

$\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3\text{-SiO}_2$ 纳米复合材料的制备及其介电性能

杜 军, 唐 群, 罗 君, 董桂霞

(北京有色金属研究总院 先进电子材料研究所, 北京 100088)

摘 要: 通过辊压成型及随后的可控结晶过程, 制备 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3\text{-SiO}_2$ 系纳米复合材料。X 射线衍射分析结果表明: 温度为 750~900 °C 时, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, NaNbO_3 和 PbNb_2O_6 晶相可在玻璃基体中析出; $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 相在 750 °C 结晶析出, 850 °C 消失; NaNbO_3 为 850 °C 时的主晶相; 而 PbNb_2O_6 相的晶化温度为 850 °C; 由可控结晶技术制备的玻璃陶瓷介电性能受热处理过程中所形成的相组成影响很大; 试样在 850 °C 退火 3 h, 具有最高的介电常数(>600)。微观结构分析结果表明, 残余玻璃相填充在纳米晶粒的晶界处。电镜分析进一步发现, 850 °C 退火 3 h 的试样中不均匀地分布着纳米 NaNbO_3 和 PbNb_2O_6 颗粒, 这是材料具有高介电常数的主要原因。

关键词: 玻璃陶瓷; 铌酸盐; 介电性能; 显微结构; 电介质

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Preparation and dielectric characterization of nano-composite in $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3\text{-SiO}_2$ system

DU Jun, TANG Qun, LUO Jun, DONG Gui-xia

(Advanced Electronic Materials Institute,

General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The glass-ceramics with nanometer-sized crystals grown in the glass phase in $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3\text{-SiO}_2$ system were synthesized to produce bulk materials via roll-quenching followed by controlled crystallization. X-ray diffraction studies indicate that $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, NaNbO_3 and PbNb_2O_6 phases are formed from the as-quenched glass at temperature ranging from 750 to 900 °C. $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ crystallizes at 750 °C and disappears at 850 °C, NaNbO_3 is the primary phase at 850 °C, while PbNb_2O_6 forms at a higher temperature of 850 °C. The dielectric properties of the glass-ceramics formed through controlled crystallization have a strong dependence on the phase assemblages developed during heat treatment. The highest dielectric constants (>600) are found in samples annealed at 850 °C for 3 h. Microstructural observation shows that randomly oriented, nanometer-sized crystalline are found with residual glass concentrated at crystallite boundaries. Further studies by scanning tunneling electron microscopy (STEM) in conjunction with energy dispersive spectroscopy (EDS) reveals inhomogeneous distribution of NaNbO_3 and PbNb_2O_6 in the sample annealed at 850 °C for 3 h and these phases contribute to the high dielectric constant.

Key words: glass-ceramic; niobate; dielectric properties; microstructure; dielectrics

玻璃陶瓷是指对适当成分的母体玻璃进行核化—晶化处理后得到的一种既含有晶相又含有玻璃相的复合材料^[1-2]。由于玻璃陶瓷具有优良的成分和显微结构

可调节性, 在高储能电容器方面的应用比烧结铁电材料更具有潜力^[3]。

通常, 高储能密度电容器用介电材料的制备方法

主要有: 1) 介电陶瓷粉末烧结法; 2) 可控结晶法^[4]。介电陶瓷粉末烧结制备技术已经取得卓有成效的进展。但是, 在有机粘结剂的排除以及烧结过程中所产生的气孔成为烧结介电陶瓷结构缺陷的主要来源, 从而引起材料性能的严重恶化, 最终导致器件失效^[5-6]。与传统烧结技术相比, 可控结晶技术提供一种制备无孔隙低结构缺陷的玻璃陶瓷工艺技术^[7]。该技术首先熔制玻璃并成型, 随后对玻璃进行热处理。在恒温结晶处理过程中, 高介电常数晶体相从玻璃基体中析出。通过调整玻璃形成体与具有促进形核及结晶作用的金属氧化物的相对比例, 可以有效控制晶体相的晶粒尺寸和含量, 从而在极大程度上优化玻璃陶瓷材料的介电常数和击穿场强, 使材料的储能密度显著提高。

已有研究者对利用可控结晶技术制备电容器用玻璃陶瓷进行了研究, 并取得较好的研究结果和进展, 例如: 含 PbTiO_3 的玻璃陶瓷^[8]、含 BaTiO_3 的玻璃陶瓷^[9-10]和含 NaNbO_3 的玻璃陶瓷等^[11]。本文作者将重点研究含有两种陶瓷相的 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - NaNbO_3 - SiO_2 纳米复合材料制备技术。基于 REZNICHENKO 等^[12-13]对 NaNbO_3 - PbNb_2O_6 固溶体介电性能的研究工作, 本文作者将重点研究含有 NaNbO_3 和 PbNb_2O_6 相的 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - NaNbO_3 - SiO_2 纳米复合材料, 并分析这种复合材料的介电性能与显微结构之间的关系。

1 实验

1.1 样品制备

本研究的名义成分为 $22.6\text{Na}_2\text{O}$ - 11.3PbO - $45.1\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 21SiO_2 (以阳离子摩尔分数计)。将适量的上述各种氧化物充分混合后, 约 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 时于白金坩埚中熔融 $2\sim 3\ \text{h}$ 。通过熔体辊压成型技术得到最初的玻璃体, 即将熔融的玻璃浇注到两个不锈钢冷轧辊之间, 压制成 $0.3\sim 0.5\ \text{mm}$ 厚的玻璃片。将玻璃片迅速移入退火炉中, 在 $550\ ^\circ\text{C}$ 下保温 $2\ \text{h}$ 以减小内应力, 之后随炉冷却至室温。玻璃的可控结晶热处理在空气中进行, 热处理的温度范围为 $750\sim 900\ ^\circ\text{C}$, 恒温时间为 $10\sim 180\ \text{min}$ 。

1.2 分析测试

取约 $0.5\ \text{g}$ 研磨玻璃粉进行差热分析(Model SDT 2960, TA Instruments, New Castle, DE), 以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热到 $900\ ^\circ\text{C}$ 。基于 DTA 显示的结晶温度, 在 $750\sim 900\ ^\circ\text{C}$ 范围内进行一系列等温结晶化处理, 由粉末 X 射线衍射(XRD)谱(Model Pad V, Scintag

Inc., Cupertino, CA)确定等温处理温度与相组成之间的关系。测试在室温下进行, 2θ 范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。

采用 4284A 精密 LCR 表(Agilent)测试玻璃陶瓷的介电常数和介电损耗, 测试温度范围为 $-25\sim 150\ ^\circ\text{C}$, 频率范围为 $100\ \text{Hz}\sim 1\ \text{MHz}$ 。

根据 XRD 的分析结果, 进一步做透射电子显微镜(TEM)分析, 以提供更详细的有关 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - NaNbO_3 - SiO_2 纳米复合材料显微结构的信息。按传统方法制备 TEM 试样, 包括机械研磨和离子减薄。离子减薄采用 EAF Model 3000 离子减薄仪, 工作条件为 $(4\sim 5)\ \text{kV}$, $5\ \text{mA}$, 倾角 $10^\circ\sim 12^\circ$ 。为尽可能减小玻璃相的结构转变, 在离子减薄过程中, 试样冷却到液氮温度。利用 JEOL 透射电子显微镜(配有场发射枪, JEOL 2010F)对玻璃陶瓷的显微结构进行分析, 工作电压为 $200\ \text{kV}$ 。

2 结果与分析

2.1 晶化过程

图 1 所示为淬火后 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - NaNbO_3 - SiO_2 玻璃的 DTA 曲线。由图 1 可知, 当温度升高到 $593\ ^\circ\text{C}$ 时, 可观察到 1 个吸热峰, 这是由玻璃软化所致。随着温度的进一步升高, 可观察到 3 个放热峰, 峰值温度分别位于 650 、 810 和 $890\ ^\circ\text{C}$ 处。这些放热峰的出现与玻璃基体中析出的不同结晶相有关^[14]。因此, 选择 4 个温度来研究玻璃陶瓷材料的晶化行为。

采用 X 射线衍射研究玻璃晶化时的相演变过程。图 2 所示为不同温度下晶化 $3\ \text{h}$ 后试样的 XRD 谱。基

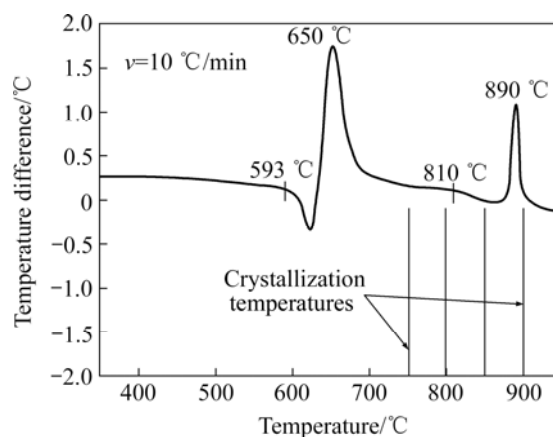


图 1 淬火玻璃 Na_2O - PbO - Nb_2O_5 玻璃的 DTA 曲线

Fig.1 DTA curves of as-quenched Na_2O - PbO - Nb_2O_5 - SiO_2 glass

基础玻璃试样的 XRD 曲线呈现出明显的非晶态特征, 在衍射角约 30° 附近出现个宽衍射峰, 如图 2(a)所示。当玻璃在 750°C 晶化处理, 在玻璃基体中结晶出 1 个烧绿石结构的新相, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 相(图 2(b)), 所有衍射峰均可标定为 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 结构, 这与图 1 所示的 DTA 曲线在 650°C 的放热峰相对应。对于 800°C 结晶处理的试样, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 仍为主晶相, 并且有少量的 NaNbO_3 相开始结晶(图 2(c))。 NaNbO_3 相的析出对应 DTA 曲线在 780°C 出现并在 810°C 达到最高强度的第二个放热峰。当温度进一步升高到 850°C 时, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 相完全消失(图 2(d))。 850°C 退火试样的衍射峰对应着 NaNbO_3 和 PbNb_2O_6 两个相, 其中 NaNbO_3 为主晶相。

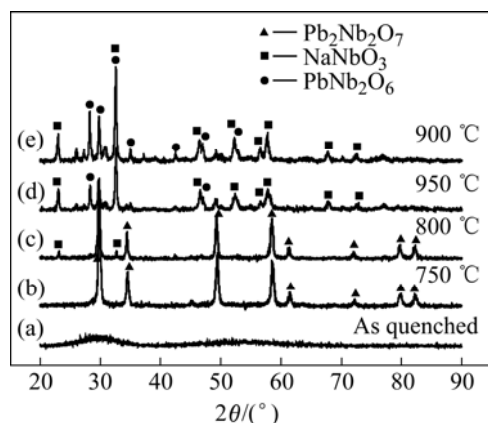


图 2 $\text{Na}_2\text{O-PbO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系淬火后玻璃与玻璃陶瓷的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of as-quenched glass and glass-ceramics in $\text{Na}_2\text{O-PbO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system

PbNb_2O_6 相具有正交晶系钨青铜结构。在 900°C 晶化热处理的试样中同时存在 NaNbO_3 和 PbNb_2O_6 这两个高温相(图 2(e))。对比 NaNbO_3 和 PbNb_2O_6 两个相的衍射峰强度可知, 900°C 晶化退火试样中 PbNb_2O_6 相的含量要比 850°C 晶化退火试样中的高。晶相从玻璃基体中析出的次序及在不同温度晶化退火时试样的相组成列于表 1。

2.2 玻璃陶瓷的介电行为

玻璃陶瓷的介电常数与晶化处理温度之间的关系如图 3(a)所示。基础玻璃的介电常数是 40, 比其它玻璃体系的介电常数高^[15]。这可能是因为这种玻璃中含有约 79%(摩尔分数)可高度极化的离子所致。当进一步热处理时, 高介电常数的铁电陶瓷颗粒从玻璃基体中析出, 介电常数升高。在 $750\sim 850^\circ\text{C}$ 范围内, 随着晶化温度的升高, 介电常数不断提高, 特别是在 $800\sim$

表 1 不同温度下结晶处理 3 h 后 $\text{Na}_2\text{O-PbO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 玻璃陶瓷所含结晶相

Table 1 Crystallized phases in $\text{Na}_2\text{O-PbO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glass-ceramic annealed at different temperatures for 3 h

Annealing temperature/ $^\circ\text{C}$	Crystallization status
As-quenched	Amorphous
750	$\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$
800	$\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7+\text{NaNbO}_3$
850	$\text{NaNbO}_3+\text{PbNb}_2\text{O}_6$
900	$\text{NaNbO}_3+\text{PbNb}_2\text{O}_6$

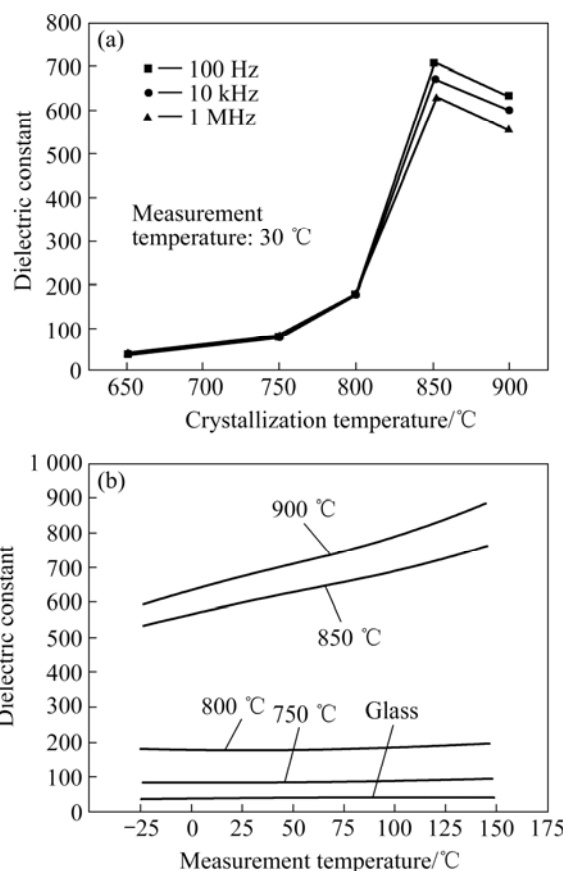


图 3 介电常数与晶化处理温度之间的关系(a)及不同温度下晶化处理 3 h 后试样的介电常数与测试温度之间的关系(b)

Fig.3 Dielectric constants as function of crystallization temperatures (a) and temperature dependence of dielectric constant for samples treated at different crystallization temperatures for 3 h (b)

850°C 范围内, 介电常数显著提高。这主要是由于存在高介电常数 NaNbO_3 相, 在此温度范围内具有较高的晶化速度。当温度进一步升高到 900°C , 介电常数下降。这主要与 PbNb_2O_6 相的含量增加有关。玻璃陶瓷的介电常数与试样中所含晶相的种类及数量关系密

切。 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 NaNbO_3 及 PbNb_2O_6 晶体的介电常数如表 2 所示。经 850 °C 晶化退火的试样具有最高的介电常数, 是由于在此温度下, NaNbO_3 和 PbNb_2O_6 (或者还有它们之间所形成的固溶体相) 具有最佳的组成比例。

晶化处理过的试样在 1 kHz 频率下, 介电常数与温度之间的关系如图 3(b) 所示。对于基础玻璃及晶化处理温度低于 800 °C 的试样, 测试温度对介电常数的影响不大。而经 850 °C 及 900 °C 晶化处理的试样, 其介电常数对温度的依赖性较强。当测试温度由 -25 °C 升高到 150 °C, 介电常数提高约 50%。这种介电常数与温度之间强烈的依赖关系, 可能是与在 365 °C 左右 NaNbO_3 相由一种正交晶体结构(pbma)转变成另一种正交晶体结构(pmmm)有关^[19]。

表 2 铌酸盐系介电陶瓷及其介电常数

Table 2 Dielectric ceramics and dielectric constants of niobate

Dielectric ceramic	Dielectric constant (1 kHz, 300 K)	Ref.
PbNb_2O_6	130–150	[16]
NaNbO_3	500–600	[17]
$\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	140	[18]

另外, 经 850 °C 恒温 3 h 晶化处理的试样, 在 1 kHz 频率下的介电常数测试值约为 600~700, 这与 NaNbO_3 陶瓷的介电常数^[16]相当。在本研究的玻璃陶瓷试样中, 除含有 NaNbO_3 相以外, 还含有 21% 的 SiO_2 玻璃形成体和一定数量的 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 相。后两者均为低介电常数组元。因此, 经 850 °C 晶化处理的玻璃陶瓷试样的高介电常数, 可能是由于形成 NaNbO_3 - PbNb_2O_6 固溶体所致^[12–13]。在测试频率为 1kHz 的条件下, 经不同温度晶化处理的玻璃陶瓷的介电损耗与温度(测试温度为 -25~150 °C)之间的关系如图 4 所示。由图可知, 经 850 和 900 °C 晶化处理的试样的介电损耗具有较好的温度稳定性。

2.3 微观结构分析

利用透射电子显微镜(TEM), 对基础玻璃及玻璃晶化处理后最终得到的玻璃陶瓷试样的微观结构进行了分析。图 5(a)所示为基础玻璃的明场 TEM 照片。其中的插图是对应的选区电子衍射谱(SAED), 该衍射谱为弥散、宽化的晕, 表明快冷态的试样为完全非晶态。图 5(b)所示的高分辨透射电子显微镜图像也证明快冷态试样的玻璃特性。事实上, 在图 5(a)中可明显观察

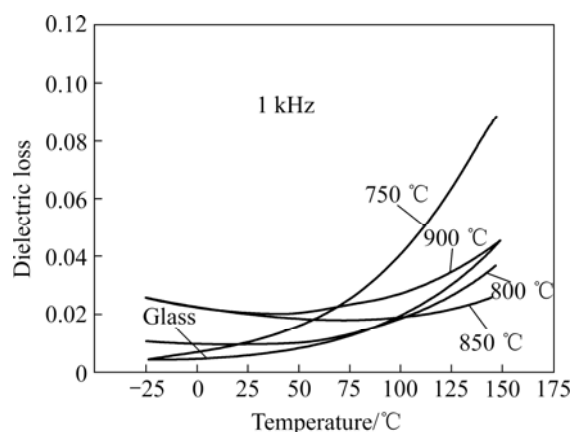


图 4 不同温度下晶化处理 3 h 后试样的介电损耗与测试温度之间的关系

Fig.4 Temperature dependence of dielectric loss for samples treated at different crystallization temperatures for 3 h

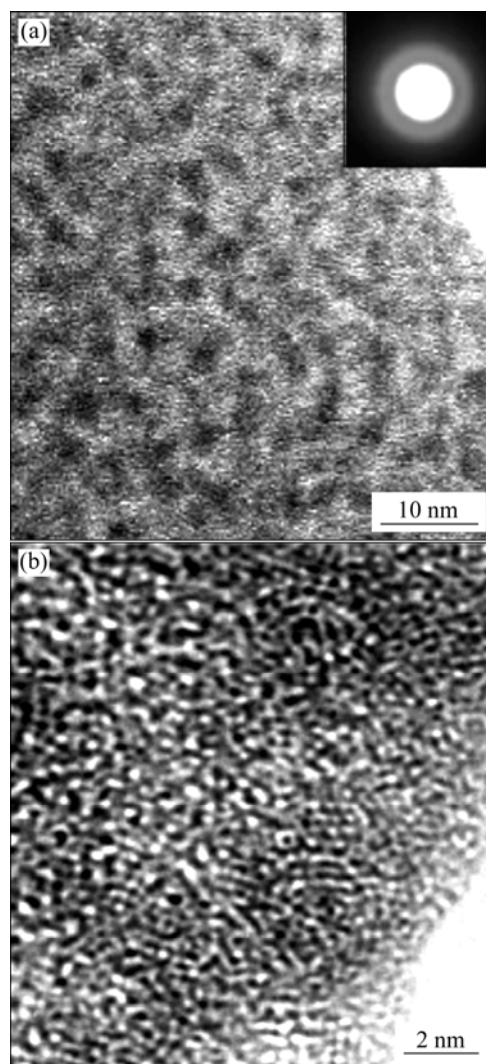


图 5 快冷态玻璃的 TEM 明场像(a)及 HRTEM 像(b)

Fig.5 Bright-field TEM micrograph (a) and HRTEM image (b) of as-quenched glass

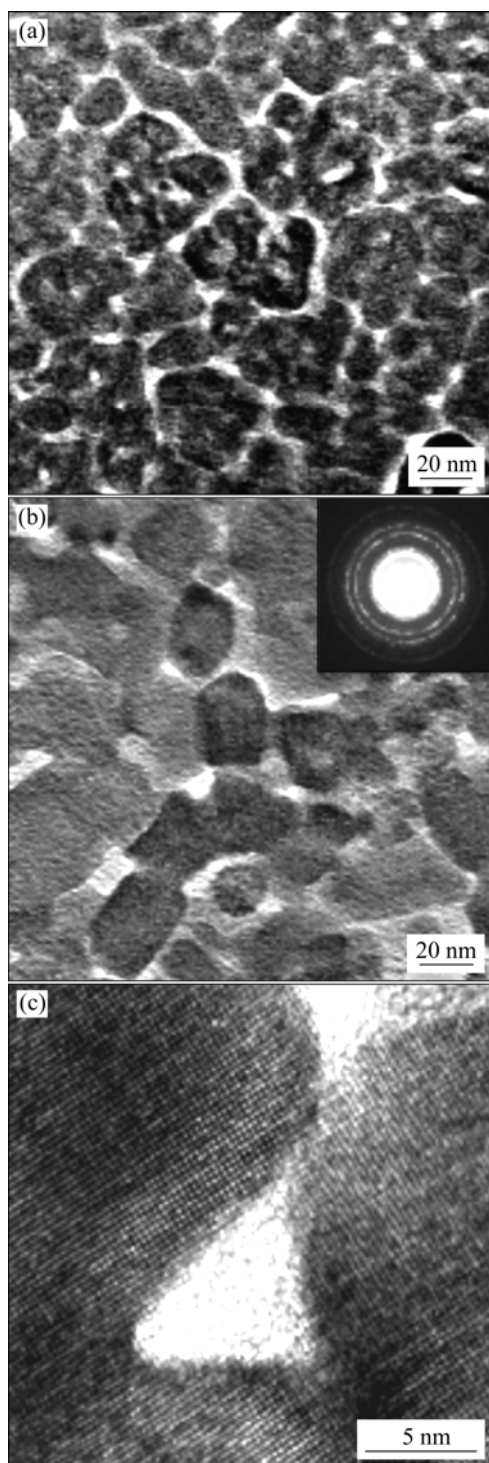


图 6 850 °C 晶化处理不同时间后玻璃陶瓷试样的 TEM 明场像及 HRTEM 像

Fig.6 Bright-field TEM micrographs of glass-ceramics treated at 850 °C for 10 (a) and 180 min (b) and HRTEM image for 180 min (c)

到与基础玻璃中的相分离有关的衬度起伏,表明在玻璃基体中的相不混溶性。淬火态玻璃试样中的相分离区域约 5~10 nm(如图 5(a)所示)。根据明场像可知,较

暗的区域富 Pb, 因为在这一材料体系中, Pb 对电子的散射最严重; 较亮区域富集低原子序数的阳离子 (Na)。该相分离区域提供玻璃晶化处理过程的晶相形核位置, 也是快冷态玻璃晶化热处理过程中相演变顺序的根源^[7]。

图 6 所示为淬火态试样在 850 °C 晶化处理不同时间后明场 TEM 像。暗区和亮区分别对应晶体相和残余玻璃相。在这些显微图像中可清楚地观察到不同阶段的晶化情况。图 6(a)所示为玻璃的初期晶化阶段, 其中任意取向的纳米晶粒被残余玻璃相包围。晶粒均匀弥散分布, 表明晶相的形核速率极快, 从而使玻璃相到晶相的转变在极短的时间内完成。随着退火时间的延长, 晶粒逐渐长大聚集, 尺寸达到 10~40 nm, 晶界重组成规则形状, 这些在图 6(b)中均可以十分清楚地观察到。插入图 6(b)的选区衍射谱呈细衍射环图案, 表明陶瓷颗粒的多晶特性。所有的衍射环均可以标定为 NaNbO_3 和 PbNb_2O_6 双晶结构。图 6(c)所示为在 850 °C 结晶处理 180 min 后样品的高分辨透射电子显微图像。可见, 残余玻璃相位于三晶粒汇接处, 这对获得高介电常数十分重要。

3 结论

1) 在淬火态玻璃中存在与玻璃分相有关的局部化学成分起伏。

2) 在 750~900 °C 的热处理过程中可析出 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 NaNbO_3 及 PbNb_2O_6 这 3 种晶相。

3) 于 850 °C 退火 3 h 的试样具有最好的介电性能。这是由 NaNbO_3 纳米颗粒和 $\text{NaNbO}_3\text{-PbNb}_2\text{O}_6$ 固溶体纳米颗粒的存在, 晶体相的体积分数、晶粒尺寸及晶粒的连接方式是影响玻璃陶瓷介电性能的关键参数。

REFERENCES

- [1] BEALL G H. Synthesis and design of glass ceramics[J]. Mater Educ, 1992, 14: 315-361.
- [2] 陈国华, 刘心宇. 玻璃陶瓷复合材料的制备、微结构和性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 817-822.
CHEN Guo-hua, LIU Xin-yu. Preparation, microstructure and properties of glass/ceramic composites[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(5): 817-822.
- [3] 杨 娟, 胡君遂, 陈朝辉, 堵永国, 张为军. 微晶玻璃及其在电子元件中的应用[J]. 电子元件与材料, 2002, 21(8): 26-28.
YANG Juan, HU Jun-sui, CHEN Zhao-hui, DU Yong-guo,

- ZHANG Wei-jun. Glass-ceramic and its applications in electronic elements[J]. *Electronic Components & Materials*, 2002, 21(8): 26–28.
- [4] MOULSON A J, HERBERT J M. *Electroceramics-materials, properties and applications*[M]. Wiley, 2003.
- [5] GERSON R, MARSHALL T C. Dielectric breakdown of porous ceramics[J]. *Appl Phys*, 1959, 30(11): 1650–1653.
- [6] HENSEL K, KATSURA S, MIZUNO A. DC microdischarges inside porous ceramics[J]. *Plasma Science, IEEE Transactions*, 2005, 33(2): 574–575.
- [7] LAYTON M M, HERCZOG A. Structure and crystallization of glasses of low network former content[J]. *Glass Technol*, 1969, 10(2): 50–53.
- [8] 翟继卫, 姚 熹, 张良莹. PbTiO_3 微晶玻璃陶瓷的结构和热释电性能研究[J]. *无机材料学报*, 2001, 16(1): 147–152.
- HUO Ji-wei, YAO Jia, ZHANG Liang-ying. Structure and pyroelectric properties of PbTiO_3 glass-ceramics[J]. *J Inorganic Materials*, 2001, 16(1): 147–152.
- [9] 郑兴华, 丁 剑, 倪维庆, 俞建长. 钙铝硅氧化物/铌酸锶钡微晶玻璃的结构和介电性能[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(11): 1301–1305.
- ZHENG Xing-hua, DING Jian, NI Wei-qing, YU Jian-chang. Structure and dielectric properties of calcium oxide-alumina-silica/strontium barium niobate glass-ceramics[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34(11): 1301–1305.
- [10] BHARGAVA A, SHELBY J E, SNYDER R L. Crystallization of glasses in the system $\text{BaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [J]. *Non Cryst Solids*, 1988, 102: 136–142.
- [11] HERCZOG A. Phase distribution and transparency in glass-ceramics based on a study of the sodium niobate-silica system[J]. *Am Ceram Soc*, 1990, 73(9): 2743–2746.
- [12] REZNICHENKO L A, DERGUNOVA N V, RAZUMOVSKAYA O N, SHIKINA L A. Physical properties of $\text{NaNbO}_3\text{-A}_2\text{+TiO}_3$ and $\text{NaNbO}_3\text{-A}_2\text{+Nb}_2\text{O}_6$ solid solutions[J]. *Inorg Mater*, 2001, 37(12): 1302–1311.
- [13] REZNICHENKO L A, SHILKINA L A, RAZUMOVSKAYA O N, DUDKINA S I, GAGARINA E S, BORODIN A V. Dielectric and piezoelectric properties of NaNbO_3 -based solid solutions[J]. *Inorg Mater*, 2003, 39(2): 139–151.
- [14] ATKINSON D I, MCMILLAN P W. Glass-ceramics with an aligned microstructure[J]. *Journal of Materials Science*, 1975, 10(11): 2012–2014.
- [15] HARROP P J. Temperature coefficients of capacitance of solids[J]. *Mater Sci*, 1969, 4: 370–374.
- [16] TURIK A V, KHASABOVA G I, CHEMYSHEVA L K, SHOLOKHOVICH M L, DUGIN V E. Dielectric relaxation in PbNb_2O_6 single crystals[J]. *Sov Phys Solid State*, 1984, 26(8): 1406–1408.
- [17] PISARSKI M. Effect of hydrostatic pressure on the dielectric permittivity of NaNbO_3 single crystals[J]. *Acta Phys Pol A*, 1980, 57(5): 693–698.
- [18] HULM J K. Dielectric properties and phase transitions of $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [J]. *Phys Rev*, 1953, 92: 504–504.
- [19] SHUVAEVA V A, AZUMA Y, YAGI K, SAKAUE K. Polarized XAFS study of high-temperature phases of NaNbO_3 [J]. *J Synchrotron Rad*, 2001, 8(2): 833–835.

(编辑 龙怀中)