

文章编号:1004-2474(2014)05-0772-03

YMnO₃ 掺杂对 BCZT 无铅压电陶瓷性能的影响

贺立龙¹, 张永战¹, 晁小练², 杨祖培²

(1. 西安创联电气科技(集团)有限责任公司, 陕西 西安 710065; 2. 陕西师范大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710062)

摘要:采用传统固相法成功制备了(1-x)(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O₃-xYMnO₃ (BCZT-YMn)无铅压电陶瓷,研究了YMnO₃掺杂对BCZT陶瓷相结构及电性能的影响。结果表明,陶瓷在相变中出现了铁电性优化的现象,当x=0.060时,获得了较佳的铁电性能,外加电场强度为4 kV/mm时,其剩余极化强度为18.03 μC/cm²,矫顽电场强度为0.9 kV/mm,室温下介电常数为3 375,最大介电常数为3 507。当x>0.060时,铁电性突变消失,介电性出现居里峰展宽的现象,同时居里温度亦随之变化。

关键词:无铅压电陶瓷;相结构;居里峰;铁电性

中图分类号:TM282 **文献标识码:**A

Effects of YMnO₃ Doping on Properties of BCZT Lead-free Piezoelectric Ceramics

HE Lilong¹, ZHANG Yongzhan¹, CHAO Xiaolian², YANG Zupei²

(1. Xi'an Chuanglian Electronic Component (Group) Co. Ltd., Xi'an 710065, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: (1-x)(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O₃-xYMnO₃ (BCZT-YMn) lead-free ceramics were prepared by the traditional solid-state reaction method. The effect of YMnO₃ doping on the phase structure and dielectric properties of the ceramics was studied. The results showed that the ferroelectric properties were improved during phase transition. The optimum ferroelectric properties (the remanent polarization was 18.03 μC/cm², the coercive field was 0.9 kV/mm, the room dielectric constant was 3 375, the maximum dielectric constant m was 3 507) were obtained at x=0.060 while the electric field intensity was 4 kV/mm. The ferroelectricity mutations disappeared and the curie peak was broaden at x>0.060. At the same time, the curie temperature was shifted.

Key words: Pb-free piezoelectric ceramics; phase structure; curie peak; ferroelectricity

0 引言

近年来,随着各国对环境保护的重视及人类社会可持续发展的需求,正在立法禁止或限制含铅压电、铁电材料的使用。因此,采用无铅压电陶瓷材料来替代传统的含铅压电陶瓷材料以减少对生态环境的污染,成为压电陶瓷材料的发展方向,开发新一代无铅压电陶瓷材料也成为一项紧迫而具有重大现实意义的课题^[1-2]。无铅压电陶瓷(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O₃ (BCZT)由于其较好的压铁电性能而倍受关注^[3],但其居里温度T_c较低,工作温区狭窄,且在室温附近存在相变,从而限制了其实际应用^[4]。通过掺杂或加入第二组元或多组元可得完全不含铅

的弛豫型压电陶瓷。稀土锰氧化物YMnO₃有正交相和六方相两种结构,其中正交相有磁性而无铁电性,六方YMnO₃是一种集铁电性与反铁磁性于一体的单相多铁性材料(铁电磁体),所以六方YMnO₃是理想的掺杂候选材料^[5],本文选取BCZT介质为基础材料,并结合YMnO₃的引入,期望提高BCZT基陶瓷的压铁电常数,耐压强度和降低介电损耗。

1 实验

1.1 实验过程

采用传统的固相合成法制备了(1-x)(Ba_{0.85}

收稿日期:2014-04-28

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51107077)

作者简介:贺立龙(1980-),男,陕西西安人,工程师,硕士,主要从事电子信息功能材料与元器件的研究。晁小练(1976-),男,陕西咸阳人,副教授,博士,主要从事压铁电陶瓷材料的制备及器件开发的研究。

$\text{Ca}_{0.95}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3-x\text{YMnO}_3$ (摩尔分数) 无铅压电陶瓷。原料为分析纯 ZrO_2 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 Y_2O_3 、 MnCO_3 和高纯 TiO_2 , 按照化学计量比进行称量, 球磨 16 h, 经 80 °C 烘干、过筛, 并在 1 050 °C 下预烧 4 h, 得到预烧粉料。然后对预烧粉料进行二次球磨、烘干及过筛, 在粉料中加入适量的聚乙烯醇(PVA)粘合剂进行造粒, 在 100 MPa 下干压, 置于 1 320~1 450 °C 下烧结 4 h。在烧结好的陶瓷片上涂覆电子导电银浆。将被银后的试样在 50 °C 的硅油中进行加压极化, 在室温下测试其电性能。

1.2 性能及结构表征

采用日本理学 D/MAX-2550/PC 型 X 线衍射 (XRD) 仪对预烧粉体和陶瓷进行相结构研究, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 40 kV, 50 mA, 扫描范围 20°~80°, 扫描速度为 8 (°)/min, 步长为 0.02°。采用 FEI 公司的 Quanta 200 环境扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样微观结构。配合使用 HP4294A 型精密阻抗分析仪、Agilent Technologies 4980A 型 LCR 测试仪, 测试试样在室温及升温条件下不同频率的电容量 C 及介电损耗角正切值 $\tan \delta$, 并算出试样的相对介电常数 ϵ_r 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同 YMnO_3 含量下 $(1-x)\text{BCZT}-x\text{YMnO}_3$ 陶瓷的 XRD 谱。由图可看出, 2θ 为 30°~40° 时, $(1-x)\text{BCZT}-x\text{YMnO}_3$ 陶瓷出现了衍射主峰。由此可见, 加入 YMnO_3 后, 在预烧 1 050 °C, 烧结 1 400 °C 的条件下, 均为纯的钙钛矿结构。没有发现其他杂相, 说明 YMnO_3 和 BCZT 形成了固溶体。图 2 为不同烧结温度下 BCZT- YMnO_3 的 XRD 谱, 并无杂峰出现, 说明均为纯的钙钛矿结构, 无杂相形成。

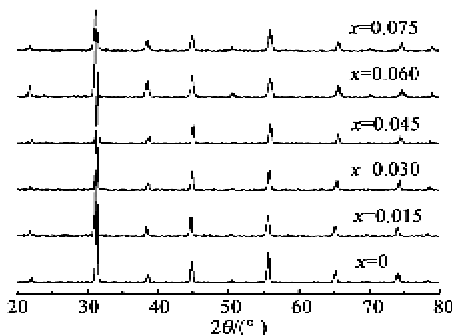


图 1 不同 YMnO_3 掺杂量 BCZT 陶瓷的 XRD 谱

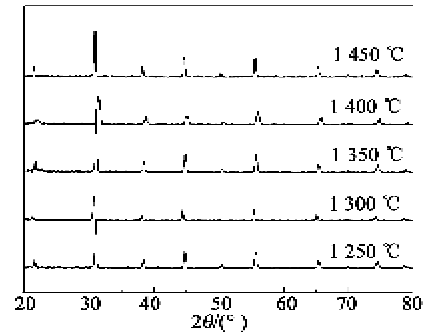


图 2 不同烧结温度的 XRD 谱

2.2 SEM 表面形貌分析和致密性分析

为从微观角度讨论 YMnO_3 对 BCZT 陶瓷的性能影响, 分别对 1 400 °C 下烧成的不同 YMnO_3 掺杂量的样品进行了 SEM 分析, 如图 3 所示。由图可看出, $(1-x)\text{BCZT}-x\text{YMnO}_3$ 无铅压电陶瓷在 1 400 °C 烧结时, 随着 x 的增大, 晶粒逐渐变小。对比图 3(b)~(f) 可看出, 图 3(e) 样品的致密性最好, 间隙处晶粒棱角分明, 各晶粒紧密相连, 气孔消失, 而其他样品晶粒大小不均一, 气孔很多。对比图 3(a)、(e), 当不掺杂 YMnO_3 时样品的晶粒分布较均匀, 且气孔少, 但晶粒较大。可见, YMnO_3 对 BCZT 陶瓷有一定细化晶粒的作用, 适量的 YMnO_3 能提高 BCZT 陶瓷的致密性。当 $x=0.060$ 时, 致密性最好。

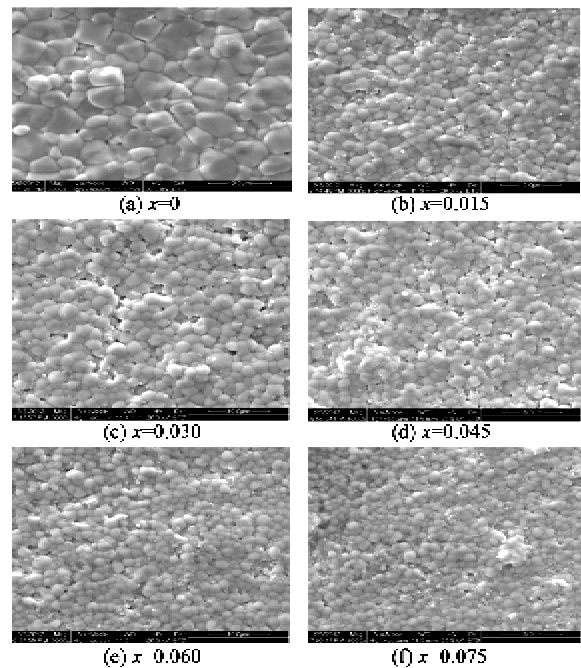


图 3 掺杂不同含量 YMnO_3 的 BCZT 陶瓷的 SEM 照片

图 4 为不同 YMnO_3 掺杂量 BCZT 陶瓷的收缩

率变化曲线。由图可看出,随着 x 增加,样品密度呈先增加后减小的趋势,当 $x=0.060$ 时,陶瓷获得最大的密度。

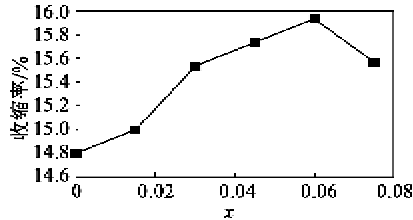
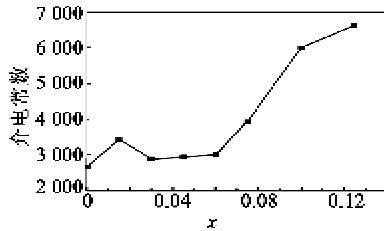


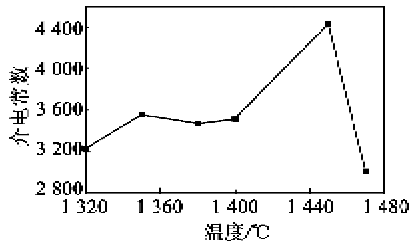
图4 不同 YMnO_3 掺杂量 BCZT 陶瓷的收缩率变化曲线

2.3 介电性能分析

图 5(a)、(b)分别为不同含量 YMnO_3 的 $(1-x)\text{BCZT}-x\text{YMnO}_3$ 压电陶瓷的介电常数与组分、烧结温度的关系图。由图可看出,室温下介电常数随组分和温度的增加而加大,这可能是由于某种内部结构变化导致了陶瓷晶粒减小,晶界增多。



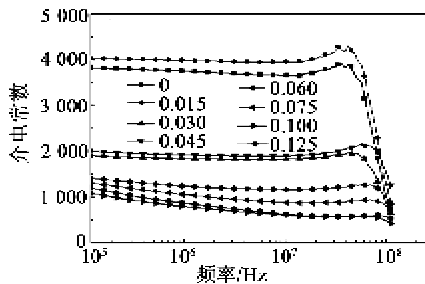
(a) 陶瓷的介电常数与组分的关系图



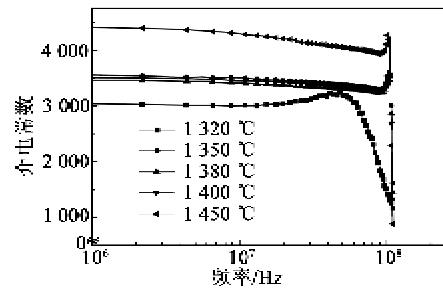
(b) 陶瓷的介电常数与烧结温度的关系图

图5 室温下的介电性能

图 6 为不同频率的陶瓷介电图。由图可看出,随着频率的变化,介电常数变化不大,且随着组分的增多,介电曲线越来越平稳,说明 $(1-x)\text{BCZT}-x\text{YMnO}_3$ 陶瓷温度稳定性好。



(a) x 不同介电常数与频率的关系



(b) 烧结温度不同介电常数与频率的关系

图6 陶瓷的介电常数与烧结温度的关系

图 7 为不同温度下的介电常数。由图可看出,不同 YMnO_3 掺杂量的 BCZT 陶瓷具有很好的温度稳定性,当 $x=0.060$ 时,最大介电常数为 3 507。

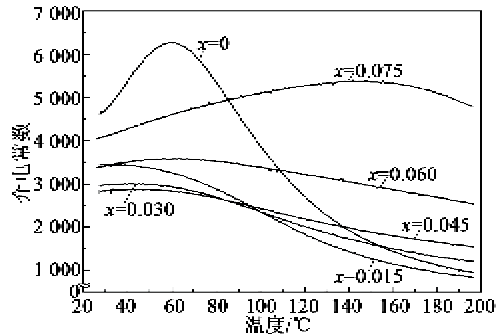


图7 不同 YMnO_3 掺杂量的 BCZT 陶瓷的介电图谱

2.4 铁电性能分析

在室温下,外加电场强度为 4 kV/mm 时,测试了 $(1-x)\text{BCZT}-x\text{YMnO}_3$ 陶瓷的铁电性,如图 8 所示。由图可看出,随着 YMnO_3 含量的增大,电滞回线逐渐变得饱和。在 $x=0.060$ 时,陶瓷的电滞回线较饱满,其剩余极化强度为 $18.03 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,电场强度为 0.9 kV/mm 。

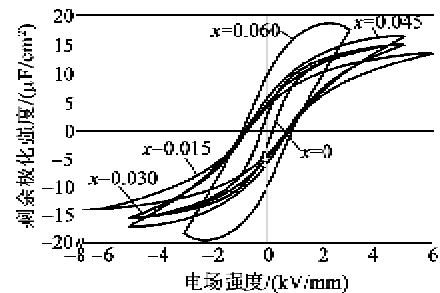


图8 不同 YMnO_3 掺杂量 BCZT 陶瓷的电滞回线

3 结论

采用传统固相法成功制备了 $(1-x)(\text{Ba}_{0.55}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3-x\text{YMnO}_3$ ($x=0, 0.015, 0.030, 0.045, 0.060, 0.075, 0.100, 0.125$) 无铅压电陶瓷,并研究了其相结构及电性能,结论如下:

(下转第 778 页)