

含铅弛豫铁电材料 合成过程中的烧录石相*

李承恩 薛军民 倪焕尧 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所 功能材料实验室 上海 200050)

摘要 $Pb(B_1, B_2)O_3$ 型弛豫铁电材料由于其优异的介电性能而日益受到关注, 但是, 由于烧录石相的存在, 很难获得纯钙钛矿相的 $Pb(B_1 B_2)O_3$ 材料, 因而影响对这类材料的研究及其应用。本文以 PMN 为例, 从动力学和热力学角度阐述了烧录石相的形成原因, 并且介绍了几种去除烧录石相的方法, 以求对于含铅弛豫铁电材料中烧录石相的形成有一个较全面的认识。

关键词 含铅弛豫铁电材料, 烧录石相, 钙钛矿相

1 引言

含铅弛豫铁电系列是含铅钙钛矿化合物中的一个重要分支, 其通式为 $Pb(B_1, B_2)O_3$, 其中 B_1 为低价离子, 如 $Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}$ 和 Sc^{3+} 等, B_2 为高价离子, 如 Nb^{5+}, Ta^{5+} 和 W^{6+} 等, 其中发现得最早的是 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (简称为 PMN)。它在 1950 年被 Smolenskii 等 [1] 制得, 后因其具有优良的介电特性而被人们所重视 [2,3]。而后又发现了 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN), $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST), $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PSN) 等系列的化合物, 它们均具有介电系数高, 温度稳定性好, 烧结温度低等特点, 适合于制造多层陶瓷电容器和多种电致伸缩器件 [4,5,6]。尤其是它们的低温烧结的特性, 可以用银替代昂贵的铂或钯作为内电极, 从而大大降低陶瓷电容器的成本。

但是, 在制备 $Pb(B_1, B_2)O_3$ 系列化合物的过程中, 遇到一个严重的问题, 就是运用一般的工艺很难获得纯钙钛矿相的材料, 总是存在着一些烧录石相, 而烧录石相的存在会大大恶化弛豫铁电体的介电性能 [7,8,9]。因此, 如何合成出纯钙钛矿相的弛豫铁电体材料, 就成了制备高性能弛豫铁电材料的关键所在。目前, 对于

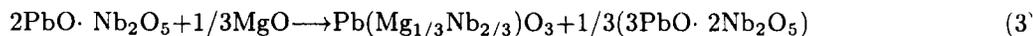
*1995年12月15日收到 1996年4月12日收到修改稿

PMN 合成过程中的烧录石相研究较多,也已经取得了一定的进展,最为突出的是 Swartz[10,11],等提出的二步合成法,成功地抑制了烧录石相的生成。而后人们将此方法应用于其它含铅弛豫铁电体的合成,一般均能取得良好的结果。下面我们主要以 PMN 为例,来讨论一下含铅弛豫铁电体中的烧录石相问题。

2 烧录石相产生的源由

2.1 动力学因素

PMN 合成过程中烧录石相的形成与 $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$ 二元体系形成的化合物和 MgO 的反应活性有关。Inada[12] 通过 DAT 和 XRD 的研究,认为 PMN 不是由三种氧化物直接化合而成,而需经历以下反应过程:



在反应过程中, PbO 和 Nb_2O_5 首先在低温下反应生成立方相的 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ (反应 1), $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 再和 PbO 反应生成三方相的 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, (反应 2), 然后再在较高温度下, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 和 MgO 反应生成 PMN, 但同时又析出了 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 烧录石相(反应 3)。因此, Inada 认为只有经过反复的煅烧和粉碎, 才能获得单一相的 PMN。Inada 的研究结果表明: PbO 和 Nb_2O_5 在低温下易生成 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, 这一结果同 Yamaguchi[13] 研究 $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$ 二元体系化合物的结果是一致的。Yamaguchi 发现, 当 PbO 和 Nb_2O_5 的摩尔比在 3:2 至 3:1 的范围内, 在 500°C - 600°C 温区内总是首先形成很稳定的 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 立方相, 但是, $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 易出现的原因目前还不是很清楚。

Chaput 和 Boilot[14] 认为在 PMN 合成过程中, PbO 和 Nb_2O_5 先形成了四种烧录石相: $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 其中 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 为化学计量比的烧录石相, 而 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 为缺 A 位的烧录石相, $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 为缺 B 位的烧录石相, 因此, 在进一步和 MgO 反应时, 缺 B 位的 $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 由于 BO_6 八面体部分填满而容易接纳 MgO_6 八面体, 从而形成钙钛矿的 PMN 相, 而 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 和 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 则不能。

Swartz 和 Shrout[10] 在仔细研究烧录石相组分时发现, 除了 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 烧录石相外, 还发现含镁的烧录石相, 给出了一个烧录石相的大致分子式: $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ [11], 但是确切的 Mg 含量目前还无法确定。Thomas[15], Wang et al.[16] 和 Chan et al.[17] 等也发现了类似的现象。

我们认为上述三种关于烧录石相的论述基本是不矛盾的, 他们都基于这样一种看法: Pb , Mg , Nb 三种氧化物的反应能力是不相同的, Pb 和 Nb 易在低温下生成稳定相, 阻碍与 MgO 的进一步反应, 所以易残留有中间相—即所谓的烧录石相, 而烧录石相的分子表达式的不同, 反映了他们所用的原料在纯度, 细度以及混合均匀情况上的不同。

Jang[5] 等从动力学角度出发, 归纳了几个形成烧录石相的主要原因: (1) MgO

反应活性差; (2) 组分分布不均匀; (3) PbO 易挥发。Lejeune et al.[8] 等针对上述因素, 改变工艺条件, 获得了较为满意的结果。我们通过改变制粉工艺, 利用液相包裹法调节各反应物的反应活性, 也取得了较好的结果 [27], 列于表 (1)。

表 1 工艺过程对 PMN 形成的影响

Table 1 Influence of ceramics processing on PMN perovskite formation

| 工艺过程 | 改变步骤 A→B | PMN 含量改变 A→B | 原因 |
|------|----------------------------------------|--------------|-------------|
| 原料 | MgO→MgCO ₃ | 42%→81% | 提高 MgO 反应活性 |
| 球磨介质 | 水 → 酒精 | 51%→81% | 提高反应物分散性 |
| 合成温度 | 800 ⁰ C→1000 ⁰ C | 68%→76% | 提高反应温度 |
| 烧结 | 开口 → 密封 | 33% → 80% | 减少 PbO 挥发 |
| 制粉工艺 | 固相法 → 液相包裹 | 55%→90% | 调节各反应物活性 |

到目前为止, 对于 PMN 合成过程的动力学研究还处于定性阶段, 对于烧录石相的形成及转化的动力学过程也缺乏有效的动力学数据, 这方面的机理研究有待于进一步深入。

2.2 热力学因素

从动力学角度出发, PMN 合成过程中烧录石相的形成主要是由各反应的反应能力不一致引起的, 而从热力学角度看, 反映了 PMN 相的热力学不稳定性。换句话说, 正因为 PMN 热力学的不稳定性, 才使得它的合成条件变得苛刻, 并对反应的动力学过程提出了更高的要求。

PMN 属于 ABO₃ 型化合物, 其 A 位离子为 Pb²⁺, B 位离子为 Mg²⁺ 和 Nb⁵⁺, 对于 ABO₃ 型化合物来说, 为了达到它的热力学稳定性, 其各离子尺寸应在一定的范围内, 并且离子键应有一定的强度。Goldschmidt[18] 对于 ABO₃ 型结构的化合物, 提出了一个容限系数 t :

$$t = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2}(r_B + r_0)}$$

r_A 和 r_B 分别为阳离子 A 和 B 的半径, r_0 为氧离子半径, t 值越大, 钙钛矿结构越稳定。

决定 ABO₃ 型化合物热力学稳定性的另一重要因素是离子间化学键的强度, 化学键强度愈大, 则结构愈稳定, 而化学键的强度是和阴阳离子之间的电负性差成正比的。用 Pauling 法 [19] 计算可得 A 离子和 O 离子的电负性差值 X_{A-O} , 以及 B 离子和 O 离子的电负性差值 X_{B-O} , 用 $(X_{A-O} + X_{B-O})/2$ 表示 ABO₃ 型化合物的电负性差。图 1 给出了几种含铅弛豫铁电体的化合物以及几种典型钙钛矿结构化合物的容限系数以及电负性差值。

从图 1 我们可以作一对比, 例如 BaTiO₃(BT) 和 KNbO₃(KN), 它们分别具有较大的容限系数和电负性差值, 因此上述两种化合物的合成无多大困难, 即它们的热力学稳定性给动力学过程带来了便利; 而 PMN 相对以上两种化合物, 容限系数和

电负性差值均不太大, 因此, 在 PMN 合成过程中易形成烧录石相以提高其热力学稳定性。

从图 1 我们可以看出, 几种含铅弛豫铁电体的电负性差值也是有差别的, 其中 PZN 较 PMN 来说, 其容限系数和电负性差值均小, 换句话说, PZN 较 PMN 热力学更不稳定, 因此它比 PMN 等更难合成, 即使用两步法也难以合成。

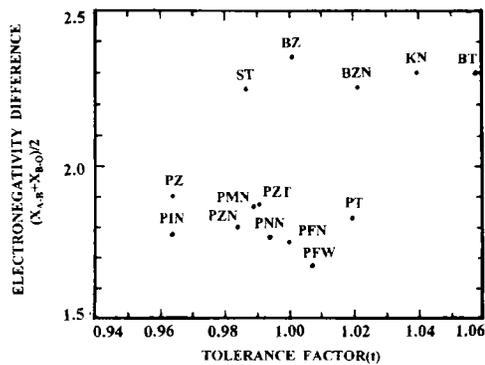


Fig.1 Plot of electronegativity difference vs tolerance factor.

图 1 电负性差和容限系数图。

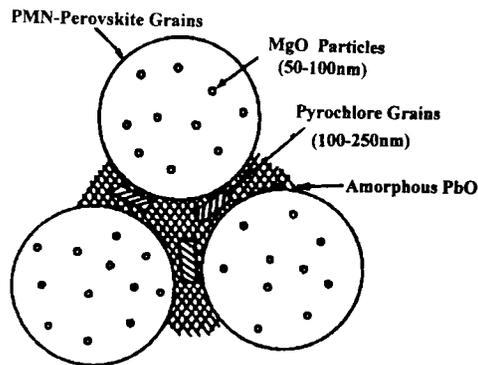


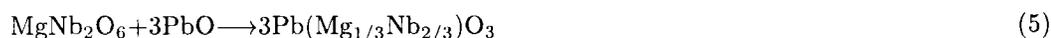
Fig.2 Schematic illustration of the microstructure in PMN ceramics.

图 2 PMN 陶瓷结构示意图。

3 去除烧录石相的方法

为了消除 PMN 合成过程中稳定的烧录石相, 往往加入一些过量的 PbO[20] 或 MgO 来抑制烧录石相的生存。过量 PbO 的加入, 使得 PbO-Nb₂O₅ 形成 B 缺位型烧录石相, 如 Pb₃Nb₂O₈, Pb₅Nb₄O₁₅ 等, 这些 B 缺位型烧录石相, 较易和 MgO 生成 PMN。但是, 过量 PbO 的加入, 使得 PMN 变成非计量化合物, 过量的 PbO 往往游离在 PMN 晶界中, 如图 2 所示。这种情况往往会使得 PMN 材料的电致伸缩系数 K 值降低, 介电系数的降低以及老化增强等 [21]。过量 MgO 的加入, 可以增大 MgO 的分散均匀性和反应能力, 有利于提高 PMN 的介电常数和电致伸缩系数 K 值, 但会使 PMN 的居里点移动。总之采用过量 PbO 和 MgO 来合成 PMN 并不是好的方法。一方面, 这种方法收效甚微, 没有从根本上解决烧录石相的问题; 另一方面, 过量 PbO 和 MgO 的引入, 会引起 PMN 陶瓷各项性能的变化。

Swartz 和 Shrout [10,11] 在 1982 年提出的二步法合成 PMN 的方法, 从根本上解决了 PMN 中出现烧录石相的问题, 这是一个成功的例子。他们将反应活性差的 MgO 和 Nb₂O₅ 首先反应, 生成 MgNb₂O₆, 再使 PbO 和 MgNb₂O₆ 反应生成 PMN 相, 具体反应过程如下:



这种方法在固相反应的条件下获得了 100% 钙钛矿结构的 PMN 粉体, 它的成功原因有两个 (1)MgO 和 Nb₂O₅ 首先反应, 避免了 PbO 和 Nb₂O₅ 生成稳定的中间

相, 因为 PbO 不可能再和 MgNb_2O_6 中的 Nb_2O_5 反应了; (2) MgNb_2O_6 具有氧八面体结构, 和 PMN 钙钛矿结构很相似, 而且 PbO 的化学反应的扩散能力极强, 易于和 MgNb_2O_6 反应生成 PMN。

上述方法目前已不仅仅应用在 PMN 的合成上, 还应用于其它含铅三元化合物上, 也取得了良好的结果, 见表 2。

表 2 两步合成法制备 PMN 及其它材料

Table 2 Fabrication of PMN and various relaxor using two-step synthesis method

| 一步合成法 → 两步合成法 | 钙钛矿含量改变 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| $3\text{PbO} + \text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 3\text{PbO} + \text{MgNb}_2\text{O}_6$ | 70% → 100% |
| $3\text{PbO} + \text{MgO} + \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow 3\text{PbO} + \text{MgTa}_2\text{O}_6$ | 60% → 100% |
| $3\text{PbO} + \text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 3\text{PbO} + \text{NiNb}_2\text{O}_6$ | 80% → 100% |
| $3\text{PbO} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow 3\text{PbO} + \text{ScTaO}_4$ | 60% → 100% |
| $3\text{PbO} + \text{In}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 3\text{PbO} + \text{InNbO}_4$ | 20% → 70% |

Guha & Anderson [22] 通过另一种两步合成法来合成 PMN。他们先将 3PbO 和 Nb_2O_5 反应生成 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, 再和 MgO 反应生成 PMN。这种方法的出发点在于 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 为缺 B 位型烧录石相, 它应该能和 MgO 反应生成 PMN。但是鉴于 PbO-Nb-2O_5 系统合成反应的特殊性 [13], 要先生成 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 是一项较艰难的工作, 这里同样存在着一个如何去除烧录石相 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 的问题。Guha & Anderson 通过在 820°C 反复煅烧和粉碎才获得了化学计量比的 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, 而后 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 和 MgO 的反应是不成问题的, 它们 900° 左右就能生成 100% 钙钛矿相的 PMN 相。这种两步合成法虽然不是一种很理想的方法, 但它说明了这样一种想法: PbO 和 Nb_2O_5 化合物中的烧录石相, 有的能和 MgO 进一步反应, 有的则不能。这正证实了 Lejeune 等的观点。

为了获得高质量的 PMN 粉体, 发展了多种化学制备 PMN 粉体的方法, 但是总的来分可分为两大类: 溶胶-凝胶法和共沉淀法, 根据所用原料及沉淀剂的不同, 又可分为柠檬酸盐溶液凝胶法 [23], 醇盐溶液凝胶法 [24], 草酸盐共沉淀法以及 KOH 共沉淀法 [25] 等。

运用两步固相法 ($\text{PbO} + \text{MN}$) 的合成温度最低, 在 700°C 左右。我们通过对 MN 和 PbO 反应机理的研究, 发现 MN 和 PbO 合成 PMN 的反应为扩散反应, 反应形式为 PbO 向 MN 扩散, 其反应的活化能约 150kJ/mol [28]。据 Chen [26] 的报道, 一步合成 PZMN ($\text{PbO} + \text{ZnO} + \text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$) 的反应活化能为 385kJ/mol , 由此可见两步固相法改变了合成路线, 大大降低了反应活化能, 这主要和 PbO 的强扩散能力有关。相对与柠檬酸盐溶液-凝胶, 草酸盐共沉淀及 KOH 共沉淀等化学法, 两步固相法的合成温度要低得多, 目前尚无确切的动力学数据来确定上述几种化学法的合成过程, 但是, 从上述的最终合成温度推测, 化学法合成 PMN 的过程和一步固相法 ($\text{PbO} + \text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$) 合成 PMN 的过程应是相同的。都是先生成烧录石相, 再和 MgO 反应生成 PMN 钙钛矿相, 只是由于化学法的高均匀性以及颗粒的超细使得 MgO 的

活性大大提高而易消除烧录石相。但是,化学法中醇盐溶液-凝胶法制备 PMN 是一个例外,其合成温度为 715°C ,相对于其它的化学法要低得多。

综上所述,去除 PMN 合成过程中的烧录石相的方法不外乎是加入过量氧化物,改变合成途径及化学法制备等,其中改变合成途径—— 二步合成法是最成功的一例,它成功地解决了 PMN 等材料的烧录石相问题。但是,对于 PZN 等材料的合成却没有取得预期的效果,这可能和这些材料本身结构的热力学稳定性有关。

4 结语

烧录石相的存在是含铅弛豫铁电材料合成过程中的一个普遍现象,烧录石相的产生既和合成过程中的动力学因素有关,又和材料本身的热力学稳定性有关。对于 PMN 等材料来说,其合成动力学过程是影响烧录石相形成的主要因素。因此,改善这些材料的合成过程,如采用细颗粒原料,增加球磨时间,提高原料反应活性等均能有效地抑制烧录石相的形成。其中最为典型的就二步合成法,它改变了合成的步骤,将 B 位的两种组份先合成,再和 PbO 反应,这种方法可以得到几乎 100% 钙钛矿相的 MN 材料。但是,二步合成法却不能成功地运用于 PZN 等材料的合成,这是因为这种材料钙钛矿相的形成受其热力学因素的控制,其钙钛矿相在很大温度范围内处于热力学亚稳态 (600°C - 1400°C)。因此,要去除或防止这种材料中的烧录石相,供选择的方法有:(1)降低烧结温度使其不进入热力学亚稳区;(2)提高其钙钛矿结构的热力学稳定性,如添加 BaTiO_3 , SrTiO_3 等。

参考文献

- 1 G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **3** (1958) 1380.
- 2 G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Sol. Sta.*, **1** (1959) 1429.
- 3 G.A. Smolenskii and V.A. Isupov, *Sov. Phys. Sol. Sta.*, **2** (1961) 2584.
- 4 K. Uchino, S. Nomura, L.E. Cross, S.J. Jang and R.E. Newnham, *J. Appl. Phys.*, **51** (1980) 1142.
- 5 S. Jang and L.E. Cross, *Ferroelectrics*, **27** (1980) 31.
- 6 S. Nomura and J. Kuwata, *Ferroelectrics*, **41** (1982) 117.
- 7 M. Lejeune and J.P. Boilot, *Ceramics Int.*, **8**(3) (1982) 99.
- 8 M. Lejeune and J.P. Boilot, *Ceramics Int.*, **9**(4) (1983) 119.
- 9 G. Desgardin, *Mat. Che. and Phys.*, **8** (1983) 469.
- 10 S.L. Swartz and T.R. Shrout, *Mat. Res. Bull.*, **17** (1982) 1245.
- 11 S.L. Swartz and T.R. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) 5.
- 12 M. Inada, *Japa. Nati. Tech. Rep.*, **23**(1) (1977) 95.
- 13 Osamu Yamaguchi and Yasumichi Mukaida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6) (1990) 1705.
- 14 Frederic Chaput, J.P. Boilot, M. Lejeune, R. Papievnik and Hubert, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8) (1989) 1335.
- 15 E. Goo and G. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(8) (1986) C-188.

- 16 H.C. Wang, W.A. Schulze and D.F. Johnson, *presented at 87th Annual Meeting, the American Ceramic Society, Chicago, IL* (1986).
- 17 H.M. Chan, A. Gorton, C. Jie, D.M. Smyth and M.P. Harmer, *ibid.*
- 18 V.M. Goldschmidt, *Shrifter Norske Videnskaps-Aked. Oslo: Matemot. Naturuid. Klasse, No.2* (1926).
- 19 L. Pauling, Cornell University, New York, 1960.
- 20 M. Lejeune and J.P. Boilot, *Ferroelectrics*, **54** (1984) 191.
- 21 L. Swartz and T.R. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67(5)** (1984) 311.
- 22 J.P. Guha and H.U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69(11)** (1986) C-287.
- 23 Jin Jang, S. Hoonoh and Jong H. Moon, *J. Am. Ceram. Soc.* **75(1)** (1992) 82.
- 24 A. Watanabe, H. Haneda, Y. Moriyoshi and S. Shirasaki, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 1245.
- 25 G. Guzman and M.A. Aegerter, *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 6510.
- 26 San-Yuan Chen, Chien-Min Wang and Syh-Yah Chang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74(10)** (1991) 2506.
- 27 倪焕尧, 薛军民, 李承恩, 冯楚德, 液相包裹法制备 PMN 微粉的研究, 无机材料学报, 出版中, (1996) 11.
- 28 薛军民, 李承恩, 倪焕尧, 殷之文, 二步法合成 PMN 的合成机理研究, 中国科学院功能材料开放实验室论文集 (1995).

PYROCHLORE IN SYNTHESIS PROCESS OF LEAD-BASED FERROELECTRIC RELAXOR

LI Chengen, XUE Junming, NI Huanyao, YIN Zhiwen

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

ABSTRACT

Compositions in the perovskite family, having the general formula $Pb(B_1, B_2)O_3$ and known as ferroelectric relaxors are of considerable interest. However, such materials are difficult to be fabricated without the appearance of a pyrochlore phase. In this paper, recent works on the kinetics and thermodynamics of the perovskite vs pyrochlore formation specially for PMN are analysed, and several methods of preparing pure perovskite phase are presented.

KEY WORDS Lead-based ferroelectric relaxor, pyrochlore, perovskite