

文章编号:1004-2474(2017)06-0935-04

# BBC 掺杂 BSNN-BSZT 陶瓷低温烧结性能的研究

杨文玲<sup>1</sup>,张虽栓<sup>1,2</sup>,赵宗彦<sup>2</sup>

(1. 河南质量工程职业学院 建筑工程系,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:**采用传统的两步固相反应法制备了一种低温烧结的  $\text{CuBBiO}_4-(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})$ (BBC-BSNN-BSZT)压电陶瓷,并研究了  $\text{CuBBiO}_4$ (BBC)掺杂量对陶瓷微观形貌、相结构、介电、压电性能和烧结温度的影响。研究表明,制备的陶瓷样品为单一的钙钛矿相,未发现其他杂相;掺杂的BBC低熔点化合物在烧结中提供适量液相,促进烧结,样品可在925℃烧结致密。该压电陶瓷材料的居里温度由158℃提升到230℃;当掺杂 $\omega(\text{BBC})=0.75\%$ (质量分数)时,陶瓷达到最佳压电性能:压电常数 $d_{33}=613\text{ pC/N}$ ,机电耦合系数 $k_p=0.7$ ,介电常数 $\epsilon_r=3\ 926$ ,介电损耗 $\tan\delta=0.005\ 2$ ,品质因数 $Q_m=70$ 。居里温度 $T_C=227\text{ }^\circ\text{C}$ 。

**关键词:** $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})$ (BSNN-BSZT)压电陶瓷;  $\text{CuBBiO}_4$ (BBC)掺杂;低温烧结;压电性能;介电性能;无铅

中图分类号:TN384 文献标识码:A

## Study on Low-temperature Sintering Performance of BBC Doped BSNN-BSZT Ceramics

YANG Wenling<sup>1</sup>, ZHANG Suishuan<sup>1,2</sup>, ZHAO Zongyan<sup>2</sup>

(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  $\text{CuBBiO}_4-(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})$ (BBC-BSNN-BSZT) piezoelectric ceramics were prepared by the conventional two-step solid-state reaction method. The effect of  $\text{CuBBiO}_4$ (BBC) content on the microstructure, phase structure, dielectric, piezoelectric and sintering temperature of BSNN-BSZT ceramics was investigated. It was found that the as-prepared ceramics were pure perovskite phase without any other second phase; the BBC addition could not only promote the sintering by forming a liquid phase during the perovskite sintering process, but also improve the performances of the resultant ceramics. The experimental results showed that, with addition of proper amount BBC as sintering aid, the sintering temperature of BSNN-BSZT ceramics could be brought down to 925℃. Furthermore, BBC-doping can also improve the Curie temperature, which increases from 158℃ to 230℃ with increase of BBC contents. When doped with 0.75wt% BBC and sintered at 925℃ for 4 h, the BSNN-BSZT ceramics achieved optimum properties with  $d_{33}=613\text{ pC/N}$ ,  $k_p=0.7$ ,  $\epsilon_r=3\ 926$ ,  $\tan\delta=0.005\ 2$ ,  $Q_m=70$  and the curie temperature  $T_C=227\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Key words:**  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})$ (BSNN-BSZT) piezoelectric ceramics;  $\text{CuBBiO}_4$ (BBC) doping; low-temperature sintering; dielectric property; piezoelectric property; lead-free

### 0 引言

随着信息传输技术的迅猛发展,便携式终端正朝着集成化及微型化等方向发展,多层片式结构是实现电子器件微型化的主要途径之一,其关键技术是陶瓷材料和内电极间的匹配<sup>[1-3]</sup>。由于内电极用

贱金属银具有高电导率、低熔点(960℃)的特点,与之共烧的陶瓷材料在具有高压电常数 $d_{33}$ 、高机电耦合系数 $k_p$ 、低介电损耗 $\tan\delta$ 和低机械品质因数 $Q_m$ 等电学性能的同时,还必须具有较低的烧结温度。在应用中铅系压电陶瓷(PZT)处于主导地位,但对

收稿日期:2016-12-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21263006)

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

于铅基压电陶瓷(PZT),一方面该陶瓷的烧结温度较高(高于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ ),难以实现与高导率内电极Cu、Ag共烧;另一方面PbO熔点较低,极易挥发,导致陶瓷的化学计量比发生偏离,性能变差,挥发的铅又容易造成环境污染<sup>[4-7]</sup>。因此,陈江丽等<sup>[8]</sup>提出在陶瓷预烧粉体中掺杂PbO来补充烧结过程中挥发掉的PbO,制得了介电和压电性能优异的PZT陶瓷。刘越彦等<sup>[9]</sup>采用在陶瓷预烧粉体中掺杂 $\text{LiBiO}_2$ 来降低陶瓷的烧结温度来实现与高导率内电极Cu、Ag共烧。本文采用固相烧法制备了综合性能优良的 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})$ (BSNN-BSZT)压电陶瓷,该陶瓷在 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 烧结致密,具有优良的压电、介电性能: $d_{33}=697\ \text{pC/N}$ , $k_p=0.83$ ,介电常数 $\epsilon_r=4\ 326$ , $\tan\delta=0.006\ 5$ , $Q_m=67$ 。但该陶瓷烧结温度较高,本文以BSNN-BSZT为研究基体,通过掺杂低熔点化合物 $\text{CuBBiO}_4$ (BBC,熔点低于 $800\ ^\circ\text{C}$ )开展了陶瓷低温烧结特性的研究,主要探讨BBC掺杂量对BSNN-BSZT微观结构、物相组成、烧结温度、压电介电性能、居里温度 $T_c$ 的影响。

## 1 试验

本文采用固相化学反应法按化学计量BSNN-BSZT精准称量原料BaO、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ (分析纯)。用酒精作为分散剂,经球磨12 h后,放入烘干箱干燥,粉料在 $950\ ^\circ\text{C}$ 预烧3 h。预烧后的粉体分别加入质量分数0.25%、0.5%、0.75%、1%的BBC,二次混合球磨,干燥处理后加入PVA压制成型,在 $850\ ^\circ\text{C}$ 、 $900\ ^\circ\text{C}$ 、 $950\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 烧结3 h得到陶瓷样品。烧结后的样品用砂纸打磨后在 $550\ ^\circ\text{C}$ 渗银,在 $120\ ^\circ\text{C}$ 的硅油中,以 $4\ \text{kV/mm}$ 电场极化10 min,放置24 h后得到测试样品。

样品采用AXS D8 Advance型X线粉末衍射(XRD)仪分析物相组成;陶瓷样品经喷金处理后使用JSM-5610LV扫描电镜观察其表面微观形貌;用阿基米德法测量并计算可得体积密度;用HP4192A低频阻抗分析仪测试压电、介电参数。用ZJ-2型准静态 $d_{33}$ 仪测试压电常数 $d_{33}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 陶瓷的密度

图1为添加不同量的BBC在不同温度下烧结

的陶瓷密度。由图可知,在 $875\ ^\circ\text{C}$ 、 $900\ ^\circ\text{C}$ 烧结时,随着BBC掺杂量的增多,BSNN-BSZT陶瓷的密度不断增大,在 $925\ ^\circ\text{C}$ 、 $950\ ^\circ\text{C}$ 烧结时,随着BBC掺杂量的增多,BSNN-BSZT陶瓷的密度先增大后减小,在 $w(\text{BBC})=0.75\%$ ,烧结温度为 $925\ ^\circ\text{C}$ 时,密度达最大。这主要是由于BBC的熔点较低,远低于烧结温度,在烧结过程中融化,形成液相,随着温度升高,液相量增多,充足的液相包裹着固体颗粒发生移动,降低了界面能,提高了晶粒的滑移速度,降低了陶瓷样品的致密化温度。但温度过高,掺杂量过多也会降低陶瓷的致密化程度,所以会出现密度降低的情况。

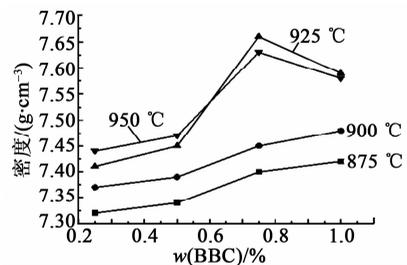


图1 添加不同量的BBC在不同温度下烧结的陶瓷密度

### 2.2 陶瓷的显微结构

图2为不同掺杂量在 $925\ ^\circ\text{C}$ 烧结时陶瓷样品的SEM照片。

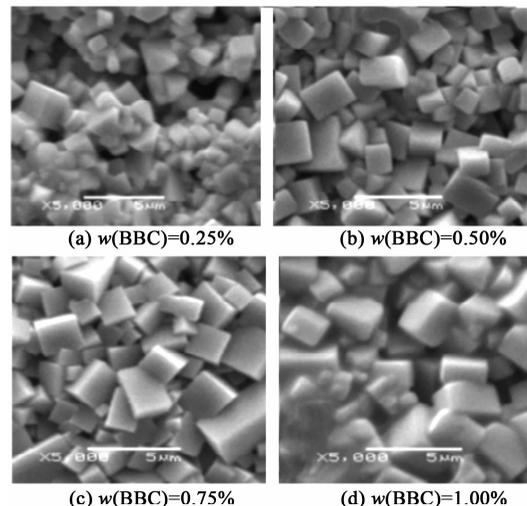


图2 不同掺杂量在 $925\ ^\circ\text{C}$ 烧结时SEM照片

由图2可看出,在 $925\ ^\circ\text{C}$ 烧结,不同的BBC掺杂量时,陶瓷样品的晶粒尺寸不同。BBC掺杂量较少时,陶瓷的晶粒尺寸较小,且有大量孔洞存在;随着BBC掺杂量的增加,液相量也增加,熔融的晶粒在液相的促进下生长速度加快。由图还可看出,陶瓷晶粒尺寸增大,晶粒均匀,孔隙减少,陶瓷烧结致密,

但液相量过多,且有熔融状态的物质及少量孔隙,这与图1的密度变化趋势相似。在陶瓷烧结过程中,BBC低熔点的化合物形成液相,包裹着陶瓷晶粒,使颗粒重新排布,加速晶界的迁移速率,晶粒长大,气孔快速排出,使液相烧结顺利进行,降低陶瓷的致密化温度。另外,过多的液相堆积在晶界处,对于陶瓷的液相烧结不利,液相的挥发也会造成孔隙的增多。

### 2.3 陶瓷的相结构

图3为不同BBC掺杂量的陶瓷样品的XRD图。由图可看出,在925℃烧结,当掺入 $w(\text{BBC}) = 0.25\% \sim 1\%$ 时,BSNN-BSZT陶瓷样品的物相结构和未掺入BBC时的物相结构相同,未发现其他杂相。说明少量BBC的掺杂不影响陶瓷样品的结构。

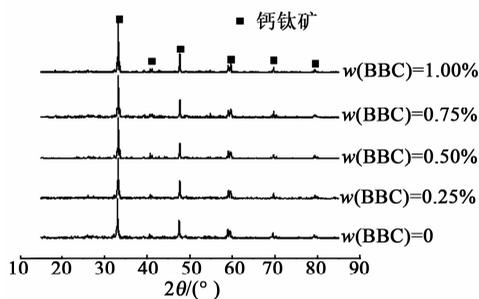


图3 不同BBC掺杂量的陶瓷样品的XRD

### 2.4 陶瓷的压电性能

图4为不同BBC掺杂陶瓷样品的 $d_{33}$ 。由图可看出,在925℃烧结,当掺入 $w(\text{BBC}) < 0.75\%$ 时,陶瓷样品的 $d_{33}$ 随着BBC掺杂量的增加而增大;当BBC的掺杂量继续增加时,陶瓷样品的 $d_{33}$ 减小。由于BBC熔点较低,在烧结过程中会产生大量的液相,从而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 $d_{33}$ 会随着陶瓷样品密度的增大而增大。但过量的液相会使部分晶粒过度增大,晶粒大小不均,导致 $d_{33}$ 减小。

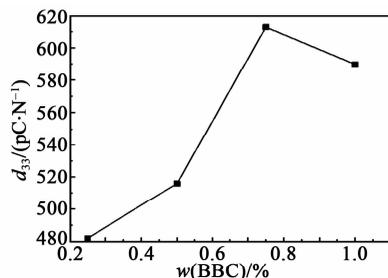


图4 不同BBC掺杂陶瓷样品的 $d_{33}$

图5为不同BBC掺杂量的陶瓷样品的 $k_p$ 。由

图可看出,当掺入 $w(\text{BBC}) < 0.75\%$ 时,随着BBC掺杂量的增加, $k_p$ 也随之增加;当掺入 $w(\text{BBC}) = 0.75\%$ 时, $k_p$ 值最大;当掺杂量继续增加时, $k_p$ 值减小。适量的液相量会促进晶粒的生长,降低陶瓷的烧结温度,减小孔隙率,降低缺陷,促使 $k_p$ 值增大。

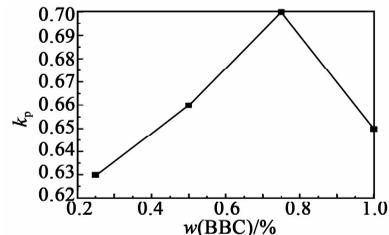


图5 不同BBC掺杂量的陶瓷样品的 $k_p$

图6为不同BBC掺杂量的陶瓷样品的 $Q_m$ 。由图可看出,随着BBC掺杂量的增加,陶瓷样品的 $Q_m$ 值降低。这可能是由于随着液相量的增加,陶瓷样品晶粒生长更充分,尺寸更均匀,孔隙率减小,因而 $Q_m$ 降低。

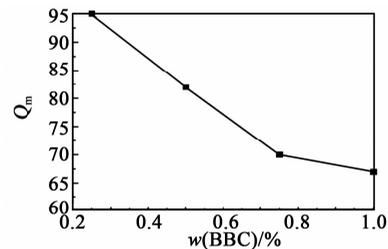


图6 不同BBC掺杂量的陶瓷样品的 $Q_m$

图7为不同BBC掺杂量的陶瓷样品的 $\epsilon_r$ 。由图可看出,随着BBC掺杂量的增加, $\epsilon_r$ 先增加后减小,与 $k_p$ 变化趋势相似,陶瓷样品越致密,晶粒生长越均匀,孔隙越少, $\epsilon_r$ 越大,但过量的液相量反而对低温烧结不利,降低 $\epsilon_r$ 。

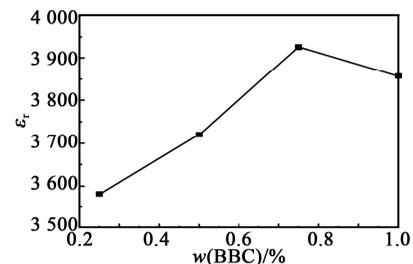


图7 不同BBC掺杂量的陶瓷样品的 $\epsilon_r$

图8为不同BBC掺杂量的陶瓷样品的 $\tan \delta$ 。由图可看出,随着BBC掺杂量的增加,陶瓷样品的 $\tan \delta$ 先降低后缓慢增加,在 $w(\text{BBC}) = 0.75\%$ 时, $\tan \delta$ 取得最小值。这可能是因陶瓷在掺入 $w(\text{BBC}) = 0.75\%$ 时,液相量适量,促进液相烧结,使此时的密度最致密,缺陷最少,此时 $\tan \delta$ 最小。

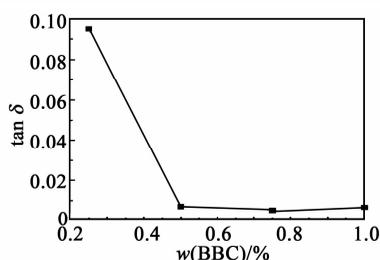


图8 不同BBC掺杂量陶瓷样品的  $\tan \delta$

压电材料  $T_c$  的变化与掺杂元素的离子半径和电负性相关。本文选用的基体材料为无铅压电陶瓷 BSNN-BSZT, 由于  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{Pb}^{2+}$  的半径相接近, 对  $T_c$  影响不大, 但  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  的电负性比  $\text{Pb}^{2+}$  大, 取代后的  $T_c$  得到改善。图9为不同BBC掺杂量陶瓷样品的  $T_c$ 。由图可看出, 无掺杂时, 测得该陶瓷样品的  $T_c = 158^\circ\text{C}$ , 而随着助烧剂BBC掺杂量的增加,  $T_c$  升高。在掺入  $w(\text{BBC}) = 0.75\%$  时,  $T_c = 227^\circ\text{C}$ , 随后增幅不大。出现  $T_c$  升高的现象可能是由于烧结过程中晶体间内应力的影响。在铁电-顺电相变过程中, 会产生促进相变的内应力, 而随着烧结助剂掺杂量的增加, 材料中产生的界面、气孔、缺陷使部分内应力释放, 延迟相变,  $T_c$  升高。

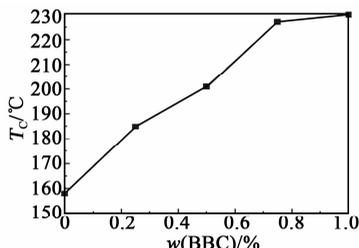


图9 不同BBC掺杂量陶瓷样品的  $T_c$

### 3 结论

本文主要研究BBC掺杂量对BSNN-BSZT陶瓷低温烧结时的相结构、微观结构、压电、介电性能等的影响, 主要结论:

1) 适量的BBC掺杂可有效降低陶瓷的烧结温度, 当掺入  $w(\text{BBC}) = 0.75\%$  时, 在  $925^\circ\text{C}$  烧结3h得到致密的陶瓷烧结样品。

2) 掺杂后的陶瓷样品未产生其他新相。

3) 当掺入  $w(\text{BBC}) = 0.75\%$  时, 陶瓷性能最佳:  $d_{33} = 613 \text{ pC/N}$ ,  $k_p = 0.7$ ,  $\epsilon_r = 3926$ ,  $\tan \delta = 0.0052$ ,  $Q_m = 70$ ,  $T_c = 227^\circ\text{C}$ 。

### 参考文献:

[1] 刘文凤, 周超, 高景辉, 等. 无铅压电陶瓷的研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(6):423-428.

- LIU Wenfeng, ZHOU Chao, GAO Jinghui, et al. Research progress of lead free piezoelectric ceramics[J]. Progress of Materials in China, 2016, 35(6):423-440.
- [2] MAIWA H. Electromechanical properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics prepared by spark plasma sintering and other methods[J]. Jpn J Appl Phys, 2009, 48(9):09KD04.
- [3] 杨群保, 荆学珍, 李永祥, 等. 无铅压电陶瓷研究的新进展[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(11):56-95.
- YANG Qunbao, JING Xuezheng, LI Yongxiang, et al. New development of lead free piezoelectric ceramics [J]. Electronic Components and Materials, 2004, 23(11):56-95.
- [4] 陈丰, 杨世源, 王军霞, 等. 关于PZT压电陶瓷低温活化烧结的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(1):26-29.
- CHEN Feng, YANG Shiyuan, WANG Junxia, et al. Research progress of low temperature activated sintering of PZT piezoelectric ceramics [J]. Materials Review, 2007, 21(1):26-29.
- [5] 尹奇奇, 廖运文. 无铅压电陶瓷的器件应用分析[J]. 压电与声光, 2006, 28(2):164-175.
- YIN Qiqi, LIAO Yunwen. Application analysis of lead free piezoelectric ceramics [J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2006, 28(2):164-175.
- [6] LEE J S, PARK E C, LEE S H, et al. Conduction analysis of  $\text{Li}_2\text{O}$  doped  $0.2[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})]-0.8[\text{Pb-TiO}_3-\text{PbZrO}_3]$  ceramics fabricated by columbite precursor method [J]. Mater Chem Phys, 2005 (90): 381-385.
- [7] 朱宏亮. 低温烧结PZT-0.5%PbO-WO<sub>3</sub>压电陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(4):476-478.
- ZHU Hongliang. Low temperature sintered PZT-0.5% PbO-WO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics [J]. Silicate Newspaper, 2006, 34(4):476-478.
- [8] 陈江丽, 王斌科. PbO对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{T}_{0.48})\text{O}_3$ 压电陶瓷性能的影响[J]. 空军工程大学学报, 2008, 9(4):91-93.
- CHEN Jiangli, WANG Binke. Effect of PbO on properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{T}_{0.48})\text{O}_3$  piezoelectric ceramics [J]. Journal of Air Force Engineering University, 2008, 9(4):91-93.
- [9] 刘越彦, 尚勋忠, 孙锐, 等.  $\text{LiBiO}_2$ 掺杂的低温烧结PSZT压电陶瓷[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(3):737-741.
- LIU Yueyan, SHANG Yunzhong, SUN Yue, et al.  $\text{LiBiO}_2$  doped low temperature sintered PSZT piezoelectric ceramics [J]. Journal of Artificial Crystal, 2012, 41(3):737-741.