

复相弛豫铁电陶瓷的相组成与介电性能*

岳振星 王晓莉 张良莹 姚 熹
(西安交通大学电子材料研究室 西安 710049)

摘 要

采用两相混合烧结法在 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ 系统中制备了弛豫铁电陶瓷材料. 相组成研究表明, 该陶瓷具有两相共存的复相结构. 对复相陶瓷的介电性能进行了研究, 结果表明, 复相结构可有效地改善弛豫铁电陶瓷的介温特性、频率特性和介质老化性能.

关键词 复相陶瓷, 弛豫铁电体, 铌钽酸铅, 电容器陶瓷, 介电性能

1 引言

近年来, 铅基钙钛矿结构弛豫铁电体因高介电常数、优异的偏压特性和低烧结温度等优点作为多层陶瓷电容器 (MLC) 的介质材料引起了广泛关注, 有些组成作为高介、低烧、温度稳定性要求不太高的, 如 Y5V、Z5U 型 MLC 瓷料已开始工业化生产^[1]. 但在制备温度稳定性要求较高的, 如 X7R 电容器瓷料却遇到了困难, 因弛豫铁电体在广泛的应用温度范围内仅有一个相变峰, 难以用类似 BaTiO_3 掺杂展宽的方法获得高介、温度稳定的单相陶瓷. H. Takahara 等人^[2] 研究表明, 采用复相结构可有效地改善弛豫铁电体的温度特性. 但因烧结过程中复相组元间极易发生固溶而单相化, 因而目前研究的复相弛豫铁电陶瓷仅限于 PFW-PFN^[2]、PMN-BT^[3]、PZN-BZT^[4] 等少数几个系统, 且多为弛豫铁电体与正常铁电体之间的复合, 材料性能离实用要求还相差甚远, 由两种弛豫铁电体之间复合构成的高介、温度稳定复相陶瓷目前还少见报道.

本研究利用 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-BT-PT) 系统中固溶体的居里温度 T_c 随 BT/PT 含量不同在宽广温度范围内连续变化, 及固溶体在较宽组成范围内仍能保持扩散相变特性的特点^[5], 在 PZN-BT-PT 系统中以两种不同 T_c 的固溶体复合, 试图获得高介、温度稳定的 PZN 基复相陶瓷, 并对复相陶瓷的相组成、介温特性、频率特性和老化性能进行研究.

2 实验过程

在 PZN-BT-PT 系统中选择两种组成的固溶体作为构成复相陶瓷的两种组元, 其相变温度分别为 -35°C 和 $+100^\circ\text{C}$, 分别记为低温组元 LTC 和高温组元 HTC, 按 $(1-x)\text{LTC}-x\text{HTC}$ 设计复相陶瓷的组成, 并按两相混合法制备陶瓷.

将分析纯的 PbO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 和 BaCO_3 按一定比例混合, 并在 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 合成 LTC 和 HTC, 然后按 $(1-x)\text{LTC}-x\text{HTC}$ 组成式配料, 成型后放置于刚玉坩埚中, 在 1050°C 保温 1h 条件下烧成陶瓷, 为抑制 PbO 挥发, 在坩埚中入置 $\text{PbO}\cdot\text{ZrO}_2$ 气氛片. 烧成的试样备覆电极, 用于介电性能测试.

* 1996 年 10 月 14 日收到初稿, 11 月 20 日收到修改稿

用计算机控制的 HP4272 ALCR 介电温谱测试系统测试试样的介电温谱, 测试温度范围为 $-80\sim+160^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试频率为 0.1、1、1.0、100kHz. 试样经 160°C 保温 1h 去老化后, 在 25°C 测试老化性能, 频率特性和老化性能测试在 HP4282ALCR 上进行. 用理学 D/Max-2400X 射线衍射仪对试样进行物相分析, 用扫描电镜观察显微结构.

3 结果与讨论

3.1 相组成

图 1 给出了两种起始组元 LTC 和 HTC 预合成粉末的 XRD 图谱. 可见, 两种组元均为钙钛矿结构, 没有检测到对介电性能有不利影响的焦绿石相, 这可以认为起因于 BT/PT 对钙钛矿结构的稳定作用. 由图 1 还可发现, HTC 在 $2\theta=45^{\circ}$ 附近出现明显分峰现象, 而 LTC 无分峰出现, 鉴于低温组元 LTC 处于 PZN-BT-PT 系统中三方钙钛矿相区, 高温组元 HTC 处于 PZN-BT-PT 中三方和四方相界附近^[5], 因而 LTC 为三方钙钛矿结构, HTC 中含有三方和四方钙钛矿相, 因此利用两相 XRD 图上的差异可以表征复合陶瓷中的相组成.

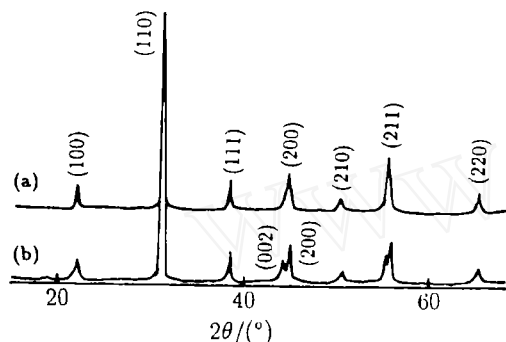


图 1 两起始组元合成粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of two constituent powders

(a) LTC; (b) HTC

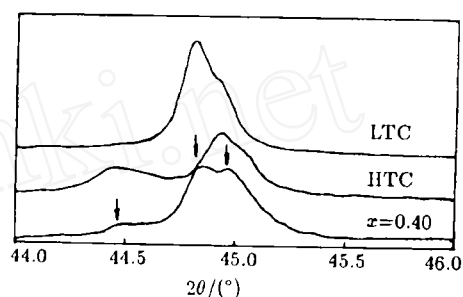


图 2 LTC、HTC 及 0.6LTC-0.4HTC 陶瓷在 $2\theta=45^{\circ}$ 附近的衍射峰

Fig.2 Diffraction peaks at near $2\theta=45^{\circ}$ for LTC, HTC and 0.6LTC-0.4HTC ceramics

图 2 给出了采用 $0.5^{\circ}/\text{min}$ 的慢扫描获得的 LTC、HTC 及 0.6LTC-0.4HTC 复合陶瓷试样在 $2\theta=45^{\circ}$ 附近的 XRD 衍射图谱. 复合陶瓷的 XRD 谱线由三个峰构成, 与 LTC 和 HTC 的衍射峰比较, 可见复合陶瓷的三个峰分别对应于 LTC 的 (200) 峰与 HTC 的三方 (200) 峰和四方 (002) 峰, 鉴于复合陶瓷是由 LTC 和 HTC 经两相混合烧结而成, 因此可以认为复合陶瓷中保持了 LTC 和 HTC 两相共存的复相结构. 对于其它组成复合陶瓷的分析得到同样结果.

分析认为烧结体中两相能够共存与两起始组元的组成相近有关. 本文所研究的复相陶瓷中 LTC 和 HTC 的组成均在 PZN-BT-PT 三元系统中, 二者间的离子浓度差分别为: Pb^{2+} 和 Ba^{2+} 均为 10mol%, Zn^{2+} 、 Ti^{4+} 和 Nb^{5+} 均为 5mol%, 比较小的离子浓度差以及 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 大的离子半径和 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 的高电价不利于离子间的互扩散, 使烧结过程中形成固溶体程度较小, 从而保持两相共存.

图 3 为 0.6LTC-0.4HTC 复相陶瓷的显微结构照片. 可见, 材料致密, 晶粒细小, 晶粒尺寸约 $2\sim3\mu\text{m}$ 与起始粉末的粒度 $1\sim2\mu\text{m}$ 比较, 烧结过程中晶粒生长不明显, 这也说明该系统中离子的互扩散速率较小.

3.2 介温特性

图 4 为 $(1-x)\text{LTC}-x\text{HTC}$ ($x=0.20$ 、 0.30 、 0.40 、 0.50) 四种复相陶瓷在 1kHz 测试频率

下的介电常数随温度的变化, 可见随复相陶瓷中两相的相对含量不同, 材料的介电温度特性变化. 当 $x=0.30$ 时, 介温曲线在宽广的温度范围内相当平坦, 在 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ 温度范围内介电常数随温度变化很小, 表现出优异的温度稳定性.

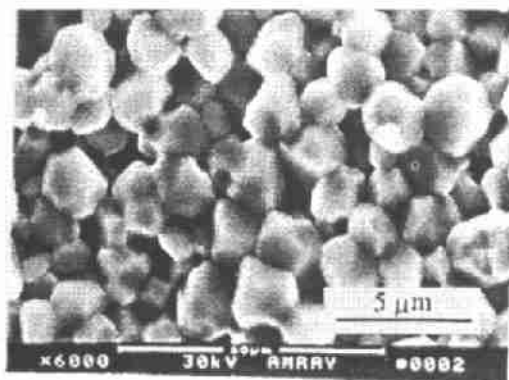


图 3 0.6LYC-0.4HTC 复相陶瓷的 SEM 照片
Fig.3 Photograph of SEM for 0.6LTC-0.4HTC composite ceramics

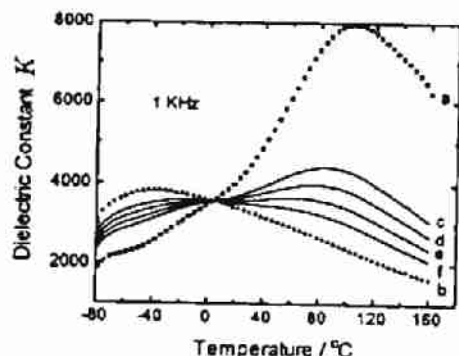


图 5 $(1-x)\text{LTC}-x\text{HTC}$ 复合体的理论计算介电温谱

Fig.5 Calculated temperature dependence of dielectric constant for $(1-x)\text{LTC}-x\text{HTC}$ composites

A: $x=0$, b: $x=1$ (measured), c: $x=0.5$, d: $x=0.4$,
e: $x=0.3$, f: $x=0.2$

对于由两相构成的复合体, 其介电常数应满足对数混合法则:

$$\ln K = x_1 \ln K_1 + x_2 \ln K_2 \quad (1)$$

其中, K 、 K_1 、 K_2 分别为复合体和两构成相的介电常数, x_1 、 x_2 分别为两相的体积分. 图 5 示出了两起始组元 LTC 和 HTC 以及按方程 (1) 计算的不同 x 复合体在 1kHz 下的 $K \sim T$ 曲线. 可见 LTC 和 HTC 均表现出扩散相变特征, 即有较宽的介温曲线, 不同频率下的介电温谱表现出较强的频率弥散, 其频率弥散因子 $\Delta T_c = T_{c(100\text{kHz})} - T_{c(10\text{Hz})}$ 分别为 31 和 15, 因此两种组元都为弛豫铁电体. 将图 4 和图 5 比较可以看出, 实验结果与理论计算结果一致, 证明陶瓷体中两起始相 LTC 和 HTC 确为共存, 同时也说明复合陶瓷的介

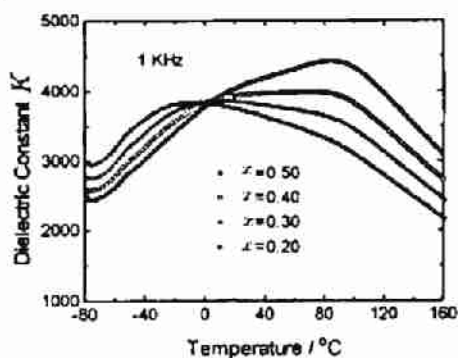


图 4 $(1-x)\text{LTC}-x\text{HTC}$ 复相陶瓷的介电温谱
Fig.4 Temperature dependence of dielectric constant for $(1-x)\text{LTC}-x\text{HTC}$ composite ceramics

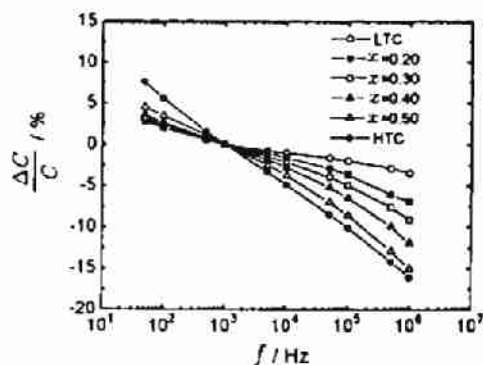


图 6 LTC、HTC 和 $(1-x)\text{LTC}-x\text{HTC}$ 复相陶瓷的频谱

Fig.6 Frequency dependence of capacitance for LTC, HTC and $(1-x)\text{LTC}-x\text{HTC}$ composite ceramics

ISSN 1000-324X
CODEN WCXUET

无机材料学报

JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS

第12卷 第5期

Vol. 12 No. 5

1997

中国科学院上海硅酸盐所主办
科学出版社出版

ISSN 1000-324X
CODEN WCXUET

无机材料学报

JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS

第12卷 第5期

Vol. 12 No. 5

1997

中国科学院上海硅酸盐所主办
科学出版社出版