

Mn、Sb 掺杂 NBT-KBT-BT 无铅压电陶瓷的研究

魏敏先, 黄新友, 高春华, 崔永臻

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要 采用传统陶瓷制备工艺, 利用 XRD、SEM 等测试分析方法, 研究了 MnCO_3 、 Sb_2O_3 掺杂对压电陶瓷晶体结构、表面形貌以及性能的影响。研究表明: 所有组成均呈单一钙钛矿型固溶体特征, 无其它晶相生成。掺杂陶瓷在 1160 左右烧结比较合适。 MnCO_3 表现为典型的“受主”添加物特征。 Sb_2O_3 的掺杂对陶瓷性能的影响受多种因素共同作用, 当 Sb_2O_3 的掺杂量为 0.1% (质量分数) 时, $d_{33}=148\text{pC/N}$ 、 $\tan\delta=4.2\%$ 、 $\epsilon_r=1516$ 。 MnCO_3 的掺杂可以促进晶粒生长, Sb_2O_3 的掺杂使晶粒尺寸的均匀性降低。

关键词 无铅压电陶瓷 掺杂 MnCO_3 Sb_2O_3

中图分类号: TM223 **文献标识码**: A

Study on Mn and Sb Doped NBT-KBT-BT Lead-Free Piezoelectric Ceramics

WEI Minxian, HUANG Xinyou, GAO Chunhua, CUI Yongzhen

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

Abstract Lead-free piezoelectric ceramics is prepared by conventional ceramic technique. The influence of MnCO_3 and Sb_2O_3 -doping on the crystal structure, surface topography and properties of ceramics are investigated by XRD, SEM and other analytic methods. It shows that all compositions show the characteristics of pure perovskite structure solid states. MnCO_3 and Sb_2O_3 -doping does not change the crystal structure. MnCO_3 and Sb_2O_3 doped ceramics with high comprehensive properties is obtained when sintered at 1160 . MnCO_3 is a kind of acceptor dopant. The influence of Sb_2O_3 -doping on ceramic properties is acted by many factors. When the addition amount of Sb_2O_3 is up to 0.1wt%, the doped samples show good performances with $d_{33}=148\text{pC/N}$, $\epsilon_r=1516$ and $\tan\delta=4.2\%$. MnCO_3 -doping promotes the growth of crystal grain, Sb_2O_3 -doping makes the grain crystal size different.

Key words lead-free piezoelectric ceramics, doping, MnCO_3 , Sb_2O_3

压电陶瓷是一种可实现机械能与电能转换的重要功能材料。具有不同添加物的锆钛酸铅(PZT)材料一直是占主导地位的压电陶瓷, 但 PZT 基陶瓷不是一种环境友好材料, 含铅压电陶瓷在制备过程中存在 PbO 的挥发, 不仅造成陶瓷中化学计量比的偏离, 使产品的一致性和重复性降低, 而且 PbO 的挥发对环境有较大污染。因而, 无铅压电陶瓷的研究和开发成为当前压电材料领域的研究热点^[1-4]。

钛酸铋钠($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT)) 具有铁电性强 ($P_r=38\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$)、压电常数大、介电常数小、声学性能好、烧结温度低等优点, 是一种优异的无铅压电陶瓷候选材料^[5]。以 NBT 为基体陶瓷组元, 引入钛酸铋钾($\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT))、钛酸钡 BaTiO_3 (BT) 组成 NBT-KBT-BT 三元系压电陶瓷, 可以很好地改善陶瓷的压电性能^[6]。本文在前期研究得到的三元系配方 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$)_{0.85}-($\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$)_{0.144}- $\text{Ba}_{0.006}\text{TiO}_3$ (0.85NBT-0.144KBT-0.006BT) 的基础上, 加入 MnCO_3 、 Sb_2O_3 进行掺杂改性研究, 以期进一步改善其性能。通过对压电陶瓷晶体结构、表面形貌以及性能的研究, 揭示了 MnCO_3 、 Sb_2O_3 掺杂对该体系影响的一些特点和规律。

1 实验过程

采用传统陶瓷工艺制备无铅压电陶瓷。以 Na_2CO_3 、

K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 为起始原料, 按化学式 0.85NBT-0.144KBT-0.006BT 的理论组成计算配料。将原料混合物以玛瑙球和无水乙醇为介质在行星球磨机上球磨 8h, 烘干、过 100 目筛后, 在刚玉坩埚中于 890 下保温 2h 预合成。合成好的粉料掺入 MnCO_3 (0.05%、0.1%、0.2%、0.3% (质量分数))、 Sb_2O_3 (0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5% (质量分数)) 后再次球磨 8h, 烘干后加入 6% (质量分数) 浓度为 5% 的自制 PVA 溶液进行造粒, 得到流动性好的团聚颗粒。在一定压力下以干压成型的方式将粉料压制成 15mm×2mm 的圆片, 800 排胶。1140~1180 下保温 2h 烧结, 烧好的样品两面磨平, 超声波清洗后被覆银电极, 600 保温 10min 烧渗银电极。样品置于 80 硅油中, 以 4kV/mm 的电场强度极化 10min, 静置 24h 后测量其性能。

采用 D/max2500Pc 型 X-射线衍射仪分析样品的晶体结构。采用 JXA-840A 型扫描电镜观察烧结样品的自然表面形貌。采用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测量样品的压电常数 d_{33} 。采用 YY2814 型 LCR 自动测量仪测量样品在室温、1kHz 下的介电损耗 $\tan\delta$ 、电容值 C , 并计算出介电常数 ϵ_r 。

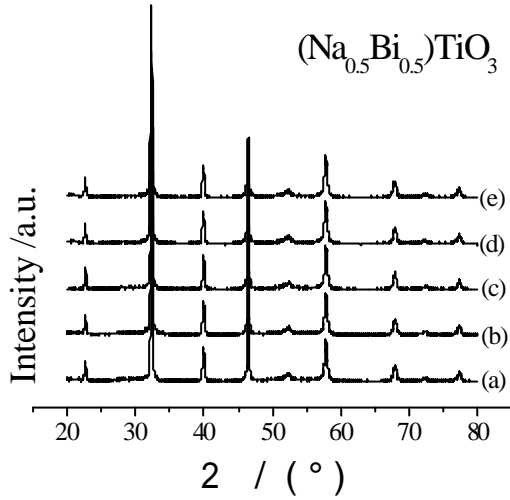
2 结果与讨论

2.1 MnCO_3 、 Sb_2O_3 掺杂对陶瓷晶体结构的影响

魏敏先: 男, 1984年生, 硕士生, 研究方向为电子材料与器件
黄新友: 男, 1963年生, 教授, 长期从事功能陶瓷与器件的研究

E-mail: weiminxian1984@163.com Tel: 15952848232
E-mail: hxy@ujs.edu.cn

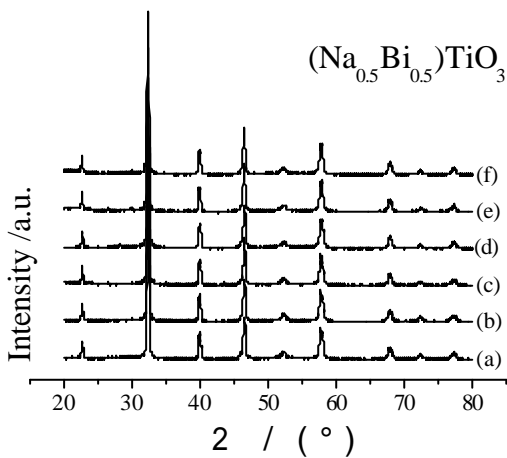
图 1 和图 2 分别是不同 $MnCO_3$ 、 Sb_2O_3 掺杂量掺杂的 0.85NBT-0.144KBT-0.006BT 陶瓷的 XRD 图谱。从图中可以看出,在所研究的掺杂量范围内,所有组成均呈单一钙钛矿型固溶体特征,未发现其它晶相的存在,表明锰、锑离子可以完全进入晶格。



(a)0% (b)0.05% (c)0.1% (d)0.2% (e)0.3%

图1 $MnCO_3$ 掺杂陶瓷样品的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of $MnCO_3$ -doped ceramic samples



(a)0% (b)0.1% (c)0.2% (d)0.3% (e)0.4% (f)0.5%

图2 Sb_2O_3 掺杂陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Sb_2O_3 -doped ceramic samples

2.2 $MnCO_3$ 、 Sb_2O_3 掺杂对陶瓷性能的影响

图 3~5 和图 6~8 是 0.85NBT-0.144KBT-0.006BT 陶瓷在 1140~1180 °C 下保温 2h 烧结得到的压电、介电性能与 $MnCO_3$ 和 Sb_2O_3 掺杂量的关系。

从图中可以看出： $MnCO_3$ 和 Sb_2O_3 掺杂的 0.85NBT-0.144KBT-0.006BT 陶瓷在 1160 °C 左右烧结比较合适。随着 $MnCO_3$ 掺杂量的增加, d_{33} 、 $\tan \delta$ 和 ϵ_r 都不断减小。当 $MnCO_3$ 的掺杂量为 0.3% (质量分数) 时, d_{33} 、 $\tan \delta$ 和 ϵ_r 分别减小到 124pC/N、3.3%、928。随着 Sb_2O_3 掺杂量

的增加, d_{33} 先增大后减小, $\tan \delta$ 和 ϵ_r 则一直增大。当 Sb_2O_3 的掺杂量为 0.1% 时 (质量分数), d_{33} 取得最大值 148pC/N, 此时 $\tan \delta = 4.2\%$, $\epsilon_r = 1516$ 。当 Sb_2O_3 的掺杂量超过 0.3% (质量分数) 后, 压电常数急剧变小。

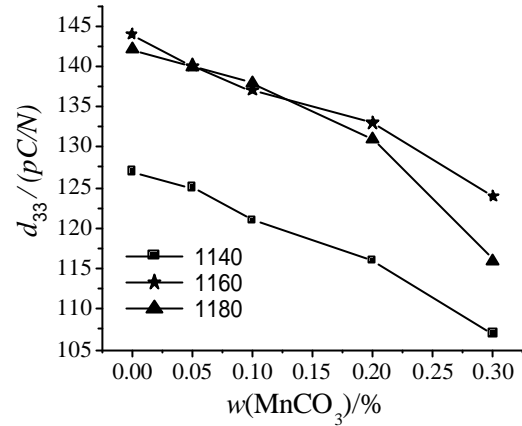


图 3 $MnCO_3$ 掺杂对陶瓷压电常数的影响

Fig.3 Piezoelectric constant of ceramics as functions of $MnCO_3$ -doping amount

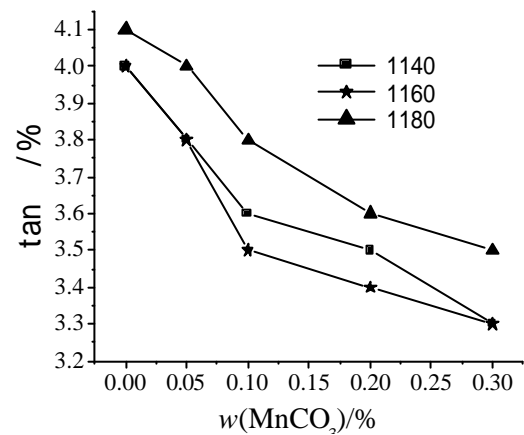


图 4 $MnCO_3$ 掺杂对陶瓷介电损耗的影响

Fig.4 Dielectric loss of ceramics as functions of $MnCO_3$ -doping amount

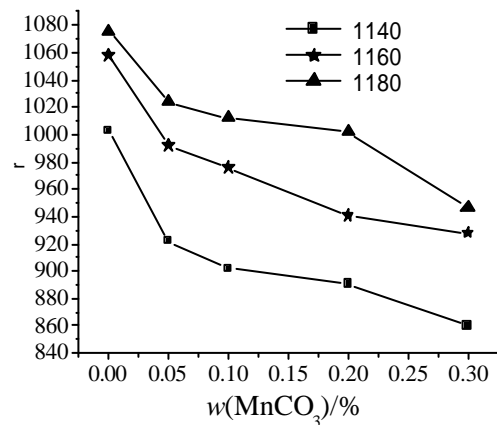
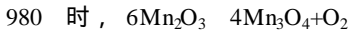
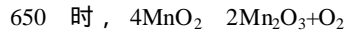


图 5 $MnCO_3$ 掺杂对陶瓷介电常数的影响

Fig.5 Dielectric constant of ceramics as functions of $MnCO_3$ -doping amount

Mn 具有 3d 电子层,属过渡性金属元素。热分析研究表明, $MnCO_3$ 在升温过程中发生如下反应^[7]:



本研究中烧结温度在 1140 以上,结合上面的热分析结果可以推测,陶瓷烧结过程中 Mn 以 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 的方式共存。贺连星等在研究锰掺杂硬性 PZT 材料时,采用电子自旋共振仪 (ESR) 也确认了 Mn 的这种存在方式^[8]。

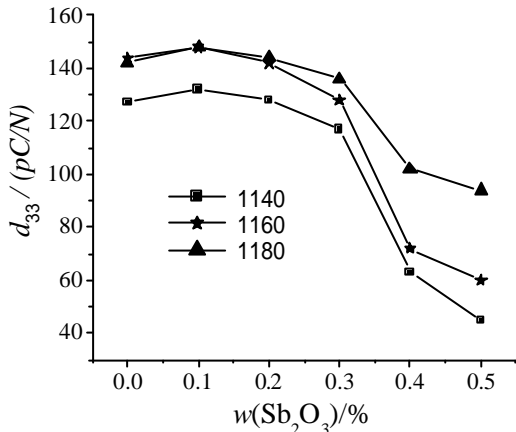


图 6 Sb_2O_3 掺杂对陶瓷压电常数的影响

Fig.6 Piezoelectric constant of ceramics as functions of Sb_2O_3 -doping amount

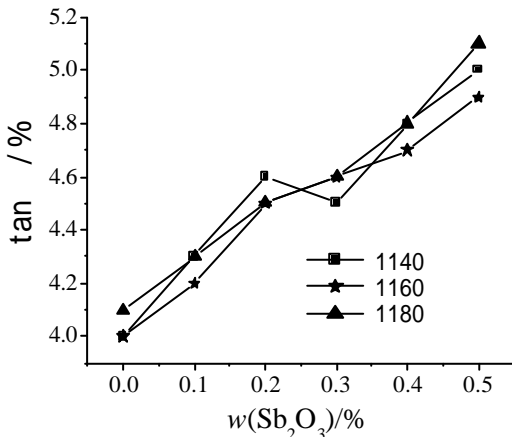


图 7 Sb_2O_3 掺杂对陶瓷介电损耗的影响

Fig.7 Dielectric loss of ceramics as functions of Sb_2O_3 -doping amount

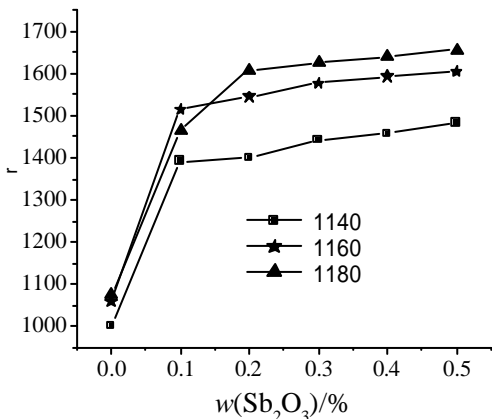


图 8 Sb_2O_3 掺杂对陶瓷介电常数的影响

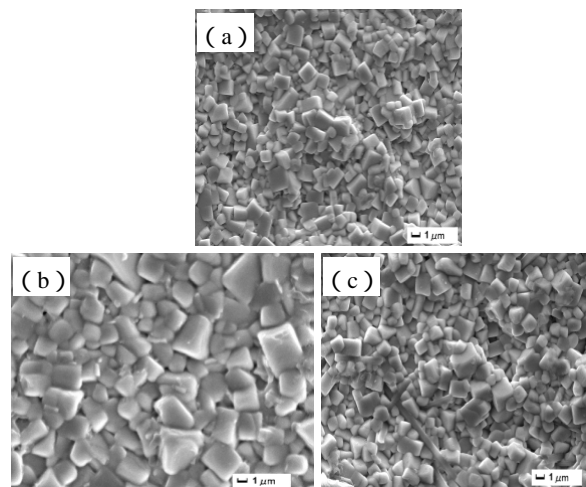
Fig.8 Dielectric constant of ceramics as functions of Sb_2O_3 -doping amount

Mn^{2+} 半径为 0.08nm, Mn^{3+} 半径为 0.062nm, 与 B 位 Ti^{4+} 半径 (0.064nm) 相差不大, 较易替代 B 位 Ti^{4+} 。不管是 Mn^{2+} 还是 Mn^{3+} 取代 Ti^{4+} , 都是低价离子取代高价离子, 为维持电价平衡, 产生氧空位, 使钙钛矿结构中的氧八面体产生明显的畸变, 扭曲的氧八面体使电畴运动困难; 同时当氧空位扩散至畴壁时, 容易“钉扎”畴壁, 阻碍畴壁的运动, 这两方面的共同作用使材料的介电常数、损耗等都降低了, $MnCO_3$ 起典型的“受主”添加物的作用。

Sb 也是一种变价元素, 在晶体结构中以 Sb^{3+} 或 Sb^{5+} 两种形式存在。从价态来看, Sb^{3+} 最有可能取代 A 位 Bi^{3+} , 但 Sb^{3+} 半径为 0.076nm, Bi^{3+} 半径为 0.103nm, Sb^{3+} 的取代使晶胞收缩, 破坏了晶格完整性, 使晶格产生畸变, 有利于极化过程中电畴的转向, 使材料的压电、介电性能提高。从离子半径来看, Sb^{5+} 半径为 0.062nm, B 位 Ti^{4+} 半径为 0.064nm, Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 都与 Ti^{4+} 半径相近, 都有可能取代它。当 Sb^{3+} 取代 B 位 Ti^{4+} , 这与 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 的取代作用相同, 此时 Sb^{3+} 起“受主”添加物的作用。当 Sb^{5+} 取代 B 位 Ti^{4+} , 为维持电价平衡, 产生 A 空位。A 空位的产生使电畴运动变易, 材料的压电、介电性能提高, Sb^{5+} 起“施主”添加物的作用。 Sb_2O_3 掺杂对该三元系陶瓷压电、介电性能的影响比较复杂, 受上述多种因素的共同作用。

2.3 $MnCO_3$ 、 Sb_2O_3 掺杂对陶瓷表面形貌的影响

图 9 分别为未掺杂及 $MnCO_3$ 和 Sb_2O_3 掺杂量为 0.3% (质量分数)、0.5% (质量分数) 的陶瓷样品的表面形貌。从图中可以看出, 掺杂 0.3% $MnCO_3$ 的样品比未掺杂样品的晶粒明显偏大, $MnCO_3$ 掺杂可以促进晶粒生长。掺杂 0.5% Sb_2O_3 的样品与未掺杂样品的晶粒相比, 晶粒尺寸的均匀性降低。



(a) 未掺杂, (b) $w(MnCO_3)=0.3\%$, (c) $w(Sb_2O_3)=0.5\%$

图 9 $MnCO_3$ 和 Sb_2O_3 掺杂对陶瓷表面形貌的影响

Fig.9 Influence of $MnCO_3$ and Sb_2O_3 -doping on surface topography of ceramics

3 结论

采用传统陶瓷制备工艺,利用 XRD、SEM 等测试分析技术,研究了 MnCO_3 和 Sb_2O_3 掺杂对陶瓷的晶体结构、表面形貌以及性能的影响,得到以下结论:

(1) X-射线衍射结果表明:所有组成均呈单一钙钛矿型固溶体特征,无其它杂相生成, MnCO_3 和 Sb_2O_3 的掺杂不改变晶体结构。

(2) MnCO_3 和 Sb_2O_3 掺杂的 0.85NBT-0.144KBT-0.006BT 陶瓷在 1160 左右烧结比较合适。 MnCO_3 为典型的“受主”添加物, MnCO_3 掺杂使陶瓷的压电常数、介电常数和损耗都降低了。 Sb_2O_3 掺杂对陶瓷性能的影响受多种因素的共同作用,当 Sb_2O_3 的掺杂量为 0.1% (质量分数) 时, $d_{33}=148\text{pC/N}$ 、 $\tan \delta=4.2\%$ 、 $\rho_r=1516$ 。

(3) SEM 观察结果表明: MnCO_3 的掺杂可以促进晶粒生长, Sb_2O_3 的掺杂使晶粒尺寸的均匀性降低。

参考文献

- 肖定全, 万征. 环境协调型铁电电压陶瓷[J]. 压电与声光, 1999, 21 (5): 363
- 金宗哲, 方锐. 绿色材料的新发展[J]. 材料学报, 1997, 11 (5): 7
- Takenaka T. Piezoelectric properties of some lead-free ferroelectric ceramics [J]. *Ferroelectrics*, 1999, 230: 87
- Xiao Dingquan. Environmentally conscious ferroelectric research [J]. *J Korea Phys Soc*, 1998, 32 (2): 1798
- Takenaka T, Maruyama K I. $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics [J]. *Jap J Appl Phys*, 1991, 30 (9B): 2236
- Nagata H, Yoshida M. Large Piezoelectric constant and high curie temperature of lead-free Piezoelectric ceramic system based on bismuth sodium titanate-bismuth potassium titanate-barium titanate near morphotropic phase boundary [J]. *Jap J Appl Phys*, 2003, 42: 7401
- 张凤鸣. 陶瓷添加剂 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 的热分析 [J]. 压电与声光, 1998, 20(5) : 358
- 贺连星, 李承恩. 锰掺杂对硬性 PZT 材料压电性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2000, 15(2): 293

1 肖定全, 万征. 环境协调型铁电电压陶瓷[J]. 压电与声