

烧结温度对 CeO_2 掺杂 KNN 基陶瓷性能的影响

王文蕊^{1,2}, 程花蕾¹, 周万城¹

(1. 西北工业大学 材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072; 2. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

摘 要:采用传统固相反应法制备了掺杂 CeO_2 的 $0.97(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-1.0\%\text{CeO}_2$ ($0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$) 无铅铁电陶瓷, 研究了不同烧结温度 ($1\,120\,^\circ\text{C}$ 、 $1\,130\,^\circ\text{C}$ 、 $1\,140\,^\circ\text{C}$) 对陶瓷样品相组成、显微结构及介电、铁电性能的影响。研究表明, 随烧结温度的升高, $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷的致密度得到提高; 陶瓷样品为纯钙钛矿结构; $1\,130\,^\circ\text{C}$ 烧结的 $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷样品表现出显著的弛豫特性, 介电损耗低于 3% ; 升高烧结温度能有效减小 $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷的漏电流。

关键词: 铌酸钾钠; 烧结温度; 钙钛矿结构; 介电性能; 弛豫特性

中图分类号: TN384; TM282

文献标识码: A

Effect of Sintering Temperature on the Performance of CeO_2 Doped KNN Based Ceramics

WANG Wenrui^{1,2}, CHENG Hualei¹, ZHOU Wancheng¹

(1. State Key Lab. of Solidification Processing, College of Material Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: The CeO_2 doped $0.97(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-1.0\%\text{CeO}_2$ ($0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$) lead-free ferroelectric ceramics were prepared by the solid-state reaction method. The effect of different sintering temperature ($1\,120\,^\circ\text{C}$, $1\,130\,^\circ\text{C}$ and $1\,140\,^\circ\text{C}$) on phase composing, microstructure and dielectric and ferroelectric properties for samples was investigated. The results showed that the density of $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ ceramics was increased with the increasing of sintering temperature. XRD results showed that the ceramic samples were pure perovskite phase. The temperature dependence of the dielectric permittivity of samples exhibited that $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ ceramics sintered at $1\,130\,^\circ\text{C}$ showed obvious relaxor property. Its dielectric loss was less than 3% . The electric hysteresis loops displayed that the leakage current of ceramics could be effectively reduced at higher sintering temperature.

Key words: sodium potassium niobate; sintering temperature; perovskite structure; dielectric property; relaxor property

0 引言

铅基压电陶瓷因其优良的性能和较低的成本在实际生产和生活中被广泛使用, 其中应用较多的是以 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) 为代表的 $\text{Pb}(B'B'')\text{O}_3$ (其中, B' 为典型的低价阳离子, 如 Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} 等; B'' 为典型的高价阳离子, 如 Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 等) 系列材料^[1]。然而, PZT 中占原料总量 70% 的氧化铅具有较强的毒性, 易给人类

健康和生态环境造成严重威胁, 因此, 具有环境良好性的无铅压电陶瓷逐渐成为国内外科研学者研究的重点^[2-4]。

目前研究最多的无铅压电陶瓷主要是钙钛矿系材料, 尤以铌酸钾钠基 ($(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$, KNN) 无铅压电陶瓷为主, 其压电性能较优异, 制备工艺与传统铅基压电陶瓷兼容, 可应用领域广泛^[2-3]。Eger-ton 等^[5]系统研究了 KNN 压电陶瓷的压电性能, 发

收稿日期: 2016-05-09

基金项目: 国家青年科学基金资助项目 (21501007); 陕西省教育厅专项基金资助项目 (15JK1021); 宝鸡文理学院重点基金资助项目 (ZK15044)

作者简介: 王文蕊 (1990-), 女, 陕西渭南人, 硕士生, 主要从事压电陶瓷和碱激发胶凝材料中钢筋锈蚀性能的研究。E-mail: wangwrgoll@163.com。通信作者: 周万城 (1953-), 男, 河南巩义人, 教授, 博士, 主要从事高温陶瓷材料和无机功能材料的研究。

现 $n(\text{K}):n(\text{Na})=1$ (摩尔比) 时, KNN 陶瓷的机电耦合性能达到最大值, 压电性能良好。 $x=0.5$ 为该体系的准同型相界, 陶瓷表现出优异的压电性能。 2004 年, Saito 等^[6] 在铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的研究上取得了突破性进展, 制备的组织化 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 体系无铅压电陶瓷的压电性能几乎能与 PZT 相媲美。 研究表明, 通过添加烧结助剂、加入不同添加剂与 KNN 形成二元体系等途径可有效改善 KNN 陶瓷的致密度和压电性能。 为进一步改善 KNN 陶瓷在高温应用中的温度稳定性, 人们将弛豫铁电体的弥散相变特性引入到 KNN 陶瓷中, 使 KNN 陶瓷介电峰宽化, 温度稳定性提高^[7-10]。 研究发现 $\text{KNN}-(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 、 $\text{KNN}-\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 和 $\text{KNN}-\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 等具有较高的介电常数和较宽的介电峰^[7-10], 然而这些陶瓷仍存在介电损耗较大或较强的温度依赖性问题。

为此, 本实验将 Bi_2O_3 、 ZnO 和 CeO_2 按一定配比混合加入 KNN 陶瓷, 利用其助烧结和可改善陶瓷介电性能等优点, 欲制备出介电、铁电性能优异的 KNN 基陶瓷。 此前, 关于 CeO_2 掺量对 $0.97(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\%\text{CeO}_2$ ($0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$, $0 \leq x \leq 2.5$) 陶瓷性能影响的研究工作的基础上^[10], 深入研究了不同烧结温度对 $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷性能的影响。

1 实验

实验原材料为分析纯的 Nb_2O_5 (99.9%)、 Na_2CO_3 (99.8%)、 K_2CO_3 (99.0%)、 Bi_2O_3 (99.0%)、 ZnO (99.0%) 和 CeO_2 (99.9%), 实验方法与文献^[10]基本一致。 先将所有粉末试剂放在 110°C 下烘干 5 h, 按设计配比称量试剂并装入放有氧化铝球的尼龙球磨罐中, 加入适量的无水乙醇后在行星式球磨机中球磨 24 h。 将球磨并烘干后的粉料在 950°C 下保温 5 h 进行预烧, 预烧结束后, 将粉末装入放有氧化铝球的尼龙球磨罐中, 加入适量无水乙醇, 进行二次球磨, 球磨 24 h。 球磨后, 在烘干的粉末样品中加入 PVA 粘结助剂, 研磨造粒, 并使用电动压片机在 8 MPa 压力下将粉料压成直径约为 $\varnothing 12\text{ mm}$, 厚约 2 mm 的小圆片。 圆片试样经过 600°C 保温 2 h 的排胶过程后, 再进行烧结。 烧结温度分别为 1120°C 、 1130°C 和 1140°C , 保温时间为 2 h, 升温速率为

$5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。 在测试陶瓷试样介电性能前要在试样经打磨抛光后的表面被银, 被银温度为 810°C , 保温 30 min。

采用荷兰 X'Pert MPD Pro 型自动 X 线衍射仪 (XRD) 分析烧结后试样的物相组成; 采用捷克 TESCAN 生产的 VEGA3 LMU 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样的微观形貌; 使用精密 LCR 分析仪 TH2816 测量已被银试样在 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 000 kHz 频率下的介电温谱和介电损耗, 测量温度范围为 $25\sim 500^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

图 1(a) 为不同烧结温度下 $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷样品的 XRD 图谱。 由图可知, 在不同烧结温度下, 陶瓷样品均表现为纯钙钛矿结构。 根据结晶化学的经典原理, 在钙钛矿结构的化合物中, 由于 Bi^{3+} (0.103 nm)、 Ce^{4+} (0.087 nm) 的半径接近于同处于 A 位的 K^+ (0.138 nm) 和 Na^+ (0.102 nm), 所以取代 A 位, 而 Zn^{2+} (0.074 nm) 半径接近于 B 位的 Nb^{5+} (0.064 nm), 所以取代 B 位离子。 图 1(a) 表明在 $1120\sim 1140^\circ\text{C}$ 的烧结温度范围内, $\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 和 CeO_2 已完全固溶于 KNN 中。 随着烧结温度的升高, 衍射峰位置未发生改变, 而强度减小, 这可能是由 K、Na 离子在高温下的挥发导致的。

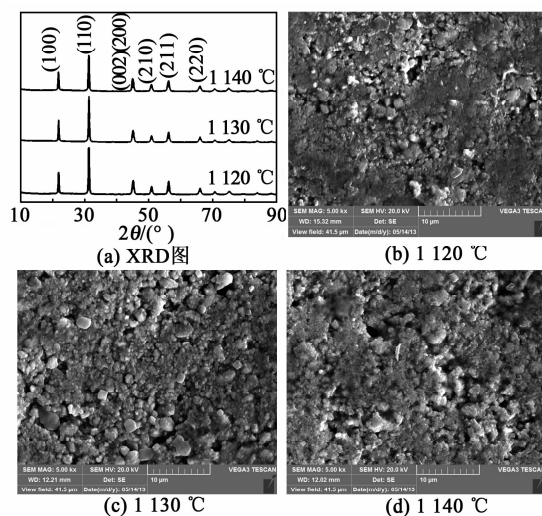


图 1 $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷在不同烧结温度下的 XRD 图和 SEM 照片

经测量, 随着烧结温度的升高, 陶瓷试样的密度分别为 $4.11\text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $4.12\text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $4.59\text{ g}/\text{cm}^3$, 陶瓷的致密度逐渐增大。 由图 1(b)~(c) 可知, 烧结

温度为 1 120 °C 时陶瓷晶粒形态不明显;随着烧结温度升高到 1 130 °C,晶粒生长变好,显现出方形形态,但气孔较多;继续升高烧结温度到 1 140 °C,样品晶粒显著减小且尺寸更接近,气孔减少但较集中,致密性良好,这也与试样的密度变化规律一致。这说明在一定范围内,较高的烧结温度能细化 0.97 KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷晶粒并提高陶瓷的致密性。

图 2 为在 100 kHz 和不同烧结温度下的 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷样品介电常数和介电损耗随温度的变化曲线。由图 2(a)可知,当烧结温度为 1 120 °C 时,陶瓷样品有 2 个介电峰,分别对应于正交相向四方相的转变温度 T_{O-T} 和四方相向立方相的转变温度(即居里温度 T_C)^[10];当烧结温度为 1 130 °C 和 1 140 °C 时,样品的介电温谱均只有 1 个介电峰,介电峰顶部变宽且平缓,说明升高烧结温度使陶瓷相变弥散的程度升高。表 1 为在 100 kHz 及不同烧结温度下,陶瓷样品的介电性能参数。从图 2 和表 1 可看出,随着烧结温度的升高,样品的最大介电常数和室温介电常数减小, T_C 和介电损耗均先减小后增大,1 130 °C 烧结时,介电损耗能在较高温度下保持较低的损耗值。

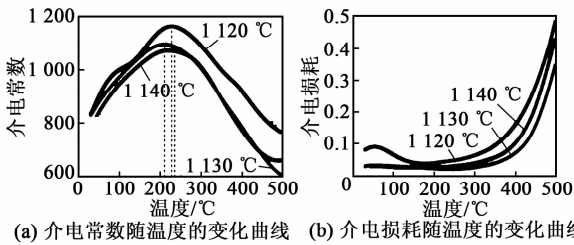


图 2 不同烧结温度的 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷介电常数和介电损耗随温度的变化曲线

表 1 不同烧结温度的 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷的介电数据

烧结温度/°C	最大介电常数	介电损耗	T_C /°C	室温介电常数
1 120	1 163	0.064	226	832
1 130	1 097	0.027	209	829
1 140	1 072	0.046	235	821

通常,对于典型的铁电体材料,当温度高于 T_C 时,介电常数与温度的函数关系将服从居里-外斯定律^[11-12],即

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_{CW}} \quad (1)$$

式中: ϵ 为介电常数; C 为居里常数; T 为温度; T_{CW} 为居里-外斯温度。而弛豫铁电体的介电常数-温度曲线偏离了居里-外斯定律^[10,12],如图 3(a)所示,这一偏差可用 ΔT_m 表示,即

$$\Delta T_m = T_B - T_m \quad (2)$$

式中: T_B 为 Burn 温度,当温度高于 T_B 时,介电常数开始服从居里-外斯定律,铁电体的自发极化消失,铁电相转变成顺电相^[10]; T_m 为介电常数最大时对应的温度。对于弛豫铁电体,Uchino 等^[13]提出了修正的居里-外斯定律来描述弛豫铁电体相变弥散的程度:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (3)$$

式中: ϵ_m 为最大介电常数; $\gamma=1\sim 2$ 为表征相变弥散程度的参数,当 $\gamma=1$ 时,为正常的相变,满足居里-外斯定律;当 $\gamma=2$ 时,则为完全的弥散相变^[12]。图 3(b)~(d) 为不同烧结温度下 $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ 随 $\log(T - T_m)$ 的变化,通过对数据点进行线性拟合可得 γ 值。从图 3(b)~(d) 可看出,随着烧结温度升高, γ 先增大后减小,表明陶瓷的弛豫特性先增强后减弱,说明升高烧结温度有利于增强陶瓷的弛豫特性,但当烧结温度达到 1 140 °C 时,由于 K、Na 在高温下的挥发性使陶瓷的弛豫特性减弱。

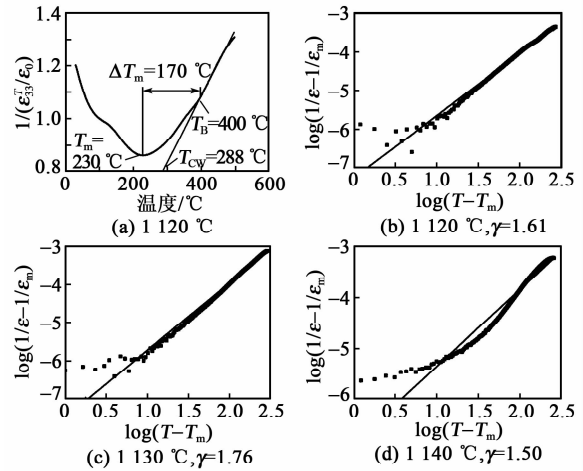


图 3 Curie-Weiss 定律和修正后的 Curie-Weiss 定律在 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷上的体现

图 4 为在 1 Hz 及不同烧结温度下获得的 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷样品在室温下的电滞回线。由图可知,烧结温度从 1 120 °C 升高到 1 130 °C 和 1 140 °C 时可使陶瓷的漏电流显著减小,铁电性能增强。其原因是升高烧结温度使陶瓷

晶粒得到细化,阻塞了漏电流的通道,使漏电流减小^[13]。同时,Yang 等^[14]通过研究晶粒尺寸对陶瓷铁电性能的影响,发现漏电流会随晶粒尺寸的减小而减小。

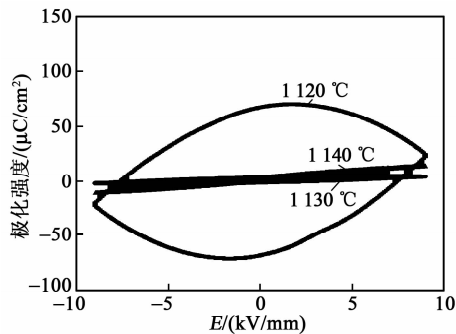


图4 0.97KNN-0.03BZN-1.0 CeO_2 陶瓷室温电滞回线

3 结束语

采用传统固相烧结法制备了 0.97KNN-0.03BZN-1.0 CeO_2 无铅铁电陶瓷,并进一步研究了烧结温度对陶瓷性能的影响。结果表明,0.97KNN-0.03BZN-1.0 CeO_2 陶瓷为纯钙钛矿结构,随着烧结温度的升高,陶瓷致密度提高,晶粒尺寸显著减小,介电损耗和漏电流减小;在 0.97KNN-0.03BZN-1.0 CeO_2 陶瓷晶体结构中, K^+ 、 Na^+ 、 Bi^{3+} 、 Ce^{4+} 占据 A 位, Zn^{2+} 、 Nb^{5+} 占据 B 位,使陶瓷表现出介电弛豫特性。

参考文献:

- [1] FRANTTI J, FUJIOKA Y, PURETZKY A, et al. A statistical model approximation for perovskite solid-solutions: a Raman study of lead-zirconate-titanate single crystal[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(17):174104.
- [2] 肖定全, 吴文娟, 梁文峰, 等. 钙钛矿型铌酸盐系无铅压电陶瓷材料与器件的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(8):1-12.
XIAO Dingquan, WU Wenjuan, LIANG Wenfeng, et al. Research progress of perovskite structure niobate-based lead-free piezoelectric ceramics and devices[J]. Materials Review, 2010, 24(8):1-12.
- [3] 贾敦敏, 肖定全, 朱建国, 等. 铌酸盐系无铅压电陶瓷的研究与进展——无铅压电陶瓷 20 年专利分析之四[J]. 功能材料, 2003, 34(6):615-618.
LIN Dunmin, XIAO Dingquan, ZHU Jianguo, et al. Researches and progresses of niobate-based lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of Functional Materials, 2003, 34(6):615-618.
- [4] CROSS E. Materials science: Lead-free at last[J]. Nature, 2004, 432(7013):24-25.
- [5] EGERTON L, DILLON D M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system of potassium-sodium niobate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1959, 42(9):438-442.
- [6] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432(7013):84-87.
- [7] DU H, ZHOU W, LUO F, et al. Phase structure, dielectric properties, and relaxor behavior of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free solid solution for high temperature applications[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(12):124104.
- [8] CHENG H, DU H, ZHOU W, et al. $\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ high-temperature lead-free ferroelectric ceramics with low capacitance variation in a broad temperature usage range[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(3):833-837.
- [9] 姜丹, 罗发, 程花蕾, 等. $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x(\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ 无铅铁电陶瓷介电性能研究[J]. 材料导报, 2014, 28(3):116-118.
JIANG Dan, LUO Fa, CHENG Hualei, et al. Research on dielectric property of $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x(\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics[J]. Materials Review, 2014, 28(3):116-118.
- [10] CHENG H, ZHOU W, DU H, et al. Microstructure and dielectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{mol}\% \text{CeO}_2$ lead-free ceramics for high temperature capacitor applications[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(11):9097-9106.
- [11] STRINGER C J, SHOUT T R, RANDALL C A. Structure-property-performance relationships of new high temperature relaxors for capacitor applications[D]. Ann Arbor: The Pennsylvania State University, 2006.
- [12] 符春林. 铁电薄膜材料及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009:138-204.
- [13] UCHINO K, NOMURA S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals[J]. Ferroelectrics, 1982, 44(1):55-61.
- [14] YANG J K, KIM W S, PARK H H. Effect of grain size of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ Sol-Gel derived thin films on the ferroelectric properties[J]. Applied Surface Science, 2001, 169(170):544-548.