

不同烧结温度对 PMN 基铁电陶瓷 B 位有序度的影响

杨 超 刘敬松* 张敏芳 游美容

(西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室—
省部共建国家重点实验室培育基地, 绵阳 621010)

摘要: 本文研究了不同烧结温度下, CuO 添加对 0.94PMN-0.06PT(PMN-6PT)弛豫铁电陶瓷 B 位化学有序度的影响。拉曼和 XRD 分析结果表明, 不同的烧结温度下, 离子取代不同, 对 B 位有序度的影响不同。烧结温度在 950 °C 时, 主要是 Cu^{2+} 进入晶格, 不影响 B 位化学有序度; 烧结温度在 1 080 °C 时, 主要是 Cu^{1+} 进入晶格, B 位化学有序度改变。介温测试所表现出来的弛豫特性与拉曼分析有序度的结果相一致。

关键词: 烧结温度; 弥散度; 有序度; 拉曼分析

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2145-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.334

Effect of Sintering Temperature on B-Site Order of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -Based Ferroelectric Ceramics

YANG Chao LIU Jing-Song* ZHANG Min-Fang YOU Mei-Rong

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

Abstract: The effect of CuO doping on B-site order of 0.94Pb $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.06PbTiO₃ (abbreviated as PMN-6PT) ceramics with different sintering temperatures was studied. The Raman and XRD results revealed that under different sintering temperature, ion substitution was different, which had different influence to B-site order. Sintering temperature at 950 °C, Cu^{2+} ions entered the crystal lattice and made no difference in the B-site order. However, Sintering temperature at 1 080 °C, Cu^{1+} ions entered the crystal lattice and had an effect in the B-site order. The dependence of dielectric constant on temperature illustrated an obvious relaxor characteristic for CuO doped PMN-based ceramics, which was in accord with Raman spectra analysis.

Key words: sintering temperature; diffuseness parameter; B-site order; Raman spectra

铌镁酸铅 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)是典型的弛豫铁电材料,也是非常重要的功能材料,在多层陶瓷电容器(MLCC)、高储能密度脉冲电容器、电光器件、微位移驱动器和位移器、铁电薄膜存储器等领域有着广泛的应用前景^[1-4]。PMN 能与钛酸铅 PT(PbTiO_3)固溶形成新的弛豫铁电体 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$,它的弛豫行为直到在准同型相界附近($x=35\%$)才消失^[5]。PMN-

PT 因具有多变的介电和压电性能而受到广泛关注。

弛豫铁电体与正常铁电体相比,具有两个典型的特征:弥散相变和频率色散。针对弛豫铁电体的弛豫特性,国内外学者先后提出了一系列理论和模型来解释它,其中比较成熟的主要有:成分起伏理论^[6]、有序-无序理论^[7]、超顺电理论^[8]、微畴-宏畴转

收稿日期:2013-03-19。收修改稿日期:2013-05-16。

四川省教育厅青年基金(No.09ZB095)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:liujingsong@swust.edu.cn

变模型^[9]等。其中,有序-无序理论更受青睐。

Cross^[8]等较早研究了有序无序结构与介电弛豫的关系,通过改变退火条件观察 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 材料的 B 晶位上的有序程度与弥散相变的关系,得出结论,弥散相变与 B 位离子有序无序排列密切相关,无序态对应明显的弥散相变现象。一般认为,在两种离子占据 B 位的 $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 系统中,如果 B' 与 B'' 的化合价不等,则 B' 与 B'' 在 B 位的分布应是无序的,因为要对应着电荷的平衡。但陈捷^[7]等在 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 中发现了有序畴,在这些畴中, Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 以 1:1 做有序排列,形成晶格周期比普通晶胞大一倍的超结构,这些超结构与基体的化学配比完全不同,因为基体材料中 $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Nb}}=1:2$,而有序微区 $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Nb}}=1:1$,这就导致了电荷不平衡区的存在。而随着有序微区的增长,空间电荷产生的库仑力会阻碍有序微区的继续扩大,通过理论计算得到纯 PMN 的有序畴尺寸应为 6 nm 左右,这与实验得出的有序畴尺寸相符合,这种纯 $n_{\text{Mg}}^{2+}:n_{\text{Nb}^{5+}}=1:1$ 有序结构亦被称为 PMN 空间电荷模型。另外, Akbas^[10]等提出 PMN 中 B 位有序微区的结构是混合 1:1 的,即有序微区的 B 位离子是混合有序 $n_{(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})_{1/2}}:n_{\text{B}'_{1/2}}=1:1$,而非纯 1:1 有序结构,这种有序结构在 $\langle 111 \rangle$ 方向上每一层的 $(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})_{1/2}$ 亚结构中 B' 和 B'' 是随机分布的,简言之,混合 1:1 有序结构中存在随机分布的亚结构,有序中包含有无序。两种模型为解决不同的现象而存在。

研究发现,对 PMN 进行施主或受主掺杂可以有效弥补或加剧电荷的不平衡,从而改变材料的有序度。姚文龙^[5]等分别用 Li^+ 和 Yb^{3+} 对 PMN-10PT 进行掺杂,得出 Li^+ 能增大 B 位离子有序度,频率色散和弥散程度都减小; Yb^{3+} 导致 B 位离子有序度减小,频率色散和弥散程度都增大。Fu^[11]等用 La^{3+} 对 PMN 进行掺杂,得出 La^{3+} 也能增大 B 位离子有序度。

CuO 是很多陶瓷材料的助烧剂,如 KNN-BT 压电陶瓷^[12]、 ZnTa_2O_6 ^[13] 和 PMNT ^[14] 电介质陶瓷等,都有明显地助烧效果。Wang^[15] 等用 CuO 作添加剂,使 0.25PMN-0.40PT-0.35PZ 压电陶瓷的烧结温度从 1 260 °C 降低到 950 °C。可是 Cu 离子的存在有两种形式,即 Cu^+ 和 Cu^{2+} ,不同的烧结温度是否会产生不同的离子取代结果。本文使用 Swartz 等^[16] 的铌铁矿法制备 PMN 基铁电陶瓷,采用拉曼光谱研究不同烧结温度对 CuO 添加 0.94PMN-0.06PT (PMN-6PT) 陶瓷的 B 位离子有序度的影响。

1 实验部分

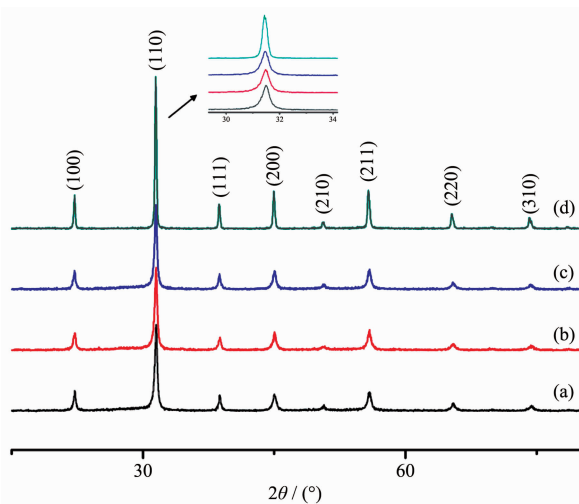
以分析纯的 PbO 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 TiO_2 、 CuO 为原料,材料的基本组成可表示为: PMN-6PT- $x\text{CuO}$,其中 CuO 的添加量分别是 0、0.015、0.03 和 0.06 mol,采用铌铁矿法制备 PMN-6PT- $x\text{CuO}$ 粉体。制备工艺如下: MgO 和 Nb_2O_5 按计量比在 1 100 °C 下反应 6 h 制得 MgNb_5O_6 (MN) 备用;再用 MN 前驱体、 PbO 、PT 在 850 °C 下煅烧 2 h 制得 0.94PMN-0.06PT 陶瓷粉料,合成的 PMN-6PT 与 CuO 混磨,干燥后在 650 °C 下保温 1 h。最后,加入 PVA 造粒,在 120 MPa 下压制成 Φ 30 mm 的圆片,用双坩埚密封法,将其埋于锆酸铅粉末中,在不同烧结温度下保温 4 h 烧成。烧成的陶瓷片经打磨抛光,涂覆银浆,550 °C 烧银。

采用日本理学 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的组成及结构进行分析,使用 Renishaw InVia 型激光 Raman 光谱仪 (激发波长 514.5 nm,极化模式 XZZY) 对样品进行拉曼光谱分析,再使用 Agilent 4284 精密 LCR 仪对部分样品做介温分析 (1 kHz)。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

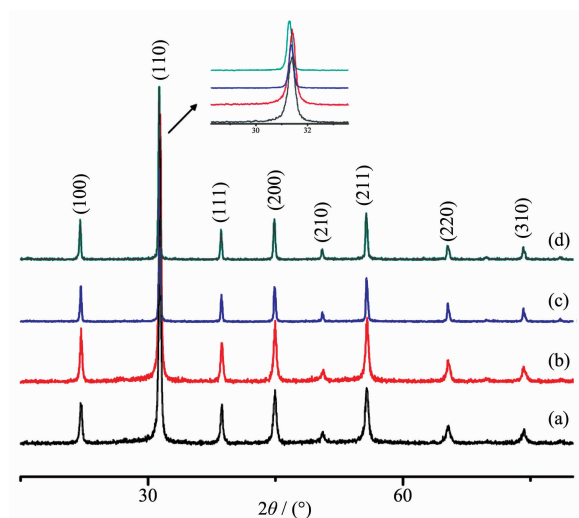
图 1 和图 2 是不同烧结温度下各样品陶瓷粉末的 XRD 图。与标准 XRD 卡片对比发现:合成的样品都是单一的钙钛矿相,没有焦绿石相出现。用 XRD 数据计算样品的晶格参数和晶胞体积发现,掺



(a) $x(\text{CuO})=0$; (b) $x(\text{CuO})=0.015$; (c) $x(\text{CuO})=0.03$; (d) $x(\text{CuO})=0.06$

图 1 烧结温度 950 °C 下各样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples sintered at 950 °C



(a) $x(\text{CuO})=0$; (b) $x(\text{CuO})=0.015$; (c) $x(\text{CuO})=0.03$; (d) $x(\text{CuO})=0.06$

图 2 烧结温度 1 080 °C 下各样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples sintered at 1 080 °C

入不同含量的 CuO 和采用不同的烧结温度后,晶格都发生了畸变,说明部分 Cu 离子进入晶格并产生了影响。根据洪特规则,全满时能量最低,Cu⁺(3s²3p⁶3d¹⁰)比 Cu²⁺(3s²3p⁶3d⁹)更加稳定,由热力学数据计算,当温度超过 1 273 K 时,CuO 就会分解生成 Cu₂O,关于 CuO 的高温分解已有报道^[17]。根据晶体化学置换的原则,金属阳离子更容易取代电价和离子半径相近的离子,那么掺入 CuO 后,晶格常数变化,认为是 950 °C 下,主要是 Cu²⁺(半径为 0.073 nm)进入晶格,而 1 080 °C 下,主要是 Cu⁺(半径为 0.077 nm)进入晶格,它们都取代 Mg²⁺(半径为 0.072 nm)离子。

2.2 拉曼光谱

图 3 和图 4 为不同烧结温度所得陶瓷样品的室温拉曼光谱图。Husson^[18]总结了 PMN 的拉曼光谱表征如下:频率 260、500~600 和 780 附近对应的分别是 O-B-O 弯曲振动模、Nb-O-Nb 伸缩振动模和 Nb-O-Mg 弯曲振动模(A_{lg} 模),也就是图中的 A、B、C 峰。当极化模式为 XZZY、温度范围在 77~347 °C 时,

Nb-O-Nb 伸缩模对应的 B 峰不分裂;当温度低于 77 °C,B 峰分裂成 2 个峰 B₁、B₂(在 500~600 cm⁻¹)^[19]。表 1 列出了不同烧结温度下各样品的拉曼特征峰。可以看到,不同的烧结温度,3 个特征峰对应的形状和频率都不一样,这也暗示了 Cu 离子进入晶格的形式不同。

其中的 C 峰(在 780 cm⁻¹ 附近)由 Nb-O-Mg 弯曲

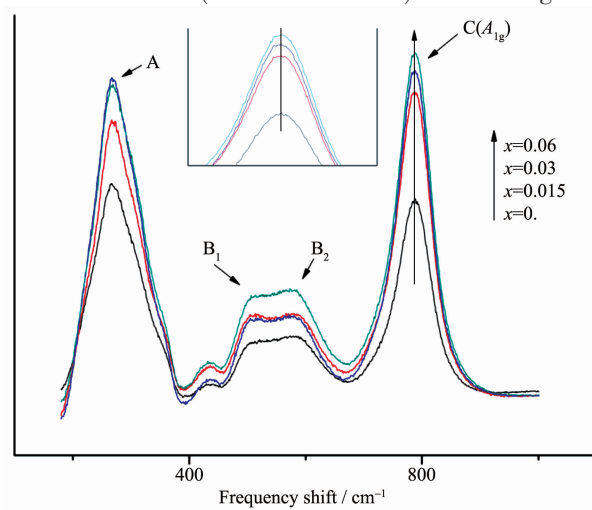


图 3 烧结温度 950 °C 下各样品的拉曼图谱

Fig.3 Raman spectra of samples sintered at 950 °C

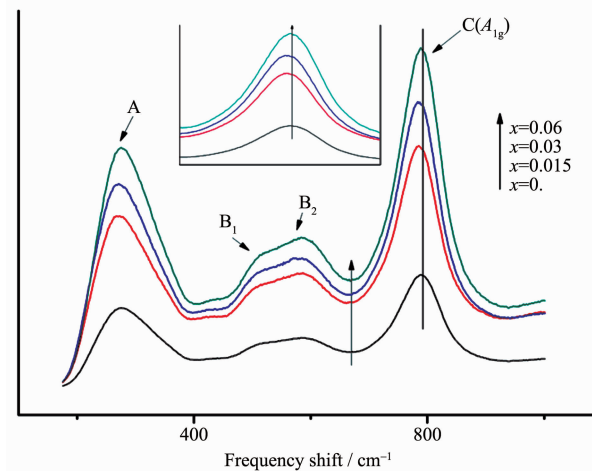


图 4 烧结温度 1 080 °C 下各样品的拉曼图谱

Fig.4 Raman spectra of samples sintered at 1 080 °C

表 1 各样品在室温测得的 3 个特征峰频率变化

Table 1 Frequency shift of the three characteristic peaks of samples at room temperature

PMN-6PT-xCuO	Peak A / cm ⁻¹		Peak B ₁ / cm ⁻¹		Peak B ₂ / cm ⁻¹		Peak C / cm ⁻¹	
	1 080	950	1 080	950	1 080	950	1 080	950
$x=0$	270	270	504	504	589	589	788	788
$x=0.015$	272	270	503	504	588	587	785	788
$x=0.03$	273	270	501	504	586	586	783	788
$x=0.06$	275	270	507	504	583	583	787	788

模所引起,对应 A_{1g} 活性模式。该模类似于一个自由氧八面体振动模式,与空间群为 $Fm3m$ 的纳米有序微区有关,可作为 B 位化学有序度的有效探针^[5,11],该模式直接反应了钙钛矿结构中氧八面体的微小变化。图 5 所示为不同烧结温度下各样品的 A_{1g} 模频率变化。从图中可以明显看到,烧结温度不同, A_{1g} 模的频率变化也不同。当烧结温度为 1 080 °C 时,对应 A_{1g} 模的频率先减小后增大;而烧结温度为 950 °C 时,对应 A_{1g} 模的频率则保持不变。 A_{1g} 模的频率变化暗示,高温下, Cu^{1+} 的存在对 B 位化学有序度产生影响。

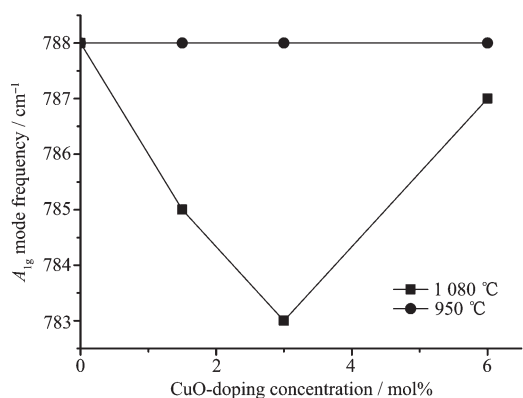


图 5 不同烧结温度下对应的 A_{1g} 模频率变化

Fig.5 Frequency shift of the A_{1g} mode under different sintering temperature

实验表明,化学掺杂^[20]和退火热处理^[21]可以改变 PMN 的 B 位离子有序度,本文使用的是化学掺杂方法。Fu 等总结出用 A_{1g} 模的半高宽(FWHM)来表征 B 位离子的有序度^[5],即 A_{1g} 模的半高宽变窄对应着 B 位有序度的变大,其结果与 HREM 的分析相符合。从图 3 和图 4 中对该峰半高宽的计算后发现,950 °C 时,半高宽没有变化,B 位有序度不发生变化;而 1 080 °C 时,半高宽发生了变化,相应的变化值已列于表 2 中,那么 B 位化学有序度先增大后减小。可以解释为 Cu^{2+} 离子进入晶格等价取代 Mg^{2+} 离子,不产生电荷补偿或削弱,因而对有序度无影响; Cu^{1+} 离子进入晶格不等价取代 Mg^{2+} 离子,会使 1:1 有序区电荷不平衡效应改变,从而改变有序度。

表 2 1 080 °C 各样品 A_{1g} 模的半高宽

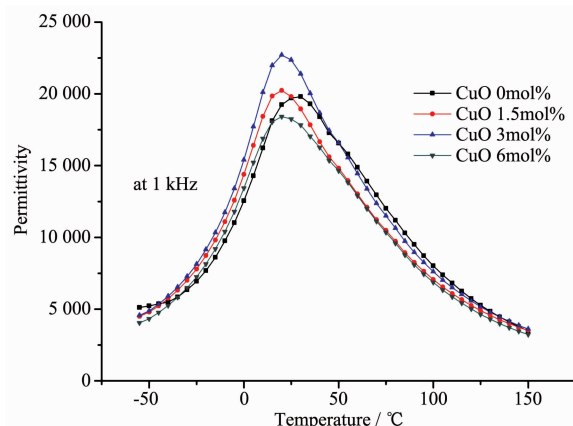
Table 2 Full width at half maximum of A_{1g} mode of samples sintered at 1 080 °C

CuO	$x=0$	$x=1.5\text{mol}\%$	$x=3\text{mol}\%$	$x=6\text{mol}\%$
FWHM of A_{1g} mode	81	75	73	78

有序结构的形成与弛豫铁电体的弛豫特性有很大关系,实验证明,无序态对应明显的弥散相变现象^[8,22-23]。而实验中发现 PMN 掺 La 的弥散相变(DPT)的强弱难于与 B 位有序微区的大小简单相联系,其原因可能是 A 位掺杂的 PMN 不同于纯 PST 或纯 PMN,前者不但有 B 位离子的有序问题,而且还有 A 位离子(可能还有掺 La 引起的铅空位)的有序问题,它其实是 A、B 位离子的有序无序结构的协同作用^[24]。 Cu 离子进入晶格只引发 B 位离子有序无序结构的改变,因此,可以运用有序无序模型来解释弥散程度与有序度的关系。那么,对 1 080 °C 的样品弥散度(δ)进行计算,计算方程^[25]如下:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{1}{2\varepsilon_m \delta^2} (T - T_m)^2 \quad (1)$$

式中: ε 和 ε_m 为相对介电常数及其最大值, T 和 T_m 为 ε 和 ε_m 对应的温度, δ 是弥散度。图 6 是样品烧



Sample not added CuO was sintered at 1 200 °C

图 6 1 080 °C 样品的介电温谱

Fig.6 Temperature dependence of dielectric constant of samples sintered at 1 080 °C

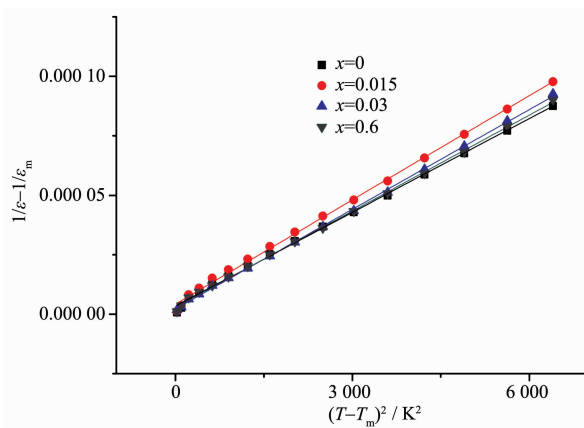


图 7 陶瓷样品的 $(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m) \sim (T - T_m)^2$ 线性拟合图

Fig.7 Linear fitting graph of $(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m) \sim (T - T_m)^2$

结温度 1 080 °C 的介电温谱。在 $T > T_m$ 的条件下,对 $(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m) \sim (T - T_m)^2$ 进行线性拟合,图 7 为拟合图。由直线斜率计算得到的弥散度 δ 已呈现在图 8 中。根据有序无序模型,从图 8 中可以看出随着 CuO 掺杂量的增加弥散程度先减小后增加,表明 Cu^+ 离子的引入,使 B 位离子有序度先增加后减小,与拉曼光谱分析结果一致。

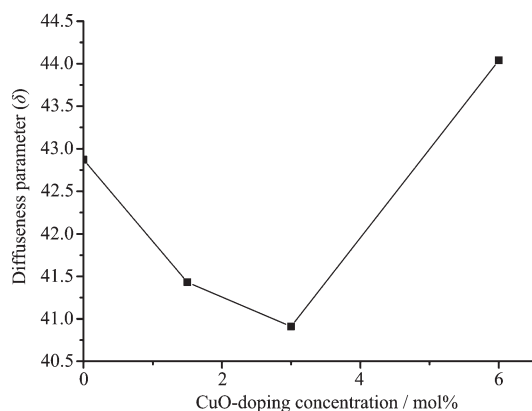


图 8 各样品的弥散度

Fig.8 Diffuseness parameter δ of samples

3 结 论

本文采用传统固相法制备铅基铁电陶瓷,研究了不同烧结温度下,添加 CuO 对 PMN-6PT 弛豫铁电陶瓷 B 位化学有序度的影响。拉曼和 XRD 分析结果表明,不同的烧结温度下,离子取代不同,对 B 位有序度的影响不同。烧结温度在 950 °C 时,主要是 Cu^{2+} 进入晶格,不影响化学有序度;烧结温度在 1 080 °C 时,CuO 分解为 Cu_2O , 主要是 Cu^+ 进入晶格,有序度改变。介温测试所表现出来的弛豫特性与拉曼分析有序度的结果相一致。

参考文献:

- [1] CHEN Xue-Feng(陈学锋), LI Hua-Mei(李华梅), LI Dong-Jie(李东杰), et al. *Acta Phy. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2008**,**57**(11): 7298-7303
- [2] Haertling G H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**,**82**(4):797-818
- [3] Swartz S L, Shrout T R, Schulze W A, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1984**,**67**(5):311-314
- [4] Uchino K. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1986**,**65**:647-652
- [5] YAO Wen-Long(姚文龙), FENG Chu-De(冯楚德), YANG Yi(杨毅), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2002**,**17**(6):1181-1186
- [6] Smolensky G A, Isupov V A, Agranaovska A I, et al. *Soc. Phys. Solid. State.*, **1961**,**2**(11):2584-2594
- [7] Chen J, Chan H M, Harmer M P. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1989**, **72**(4):593-598
- [8] Cross L E. *Ferroelectrics*, **1987**,**76**(1):241-267
- [9] Yao X, Chen Z L, Cross L E. *J. Appl. Phys.*, **1983**,**54**(6):3399-3403
- [10] Akbas M A, Davis P K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**,**80**(11): 2933-2936
- [11] Fu M J, Kojima S, Zhao C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**79**: 3938-3940
- [12] Lin D, Kwok K W, Chan H L W. *J. Appl. Phys.*, **2007**,**90**: 232903
- [13] Huang C L, Chiang K H. *Mater. Res. Bull.*, **2004**,**39**(11): 1701-1708
- [14] Jo W, Ollagnier J B, Park J L, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2011**,**31**(12):2107-2117
- [15] Wang L, Mao C L, Wang G S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2013**,**96**(1):24-27
- [16] Swartz S L, Shrout T R. *Mater. Res. Bull.*, **1982**,**17**(10):1245-1250
- [17] Hoang N N, Huynh D C, Nguyen T T, et al. *Appl. Phys. A*, **2008**,**92**:715-725
- [18] Husson E, Abello L, Morell A. *Mater. Res. Bull.*, **1990**,**25**(4):539-545
- [19] Li T, Liu J, Li H, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2011**, **22**(8):1188-1194
- [20] LI Xin-Yuan(李新元), FENG Chu-De(冯楚德), LI Cheng-En(李承恩), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **1998**, **13**(6):823- 829
- [21] Bokov A A. *Ferroelectrics*, **1996**,**183**(1):65-73
- [22] ZHONG Wei-Lie(钟维烈). *Ferroelectrics Physics*(铁电体物理学). Beijing: Science Press, **2000**.
- [23] Set ter N, Cross L E. *J. Mater. Sci.*, **1980**,**15**(10):2478-2482
- [24] QU Shao-Bo(屈绍波), YANG Zu-Pei(杨祖培), GAO Feng(高峰), et al. *J. Mater. Engin.(Cailiao Gongcheng)*, **2000**,**1**:44-48
- [25] Mitoseriu L, Stancu A, Fedor C, et al. *J. Appl. Phys.*, **2003**, **94**(3):1918-1925