

锰掺杂对 Ba(Zr, Ti)O₃ 陶瓷压电与介电性能的影响*

丁 南¹⁾ 唐新桂^{1)†} 匡淑娟¹⁾ 伍君博¹⁾ 刘秋香¹⁾ 何琴玉²⁾

1) (广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

2) (华南师范大学物理与电信学院, 广州 510006)

(2009 年 11 月 2 日收到; 2010 年 1 月 6 日收到修改稿)

采用氧化物固相反应法制备了锰掺杂改性的 Ba(Zr_{0.06}Ti_{0.94})O₃ 陶瓷. 研究了锰的掺杂量对 Ba(Zr_{0.06}Ti_{0.94})Mn_xO₃ (BZTM) 陶瓷的结构、介电和压电性能的影响. 实验发现, 当锰含量 $x < 0.5$ mol% 时进入晶格, 使材料压电性能提高, 损耗减小, 表现出受主掺杂的特性; 当锰含量 $x > 0.5$ mol% 时进入晶界, 过量的锰将在晶界积聚对畴壁和晶界起钉扎作用, 从而降低压电性能. 随着锰掺杂量进一步增加, 弛豫程度变得明显, 弥散指数增加. 当锰掺杂量为 $x = 0.3\% - 0.4\%$ 范围时, 获得 d_{33} 值为 195—220 pC/N, 介电常数 ϵ_r 为 7500 以上, 损耗 $\tan\delta$ 低于 2% 的性能优良压电陶瓷.

关键词: Ba(Zr, Ti)O₃ 陶瓷, 锰掺杂, 介电性能, 压电性能

PACC: 7780, 7730, 7740, 7760

1. 引 言

钛酸钡 (BaTiO₃) 以其在生产应用中无害性以及本身具有的压电、介电、铁电性广泛应用于铁电内存、微波通讯、多层陶瓷电容器以及光电器件中^[1], 这其中又以 Ba(Zr, Ti)O₃ (BZT) 材料的性能较为优越突出, 促使了以 BZT 为基础的介电、压电陶瓷的快速发展^[2,3]. Yu 等人报道了 5% 左右 Zr 掺杂量的 BaTiO₃ 具有较高的压电性和较大的剩余极化强度^[4], 但是 BZT 陶瓷存在烧结温度高, 难以烧致密等缺陷, 因此需要通过添加改性剂使其性能得到改善. 关于 BZT 掺杂的报道, 有三价离子的掺杂, 如 Y³⁺, La³⁺^[5] 或者五价离子的掺杂如 Sb⁵⁺, Nb⁵⁺, V⁵⁺^[6,7] 等作为施主添加剂有利于提高材料的电导率, 降低室温电阻; 其中 Nb⁵⁺ 的掺杂对提高介电常数有较大的影响. Cao 等人^[8] 报道了 Nb⁵⁺ 的掺杂获得了 17000 的介电常数值, 但是存在介质损耗过大的问题; 另外, Er, V, Dy, Hf^[9-11] 等元素掺杂都有报道. 这其中以锰的掺杂对材料的性能影响较为突出, 早期研究工作者对锰掺杂的一系列材料如

PZT, PZN, PZT-PZN^[12-14] 等体系做了相应的研究, 结果表明锰作为一种变价元素, 既表现出受主掺杂的特性, 又有施主掺杂的特性, 对材料本身的介电、压电以及电导率等性能有较大的改善^[15].

目前国内外还没有有关锰掺杂对 BZT 陶瓷的压电特性的影响方面的报道. 本文旨在通过对锰掺杂改性 BZT 的相结构、介电以及压电的研究, 揭示出不同锰掺杂含量对 BZT 陶瓷性能的影响, 及其微观机理. 并筛选出一种综合性能良好的掺锰 BZT 陶瓷制备配方, 使之具有潜在的应用前景.

2. 实 验

2.1. BZT 陶瓷的制备

采用传统陶瓷制备工艺, 按设计好的化学式组成: Ba(Zr_yTi_{1-y})O₃ 其中 ($y = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$) 分别计为 BZT4, BZT5, BZT6, BZT7. 以上用分析纯 BaCO₃ (99%), ZrO₂ (99%), TiO₂ (99%) 为原料, 将称量好的混合氧化物进行球磨 12 h, 然后筛分并干燥, 以 1200 °C 的温度预烧 2 h, 再经过研磨, 造粒, 干压成型后在 1480 °C 下保温 2 h 烧结

* 国家自然科学基金 (批准号: 10774030), 广东省自然科学基金 (批准号: 8151009001000003) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xgtang@gdut.edu.cn

成瓷。

以上 BZT4—BZT7 样品经打磨抛光后在 650 °C 下烧上电极,在 60—80 °C,30 kV/cm 的条件下极化 30 min,带电冷却至常温后静置 24 h 测其压电性能. 压电系数 d_{33} 采用 ZJ-6A 型准静态 d_{33}/d_{31} 测量仪 (中科院声学研究所,北京)测试,得出其压电性能如图 6 中的插图所示. 其中 BZT6 陶瓷的压电系数最高, $d_{33} = 190$ pC/N.

2.2. 掺锰 BZT 陶瓷的制备

我们从中挑选压电性能较好的配方 BZT₆, 对其进行锰掺杂改善其性能. 采用二次合成法,按照化学式组成 $Ba(Zr_{0.06}Ti_{0.94})O_{3-x} \text{ mol\% } MnO_2$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1, 2$) 先在 1200 °C 下预合成 BZT6,方法同上. 烧块粉碎后按配比加入 MnO_2 , 进行二次球磨,烘干压制成型后

在 1400 °C/2 h 下烧结,经打磨抛光后披电极. 采用 X 射线衍射仪对其进行物相分析 (PGENERAL XD-2 X-ray Diffract meter). 利用 Agilent E4890 (USA) 精密仪器测量表测其介电性,压电系数测量同上.

3. 实验结果及讨论

3.1. 锰掺杂对 BZT 陶瓷结构的影响

图 1 为烧结试样的 X 射线衍射图,从图中可以看出,在研究的锰掺杂范围内,样品均为钙钛矿结构,锰的掺杂并没有引起结构的变化,常温下结构是三方相. 但是从图中可以看出, $x = 0.3\%$ 样品衍射峰有略微的向左偏移. 晶格常数增大,锰离子进入晶格,说明在 BZT 体系中锰的“溶解度”约为 0.3%—0.5%.

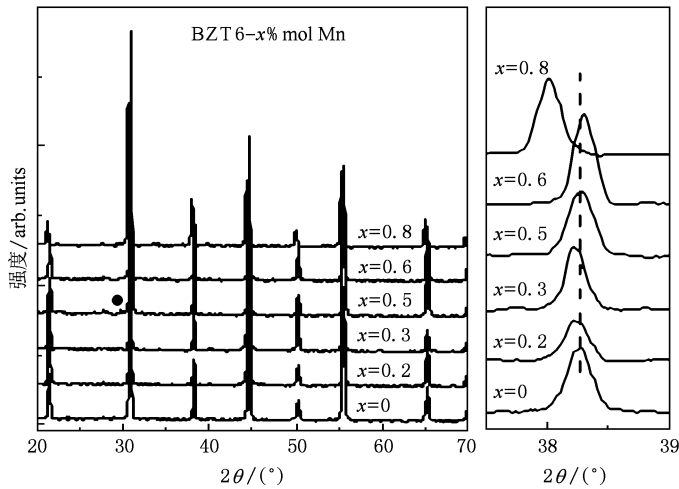


图 1 锰掺杂的 BZT6 陶瓷的 XRD 图谱

对于 Mn 掺杂 0.5% 附近样品,在 (100) 和 (111) 这两个晶面的衍射峰之间发现有少量第 2 相的生成. 当锰含量继续增加到 0.6% 以上时,第 2 相相对变弱至消失. 由于锰在烧结过程中起到助熔剂的作用,第 2 相在烧结过程中以液相的形式存在,液相本身具有表面张力,加大扩散面和减少气孔的作用,从而促进了陶瓷材料的致密烧结^[16].

3.2. 锰掺杂对 BZT 陶瓷介电性能的影响

图 2 为不同锰掺杂量的介电常数与温度关系曲线,从图中可以看出:掺入锰会使介电常数降低,并且随着掺入量的增加,下降加快. 这一点可以体现在居里温度处附近的介电常数峰值的比较上. 当锰的掺杂量为 0, BZT6 的最大介电常数值为 11828.

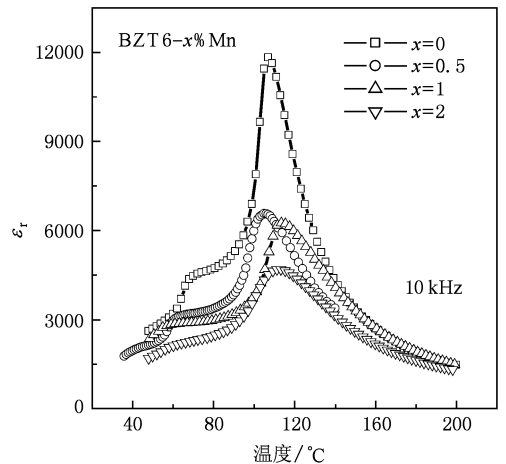


图 2 不同锰掺杂 BZT6 陶瓷的介电常数温度谱图

当掺入一定量的锰后,介电常数值明显降低,当掺入量为 $x = 2\%$ 时,其值降为 4693. 锰的含量 $x < 0.5\%$ mol 的时候,进入晶格,样品表现出受主掺杂特性,从而使样品的介电常数降低;当锰含量 $x > 0.5\%$ mol 的时候,进入晶界,使晶粒减小并且晶粒分布不均匀,这也会使介电常数减小.

图 3 分别为 1400 °C 烧结下锰掺杂量从少至多变化的 BZT 6- x Mn 陶瓷在 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz 下测量介电常数的温度特性,由图可见,锰掺杂对样品平均居里温度的影响较小. 掺杂锰样品除了在 110 °C 附近有一个铁电-顺电相变峰(对应于居里温度处)外,在 60—80 °C 之间还可以看见有另一较为

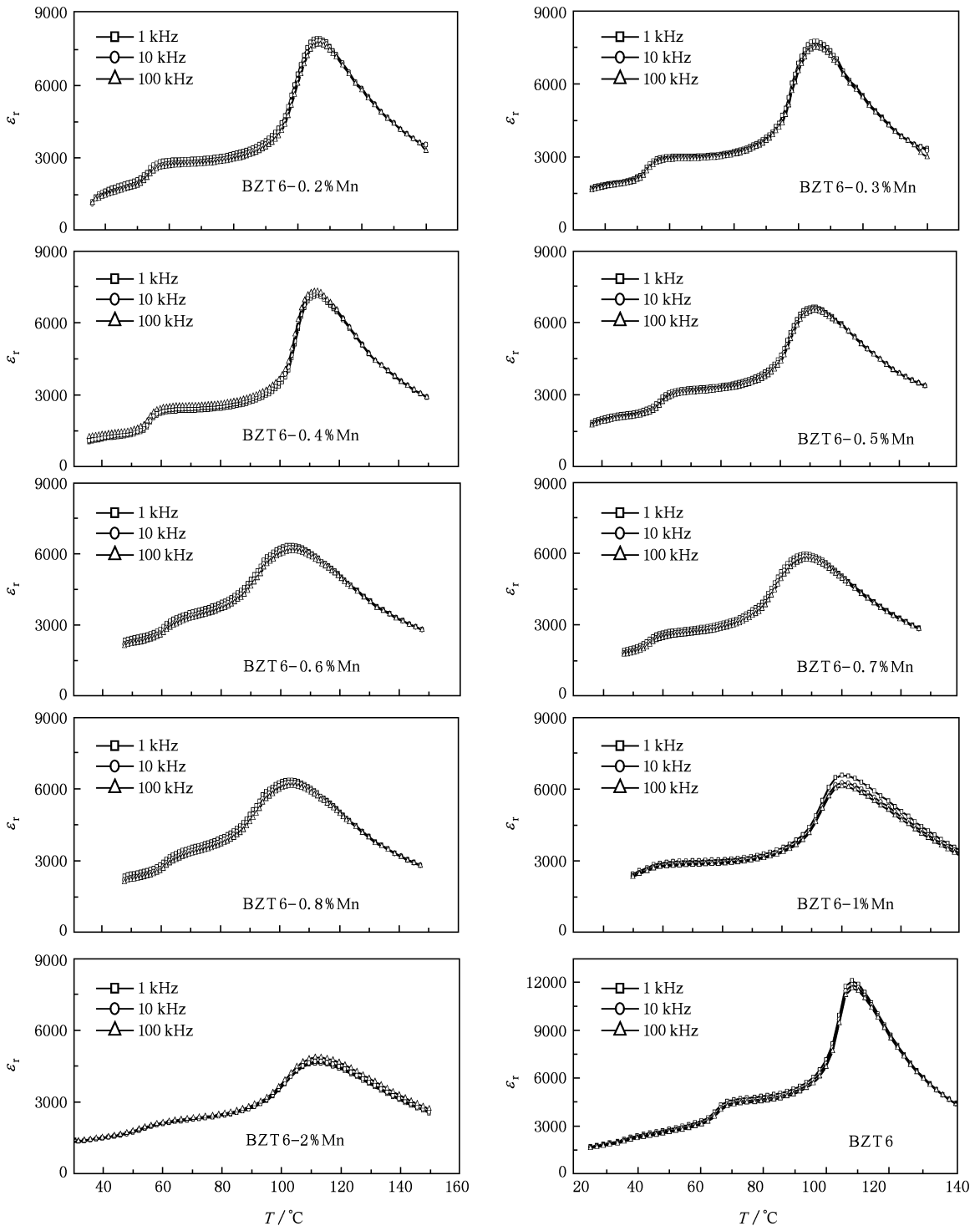


图 3 锰掺杂的 BZT6 陶瓷的介电温谱

微弱的铁电-铁电相变峰. 而由图可知, 随着锰离子掺杂量的增加, 居里温度处所对应的介电峰值逐渐减小而且相变温区变的较宽, 说明材料的铁电弛豫程度也在增大^[17]. 根据成分起伏理论, 对化学组成复杂, 在同一晶位上有多种离子共同占位的复合钙钛矿铁电体, 容易引起化学组成和晶体结构在纳米尺度上的不均匀, 导致材料出现弛豫铁电特征^[18]. BZT 陶瓷中的弛豫行为主要是由于结构不均匀导致的极性微区的存在, 这些有序畴区的形成与有序程度可以通过化学掺杂进行控制, 通过掺杂和改变 Zr/Ti 比都会对其弛豫性能有很大的影响, BZT 是 BaTiO₃ 和 BaZrO₃ 的固溶体, BaZrO₃ 在室温下是顺电相, 具有非铁电性, 因为 Zr 离子处在 BaZrO₃ 中心的平衡位置, 这种情况下, 随 Zr 含量的增加, BaTiO₃ 中的宏观区域可以分为许多微区, 以导致弛豫行为的出^[19], 而当 Zr 含量较低时几乎观察不到的弛豫现象, 但通过掺杂可以增大其弛豫性能. Xiong 等^[8]报道了 Nb 元素的掺杂可以增大 BZT 的弛豫性.

通常我们采用介电系数与温度的关系偏离居里-外斯定理的程度来表示相变的弛豫程度, 图 4 (a) 为 BZT6-1% Mn 陶瓷介电系数倒数 $1/\varepsilon_r$ 与温度的关系曲线图. 从图中可以发现, 材料的 $1/\varepsilon_r - T$ 关系并不完全符合居里-外斯定理的直线关系, 而是在高于 T_m 一定的温度后才能满足, 利用 $\Delta T_m = T_{cw} - T_m$ 计算描述偏离居里温度的程度, 式中 T_{cw} 表示开始偏离居里-外斯定理的起始温度, T_m 表示介电系数达到最大值时的温度. 对于 BZT6-1% Mn 陶瓷样品来说, T_{cw} 和 ΔT_m 分别为 158 °C 和 52 °C. 从 ΔT_m 的值 52 °C 可知, 样品偏离居里-外斯定理的程度较大, 针对弛豫铁电体的弥散铁电相变特性人们先后提出了一系列的理论和模型来解释, 如成分起伏理论、超顺电态理论、微畴-宏畴转变^[20,21]. 其中最被人们广泛应用的是 Smolenskii 的成分起伏理论. 他假设样品分成许多微区, 各微区的相变温度呈某种分布, 可以说明弥散性相变的主要特点, 然后通过一系列的推理得出修正的居里-外斯定理^[22]

$$\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}, \quad 1 < \gamma < 2, \quad (1)$$

式中 γ 和 C 均为常数, T_m 为介电常数呈现峰值的温度. γ 为弥散性指数, 衡量了相变弥散的程度. 当 $\gamma = 1$ 时, 相变表现出居里-外斯行为, 没有弥散; $\gamma = 2$ 时相应于弥散程度很高. 图 4(b) 是 BZT6-1% Mn 陶瓷样品的线性拟合图在 $T > T_m$ 条件下可通过线性

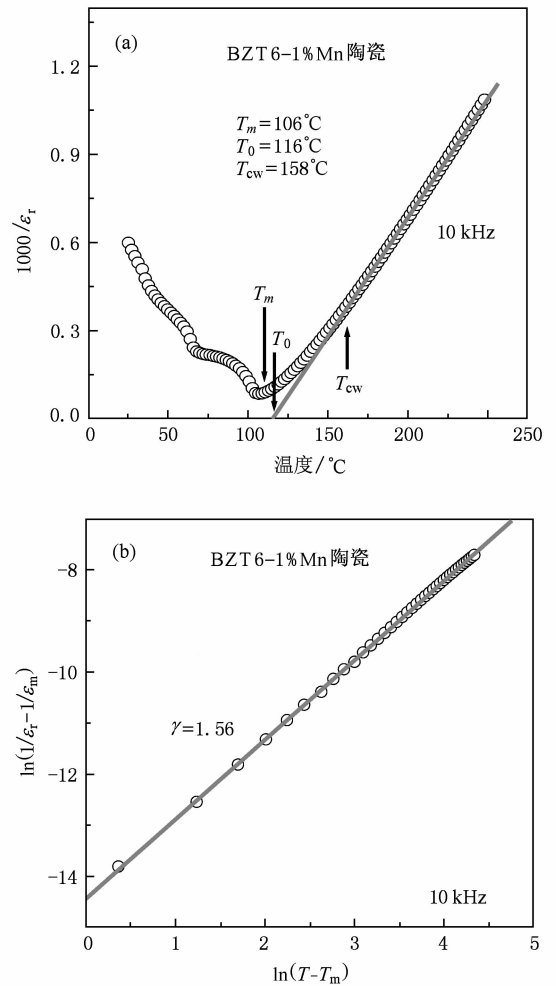


图 4 BZT6-1% mol 陶瓷样品 (a) 介电常数倒数与温度关系 (直线用来拟合居里-外斯定理); (b) $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ 与 $\ln(T - T_m)$ 关系图 (直线用来拟合修正的居里-外斯定理)

拟合的方法拟合出弥散相变的弥散系数 γ , 对 BZT6-1% Mn 陶瓷样品来说, γ 值为 1.56, 相变较为弥散. 随着锰掺杂量的增加, 对 BZT6-2% Mn 来说, γ 值为 1.68. 陶瓷样品偏离居里-外斯定理的程度逐渐增加. 在掺杂量为 2% 时达到最大值.

3.3. 锰掺杂对 BZT 陶瓷体系损耗的影响

图 5 为样品的介电损耗平均值随温度变化在频率为 10 kHz 下的值, 由图可见, BZT6-Mn 体系的介电损耗平均值随着锰的添加量增加先减小后增加. 当锰的掺杂量 $x = 0.5\%$ mol 时, 损耗 $\tan\delta$ 达到最小值. 在室温下介电损耗约为 0.015—0.02, 这对于微波器件的应用是很有利的^[23].

这可能是由于缺陷类型和密度等对介电损耗有重要影响的原因. 锰元素是变价元素, 无论以何

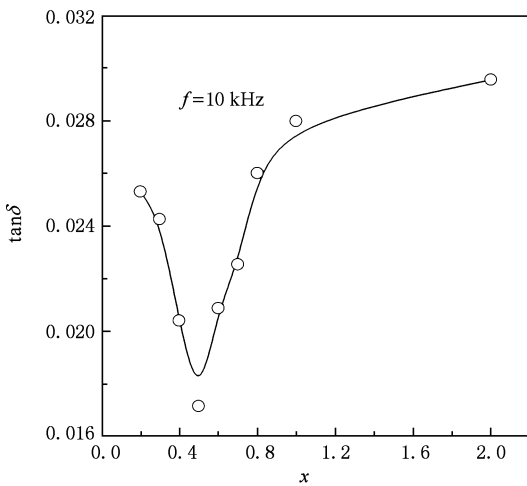


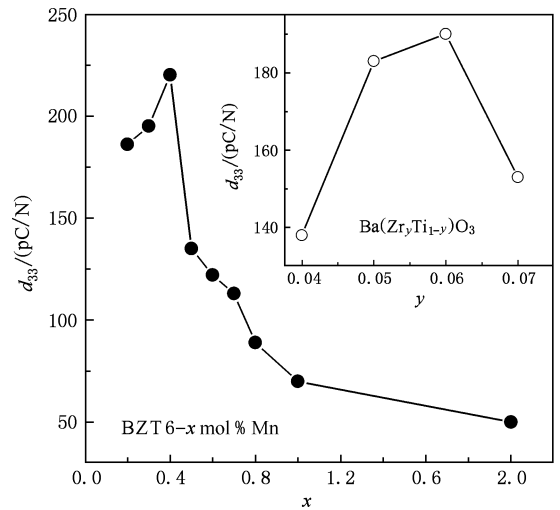
图5 介电损耗平均值与锰掺杂含量的关系

种价态引入系统,最终以 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 存在. 由 Ba^{2+} 半径(0.135 nm), Mn^{2+} 半径(0.067 nm), Mn^{3+} 半径(0.066 nm)以及 Ti^{4+} 半径(0.061 nm)相比较, Mn^{2+} , Mn^{3+} 和 Ba^{2+} 差别悬殊,很难发生 A 位取代,主要和 B 位上的 Ti^{4+} 发生取代,形成部分固溶体,形成 Mn''_{Ti} , Mn'_{Ti} . Mn''_{Ti} 表示二价 Mn 离子取代 Ti 离子带两个负电荷; Mn'_{Ti} 表示三价 Mn 离子取代 Ti 离子带一个负电荷,其中 Mn'_{Ti} 能有效减少晶格缺陷 Ba 空位和 Ti 离子空位的数量,减少被激发自由电子的数量,一般来说,离子的迁移是通过自由电子的迁移实现的,自由电子的数量决定损耗的大小,缺陷数量越多,激发的自由电子数量越多,损耗也随之增大. 因此 Mn'_{Ti} 对降低损耗有重要意义. 另外,锰的添加对于整个体系起了助熔剂的作用^[24],有利于陶瓷的致密并且也是损耗变小的原因之一. 由图可以看出,适量的锰的添加能制备具有较小损耗的 BZT6 系列陶瓷,但是锰继续添加过量又会造成损耗的升高,说明在所研究的 BZT6 材料中,锰离子的“溶解度”约小于 1 mol%,多余的锰进入晶界位置,对损耗无影响.

3.4. 锰掺杂对 BZT 陶瓷体系压电性能的影响

图 6 为 1400 °C 的烧结条件下锰含量对 BZT6 陶瓷压电系数 d_{33} 的影响. 图 6 中插显示的是 BZT4-BZT7 陶瓷的压电系数的比较. 由图中可以看出,在锰掺杂量较小的情况下 ($x < 0.5\%$ mol), 掺杂对提高其压电性能有一定的促进作用,压电系数 d_{33} 提高了 5% 左右. 当掺杂量为 0.4%, 锰的掺杂有效的改善了其性能,获得最大的压电系数 220 pC/N; 当锰

掺杂量 ($x > 0.5$ mol%), 压电系数随着锰掺杂量的增加迅速减小. 上述结果表明,在 $0\% < x < 0.5\%$ 的低浓度范围内 Mn 可能以 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的方式进入晶格中,使晶格发生畸变,从而有利于极化时晶胞自发极化的转向,使材料的压电性能得以改善和提高,而部分 Mn'' 取代晶格中 (Zr, Ti) 位,并产生一定的氧空位而表现出同时具有施主和受主掺杂的双重特性^[25]. 使畴壁的可动性提高,这与锰的添加对损耗的影响结果一致.

图6 BZT-Mn 材料的 d_{33} 与锰含量的关系(插图为纯 BZT 陶瓷的压电系数与 Zr 含量的关系)

添加少量锰能使材料的烧结性能得以改善,进一步提高材料的压电性能. 在 $x > 0.5\%$ 的高浓度范围内,高浓度区过量的 Mn 会在晶界积聚,对畴壁和晶界起钉扎作用,使畴壁的可动性降低,从而使压电活性降低. 此外, Kamiya 等^[26] 的研究结果表明过量的锰可以使材料 c/a 比下降,四方程度降低,从而使自发极化及剩余极化降低,这亦可能是降低材料的压电活性的原因之一.

4. 结 论

XRD 分析表明,添加 Mn 的 Ba(Zr, Ti)O₃ 体系中主晶相为 Ba(Zr, Ti)O₃, 并且随烧结温度提高,有液相的产生,形成少量的第 2 相. 添加剂锰的含量对体系性能有较大影响. 在一定的范围内,锰的加入起到了助熔剂的作用,促进了 Ba(Zr, Ti)O₃ 陶瓷的结晶,增大锰的含量会降低陶瓷的介电常数,同时

使其弥散程度有所增大. 由于 Mn 离子的变价, 能有效减小 Ba(Zr, Ti)O₃ 陶瓷中的缺陷数量, 降低陶瓷的损耗, 压电性能有所提高. 锰的掺杂量过大时,

会导致其损耗增大, 稳定性降低, 过量的锰在晶界聚集, 对畴壁和晶界起钉扎作用, 使其压电性能变差.

- [1] Anwar S, Sagdeo P R, Lalla N P 2006 *Solid. State. Commun.* **138** 331
- [2] Kuang S J, Tang X G, Cheng T D, Ding N, Liu Q X 2009 *Phys. Status. Solidi. A* **206** 745
- [3] Kuang S J, Tang X G, Li L Y, Jiang Y P, Liu Q X 2009 *Scripta. Mater.* **61** 68
- [4] Zhi Y, Chen A, Guo R Y, Bhalla A S 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1489
- [5] Ding S W, Jia G, Wang J, He Z Y 2008 *Ceram. Int.* **34** 2007
- [6] Jida S S, Suemas T, Miki T 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2089
- [7] Moura F, Simoes A Z, Cavalcante L S, Zaghet M A, Varela J A, Longo E 2008 *J. Alloys. Compd.* **466** L15
- [8] Cao W Q, Xiong J W, Sun J P 2007 *Mater. Chem. Phys.* **106** 338
- [9] Antonelli E, Letonturier M, M'Peko J C, Hernandez A C 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 1449
- [10] Hao S E, Sun L, Huang J X 2008 *Mater. Chem. Phys.* **109** 45
- [11] Tian H Y, Wang Y, Miao J, Chan H L W, Choy C L 2007 *J. Alloys. Compd.* **431** 197
- [12] Li B S, Zhu Z G, Li G R, Yin Q R, Ding A L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 939. (in Chinese) [李宝山、朱志刚、李国荣、殷庆瑞、丁爱丽 2005 物理学报 **54** 939]
- [13] Zhou J, Zhao R, Chen W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2815 (in Chinese) [周 静、赵 然、陈 文 2006 物理学报 **55** 2815]
- [14] Jiang X P, Fang J W, Zeng H R, Pan X M, Chen D R, Yin Q R 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 802 (in Chinese) [江向平、方健文、曾华荣、潘晓明、陈大任、殷庆瑞 2000 物理学报 **49** 802]
- [15] Hofer C, Meyer R, Bottger U, Waser R 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 1473
- [16] Dong W H, Young H H 2008 *Ceram. Int.* **5** 1341
- [17] Song X P, Zhang Y G, Luo X J, Xu L F, Cao W Q, Yang C P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4980 (in Chinese) [宋学平、张永光、罗晓婧、徐玲芳、曹万强、杨昌平 2009 物理学报 **58** 4980]
- [18] Tang X G, Chew K H, Chan H L W 2004 *Acta Mater.* **52** 5177
- [19] Liu P, Bian X B, Zhang L Y, Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1628 (in Chinese) [刘 鹏、边小兵、张良莹、姚 熹 2002 物理学报 **51** 1628]
- [20] Li Z F, Zhong W L, Qiu Z P, Ge H L, Zhang P L, Wang C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3200 (in Chinese) [李正法、钟维烈、裘忠平、葛洪良、张沛霖、王春雷 2004 物理学报 **53** 3200]
- [21] Mao C L, Dong X L, Wang G S, Yao C H, Cao F, Cao S, Yang L H, Wang Y L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5784 (in Chinese) [毛朝梁、董显林、王根水、姚春华、曹 菲、曹 盛、杨丽慧、王永龄 2009 物理学报 **58** 3200]
- [22] Tang X G, Wang J, Wang X X, Chan H L W 2004 *Solid. State. Commun.* **131** 163
- [23] Liang R H, Dong X L, Chen Y, Cao F, Wang Y L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4914 (in Chinese) [梁瑞红、董显林、陈 莹、曹 菲、王永龄 2005 物理学报 **54** 4914]
- [24] Lin D, Kwok K W, Chan H L W 2008 *Mater. Chem. Phys.* **109** 455
- [25] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Ge C W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3491 (in Chinese) [仲崇贵、蒋 青、方靖淮、葛存旺 2009 物理学报 **58** 3491]
- [26] Kamiya T, Suzuki T, Tsurumi T, Daimon M, 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 3058

Effect of MnO₂ additive on the piezoelectric and dielectric properties of Ba(Zr, Ti)O₃ ceramics*

Ding Nan¹⁾ Tang Xin-Gui^{1)†} Kuang Shu-Juan¹⁾ Wu Jun-Bo¹⁾ Liu Qiu-Xiang¹⁾ He Qin-Yu²⁾

1) (School of Physics & Optoelectric Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou Higher Education Mega Center, Guangzhou 510006, China)

2) (School of Physics & Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(Received 2 November 2009; revised manuscript received 6 January 2010)

Abstract

Ba(Zr_{0.06}Ti_{0.94})Mn_xO₃ ceramics were prepared by oxide solid state reaction method. The effects of Mn-doping on the phase structure, piezoelectric and dielectric properties of BZT ceramics were studied. Mn ions preferentially incorporated in the lattice acted as donors when the concentration of Mn ions is below 0.5 mol%, which improves the piezoelectric coefficient and decreases the dielectric loss. When the concentration of MnO₂ doping is larger than 0.5 mol%, it accumulated at the grain boundaries and deteriorates the piezoelectric properties of BZT ceramics as a result of domain pinning effect. With the increase of MnO₂ content, the ferroelectric behavior becomes more diffuse. The BZT ceramics doped with $x = 0.3$ — 0.4 mol% MnO₂ showed improved properties with d_{33} value as high as 195—220 pC/N, dielectric permittivity ϵ_r of 7500 and loss $\tan\delta$ of 2%.

Keywords: Ba(Zr,Ti)O₃ ceramics, Mn-doping, dielectric properties, piezoelectric properties

PACC: 7780, 7730, 7740, 7760

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774030) and the Natural Science Foundation of Guangdong Provincial, China (Grant No. 8151009001000003).

† Corresponding author. E-mail: xgtang@gdut.edu.cn