

铌酸钾钠基无铅透明陶瓷制备及性能*

王斌科^{1)2)†} 田晓霞²⁾ 徐卓¹⁾ 屈绍波²⁾ 李振荣¹⁾

1) (西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049)

2) (空军工程大学理学院, 西安 710051)

(2011年12月7日收到; 2012年4月11日收到修改稿)

采用传统固相烧结工艺, 结合特殊的气氛控制技术, 制备了铌酸钾钠 (KNN) 基无铅透明陶瓷 $x\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (简写 $x\text{BSN}-(1-x)\text{KNN}$). 并对其微观结构、介电、铁电性能和光学透光率进行了研究. 结果表明该体系陶瓷具有准立方钙钛矿结构, 没有其他杂相, 晶粒大小与可见光波长相当, 高度致密, 无明显的晶界存在. 在 $x = 0.05$ 时, d_{33} 最高可达到 110 pC/N , $2P_r$ 达到 $25.4 \mu\text{C/cm}^2$. 同时该材料具有良好的透明性, 在可见光范围内, 透过率达到 54% 左右, 近红外 2500 nm 处, 透过率接近 83%, 是一种有望取代铅基透明陶瓷的环境友好型无铅透明陶瓷.

关键词: 铌酸钾钠, 无铅透明陶瓷, 透过率, 晶界

PACS: 77.84.-s, 78.20.Ek, 78.20.-e, 78.55.-Hx

1 引言

透明陶瓷性能优异、应用广泛, 是一类备受关注的新型材料. 这类材料是新型光电子材料与器件发展的基础, 是现代信息技术、未来光计算机技术和先进控制技术的关键.

目前已经成功开发的透明陶瓷有氧化铝透明陶瓷、氧化钇透明陶瓷、氮化铝透明陶瓷以及 PLZT 电光透明陶瓷和激光透明陶瓷等^[1]. 在这些透明陶瓷体系中, 无铅透明陶瓷如氧化物^[2]、氮化物^[3]、氟化物、硫化物、硒化物及碲化物等有些属于激光透明陶瓷, 有些属于红外透明陶瓷、有些具有闪烁特性, 虽然功能不同, 但有一个共同的特点就是对烧结材料的纯度、粉体的细度、烧结工艺及烧结温度要求极高, 所以也就增加了制备的难度^[4]. 含铅透明陶瓷最具代表性的是 PLZT 电光陶瓷, 这是一种典型的透明铁电陶瓷, 1970 年由 Haertling^[5] 采用特殊的热压工艺制备成功, 这种材料具有较高的光透过率和电光效应, 人工极化后还具有压电、光学双折射等特性, 主要用于

制作光调制器、光衰减器、光隔离器、光开关等光电器件, 也可制成 PLZT 薄膜, 在电光和光学方面具有较多的应用^[6]. 但是与 PZT 压电陶瓷一样, PLZT 陶瓷的主要成分 PbO 的含量高达 70%, 由于 PbO 是一种易挥发的有毒物质, 因此在制备、使用和废弃后处理过程中或对人类和生态环境造成不可逆转的危害^[7]. 基于此, 世界各国都立法禁止有毒物质在电子器件中的使用^[8,9], 因此开发和研究无铅压电陶瓷、无铅透明陶瓷是一项紧迫且具有重大社会经济意义的课题^[10]. 在对 KNN 陶瓷改性的过程中, 发现一种 KNN 基无铅透明陶瓷 $\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{O}_3$, 目前还没有见到相关的报道. 这种陶瓷具有烧结容易, 致密度高, 结构稳定, 可见光透过率接近 54%, 近红外透明等特性, 是一种很有应用前景的透明陶瓷.

2 实验

在传统的陶瓷制备工艺技术的基础上, 结合特殊的气氛控制工艺, 以 K_2CO_3 ($\geq 99\%$), Na_2CO_3 ($\geq 99.8\%$), BaCO_3 ($\geq 98\%$), Nb_2O_5 ($\geq 99.99\%$), Sc_2O_3

* 国家自然科学基金 (批准号: 10976022, 50632030) 和陕西省自然科学基金 (批准号: 2011JM6012) 资助的课题.

† E-mail: wbk93@163.com

($\geq 99.99\%$) 为初始原料, 根据 $x\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3 - (1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{O}_3$ ($x = 0.01-0.2$) (简记为 $x\text{BSN} - (1-x)\text{KNN}$) 陶瓷体系的化学计量进行配料. 首先将原料混合物振动球磨 8 h, 充分混合、粉碎后, 在 860°C 下, 经 3—5 h 的预烧合成陶瓷粉体; 二次球磨合成后的陶瓷粉末充分研磨、烘干后, 加入适量的 PVA 黏结剂, 过 100 目筛网造粒得到流动性良好的均匀颗粒, 在一定压力下干压成型, 获得厚度为 1.2—1.5 mm、直径为 10 mm 的生坯片, 并在 $1140-1200^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h 得到致密的陶瓷片. 烧结过程中注意两点, 一是注意气氛保护, 防止 K, Na 元素挥发损失导致化学配比失衡; 二是注意排粘的温度和时间, 以减少陶瓷片中的气孔和杂质, 这是制备透明陶瓷的关键. 各项性能测试分别采用日本 JSM-5800 型扫描电子显微镜观测陶瓷样品横断面的微观形貌, 用日本 JACSCO 公司的 V-570 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测量陶瓷的透过率, 极化是在 120°C 硅油中 2.5—4 kV/mm 条件下用时 30 min 充分极化, d_{33} 采用 ZJ-3A 准静态测量仪 (中国科学院生学研究所) 测量.

3 实验结果与讨论

3.1 相结构

图 1 是 $x\text{BSN} - (1-x)\text{KNN}$ 透明陶瓷的 X 射线衍射图. 图 1(a) 是 $x = 0.05$ 和 $x = 0.1$ 组分在 1190°C 烧结透明时的衍射图, 图 1(b) 是 $x = 0.1$ 分别在 1185°C , 1190°C , 1195°C 不同烧结温度的 X 射线衍射图. 图谱表明: 与纯 KNN 的结构不同, 随着 x 的增加, (111) 峰消失, $x\text{BSN} - (1-x)\text{KNN}$ 透明陶瓷为准立方钙钛矿结构 [11], 没有其他任何杂峰; 同一组分在透明烧结温度附近, 随着温度变化仍是立方相. 众所周知, 晶体结构对陶瓷多晶体的光学性能起决定作用, 直接影响其透明性. 陶瓷材料中的晶粒取向是任意的, 折射率的改变取决于晶体的结晶轴的方向 [4,12].

如果以 x_1, x_2, x_3 表示晶体折射率椭球体的三个主轴, 以 n_1, n_2, n_3 表示相应主轴上的折射率, 即主折射率, 则晶体主折射率与相应主轴应满足

$$\sum_{i=1}^3 \frac{x_i^2}{n_i^2} = 1.$$

对于单轴各项异性的四方晶系、三方晶系、六方

晶系由于双折射现象和晶界界面反射损失, 这类晶体对光的透过率较低; 对于二轴各向异性的单斜、三斜、正交晶系, 由于双折射现象及晶界界面反射更为明显, 使得透过率更低甚至不透光. 但对于立方晶系的多晶晶粒, $n_1 = n_2 = n_3$, 即折射率椭球体的三个主轴上的主折射率相等, 因此具有光学各向同性, 无双折射产生, 仅有晶界界面反射, 对光的透射类似于透明玻璃 [4]. 透明陶瓷大多为立方钙钛矿相结构, 晶粒本身具有各向同性, 无双折射现象产生, 晶胞容易紧密堆积, 减少晶界附近的孔隙进而减少漫反射, 达到透明的效果. 因此从结构上看 $x\text{BSN} - (1-x)\text{KNN}$ 陶瓷由于其立方钙钛矿结构而具有了光学透明的基础.

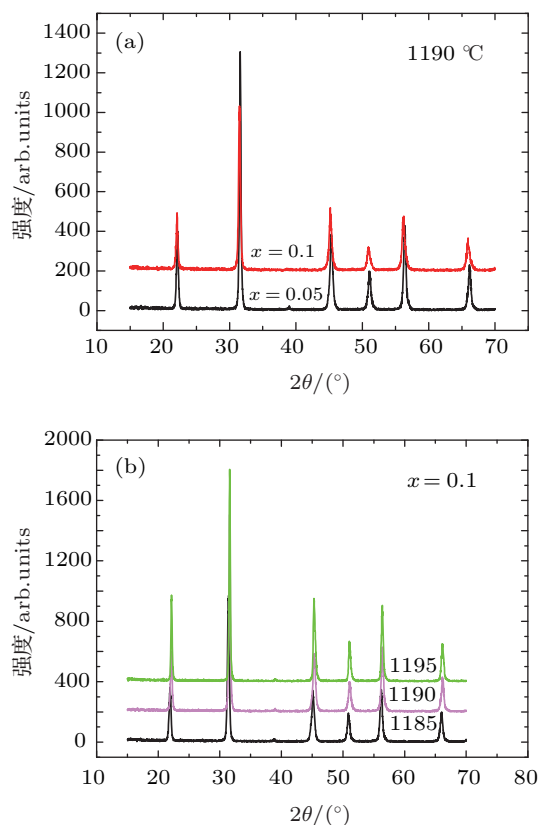


图 1 $x\text{BSN} - (1-x)\text{KNN}$ 透明陶瓷的 X 射线衍射图 (a) $x = 0.05, x = 0.1, 1190^\circ\text{C}$ 的 X 射线衍射图; (b) $x = 0.1$ 分别在不同烧结温度的 X 射线衍射图

3.2 显微结构

图 2 是样品的断面扫描电镜. 其中图 2(a) 是 1180°C 烧结的 0.05 BSN-0.95 KNN 陶瓷, 图 2(b) 是 1190°C 烧结的 0.1 BSN-0.9 KNN 陶瓷. 从图 2 中可以看出, 两种组分的 BSN-KNN 陶瓷断面均非常致密, 没有孔洞, 没有缺陷, 晶界高度熔融. 可分

辨的晶粒大小平均为 200—300 nm. x BSN-(1- x) KNN 陶瓷相对于 KNN 陶瓷, 最大的区别在于前者高度致密, 阿基米德法测得其质量密度为 4.75 g/cm^3 ($x = 0.1$), 接近理论密度, 远大于 KNN 陶瓷的质量密度 (4.30 g/cm^3)^[13]. 质量密度大幅提高的原因可能是: 一方面在 A 位和 B 位同时掺入不等价的与 Nb^{5+} 半径接近的 Ba^{2+} , Sc^{3+} 离子, 迅速产生钙钛矿 $\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 固溶体, 该固溶体作为第三组元, 形成了 KNN- ABO_3 新型化合物; 另一方面 Sc_2O_3 的加入类似于在 KNN 中加入 CuO , 可以起到烧结助剂的作用, 低价的 Sc^{3+} 离子占据 KNN 的 B 位, 在 KNN 基无铅压电陶瓷体系中产生大量的氧空位, 有效地提高了无铅压电陶瓷体系的密度, 优化了烧结性能, 进而改变其电学性能和光学性能^[14-19].

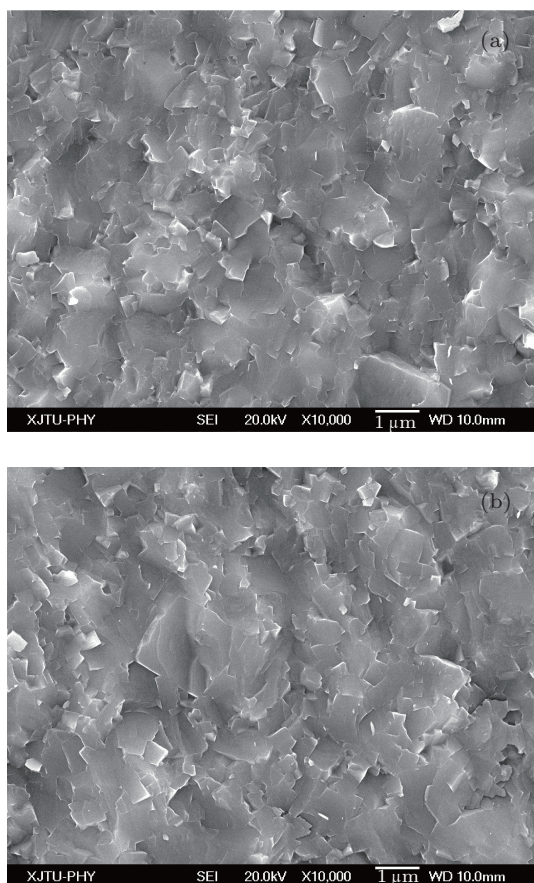


图 2 1190 °C 烧结温度下样品的 SEM 照片 (a) $x = 0.05$; (b) $x = 0.1$

普通陶瓷不透明的主要原因除结构上的因素外, 还有就是由于陶瓷内部的孔洞、晶界及杂质造成光路上的折射率变化, 引起光的折射、漫反射从而被陶瓷体吸收无法穿透陶瓷. 透明陶瓷是把高质

量的陶瓷基坯采用一定的工艺在较高的温度下烧结, 减少陶瓷内部各类缺陷, 达到结构致密, 打破晶界, 减少孔洞, 致使陶瓷对光线透明^[4,12,20].

3.3 透过率

透过率是衡量一种物体透光本领的主要依据. 透过率大于 10% 定义为透明体, 小于 10% 定义为非透明体^[4]. 图 3 是 $x = 0.05, 0.1$ 和 $x = 0.15$ 时在 1200 °C 烧结的 x BSN-(1- x) KNN 透明陶瓷的透过率. 测量仪器为日本 V-570 型 UV-Vis-NIR 分光光度计. 测量范围 399—2500 nm, 样品厚度 0.4 mm, 手工机械抛光. 其中 0.05 BSN-0.95 KNN 在可见光 (400—760 nm) 范围内透过率达 15.50%—30.74%, 在近红外 2500 nm 处达到 56.50%; 0.1 BSN-0.9KNN 在可见光 (400—760 nm) 范围内透过率达 16.42%—47.69%, 在近红外 2500 nm 处达到 69.43%; 0.15 BSN-0.85 KNN 在可见光 (400—760 nm) 范围内透过率达 16.45%—53.49%, 在近红外 2500 nm 处达到 82.35%. 透过率曲线表明, 随着 x 的增加, 相应波长处光的透过率增加; 随着波长的增大, 同一组分的光透过率呈现有规律的变化, 其中在可见光波段增加较红外波段剧烈. 图中圆圈标示处曲线的突变可能是由于测试仪器中光源波长的变化产生的, 不应是透光规律的变化. 相对于 PLZT 可见光 70% 的透过率来说, x BSN-(1- x)KNN 可见光 53% 的透过率不算太高, 但对于无铅透明陶瓷已经是巨大的进步, 完全有可能取代铅基透明陶瓷.

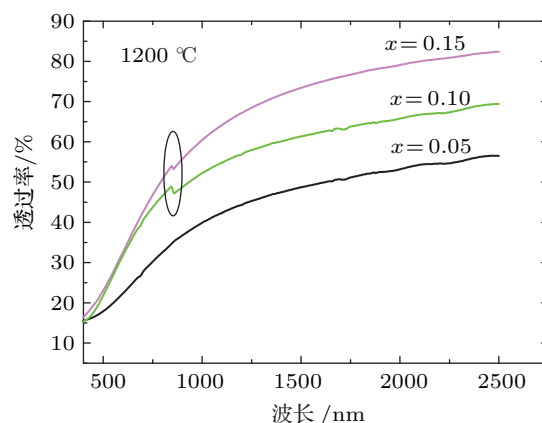


图 3 BSN-KNN 陶瓷的透过率

图 4 是 0.1 BSN-0.9 KNN 透明陶瓷的样品实物图. 左侧样品厚度 1.0 mm, 右侧样品厚度 0.4 mm.

烧结前样品直径 10.0 mm, 烧结后样品直径 9.0 mm, 径向收缩率 10 %.



图4 BSN-KNN 透明陶瓷的样品实物图

3.4 介电、铁电性能

对于 $x\text{BSN}-(1-x)\text{KNN}$ 透明陶瓷, 进一步研究了其介电、铁电性能. 介电性能由 HP4192A 测试, 电滞回线使用 AIX ACCT 公司的 TF2000F-E 铁电分析仪测试, 结果见图 5、图 6.

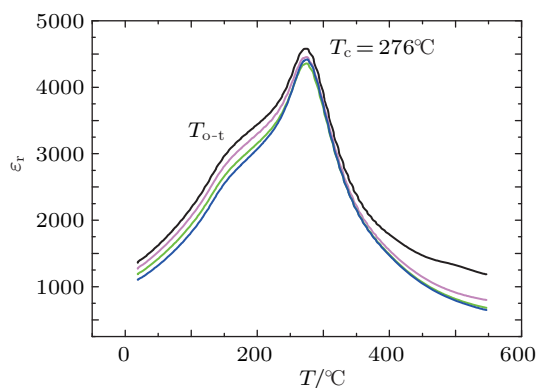


图5 0.05BSN-0.95KNN 透明陶瓷的介电温谱

图 5 表明, 0.05 BSN-0.95 KNN 透明陶瓷的居里温度 T_c 为 276°C , T_{0-t} 也被移到了 157°C 附近. 与纯 KNN ($T_c = 420^\circ\text{C}$) 陶瓷相比, T_c , T_{0-t} 的降低的直接因素是第三组元 Ba ($\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$) 的产生, 根本原因可能是 Ba 元素取代使得晶胞中产生

了 A 位阳离子空位, 自发极化的耦合作用减弱, 铁电体的温度稳定性整体降低所导致. 曲线由上到下分别对应 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz 和 1 MHz, 没有明显的频率弥散效应. 图 6 显示, 0.05 BSN-0.95 KNN 透明陶瓷具有明显的铁电性. 测试频率 1 Hz, E_{max} 为 3.3 kV/mm , 具有较高的耐压性; 矫顽场 E_c 为 1140 V , 剩余极化强度 $2P_r$ 为 $25.4\ \mu\text{C/cm}^2$. 充分极化后测试表明 0.05 BSN-0.95 KNN 透明陶瓷具有压电性, d_{33} 达 110 pC/N .

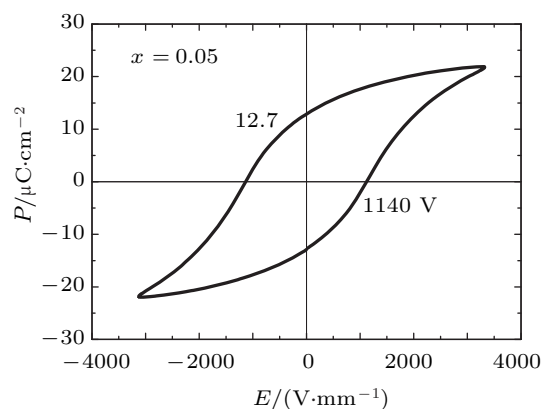


图6 0.05BSN-0.95KNN 透明陶瓷的电滞回线

4 结论

1) 无铅透明陶瓷 $x\text{BSN}-(1-x)\text{KNN}$ 是一种 KNN 基的改性陶瓷, $x = 0.01-0.2$ 范围内均具有较好的固熔特性, 成瓷容易, 烧结温度范围宽 ($1140-1200^\circ\text{C}$), 陶瓷异常致密, 机械强度大, 不易破碎; 2) 可见光范围内透过率最大达到 53% 左右, 近红外透过率近 83%, 因此有望取代铅基透明陶瓷, 实现透明陶瓷无铅化; 3) KNN 基的 $x\text{BSN}-(1-x)\text{KNN}$ 透明陶瓷具有良好的介电性能和铁电性能, 居里温度在 280°C 左右, d_{33} 达 110 pC/N ; 4) 进一步研究发现, 用 La, Ga 等元素替代 $x\text{BSN}-(1-x)\text{KNN}$ 中 Sc 元素, 亦具有透明特性. 因此, 对 KNN 基透明陶瓷本文只进行了初步探索, 作为一个无铅透明陶瓷体系及其电光性能还有待深入研究.

[1] Ji Y M, Jiang D Y, Feng T 2004 *J. Inorg. Mate.* **19** 275 (in Chinese) [吉亚明, 蒋丹宇, 冯涛 2004 无机材料学报 **19** 275]
 [2] Huang Y H, Jiang D L, Zhang J X, Lin Q L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 300 (in Chinese) [黄毅华, 江东亮, 张景贤, 林庆玲 2010 物理

学报 **59** 300]

[3] Zhang B, Zhang H J, Yang Q H, Lu S Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1335 (in Chinese) [张斌, 张浩佳, 杨秋红, 陆神洲 2010 物理学报 **59** 1335]

- [4] Shi J L, Feng T 2008 *Inorganic Optical Transparent ceramics* (1st Ed.) (Shanghai Popular Science Press) p12 (in Chinese) [施剑林, 冯涛 2008 无机光学透明陶瓷, 第一版, 上海科学普及出版社, 第 12 页]
- [5] Haertling G H 1999 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **82** 7972818
- [6] Li W D, Cao Y, Fang M H, Huang Z H 2007 *J. Synth. Cryst.* **36** 102 (in Chinese) [李卫东, 曹瑛, 房明浩, 黄朝晖 2007 人工晶体学报 **36** 102]
- [7] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramics* (London: Academic Press)
- [8] Saito Y, Takao H 2004 *Nature* **432** 84
- [9] Cross E 2004 *Nature* **432** (7013) 24225
- [10] Xiao D Q, WU W J, Liang W F, Zhu J G 2010 *Mater. Rev.* **24** 01 (in Chinese) [肖定全, 吴文娟, 梁文峰, 朱建国 2010 材料导报 **24** 01]
- [11] Ming B Q, Wang J F, Zang G Z, Wang C M, Gai Z G, Du J, Zheng L M 2008 *Acta Phys. Sin.* **9** 57 (in Chinese) [明保全, 王矜奉, 臧国忠, 王春明, 盖志刚, 杜鹃, 郑立梅 2008 物理学报 **9** 57]
- [12] Ying J X, Zhang B, Cui X, Xu X Zh 2011 *High Power Laser and Particle Beams* **38** 581 (in Chinese) [应建新, 张彬, 崔鑫, 徐学珍 2011 强激光与粒子束 **38** 581]
- [13] Maeder M D, Damjanovic D, Setter N 2004 *J. Electron. Ceram.* **13** 385
- [14] Park S H, Ahn C W, Nahm S 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 8B L10722
- [15] Mat subara M, Yamaguchi T, Kikuta K 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 715927163
- [16] Zheng L M, Wang J F, Zang G Z, Zhao M L, Qi P, Du J, Su W B, Ming B Q 2006 *Sci. China* **51** 195521957 (in Chinese) [郑立梅, 王矜奉, 臧国忠, 赵明磊, 亓鹏, 杜鹃, 苏文斌, 明保全 2006 科学通报 **51** 195521957]
- [17] Lin D M, Xiao D Q, Zhu J G, Yu P, Yan H J 2010 *Funct. Mater.* **34** 615 (in Chinese) [赁敦敏, 肖定全, 朱建国, 余萍, 鄢洪建 2010 功能材料 **34** 615]
- [18] Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 1829052123
- [19] Takenaka T, Maruyama K, Sakata K 1991 *Jpn. J. Appl. Phys* **30** 3622239
- [20] Hou H H, Sun X L, Tian G L, Wu S G, Ma X F, Shao J D, Fan Z X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6425 (in Chinese) [侯海虹, 孙喜莲, 田光磊, 吴师岗, 马小凤, 邵建达, 范正修 2009 物理学报 **58** 6425]

Preparation and performances of KNN-based lead-free transparent ceramics*

Wang Bin-Ke^{1)2)†} Tian Xiao-Xia²⁾ Xu Zhuo¹⁾ Qu Shao-Bo¹⁾²⁾ Li Zhen-Rong¹⁾

1) (Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

2) (College of Science, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

(Received 7 December 2011; revised manuscript received 11 April 2012)

Abstract

Using conventional solid-phase sintering technique combined with a special atmosphere controlling technique, KNN-based lead-free transparent ceramics, $x\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x\text{BSN}-(1-x)\text{KNN}$), are prepared and investigated. Their microstructure, dielectric performance, ferroelectric performance and optical transparency are investigated. The results show that such ceramics are each with a pseudocubic-Perovskite structure, without any other impure phase. Their grain size is comparable to the light wavelength and the grains are highly condensed without evident crystal borders. For $x = 0.05$, the d_{33} reaches up to 110 pC/N maximally and the $2P_r = 25.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Moreover, such ceramics are each with an excellent transparency. Their optical transparency reaches about 54%. In the near-infrared wavelength 2500 nm, their optical transparency is near 83%. Such ceramics are a type of environment-friendly lead-free transparent ceramics which may be promising in replacing lead-based transparent ceramics.

Keywords: KNN, lead-free transparent ceramics, transmission, crystal borders

PACS: 77.84.-s, 78.20.Ek, 78.20.-e, 78.55.-Hx

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10976022, 50632030), and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (Grant No. 2011JM6012).

† E-mail: wbk93@163.com