

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 陶瓷的结构和电学性能研究

秦子超, 朱满康, 侯育冬

(北京工业大学 材料学院, 北京 100124)

摘 要:采用传统的固相法制备了 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.015$) 无铅压电陶瓷。结果表明, BNT 陶瓷表现出单斜结构 Cc, 并伴随 Co 的加入晶粒明显长大。同时, Co 离子进入了钙钛矿结构的 B 位, 形成硬性替代效应, 晶格中形成氧空位, 使 BNT 晶粒的内偏场上升, BNT 陶瓷铁电性能的温度稳定性提高。

关键词:无铅压电陶瓷; 掺杂; 铁电性; 弛豫行为; 内偏场; 介电性能

中图分类号:TM282

文献标识码:A

Evolution of Structure and Electric Properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics with Co_2O_3 Doping

QIN Zichao, ZHU Mankang, HOU Yudong

(College of Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.015$) lead-free piezoceramics were prepared by the conventional solid phase method. All the BNT specimens presented a monoclinic phase of Cc in crystal structure and the addition of Co caused a remarkably promoted grain growth. Simultaneously, Co cation enters into the B-site of the perovskite lattice, forming the hard doping effect, the oxygen vacancies in the lattice are generated, the internal bias field of BNT increased, and the temperature stabilization of BNT ferroelectricity is improved.

Key words: lead-free piezoceramics; doping; ferroelectricity; relaxor behavior; inner bias field; dielectric property

0 引言

钛酸铋钠($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNT)是一种 A 位离子复合取代的铁电体, 由 Smolenskii 等首先合成^[1]。由于其高的居里温度 ($T_c = 320^\circ\text{C}$) 和较大的剩余极化强度 ($P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 被认为是一种很有希望的无铅压电材料。许多学者对 BNT 陶瓷进行了深入的研究, 如与 BaTiO_3 复合形成准同型相界。同时, 人们也广泛地开展了 BNT 基复合体系的掺杂研究。 Co_2O_3 作为一种硬性添加物, 进入 B 位取代 Ti^{4+} , 可提高 BNT 体系的品质因数。如 Li 等^[2]在 BNT-BT 中掺杂 Co_2O_3 发现, 掺杂 Co^{3+} 在改善电学性能的同时, 抵制 BNT 基体系的退极化现象。Hu 等^[3]在 BNT-BKT-BT 三元体系中掺杂 Co_2O_3 发现, Co_2O_3 加入对极化样品的退极化无明显的抑制作用。目前, Co 掺杂的研究多是在 BNT 基复合体系中开展的, 尚未在纯 BNT 陶瓷中引入 Co_2O_3 , 研究 Co 离子对 BNT 结构的和电学行

为的影响的报道。

本文在 BNT 陶瓷中添加 Co_2O_3 , 以直接 B 位取代的方法来研究低掺杂量 Co_2O_3 对纯 BNT 陶瓷的结构及电性能的影响。

1 实验

采用传统固相法合成 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 0.015$) 陶瓷样品, 以化学纯 Na_2CO_3 (99.8%, 质量分数), Bi_2O_3 (99%), TiO_2 (99%), Co_2O_3 (99%) 为原料在 100°C 烘 2 h, 按照化学计量比称料, 以无水乙醇和球子作为介质球磨 12 h, 烘干后, 在 850°C 温度下预烧 2 h, 再研磨过筛(60 目), 二次球磨(12 h)。烘干后过 80 目筛, 再添加 PVA 溶液(浓度 0.5%)作粘结剂, 于 20 MPa 压力下压制成型, 在 500°C 保温 2 h 排除 PVA 后, 所有样品均在 1050°C 烧结 2 h, 将所得陶瓷样品表面精修后被银电极。

采用扫描电子显微镜(SEM)和 X 线衍射仪

收稿日期: 2013-12-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172006)

作者简介: 秦子超(1987-), 男, 湖南省人, 硕士生, 主要从事无铅压电陶瓷材料方面的研究。朱满康, 副教授。E-mail: zhmk@bjut.edu.cn.

(XRD)分析样品的表面形貌和物相结构。用精密LCR数字电桥(Agilent E4980)在100 kHz下测定其介温曲线。样品的电滞回线利用铁电测试(Radiant Premier II)获得。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图1为不同Co掺杂量的陶瓷样品在室温下的XRD图谱。由图可看出,所有陶瓷样品均形成了纯的钙钛矿结构。且在 $2\theta \approx 38.4^\circ$ 附近出现了 $(3/2, 1/2, 1/2)$ 的超晶格结构,表明本实验中获得的陶瓷具有单斜结构 $Cc^{[4]}$ 。由图还可看出,引入 Co_2O_3 后,BNT的晶格无明显变化。这可能是由于Co离子与替代的B位 Ti^{4+} 离子半径相近。通常,Co在BNT基体系中可存在 Co^{3+} 和 Co^{2+} 形式,其离子半径分别为0.052 5 nm和0.066 5 nm,与 Ti^{4+} (0.060 5 nm)相近,因此Co离子进入BNT晶格的 Ti^{4+} 位,对晶胞尺寸不会产生明显的影响。

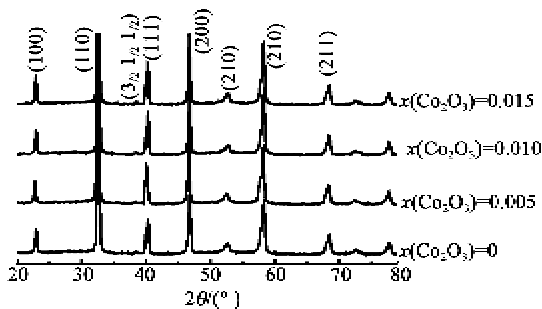


图1 不同Co掺杂量的陶瓷样品的XRD图谱

2.2 陶瓷的显微结构

图2为不同Co掺杂量的陶瓷样品断面的SEM图谱。由图可看出,所有样品均表现出致密的显微

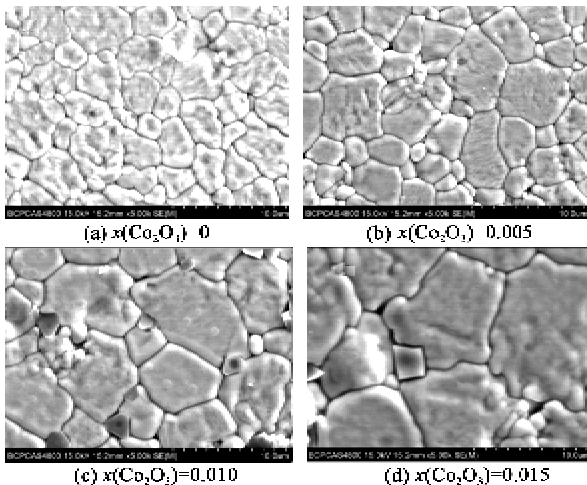


图2 不同Co掺杂量的陶瓷样品断面的SEM图谱

结构,这也与密度测量的结果相符(相对密度为94%~97%),随着Co含量的增加,陶瓷明显长大。通常硬性离子掺杂能产生了氧空位,有利于陶瓷的烧结与晶粒的长大^[5]。本实验中,Co离子进入 Ti^{4+} 位,形成硬性取代,使晶格中生成氧空位,从而促进晶粒的长大,使晶粒尺寸变大^[2-3]。因此,随着Co含量的增加,陶瓷晶粒持续增长,这可能是还未达到Co离子的固溶极限^[3]。

2.3 介电性能

图3为不同Co掺杂量的陶瓷样品在1 kHz、10 kHz、100 kHz和1 MHz下的介电温(ϵ_r-T)谱图。一般BNT材料在升温过程中存在2个介电反常峰。第一个介电反常峰对应的温度 T_d 称为退极化温度,对应铁电-反铁电相变;介电常数最大(ϵ_m)时对应的温度 T_m ,对应反铁电相-顺电相相变。图3中所有样品的介电温度谱都没有明显的 T_d 峰,进一步观测可看出,未掺杂 Co_2O_3 的样品比掺杂量 $x(Co_2O_3)=0.005$ 的样品有更明显的频率色散,表明BNT体系中低含量Co的掺入能降低频率色散,而随着Co含量的进一步增加,频率色散加剧,根据Smolenskii的弛豫铁电体的成分起伏理论,对于BNT体系来说, ABO_3 结构B位的 Ti^{4+} 和 Co^{2+}/Co^{3+} 在纳米尺度上化学组成与晶体结构通常不均匀,使陶瓷体系易形成极化行为不同的微区(极性微区或畴),微区的存在会导致材料在交变电场中发生极化弛豫,使正常铁电体向弛豫型铁电体演化。同时Co离子替代Ti是不等价取代,会产生氧空位,氧空位一方面抑制钙钛矿结构中 BO_6 氧八面体间的耦合,使体系陶瓷的畴结构向纳米级演化,导致材料频率色散的发生^[6]。

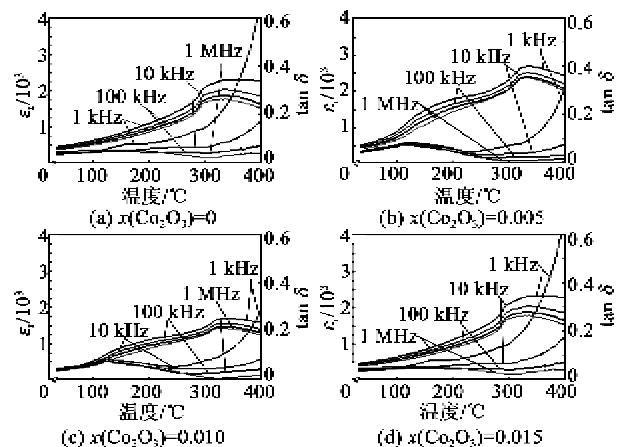


图3 不同 Co_2O_3 掺杂量BNT陶瓷的介电温谱

图 4 为不同 Co_2O_3 掺入量的陶瓷样品的弥散因子 γ 。由图可见,随着 Co_2O_3 的掺入,陶瓷的 γ 明显减小,这是由于 Co_2O_3 的加入产生了氧空位,降低了陶瓷的弛豫特性,即表现在 γ 的下降。因此可得,Co 掺入量形成的氧空位对 BNT 陶瓷的弛豫性能的影响占主导地位,对频率色散有抑制作用,这种抑制作用在一定程度上阻止了宏畴-微畴的转换,这也是在介温谱上退极化现象削弱的原因。

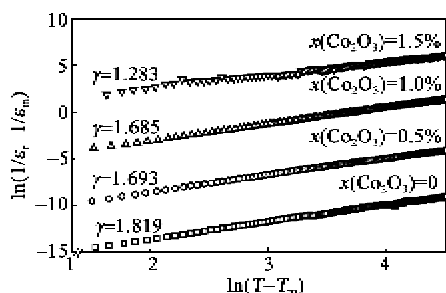


图 4 不同 Co_2O_3 掺杂量 BNT 陶瓷的弥散因子

3.4 铁电性能

图 5 为室温下、外加电场 70 kV/cm 及频率 1 Hz 时的铁电回线。由图可看出,随着 Co 的引入,陶瓷样品的饱和极化明显升高,且不随着 Co 含量的继续增加而发生明显变化。同时,各组分的矫顽场也轻微增加,并随着 Co 含量的增加而增大。由图还可看出,正、反向的矫顽场明显不同,表明 Co_2O_3 的加入改变了 BNT 陶瓷晶粒内部的内偏场。按照式 $E_i = E_C^+ + E_C^-$ (其中 E_i 为内偏场, E_C^+ 、 E_C^- 分别为铁电体正、反向的矫顽场) 计算了不同 Co_2O_3 掺杂量的 BNT 陶瓷的内偏场^[7],如表 1 所示。由表可看出,随着 Co 含量的增加,内偏场亦随之增大,这是因为 Co 的掺入产生了氧空位,随着 Co 含量的增加,氧空位的数目亦随之增多,从而使内偏场增大。

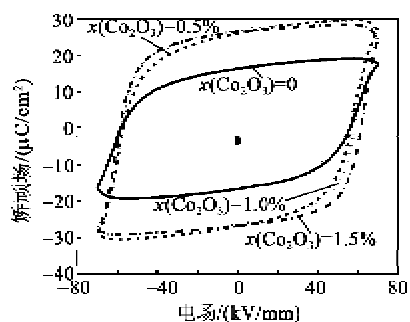


图 5 BNT 陶瓷室温下的电滞回线

表 1 不同 Co_2O_3 掺入量内偏场的变化

$x(\text{Co}_2\text{O}_3)$	$E_C^+ / (\text{kV/cm})$	$E_C^- / (\text{kV/cm})$	$E_i / (\text{kV/cm})$
0	-57.74	56.03	0.85
0.005	-56.88	56.31	0.29
0.010	-57.59	58.12	0.31
0.015	-58.70	61.63	1.47

为进一步研究陶瓷的铁电行为,分别对陶瓷样品进行了高温铁电测试(见图 6)。由图 6(a)可见,随着温度升高,铁电回线变“窄瘦”,自发极化持续增大,且矫顽场进一步降低,即纯 BNT 陶瓷的温度稳定性较差,这是因为随着温度的升高,一部分畴被激活,从而增大了自发极化。由图 6(b)可看出,其矫顽场亦表现出类似现象,但自发极化无明显变化,这是由于 Co 掺杂引起的氧空位使畴壁运动难,产生了钉扎作用,升高温度不能激活这些畴,表现在铁电回线上就是自发极化随温度发生变化不明显,这在 BNT 基体系如 BNBT 亦出现过类似现象^[2]。

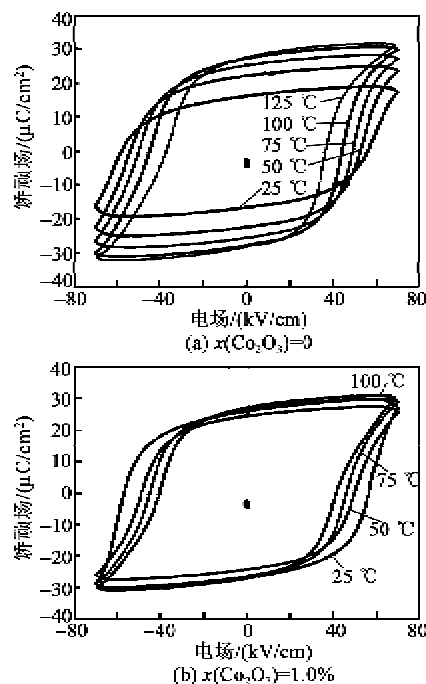


图 6 BNT 陶瓷在不同温度下的铁电回线

3 结束语

采用传统固相法制备了 Co_2O_3 掺杂的 BNT 陶瓷。研究表明,Co 进入钙钛矿结构的 B 位存在不等价取代,产生了氧空位。氧空位的产生能促使晶粒尺寸的增大,降低了陶瓷的弛豫特性,使掺杂陶瓷。同时,氧空位使掺杂陶瓷体系的内偏场现在更加明显,并随着掺入量的增多而增大,体系的弥散因子下降,表现出明显的硬性掺杂特性。

(下转第 804 页)