-based composite ceramics with MgF_2 and borosilicate glass aids maintain diphasic microstructure. PZN-based diphasic ceramics with X7R character were obtained at low sintering temperature by using borosilicate glass as sintering aids.

Key words lead zinc niobate, composite ceramics, relaxor ferroelectrics, dielectric properties