

烧结温度对 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 超高温压电陶瓷结构及性能影响

田晓霞, 屈绍波, 王斌科, 周瑜

(空军工程大学理学院, 陕西西安 710051)

摘要 采用传统固相合成法制备了铋层状结构 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 压电陶瓷, 研究了烧结温度对样品相结构、微观形貌、密度和介电、铁电性能的影响。采用 X 射线衍射衍射仪、电子扫描电镜、拉曼光谱、介电温谱以及电滞回线对制备陶瓷样品进行表征分析和性能测试。结果表明: 所有陶瓷样品的相组成均为纯铋层状结构, 晶粒呈棒状, 各向异性明显, 随着烧结温度的升高, 晶粒逐渐长大, 陶瓷密度先变大后变小。固相法制备的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 压电陶瓷的最佳烧结温度为 1150°C , 介电温谱显示 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的居里温度为 943°C 。

关键词 压电陶瓷; 微结构; 介电性能

DOI 10.3969/j.issn.1009-3516.2012.05.018

中图分类号 TN384 **文献标识码** A **文章编号** 1009-3516(2012)05-0085-05

$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的居里温度 T_c 为 940°C , 压电常数 d_{33} 约 5 pC/N , 是目前报道的铋层状结构中居里温度最高的材料, 但压电活性相对较低^[1-4]。Yan^[2] 首次采用等离子火花烧结技术 (SPS) 制备了 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷, 与采用传统的固相烧结方法相比较, SPS 制备的样品致密性高, 介电损耗低, 文献中对传统固相法制备 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷并没有做详细的报道, 但 SPS 技术设备成本高、工艺复杂, 不适合于大规模工业生产。烧结是传统固相法制备压电陶瓷制备过程中的重要工序, 高温烧结时, Bi_2O_3 易挥发而引起材料成分波动并导致介电性能和压电性能恶化, 因此研究烧结温度对压电陶瓷的结构和性能的影响具有重要的意义。本文采取固相反应法制备了 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷, 研究了制备温度、保温时间对其相结构、形貌及介电性能的影响, 探索出固相反应法的最佳制备条件。

1 实验方法

以分析纯 Bi_2O_3 (99.0%)、 CaCO_3 (99.0%) 和 Nb_2O_5 (99.5%) 为原料, 按化学计量比混和, 以乙醇为介质, 球磨 24 h, 混合均匀后于 80°C 烘箱中烘干除去乙醇, 干燥后的粉体压成块, 在 950°C 预烧结合成 CBNO 陶瓷前驱粉体。将前驱粉体压制成直径 10 mm、厚度 0.8 mm 左右的圆片, 置于马弗炉中, 控制升温速率, 在一定的热处理温度下烧结成陶瓷, 上下表面涂导电铂浆, 以备测试其性能。将用作铁电性能测试的样品, 打磨到厚度 0.5 mm 左右后继续抛光至 0.3 mm, 用超声波清洗后上电极。

采用 Rigaku D/max 2500V PCX 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的相结构; 使用 JEOL 6700F 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 观察其晶粒形貌; 采用阿基米德法测定样品密度; 采用英国 Renishaw 公司 INAIA 型拉曼光谱仪, 以 514.5 nm 为激发波长, 测试样品拉曼光谱; 采用 RT 6000HVS 铁电测试系统测量样品电滞回线, 测试频率为 1 Hz; 用 HP4192A 型阻抗分析仪测量样品介电性能, 采用中国科学院声学研究所生产的 ZJ

收稿日期: 2012-06-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50632030; 10804130); 陕西省自然科学基金资助项目 (2011JM6012)

作者简介: 田晓霞 (1971-), 女, 陕西扶风人, 副教授, 主要从事电子材料与器件研究. E-mail: xiaoxiatian@126.com

-2A 型压电测试仪测量压电陶瓷的压电常数 d_{33} 。

2 结果与讨论

2.1 不同烧结温度下 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的相结构

图 1(a) 是在 1 065 °C、1 090 °C、1 150 °C、1 180 °C、1 210 °C 烧结温度下, 保温 2 h 制备的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷室温时的 X 射线衍射图, 图 1(b) 是衍射角 $2\theta = 26^\circ - 32^\circ$ 特征峰的放大图。通过与 X 射线衍射仪的标准衍射卡 JCPDF 中 No. 49-0608 相比较, 从图 1(a) 可以看出, 其最高特征峰沿 (115) 晶面, 这表明从 1 065 °C 到 1 210 °C 均得到了 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷, 属于正交晶系, 但在温度较高时有少量的杂峰出现。从图 1(b) 中可以看出, 随着烧结温度的升高, (115) 晶面向低角方向移动, 这是由于随着热处理温度的升高, 晶粒逐渐长大, 晶胞体积增大^[5-7]。烧结温度从 1 065 °C 到 1 210 °C, 008 晶面指数强度逐渐增大, 1 150 °C 时达到最强, 后逐渐变弱, 且 (115) 晶面特征峰在 1 150 °C 时峰形尖而细, 说明该烧结温度下晶体的结晶度最好。

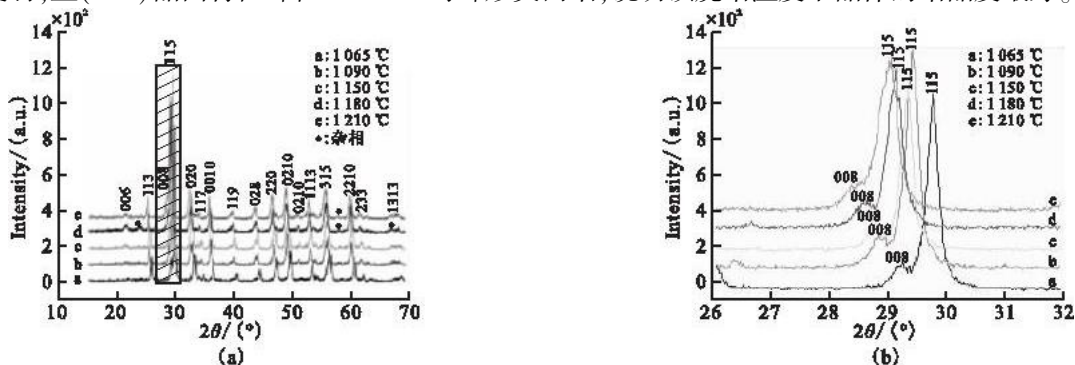


图 1 不同烧结温度下 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的 X 射线衍射

Fig. 1 XRD spectra of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics at different temperature

拉曼光谱是一种对材料中局部结构变化非常敏感的测量方法, 可以用来判断层状钙钛矿结构铁电材料微结构变化及掺杂离子的取代位置^[7]。图 2 是样品在 1 065、1 090、1 150 °C 烧结温度下, 保温 2 h 制备的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷室温时的 Raman 图谱。由图 2 可以看出, 拉曼光谱的形状基本没有变化, 这也说明在不同的烧结温度下均得到了相同的晶体结构。在 $100 - 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, 拉曼频移 ν 在 200、586.09、818.79 cm^{-1} 左右都出现了较强的拉曼声子模, 在 294.22、322.21、446.95 cm^{-1} 左右都出现了较弱的拉曼声子模, 由于 NbO_6 八面体内部的离子间作用力较强, 所以强频模与 NbO_6 八面体内部的振动或扭曲有关。一般认为, $\nu = 200\ \text{cm}^{-1}$ 处是 $\text{Nb}-\text{O}$ 的扭曲模, 586.09 和 818.79 cm^{-1} 对应的是 $\text{Nb}-\text{O}$ 的拉伸

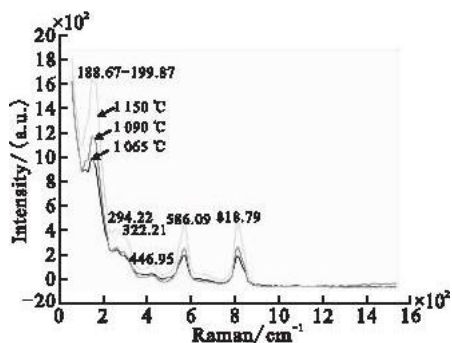


图 2 不同烧结温度下 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectra of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics at different temperature

模。随着烧结温度升高, 3 个明显的拉曼峰位置几乎不受影响而强度明显增加, 说明温度升高会使材料晶格畸变程度增大, 增强了极化。

2.2 不同烧结温度下 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的微观形貌

图 3 是在 1 065 °C、1 090 °C、1 150 °C、1 180 °C、1 210 °C 烧结温度下, 保温 2 h 制备的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的表面和断面形貌的 SEM 图。从不同烧结温度的表面 SEM 图中可以看出, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 晶粒沿着 a、b 面的方向呈片状生长, 各向异性明显, 呈棒状结构, 这种形貌特征是层状化合物自身的层状结构所具有的特点, 这是由于晶粒沿着 a、b 面方向的生长速度大于沿 c 轴方向的生长速率不同所造成的。随着温度的升高, 晶粒逐渐长大, 温度达到 1 150 °C, 晶粒的形貌变得清晰, 当温度达到 1 180 °C、1 210 °C 时, 由于晶粒部分熔融而使陶瓷表面出现了晶粒相互粘连现象。同时我们从不同烧结温度的断面 SEM 图中可以看出, 随着烧结温度升高, 晶粒的纵横比逐渐减小, 研究结果表明这种变化使得陶瓷极化变得容易^[4,8-10]。

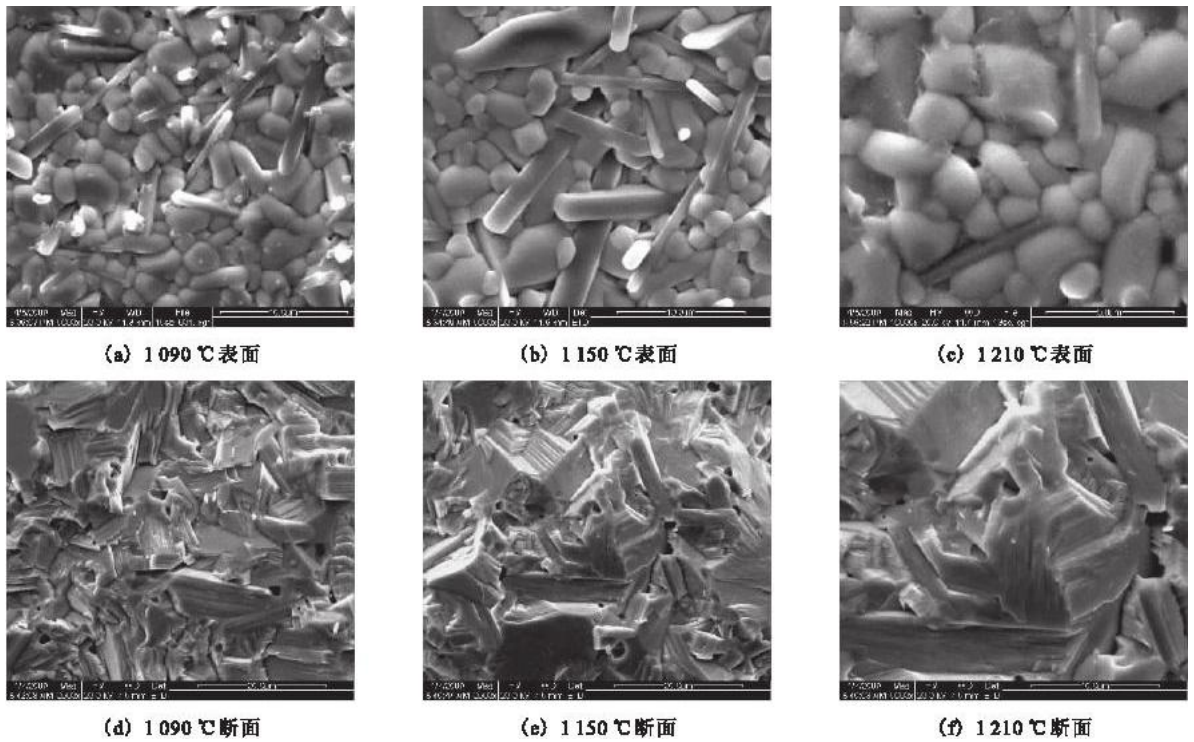


图 3 不同烧结温度下保温 2 h 的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的表面和断面形貌 SEM

Fig. 3 Micrographs SEM of nature surfaces and the fracture surfaces of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics at different temperature keeping 2 h

2.3 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的相对密度

图 4 是 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷不同温度下的表观密度图。从图中可以看出,随着温度的升高,陶瓷密度先增大后减小,当温度达到 1 150 °C 时,陶瓷相对密度达到最大值 95.8%,这与图 3 得到的结果是一致的。当烧结温度低于 1 150 °C 时,晶粒生长不完全,密度较小。而随着温度的升高,由于铋离子在高温下容易挥发,其密度逐渐降低。

2.4 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的介电性能

图 5 是在 1 MHz 下 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的介电常数与温度关系的介电温谱图。由图可以看出, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的居里温度 T_c 为 943 °C,由单斜晶系顺电四方相转变为赭四方相^[2-3,5,10]。在 600 - 650 °C 之间,存在一个弥散的相变,可以认为是 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的第 2 相变点,对应赭四方相到正交相(斜方相)变,这与文献^[2,8,10]曾报道的铋层状化合物 m 为偶数时存在 2 个相变是一致的。同时从图中可以看出,从室温到 650 °C 介电损耗 $\tan \delta < 5\%$,这说明该种物质在该温度范围内的稳定性好,但随着温度的升高损耗增大,因此降低该类材料高温下的损耗是实现该类材料实用化的一个重要条件。

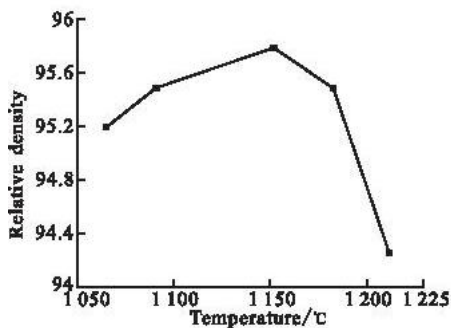


图 4 不同温度下 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的相对密度

Fig. 4 The relative density of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics at different temperature

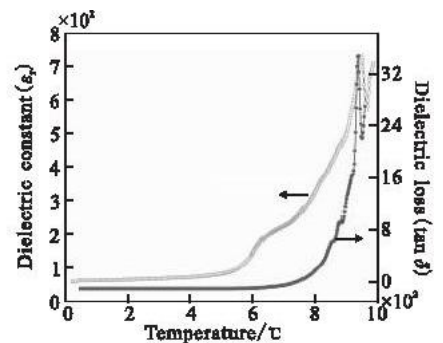


图 5 1 150 °C、1 MHz 下的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷介电温谱

Fig. 5 The dielectric permittivity of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics at 1 150 °C and 1 MHz

2.5 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的铁电及压电性能

电滞回线是铁电体的重要特征。一般来讲,电滞回线可以表达出3个重要特征:①自发极化:自发极化是铁电体研究的核心问题;②剩余极化:剩余极化与陶瓷的压电性能具有重要的关联;③矫顽场:矫顽场的高低对陶瓷的人工极化的难易具有重要影响。图6是 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的电滞回线。从图中可以看出,电滞回线呈橄榄球状,未达到饱和,这是因为 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的自发极化受二维空间结构的限制,矫顽场特别高,在常温下极化十分困难。Yan^[2]曾使用SPS技术制备了织构化的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷,当将陶瓷厚度减小到尽可能小的尺寸0.1–0.15 mm,外加电场为4 kV/mm时,也未能得到 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷饱和的电滞回线。对于采用固相反应法制备的纯 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷,常温下放在硅油中极化后,测定其压电常数只有0–3 pC/N。

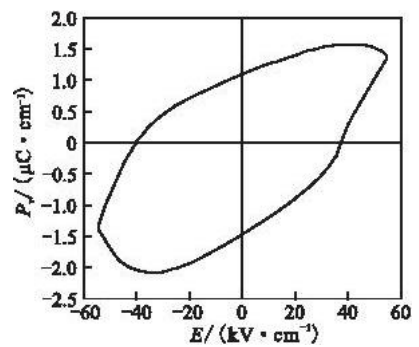


图6 固相法制备的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的电滞回线

Fig.6 The hysteresis loops of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics prepared by solid state methods.

3 结论

本文采用固相反应法成功制备了 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷,研究了烧结温度对其结构、形貌、密度的影响,得出了固相反应法制备 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的最佳条件是1 150 °C保温2 h;测试其介电、铁电及压电性能,得出其居里温度 T_c 为943 °C,从室温到650 °C介电损耗 $\tan \delta < 5\%$,但随着温度的升高损耗急剧增大;在常温下测定其压电常数只有0–3 pC/N,并未能得到其饱和的电滞回线。因此降低其高温下的损耗、增大其剩余极化强度,是实现该类材料在高温条件下实用化的重要条件。

参考文献(References):

- [1] Damjanovic D. Materials for high temperature piezoelectric transducers[J]. Solid state mater sci, 1998, 3(5): 469–473.
- [2] Yan H X, Zhong H T, RICK Ubc, et al. A lead-free high-curie-point ferroelectric ceramic $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [J]. Adv. mater, 2005, 17: 1261–1265.
- [3] Zhang Xiaodong, Yan Haixue, Reece Michael J. Effect of a site substitution on the properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics[J]. J am ceram soc, 2008, 91(9): 2928–2932.
- [4] 杨振, 张武森, 王斌科, 等. Ca^{3+} 取代 Sc^{3+} 对 BSPT64 高温压电陶瓷的性能影响[J]. 空军工程大学学报:自然科学版, 2009, 10(6): 83–86.
YANG Zhen, ZHANG Wusen, WANG Binke, et al. The effect of Ga^{3+} Replacing Sc^{3+} on properties of BSPT64 high temperature piezoelectric ceramics[J]. Journal of air force engineering university: natural science edition, 2009, 10(6): 83–86 (in Chinese)
- [5] Gao D J, Kwok K W, Lin D M. Microstructure, piezoelectric and ferroelectric properties of Mn-added $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics[J]. Current appl phys, 2011, 11: S124–S127.
- [6] 田晓霞, 屈绍波, 裴志斌. 熔盐法合成 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 粉体[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(7): 70–74.
TIAN Xiaoxia, QU Shaobo, PEI Zhibin. $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder synthesized by molten salt method[J]. Journal of the Chinese ceramics society, 2010, 38(7): 70–74. (in Chinese)
- [7] 朱骏, 毛翔宇, 陈小兵. $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{SrBi}_{4-x}\text{LaTi}_4\text{O}_{15}$ 共生结构铁电材料拉曼光谱研究[J]. 物理学报, 2004, 53(11): 3929–3934.
ZHU Jun, MAO Xiangyu, CHEN Xiaobing. Study on Raman spectra of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{SrBi}_{4-x}\text{LaTi}_4\text{O}_{15}$ intergrowth ferroelectrics[J]. Acta physica sinica, 2004, 53(11): 3929–3934. (in Chinese)
- [8] 晏海学, 李承恩, 周家光, 等. 高 T_c 铋层状压电陶瓷结构与性能[J]. 无机材料学报, 2000, 15(2): 209–220.
YAN Haixue, LI Chengen, ZHOU Jiaguang, et al. Structures and properties of bismuth layer-structure piezoelectric ceramics with high T_c [J]. J inorganic materials, 2000, 15(2): 209–220. (in Chinese)
- [9] Gai ZhiGang, Wang JinFeng, Lei Ming, et al. High temperature, $(\text{NaBi})_{0.48-0.04}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based piezoelectric ceramics[J]. Appl phys lett, 2006, 89: 012907–012910.

- [10] Zhang H T, Yan H X, Reece Michael J. Microstructure and electrical properties of aurivillius phase $(\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{(1-x)}(\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_x$ solid solution[J]. J appl phys, 2010,108:014109 – 014115.

(编辑:徐楠楠)

Influences of Sintering Temperature on Structures and Properties of Ultra – high Temperature $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Piezoelectric Ceramics

TIAN Xiao – xia , QU Shao – bo , WANG Bin – ke , ZHOU Yu

(School of Science of, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

Abstract: Bismuth layer – structured $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ piezoelectric ceramics are prepared by solid state synthesize process. The effects of sintering temperature on the microstructure, morphology, density and dielectric properties of the composite ceramics are investigated. The phase composition, structure and properties for all ceramics are investigated by X – ray diffraction (XRD), Raman spectra analysis, scanning electron microscopy (SEM) and the temperature dependence of the relative dielectric permittivity. The results show that the pure bismuth layer – structured is obtained for all the specimens. The grains are of highly anisotropic plate – like shape, the grain size is increased with the raising of the sintering temperature, and the density of ceramics gradually is first increased and then decreased. The optimum sintering temperature is $1\ 150\ ^\circ\text{C}$, and the relative dielectric permittivity of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramic samples shows that the Curie temperature (T_c) is about $943\ ^\circ\text{C}$.

Key words: piezoelectric ceramics; micro – structure; dielectric property

本刊相关链接文献:

- [1] 赵静波, 屈绍波, 杜洪亮, 郑艳菊, 莫卫东, 杨 鸣. 铋酸钾钠基无铅压电陶瓷性能研究现状及展望[J]. 空军工程大学学报:自然科学版, 2010, 11(3):89 – 94.
- [2] 杨 振, 张武森, 王斌科, 等. Ga^{3+} 取代 Sc^{3+} 对 BSPT64 高温压电陶瓷的性能影响[J]. 空军工程大学学报:自然科学版, 2009, 10(6):83 – 86.
- [3] 陈江丽, 王斌科. PbO 对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 压电陶瓷性能的影响[J]. 空军工程大学学报:自然科学版, 2008, 9(4):91 – 94.
- [4] 田晓霞, 裴志斌, 屈绍波, 王斌科. 溶胶 – 凝胶法制备 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合薄膜及其磁性能研究[J]. 空军工程大学学报:自然科学版, 2008, 9(3):87 – 91.
- [5] 白超良, 王斌科, 张丽, 杨菊香, 房喻. 微凝胶模板法制备表面图案化 CuS 有机 – 无机复合微球的研究[J]. 空军工程大学学报:自然科学版, 2007, 8(6):83 – 86.