

相界法制备铁酸钴/锆钛酸铅镧 0-3 复合陶瓷

杨青松, 李 坤, 施瑕玉, 耿志明

(常州大学 材料学院, 江苏 常州 213164)

摘 要:通过溶胶-凝胶工艺在铁磁相 CoFe_2O_4 (CFO) 陶瓷粉体表面包覆二氧化锆, 形成核壳薄层。添加铈钨酸铅-铈铜酸铅 (PZW-PCW) 低熔点辅助剂以降低铁电相锆钛酸铅镧 (PLZT) 的烧结温度。采用 CFO 和 PLZT $[\text{Pb}_{1-1.5y}\text{La}_y(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})_{1-1.25z}\text{NbzO}_3, y=0.06, z=0.02]$ 粉体混合共烧工艺制备 CFO/PLZT 0-3 复合多铁性材料。研究了铁磁相含量、陶瓷的晶相结构、微观形貌及烧结工艺条件对陶瓷介电、压电、铁电性能的影响。XRD、SEM 分析表明, 二氧化锆在高温烧结过程中可有效阻挡铁、钴离子扩散进入 PLZT 相; 同时相对较低温度烧结使 PLZT 钙钛矿相和 CFO 尖晶石相稳定共存。当磁场强度为 334.23 A/m, 频率为 229 kHz 时, 1 050 °C 烧结的复合陶瓷 (CFO 质量分数为 0.20) 的磁电转换系数约为 401 mV/A。

关键词:溶胶-凝胶法; 球壳薄层; 复合陶瓷; 磁电效应; 磁电耦合

中图分类号: TN384; TB34 **文献标识码:** A

Fabrication of the Cobalt Ferrite/Lead Lanthanum Zirconate Titanate 0-3 Composite Ceramics Via Phase Boundary

YANG Qingsong, LI Kun, SHI Xiayu, GENG Zhiming

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The cobalt ferrite (CFO) powders were coated with zirconia via Sol-Gel methods to form core-shell thin film. The $\text{Pb}(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Cu}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ (PZW-PCW) was used as additives to low down the sintering temperature of the lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) ceramics. The CFO/PLZT 0-3 composite ceramics were fabricated from the mixture of the coated CFO and PLZT ceramic powder by using co-firing processes. The effects of the CFO content, phase structure, micro morphology and sintering conditions on the dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties were investigated. The X-ray and SEM diffraction results show that the ZrO_2 layer can buffer the Fe^{3+} and Co^{2+} ions diffusing from CFO to PLZT during the sintering process. The composites presented the perovskite structure (PLZT) and the spinel structure (CFO) after relatively lower temperature sintering. The magneto-electric coefficient of composite ceramics (CFO weight fraction $x=0.2$) which were sintered at 1 050 °C was found to be 401 mV/A at the magnetic field intensity of 334.23 A/m and frequency of 229 kHz.

Key words: Sol-Gel methods; core-shell thin film; composite ceramics; magnetoelectric; magnetoelectric coupling

0 引言

多铁性材料是指在一个相中包含两种及两种以上铁的基本性能的材料^[1-4]。多铁性材料不但具备各种单一的铁性(如铁电性、铁磁性及铁弹性等), 且通过铁性的耦合复合协同作用, 同时还具有一些新的效应, 这拓宽了铁性材料的应用范围^[5-6]。目前, 多铁材料主要有单相多铁材料和复合多铁材料两类。其中, 单相磁电多铁材料较少, 且居里温度很低以及产生铁电性、铁磁性的物理机制相互制约^[7], 很难实用化。复合多铁材料中的磁电效应通过乘积

效应实现, 且在较大温度范围内可获得较大的磁电耦合值。近年来, 复合多铁材料的物理性质更有理论研究价值^[8]。

作者通过颗粒复合(0-3型)工艺, 以铁磁陶瓷和铁电陶瓷粉体为原料, 经共烧工艺制备得到铁酸钴/锆钛酸铅镧(CFO/PLZT) 0-3 磁电复合陶瓷, 并对样品的组成、结构、形貌、铁电性、介电性和铁磁性能进行研究与讨论, 其中采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)法在铁磁相 CoFe_2O_4 (CFO) 颗粒表面包覆 ZrO_2 薄膜层, 以阻挡共烧过程中两相所含离子的相互扩散, 其

收稿日期: 2013-06-24

作者简介: 杨青松(1984-), 男, 广西巴马人, 硕士生, 主要从事压电、铁电功能材料与器件研究。李坤(1962-), 男, 博士, 教授。E-mail: lk@cczu.edu.cn。

中 CFO 与 ZrO_2 的质量比约为 5 : 1。按质量分数为 4% (相对于 PLZT) 加入 $[\alpha Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O_3-\beta Pb(Cu_{1/2}W_{1/2})O_3]$, 质量系数 $\alpha=1, \beta=5$ (PZW-PCW) 作为助烧剂可将 PLZT 的成瓷温度由 1 285 $^{\circ}C$ 降低至 950~1 150 $^{\circ}C$ 。

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 实验试剂

按化学计量 $[Pb_{1-1.5y}La_y(Zr_{0.58}Ti_{0.42})_{1-1.25z}NbzO_3, y=0.06, z=0.02]$ (PLZT) 分别称取分析纯 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 等原料 (烘干后), 经二次预烧 (850 $^{\circ}C$ 、4 h; 1 000 $^{\circ}C$ 、2 h)、球磨 4 h, 干燥研细得到预烧粉料; 再向预烧粉料中加入质量分数为 4% 的 PZW-PCW 助烧剂并混匀, 得到最终的 PLZT 粉料。CFO 的制备及包覆参见文献 [9-10]。将以上两种粉料按 x CFO/(1-x)PLZT 并加入质量分数为 2%, 浓度为 5% 的 PVA 溶液轻轻拌匀造粒, 干燥并模压成型, 其中 $x=0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ (质量分数)。粗坯经 600 $^{\circ}C$ 、保温 2 h 脱胶后, 再在 950~1 150 $^{\circ}C$ 、保温 0.5 h 条件下密封烧结成瓷, 得到 0-3 复合多铁陶瓷样品。烧成样品经 600 $^{\circ}C$ 、保温 15 min 烧成银电极, 置于硅油中, 以 2~3 kV/mm 电场室温下极化 10 min, 包裹铝箔静置 24 h 后测试性能。

1.2 样品的性能及表征

陶瓷结构表征和微观形貌分别用 D/max-2500PC 型 X 线衍射仪 (XRD) 和 JSM-6490 型扫描电镜 (SEM) 进行测试分析。压电、介电性分别用 TH2826 型阻抗分析仪和 ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 仪测试分析。磁电转换系数由含有函数信号发生器 (33250A)、双极性放大器 (HAS 4011)、亥姆赫兹线圈、特斯拉计组成的磁电测量系统测试得到。样品密度用阿基米德法测量。

2 结果与讨论

烧结温度和时间对复合陶瓷的致密度、两相之间的扩散及后续的极化漏电流、压电、铁电性能都有很大影响。实验发现:

1) 所选定组成复合材料的成瓷温度约在 950~1 150 $^{\circ}C$ 。

2) 同一组分复合陶瓷样品的性能在 1 050 $^{\circ}C$ 时呈现翻转降低。

3) 样品在 1 050 $^{\circ}C$ 、 $x=0.20$ 时磁电效应达到最佳, 其值为 401 mV/A。因此实验主要选定在 1 050 $^{\circ}C$ 烧结 0.5 h、 $x=0.2$ 的样品进行电性能测试分析和讨论。

2.1 结构和形貌分析

图 1 为 950~1 150 $^{\circ}C$ 烧结的复合陶瓷 ($x=0.20$) 的 XRD 图谱。由图可知:

1) 与单相衍射峰相比, 除 27 $^{\circ}$ 附近出现较小杂峰外, CFO 相和钙 PLZT 相 (赝立方) 稳定共存, 且并无第三相产生。

2) PLZT 相中四方相衍射峰增强, 其中晶格常数 (c/a) 的值由 1.008 8~1.020 5 逐渐增大, 且在 1 050~1 100 $^{\circ}C$ 段变化相对较平缓; 同时 CFO 相衍射峰先增强后减弱。

a. 烧结过程中两相或是包覆层间并未发生化学反应。

b. 当烧结温度较高时, ZrO_2 相变引起的体积收缩、 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ 转变和离子扩散能力的增强, 包覆层被破坏, 铁磁相裸露或是其中 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 开始大量进入铁电相。可见, 在保证陶瓷有足够收缩率和致密性的前提下, 烧结温度不宜过高。

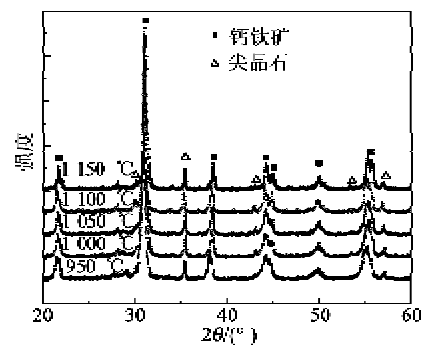


图 1 复合陶瓷在不同温度烧结下的 XRD 图

图 2 为 1 050 $^{\circ}C$ 烧结的复合陶瓷的 SEM 和扫描元素分析位置照片, 由图可知:

1) 样品中主要分为白色和灰色两大区域 (少量黑色部分)。初步分析判定: 白色区域主要为 PLZT 相, 灰色区域主要为包覆了 ZrO_2 的 CFO 相, 少量黑色部分可能为纯 CFO 相。这一判断在电子能谱分析中得到证实 (见图 3)。

2) 晶粒平均尺寸逐渐变小。由于相的表面能或表面张力不同, 两相一般呈不连续分布, 烧结时在相界面形成异相富集, 抑制晶粒生长, 使气孔或间隙未得到有效缩小或消除, 颗粒平均尺寸变小, 致密程度降低。

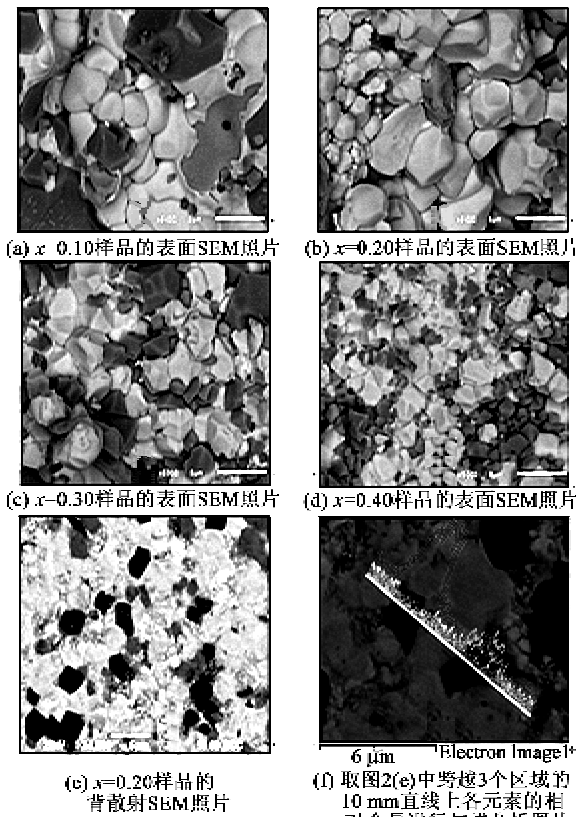


图2 复合陶瓷的SEM和扫描元素分析位置图片

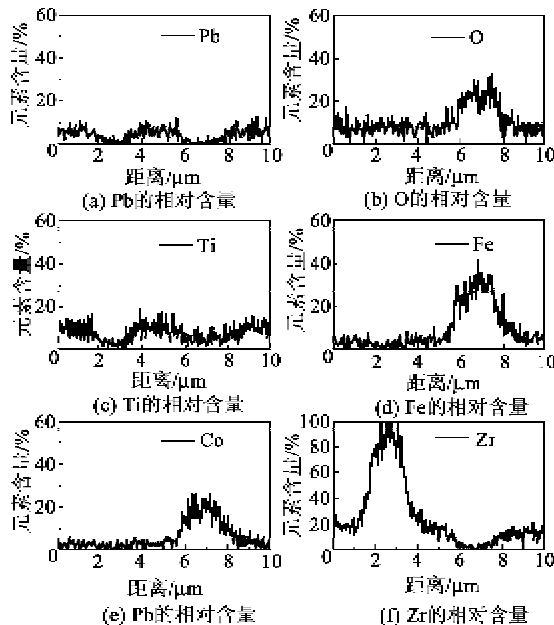


图3 沿图2(f)所示扫描线上各元素相对含量分布

图3为沿线上各元素相对含量分布图(选取区域测量时,各图从左至右恰好对应于图2中的灰色、白色和黑色区域)。可见,灰色区域Zr的相对含量

很高,白色区域Zr含量较低,而黑色区域不含Zr。黑色区域Fe、Co含量高,而白色和灰色区域几乎不含Fe和Co。Ti和Pb存在于白色区域,而在灰色和黑色区域未检出。

2.2 压电性、介电性和铁电性分析

表1为1050℃烧结的复合陶瓷($x=0.10\sim 0.40$)的压电应变常数 d_{33} 、机电转换因子 $k(k_p, k_t)$ 和品质因数 Q_m 。由表可知:

1) 压电参数均逐渐减小。由于样品中压电相分布不连续性,施加交变信号时,振动应变负荷(铁磁相)增加,应变传递性降低,同时晶粒尺寸、气孔或间隙(见图2分析)对压电性也有一定的影响。

2) 当 $x\geq 0.4$ 时,尖晶石相CFO的高电导率成为主导因素,极化困难, Q_m 等部分参数已无法直接测出或计算出来。

表1 复合陶瓷的部分压电参数

x	d_{33}	k_p	k_t	Q_m
0.10	131	0.289	0.278	252
0.20	74	0.204	0.199	82
0.30	46	0.193	0.188	47
0.40	25	0.191	0.187	*

注:*为数据未能测出。

图4为950~1150℃烧结的复合陶瓷的损耗因子($\tan \delta$)、相对介电常数(ϵ_r)及体密度(ρ)的变化曲线,其中测试频率为1kHz, $x=0.10\sim 0.40$ 。由图可知:

1) 当烧结温度相同时, $\tan \delta, \epsilon_r$ 和 ρ 分别几乎呈线性增大、减小、减小。

2) 当 x 值相同时,变化呈一定的规律,但 $\tan \delta$ 和 ρ 的变化呈交替性,如1100℃、1150℃的情形。根据复合材料在交变电场下的电导率 $\sigma=2\pi f\epsilon_0\epsilon_r \cdot \tan \delta$,其中 f, ϵ_0 分别为交变频率和真空电容率; σ 与样品组成成分、晶相结构和致密度有较大关系。首先,烧成温度相同时,成分成为主导因素(见图2),其中尖晶石相CFO相对于PLZT相具有较高的电导率。其次,烧结温度提高时,反应活性增强,同时有利于扩散运动、晶粒生长和致密化(见图1),此时 σ 提高,介电损耗增大。可见,在测试频率一定时, $\tan \delta$ 和 ϵ_r, ρ 总是呈反向变化,且相互影响。

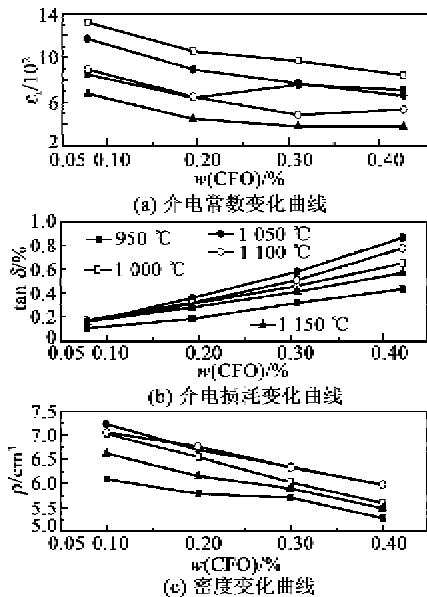


图 4 复合陶瓷的 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 和 ρ 随 CFO 含量变化的关系曲线

图 5 为 950~1 150 °C 烧结的复合陶瓷 ($x=0.20$) 的电滞回线 ($P-E$), 其中测试频率为 5 Hz。由图可知:

- 1) 样品的矫顽场 E_c 先减小后增大, 剩余极化强度 P_r 先增大后减小; 且烧结温度低于 1 050 °C 时, 显示较好的铁电性。
- 2) 当烧结温度在 1 100 °C 和 1 150 °C 时, 样品电滞回线很难达到饱和。
 - a. 铁磁相 CFO 的存在致使复合陶瓷材料具有低电阻率和耐击穿电压较低, 极化不能完全。
 - b. 铁磁相中离子扩散进入铁电相, 属于“硬”性掺杂范畴, 矫顽场提高。
 - c. 考虑到铁电畴域中空间电荷的针扎效应, 因此极化变得更难^[11]。

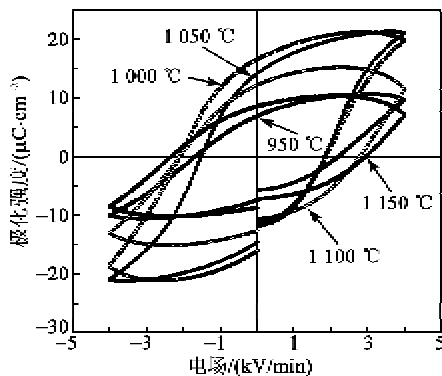


图 5 复合陶瓷的电滞回线

2.3 磁/电性能分析

图 6 为 1 050 °C 烧结的复合陶瓷 ($x=0.20$) 在

交变电压(幅值为 3.1 V)驱动线圈产生的磁场下, 磁电转换系数 Ψ 与磁场频率(100 Hz~1 MHz)的关系曲线, 其中实验测量系统为自己搭建^[9], 样品的谐振频率约为 229 kHz。由图可知, 在低频区 100 Hz~3 kHz 时, 曲线的斜率较大, 磁电转换系数急剧增大; 在频率 3 kHz~1 MHz 时, 曲线的斜率较平坦, 且在 230 kHz(与样品的谐振频率接近)附近出现峰值, 其峰值约为 401 mV/A。同时对在此烧结温度下不同 x (为 0.10、0.30、0.40) 值的样品测试发现, 对应的磁电转换系数分别约为 239 mV/A、297 mV/A 和 156 mV/A, 可见在 $x=0.20$ 时最佳。因为磁致伸缩产生的应变与铁磁相的含量成正比, 随着 x 值的增加, 样品磁致应变增强; 但 x 的增加降低了铁电相的份额, 压电效应减弱。因此, 在 $x=0.20$ 附近存在应变耦合的最佳点或域。图 7 为交变频率(1 kHz)一定时, 输出电压信号与磁场大小的关系曲线。发现输出电压信号与磁场强度几乎呈线性关系。另外, 我们尝试了外加直流偏置磁场对样品磁电转换性能的影响。结果显示, 外加 397.89 A/m 直流磁场可使磁电转换系数提高约 0.5%, 同时谐振频率向低频区移动数 10 Hz。这种特性对于交流磁场强度敏感器件的制作有利。

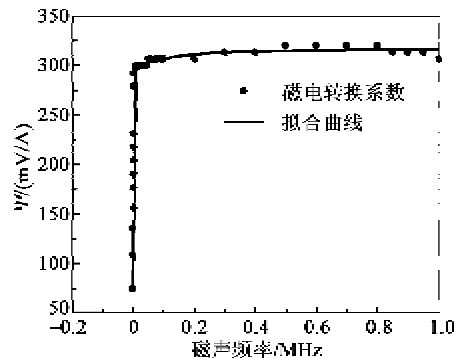


图 6 复合陶瓷的磁电转换系数随磁场频率的变化

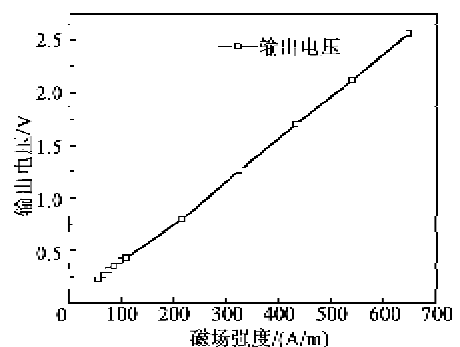


图 7 复合陶瓷输出电压随磁场强度变化的关系曲线

3 结论

1) 通过溶胶-凝胶技术在 CFO 表面包覆二氧化锆薄层,在共烧过程中两相间离子的扩散得到有效地抑制或阻挡;同时包覆层相对含量较小、厚度较薄,对磁致伸缩特性影响较小。

2) 随着铁磁相比例增大,复合陶瓷压电性逐渐降低,但由于磁致伸缩效应逐渐增强,在 $x=0.20$ 附近出现磁电转换系数最佳点;同时在较低频段,具有很好的频率敏感特性。鉴于以上特性,该材料有望应用于磁场强度传感器和压电-磁电耦合器件的制作。

参考文献:

- [1] YAN Li, YANG Yaodong, WANG Zhiguang, et al. Review of magnetoelectric perovskite-spinel self-assembled nano-composite thin films[J]. *J Mater Sci*, 2009, 44(19):5080-5094.
- [2] MA Jing, HU Jiamian, LI Zheng, et al. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites; from bulk to thin films[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(9):1062-1087.
- [3] LEE J H, FANG L, VLAHOS E, et al. A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin-lattice coupling[J]. *Nature*, 2011, 476(7358):114.
- [4] 于美, 胡竞之, 刘建华, 等. 均匀共沉淀法制备 $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 核-壳粒子及其性能[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(7):1389-1393.
- YU Mei, HU Jingzhi, LIU Jianhua, et al. Preparation and Characterization of $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ core-shell particles by homogeneous coprecipitation [J]. *Chem J Chinese Universities*, 2012, 33(7):1389-1393.
- [5] ISRAEL C, MATHUR N D, SCOTT J F. A one-cent room-temperature magnetoelectric sensor[J]. *Nat Mater*, 2008, 7(2):93-94.
- [6] DONG Shuxiang, CHENG Jinrong, LI Jiefang, et al. Enhanced magnetoelectric effects in laminate composites of Terfenol-D/ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ under resonant drive [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(23):4812-4814.
- [7] RAMESH R, SPALDIN N A. Multiferroics; progress and prospects in thin films[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(1):21-29.
- [8] NAN Cewen, BICHURIN M I, DONG Shuxiang, et al. Multiferroic magnetoelectric composites; historical perspective, status, and future directions[J]. *J Appl Phys*, 2008, 103(3):031101.
- [9] 施东良, 李坤, 李海, 等. 扩散阻挡法制备铁酸钴/锆钛酸铅 0-3 复合材料及性能研究[J]. *功能材料*, 2012(增刊 2):326-330.
- SHI Dongliang, LI Kun, LI Hai, et al. Fabrication and properties of cobalt ferrite/lead lanthanum zirconate titanate 0-3 composites via modifying phase boundary [J]. *J Functional Materials*, 2012(suppl. 2):326-330.
- [10] 韩权威, 李坤, 彭松, 等. 相扩散阻挡法制备铁酸钴/改性钛酸铋钠 0-3 复合多铁性陶瓷[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(5):486-490.
- HAN Quanwei, LI Kun, PENG Song, et al. Fabrication of the cobalt ferrite/modified sodium bismuth titanate 0-3 multiferroic composites via diffusion-blocking[J]. *J Inorganic Materials*, 2011, 26(5):486-490.
- [11] CHEN Jianglei, XU Zhuo, QU Shaobo, et al. Electromagnetic properties of ferroelectric-ferrite ceramic composites[J]. *Ceramics International*, 2008, 34(4):803-807.
- (上接第 611 页)
- [5] 吴勉. 超声波驻车暨倒车雷达系统的研制[J]. *现代电子技术*, 2007, 30(7):182-183.
- [6] 董子和, 李永辉. 超声波测距系统的建立及其在汽车防撞系统的应用[J]. *汽车电器*, 1997, 46:15-16.
- [7] 彭翠云, 赵广耀, 戎海龙. 汽车倒车系统中超声波测距模块的设计[J]. *压电与声光*, 2008, 30(2):251-254.
- PENG Cuiyun, ZHAO Guangyao, RONG Hailong. The design of ultrasonic distance-measuring system used on car-backing system [J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2008, 30(2):251-254.
- [8] 张莹, 张进, 刘天飞. 超声波倒车防撞系统[J]. *通信技术*, 2011, 44(2):130-132.