

Bi₂O₃ 掺杂 0.35PNN-0.60PZT-0.05V₂O₅ 陶瓷 的低温烧结特性研究

张虽栓^{1,2}, 杨文玲¹, 李秋红¹, 赵宗彦²

(1. 河南质量工程职业学院, 河南 平顶山 467000; 2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:采用传统固相反应法制备了 Bi₂O₃ 掺杂的 0.35PNN-0.60PZT-0.05V₂O₅ 压电陶瓷。通过 X 线衍射、扫描电镜等测试手段对其烧结特性、晶体结构、微观形貌和介电性能进行研究。结果表明, Bi₂O₃ 掺杂能降低 0.35PNN-0.60PZT-0.05V₂O₅ 陶瓷的烧结温度, 影响相结构, 改变微观形貌, 并优化电学性能。当 Bi₂O₃ 的质量分数为 1.0% 时, 0.35PNN-(0.60-w%)PZT+0.05V₂O₅+w%Bi₂O₃ 实现 900 °C 烧结, 表现出优异的电学性能: 压电常数 $d_{33}=580$ pC/N, 机电耦合系数 $k_p=0.65$, 介电常数 $\epsilon_r=6100$, 介电损耗 $\tan \delta=0.0061$, 品质因数 $Q_m=65$ 。

关键词: Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr, Ti)O₃ (PNN-PZT); 压电陶瓷; Bi₂O₃ 掺杂; 低温烧结; 电学性能; 微结构

中图分类号: TN384

文献标识码: A

Study on Low-temperature Sintering Performance of Bi₂O₃ Doped 0.35PNN-0.60PZT-0.05V₂O₅ Ceramic

ZHANG Suishuan^{1,2}, YANG Wenling¹, LI QiuHong¹, ZHAO Zongyan²

(1. Henan Vocational College of Quality Engineering, Pingdingshan 467000, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The Bi₂O₃ doped 0.35PNN-0.60PZT-0.05V₂O₅ ceramics were prepared by the conventional solid phase reaction method. The sintering characteristics, crystal structure, microstructure morphology, and dielectric properties were investigated by the X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM). The results showed that Bi₂O₃ additives could lower the sintering temperature, affect the phase structure, changed the micro-morphology and optimize the dielectric properties of 0.35PNN-0.60PZT-0.05V₂O₅ ceramics. The 0.35PNN-(0.60-w%)PZT+0.05V₂O₅+w%Bi₂O₃ ceramics doped with mass fraction of 1.0% Bi₂O₃ sintered at 900 °C had the optimal dielectric properties with the piezoelectric constant of $d_{33}=580$ pC/N, electromechanical coupling coefficient of $k_p=0.65$, dielectric constant of $\epsilon_r=6100$, dielectric loss of $\tan \delta=0.0061$, and quality factor of $Q_m=65$.

Key words: PNN-PZT piezoceramics; Bi₂O₃ doping; low-temperature sintering; electrical property; microstructure

0 引言

Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr, Ti)O₃ (PNN-PZT) 是一种典型的三元系弛豫型陶瓷材料, 由于其结构是三方与四方相共存的准同型相界 (MPB), 具有优良的压电、介电、光电等电学性质和性能稳定等优点, 广泛应用于谐振器和传感器等电子元器件中^[1]。近年来, 以 PNN-PZT 三元系为基体的四元系 (PSN-PNN-PZT) 和五元系 (PZN-PNN-PZT-BT)

等复合型功能陶瓷的相继出现满足了不同性能需求的电子元器件的发展^[2-4]。

对于压电陶瓷的改进, 主要是通过添加合适的低温助烧剂, 促进烧结致密化。掺入合适的助烧剂不仅可以改变压电陶瓷的晶相结构、显微形貌及电学性能, 而且也会导致陶瓷介电弛豫行为的产生, 这主要是因为取代与被取代离子的半径及所带电荷不同, 导致晶格发生畸变, 准同型相界结构的改变。韩冰等对 Pr₆O₁₁、SrCO₃ 施主掺杂 PNN-PZT 压电陶

收稿日期: 2017-01-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21263006)

作者简介: 张虽栓 (1970-), 男, 河南汝州人, 副教授, 硕士, 主要从事无机材料的研究。E-mail: zhangsuishuan@126.com。通信作者: 杨文玲 (1983-), 女, 河南平顶山人, 讲师, 主要从事无机材料的研究。E-mail: yangwenling11@126.com。

瓷,发现其相关电性能得到改善^[5]。Yi等^[6]研究了LiBiO₂掺杂PNN-PZT压电陶瓷,降低了陶瓷的烧结温度。2003年,Takashi和Hayashi等^[7]将LiBiO₂掺杂到水热法合成的0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.5Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃(0.5PNN-0.5PZT),粉体中,得到的陶瓷可在800℃烧结。2012年,高磊^[8]研究了0.35Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.65Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃(0.35PNN-0.65PZT)陶瓷具有最佳的性能,压电常数 $d_{33}=607$ pC/N,机电耦合系数 $k_p=0.71$,品质因数 $Q_m=68$,介电常数 $\epsilon_r=3765$,介电损耗 $\tan\delta=0.0159$ 。

我们将0.35PNN-0.60PZT-0.05V₂O₅作为研究对象,针对降低陶瓷烧结温度,同时保持其优异压电性能的要求,进一步降低其烧结温度。我们通过添加B₂O₃作为烧结助剂,采用固相反应法制备0.35PNN-0.60PZT-0.05V₂O₅陶瓷,研究了B₂O₃掺杂量的变化对压电陶瓷的烧结性能、显微结构及微波压电性能的影响,期望在较低的烧结温度下获得优异的压电性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

试剂:V₂O₅、PbO、ZrO₂、TiO₂、Nb₂O₅、Ni₂O₃、Bi₂O₃、无水乙醇、均为分析纯。

仪器:AXS D8 Advance型X线粉末衍射仪(XRD);SIRION200扫描电子显微镜(SEM);HP4194A型阻抗分析仪;SJ-2型准静态 d_{33} 仪。

1.2 实验过程

实验选择的配方为:0.35PNN-0.06PZT+0.05V₂O₅+ $w\%$ Bi₂O₃ [$w\%=0, 0.5\%, 1.0\%, 1.5\%$ 和 2.0% (质量分数)],按照化学组成配比,精确称量质量分数为99%的Pb₃O₄、Nb₂O₅、ZrO₂、V₂O₅、Bi₂O₃、TiO₂和Ni₂O₃,其中,PbO过量1%,消除PbO挥发对陶瓷电性能的影响。将相应质量的各种氧化物粉末倒入球磨罐中,加入无水乙醇,在转速为300 r/s进行球磨。900℃时,预烧4 h,然后进行二次球磨,干燥、过筛后,加入质量分数为5%的石蜡,在8 MPa压力下干压成型为 $\varnothing 12$ mm \times 2 mm的薄片,在900℃烧结4 h,制备陶瓷样品。对样品进行刷银、烧渗银电极后,放入70℃的硅油浴中,在直流电压为2.3 kV/mm的电场下极化30 min、室温下放置24 h后,测量其各项电学性能。

陶瓷样品经过喷金处理后使用JSM-5610LV扫描电镜观察其表面微观形貌;样品采用AXS D8 Advance型XRD分析物相组成;用阿基米德法测量并计算得到体积密度;用HP4192A低频阻抗分析仪测试压电、介电参数。用ZJ-2型准静态 d_{33} 仪测试 d_{33} 。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷的密度

图1为预烧温度不同时,烧结的0.35PNN-0.60PZT+0.05V₂O₅陶瓷密度与烧结温度和Bi₂O₃含量的关系。由图可知,未添加Bi₂O₃的0.35PNN-0.60PZT+0.05V₂O₅压电陶瓷的密度随烧结温度的升高而增大。在同一烧结温度下,陶瓷的密度随着烧结温度的升高呈先增大后减小,密度在900℃时获得最大值(7.92 g/cm³)。这可能是由于低熔点助烧剂Bi₂O₃(熔点:825℃)的添加,陶瓷的晶粒随着烧结温度的升高而不断长大,气孔减少,粒径分布均匀,陶瓷密度增大。但烧结温度过高时,会导致陶瓷晶粒在液相中过度长大,宏观上表现为陶瓷的密度下降。

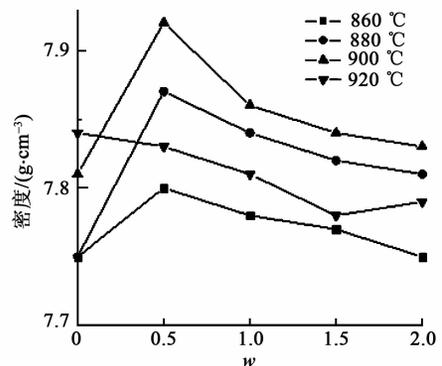


图1 不同预烧温度下0.35PNN-(0.60- $w\%$)PZT+0.05V₂O₅+ $w\%$ Bi₂O₃陶瓷密度的关系

2.2 物相组成

图2为0.35PNN-(0.60- $w\%$)PZT+0.05V₂O₅+ $w\%$ Bi₂O₃ [$w\%=0, 0.5\%, 1.0\%$ 和 1.5% (质量分数)]陶瓷在900℃烧结4 h的XRD图谱。由图可知,当Bi₂O₃掺入到陶瓷中,样品的物相组成除了单纯的主晶相外,还有第二相——焦绿石相的生成,从而恶化了陶瓷的压电性能和电学性能。随着Bi₂O₃掺杂量的增加,这些新相也有增加的趋势。这说明添加剂与基体材料的化学反应增强,促进了新相的生成^[9-10]。另外,基体中的Pb²⁺在烧结过程中易与

Bi₂O₃ 发生反应,易导致主晶相峰发生分裂,但从图 2 中并未发现这一现象。当 $w\% \leq 1.0\%$ 时,陶瓷无杂相生成,证明在 $w\% = 1.0\%$ 时,具有最优的电学性能。

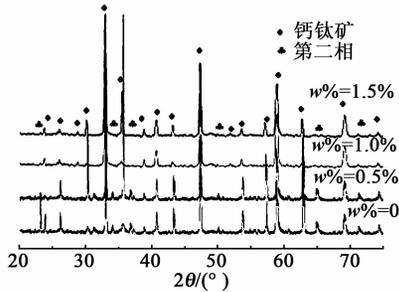


图 2 0.35PNN-(0.60- $w\%$)PZT+0.05V₂O₅ + $w\%$ Bi₂O₃ 陶瓷 900 °C 烧结 4 h 的 XRD 图谱

2.3 微观形貌分析

图 3 为 Bi₂O₃ 的质量分数不同时的 0.35PNN-0.60PZT+0.05V₂O₅ 陶瓷在 900 °C 烧结 4 h 的 SEM 照片。当 $w\% = 0.5\%$ 时,晶粒的大小和均匀性都较差,当 $w\% = 1.0\%$ 时,晶粒的致密性和均匀性较好且局部区域晶粒较大,这是由于 Bi₂O₃ 的熔点为 825 °C,在 900 °C 烧结的情况下,Bi₂O₃ 作为助熔剂使陶瓷的显微结构得到调整,形成了液相,加速了烧结的进程,促进了晶粒的生长,提高了晶体的烧结致密性;当 $w\% = 1.5\%$ 时,局部区域晶粒继续生长,过量的 Bi₂O₃ 在晶界聚结,导致晶体均匀性降低。这些现象与传统理论一致:加速烧结后,陶瓷的致密度会因在晶粒间形成的气孔大小和数量而受到影响^[11],同时也与图 1 的测试结果相吻合。

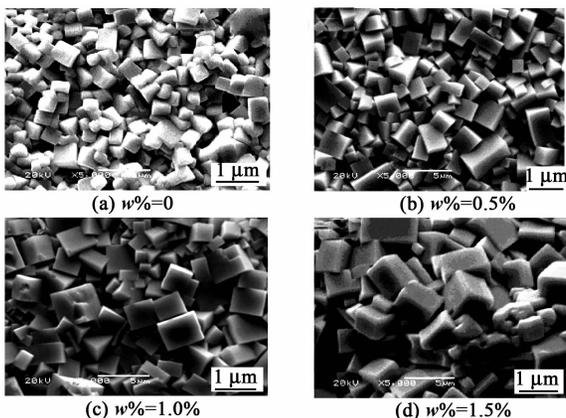


图 3 900 °C 烧结下保温 4 h 的 0.35PNN-

(0.60- $w\%$)PZT+0.05V₂O₅ + $w\%$ Bi₂O₃ 陶瓷 SEM 照片

2.4 0.35PNN-(0.60- $w\%$)PZT+0.05V₂O₅ + $w\%$ Bi₂O₃ 陶瓷的介电性能与压电应变性能

图 4 为 900 °C,助烧 4 h 时,不同 Bi₂O₃ 掺杂量对 0.35PNN-0.60PZT+0.05V₂O₅ 陶瓷的介电常数 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 的影响。由图可知,Bi₂O₃ 掺杂对 ϵ_r 的影响可分为两个阶段:

1) 低掺杂量阶段 ($w\% = 0 \sim 1.0\%$),随 Bi₂O₃ 含量的增加 ϵ_r 快速从 5 400 增加到 6 100,由于 Bi₂O₃ 熔点较低,在烧结时,产生的液相促进陶瓷晶粒的生长,使陶瓷样品在较低的温度下烧结致密,因此,陶瓷样品的介电常数也会随着陶瓷样品密度的密实而增大, $\tan \delta$ 则在减少,最小达 0.006 1。

2) 高掺杂量阶段 ($w\% = 1.0\% \sim 1.5\%$),随 Bi₂O₃ 质量分数的增加, ϵ_r 呈缓慢的下降趋势。而 $\tan \delta$ 则随着 Bi₂O₃ 的质量分数的增加呈上升趋势。这是由于半径小的 Bi³⁺ 在 A 位取代 Pb²⁺ 导致晶格发生变化,破坏了原来的内电场,使自发极化减弱,降低了 0.35PNN-0.60PZT+0.05V₂O₅ 的介电性,对畴壁运动产生阻碍,从而使 $\tan \delta$ 增加^[12]。

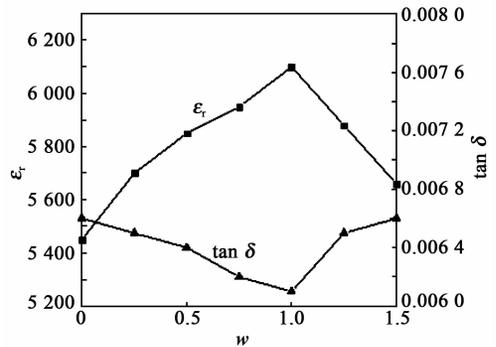


图 4 0.35PNN-(0.60- $w\%$)PZT+0.05V₂O₅ + $w\%$ Bi₂O₃ 陶瓷的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 随 $w\%$ 的变化

2.5 0.35PNN-(0.60- $w\%$)PZT+0.05V₂O₅ + $w\%$ Bi₂O₃ 陶瓷的 d_{33} 与 Q_m

图 5 为在 900 °C 下烧结 4 h,Bi₂O₃ 的质量分数对 0.35PNN-0.60PZT+0.05V₂O₅ 陶瓷 d_{33} 和 Q_m 的影响。由图可知,随着 Bi₂O₃ 质量分数的增加,陶瓷的 d_{33} 先增大后减小, Q_m 则先减小后增大,当 $w\% = 1.0\%$ 时, d_{33} 达最大值(为 580 pC/N), d_{33} 的增加可能是由于陶瓷的晶粒大小随着液相生成物的增加而长大,分布越来越均匀,一般 d_{33} 会随着陶瓷晶粒的长大而增大^[13],另外,高价态 Bi³⁺ 取代了低价态的 Pb²⁺,带来大量的正电荷,因此,晶格中为平

衡电价将出现大量的铅缺位,降低电畴翻转要克服的势垒,畴壁易于运动,导致陶瓷的 d_{33} 的增大。过量掺杂时,陶瓷晶界有液相生成物析出导致晶粒异常长大,粒径分布不均,导致陶瓷 d_{33} 减少。随着 Bi_2O_3 质量分数的增加, Q_m 呈现先迅速减小,在 $w\% = 1.0\%$ 后逐渐变大。这可能是由于随着 Bi_2O_3 质量分数的增加,液相生成物的出现使陶瓷晶粒生长更充分,晶粒分布更均匀,同样 Bi^{3+} 取代了 Pb^{2+} 导致的铅缺位,因而 Q_m 降低。当 $w\% > 1.0\%$ 时,一方面陶瓷中液相过多,晶粒发生粘结,陶瓷晶粒大小不均。另一方面,低价态的 Bi^{3+} 取代了高价态的 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} ,产生大量的负电荷,产生了氧缺位,导致 Q_m 升高。

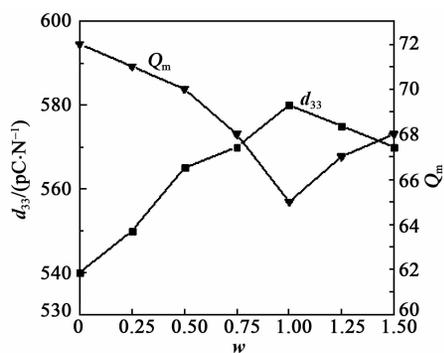


图5 0.35PNN-(0.60-w%)PZT+0.05V₂O₅+w%Bi₂O₃陶瓷 d_{33} 和 Q_m 随 $w\%$ 的变化

2.6 0.35PNN-(0.60-w%)PZT+0.05V₂O₅+w%Bi₂O₃陶瓷的机电耦合系数 k_p

图6为在900℃烧结4h下, Bi_2O_3 的质量分数对0.35PNN-(0.60-w%)PZT+0.05V₂O₅陶瓷 k_p 的影响。由图可知,随着 Bi_2O_3 的质量分数增多,由于适量的液相进一步促进了陶瓷的致密化烧结,晶粒生长大而均匀,提高了介电性能和降低能量损耗。铅缺位的产生也导致了 k_p 的进一步升高,达到0.65。继续增加 Bi_2O_3 的质量分数时,一方面液相

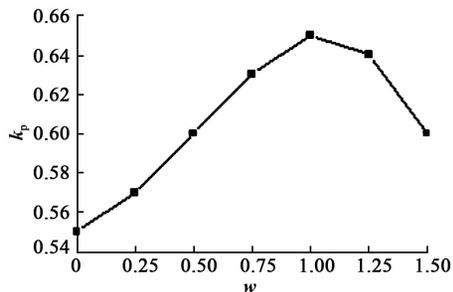


图6 0.35PNN-(0.60-w%)PZT+0.05V₂O₅+w%Bi₂O₃陶瓷的 k_p 随 $w\%$ 的变化

过多,导致陶瓷致密性变差;另一方面,氧空位的出现,产生的“钉扎效应”阻碍电畴的翻转^[14-15],极化要克服的势垒变大,导致了陶瓷的 k_p 减小。

3 结论

本文主要研究 Bi_2O_3 的质量分数对 0.35PNN-(0.60-w%)PZT+0.05V₂O₅+w%Bi₂O₃ 陶瓷低温烧结时相结构、微观结构、电学性能的影响,主要归纳为如下:

1) 适量的 Bi_2O_3 掺杂可有效降低陶瓷的烧结温度,改善陶瓷样品的致密性,当 $w\% = 1.0\%$ 时,实现在 900℃ 烧结 4 h 得到陶瓷样品,密度达 7.92 g/cm³。

2) 通过 XRD 看出,过量 Bi_2O_3 的掺入,使陶瓷出现焦绿石相,当 $w\% \leq 1.0\%$ 时,陶瓷样品中无杂相的生成。

3) 当 $w\% = 1.0\%$ 时,性能最佳:压电常数 $d_{33} = 580$ pC/N, $k_p = 0.65$, $\epsilon_r = 6100$, $\tan \delta = 0.0061$, $Q_m = 65$ 。

参考文献:

- [1] 曲远方. 功能陶瓷的物理性能[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [2] HAERTLING G H. Ferroelectric ceramics: history and technology[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(4): 797-818.
- [3] BOUTARFAIA A. Study of the solid state reaction and the morphotropic phase boundary in Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O₃ ceramics[J]. Ceram Int, 2001, 27(1):91-97.
- [4] CAO R, LI G, ZENG J, et al. The piezoelectric and dielectric properties of 0.3Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃-(0.7-x)PbZrO₃ ferroelectric ceramics near the morphotropic phase boundary[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(3):737-741.
- [5] 韩冰. 中温烧结锆、铋离子掺杂 PNN-PZT 系压电陶瓷[D]. 天津:天津大学,2008:1-11.
- [6] YI J, JING S, LIU S, et al. Effects of LiBiO₂ addition on the microstructure and piezoelectric properties of CuO-doped PNN-PZT ceramics[J]. Phys Status Solidi A, 211(11):2552-2557.
- [7] HAYASHI T, TOMIZAWA J, HASEGAWA T, et al. Low-temperature fabrication of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ ceramics with LiBiO₂ as a sintering aid

- [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(6): 1037-1039.
- [8] 高磊. PNN-PZT 压电陶瓷材料的低温烧结特性研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2012:1-20.
- [9] 刘鹏, 姚熹. 中温烧结 Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3}), Ti]O_{3-δ} 微波介电陶瓷[J]. 科学通报, 2002, 47(6): 412-414.
LIU Peng, YAO Xi. Medium temperature sintered Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3}), Ti]O_{3-δ} microwave dielectric ceramics[J]. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(6): 412-414.
- [10] 袁明泉, 谢静菁, 谭胜虎, 等. ZnO-B₂O₃ 玻璃对 CLNT 微波介电性能的影响[J]. 压电与声光, 2010, 32(3): 471-473.
YUAN Mingquan, XIE Jingjing, TAN Shenghu, et al. Effect of ZnO-B₂O₃ glass on microwave dielectric properties of CLNT[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2010, 32(3): 471-473.
- [11] 张浩, 郑德一, 彭贵贵, 等. ZnO 掺杂对 PNN-PZT 陶瓷结构及压电性能的影响[J]. 压电与声光, 2016, 38(6): 923-925.
ZHANG hao, ZHENG Deyi, PENG Guigui, et al. ZnO doping of PNN-PZT ceramic structure and the influence of the piezoelectric[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2016, 38(6): 923-925.
- [12] 冯小东, 蹇胜勇, 刘相果. A 位取代对 PZN-PNN-PZT 压电陶瓷性能的影响[J]. 压电与声光, 2014, 36(1): 100-102.
FENG Xiaodong, JIANG Shengyong, LIU Xiangguo. The effect of a position on the performance of piezoelectric properties[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2014, 36(1): 100-102.
- [13] TZING W H, TUAN W H. Effect of NiO addition on the sintering and grain growth behavior of BaTiO₃[J]. Ceramics International, 1999, 14(1): 69-75.
- [14] 朱信华, 王群. Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ 三元系固溶体的压电性能[J]. 材料研究学报, 1995, 9(4): 355-357.
ZHU Xinhua, WANG Qun. Piezoelectric properties of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ three solid solution[J]. Journal of Materials Research, 1995, 9(4): 355-357.
- [15] 周寿增, 董清飞. 超强永磁体·稀土铁系永磁材料[M]. 北京:冶金工业出版社, 2004.
cal effect of ultrasound in small scale re-verberation field[J]. Progress in Natural Science, 1992(3): 267-268.
- [11] 刘岩, 王军. 声化学反应器设计中的基本原理[J]. 现代化工, 1994(7): 8-12.
LIU Yan, WANG Jun. Problems in sonochemical reactor designing[J]. Modern Chemical Industry, 1994(7): 8-12.
- [12] 国家环境保护总局. HJ/T354-2007, 水污染源在线监测系统运行与考核技术规范[S]. 北京:中国标准出版社, 2007:1-6.
- [13] 国家环境保护局. GB 11914-1989, 水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S]. 北京:中国标准出版社, 1989: 280-283.

(上接第 604 页)

- [8] 潘巧生, 刘永斌, 贺良国, 等. 一种大振幅超声变幅杆设计[J]. 振动与冲击, 2014, 33(9): 1-5.
PAN Qiaosheng, LIU Yongbin, HE Lianguo, et al. Design of an ultrasonic horn with high amplitude of longitudinal vibration[J]. Journal of Vibration and Shock, 2014, 33(9): 1-5.
- [9] TREEBY B E, COX B T. K-wave: a MATLAB toolbox for the simulation and reconstruction of photoacoustic wave-fields[J]. J Biomed Opt, 2010, 15(2): 0213141-02131412.
- [10] 王双维, 冯若, 史群. 小尺度混响场中超声化学效应的研究[J]. 自然科学进展, 1992(3): 267-268.
WANG Shuangwei, FENG Ruo, SHI Qun. Sonoc-hemi-