

# $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-LiSbO_3-BiFeO_3/CuFe_2O_4$ 复合陶瓷的制备与磁电性能研究\*

袁昌来<sup>†</sup> 周秀娟 轩敏杰 许积文 杨云 刘心宇

(桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

(2012年7月9日收到; 2012年9月23日收到修改稿)

采用传统的固相法制备了  $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-LiSbO_3-BiFeO_3)-xCuFe_2O_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 磁电复合陶瓷, 并借助 X 射线衍射仪、扫描电镜和磁电耦合系数测试仪等对复合陶瓷的微结构和性能进行了分析. 结果表明, 复合陶瓷的  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-LiSbO_3-BiFeO_3$  和  $CuFe_2O_4$  物相之间发生了一定的离子相互扩散作用, 且两相的颗粒大小匹配性较好. 随着  $CuFe_2O_4$  含量增加, 复合陶瓷的压电系数从 130 pC/N 减小到 30 pC/N, 饱和磁致伸缩系数从  $4.5 \times 10^{-6}$  增加到  $12.4 \times 10^{-6}$  左右, 磁电耦合系数表现出先增加后减小, 在  $x = 0.3$  时获得最大的磁电耦合系数  $9.4 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ .

关键词:  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-LiSbO_3-BiFeO_3$ ,  $CuFe_2O_4$ , 磁电耦合

PACS: 75.85.+t, 75.80.+q, 77.84.Lf, 77.65.-j

DOI: 10.7498/aps.62.047501

## 1 引言

多铁性材料的研究重新兴起已经数年了, 研究方式主要有单相和复合两类. 现阶段单相体系的研究主要集中在具有室温多铁性的  $BiFeO_3$  上<sup>[1-3]</sup>, 但是这些年来研究表明, 提高其铁磁性的研究进展并不顺利. 复合体系的研究则大大地提高了多铁性材料的铁电、铁磁及磁电耦合性能, 复合的方式主要为: 1) 高铁磁性材料与高铁电性材料的复合, 如  $BiFeO_3-Co_2FeO_4$  复合<sup>[4-6]</sup>; 2) 巨磁致伸缩材料与高压电材料的复合, 如  $(Tb, Dy)Fe_2-Pb(Zr, Ti)O_3$ <sup>[7]</sup>. 第一种复合方式可同时获得较高的铁电和铁磁性, 有利于制作四态存储器; 第二种复合方式可获得高的磁电耦合系数, 可用于制造超灵敏磁探测器件. 不管何种复合, 每种复合方式都存在关键的问题: 烧结温度匹配性(匹配性不好导致另外一组分不能成瓷)和复合成分之间的干扰(发生化学反应将改变原有成分的性能和结构). 因此, 制备较好的多铁性磁电耦合材料, 必须保证两种或多种组成之间不能发生化学反应且烧结温度匹

配性要好.

据文献报道,  $0.996(K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-0.05LiSbO_3)-0.004BiFeO_3$  (KNN-LS-BFO) 钙钛矿结构无铅压电陶瓷具有较高的压电性能: 压电常数  $d_{33}$  约为 280 pC/N, 机电耦合系数  $K_p = 51.5\%$ , 其烧结温度范围为 1060—1120 °C<sup>[8]</sup>. 尖晶石型压磁体  $CuFe_2O_4$ (CFO) 具有较大的 Jahn-Teller 效应<sup>[9]</sup>, 能产生较大的机械能变化, 因此能产生较大的机械耦合性能, 且固相烧结温度约为 900—1000 °C. 把两者进行复合,  $CuFe_2O_4$  较低的烧结温度有利于减少 KNN-LS-BFO 材料中 Li, Na, K 离子的挥发, 也有利于两相的陶瓷晶粒大小匹配. 因此, 本文对 KNN-LS-BFO/CFO 复合陶瓷的物相、微结构、磁致伸缩、压电和磁电耦合性能进行了系统研究.

## 2 磁电复合陶瓷的制备及性能表征

制备 KNN-LS-BFO 压电体陶瓷粉末: 以  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  为原料, 基于 KNN-LS-BFO 化学计量配料, 经球磨、过筛、预烧、压片, 最后在 1100 °C 下

\* 国家自然科学基金青年基金(批准号: 51102055)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: yclai-2002@163.com

烧结 3 h 成瓷, 将所得陶瓷体捣碎后高速球磨 24 h, 获得压电体瓷粉. 制备 CFO 压磁体陶瓷粉末: 以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  为原料, 经球磨、过筛、预烧、压片, 最后在  $950^\circ\text{C}$  下烧结 4 h 成瓷, 将所得陶瓷经捣碎后高能球磨 24 h, 即得压磁体陶瓷粉末. 将制得的压电体和压磁体陶瓷粉按照  $(1-x)(\text{KNN-LS-BFO})-x\text{CFO}$  (其中  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 摩尔比进行混合, 然后加入 5 wt% 聚乙烯醇 (PVA) 压制成圆片, 把所得复合生坯体圆片在  $950^\circ\text{C}$  下烧结 3 h 成瓷.

采用德国 Bruker D8-Advanced 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对材料的物相进行表征; 日本 JEOL JSM-5610LV 型扫描电镜 (SEM) 分析微观形貌; ZJ-2 准静态  $d_{33}$  测试仪测试压电常数  $d_{33}$ ; 由 SB118 型精密直流电压电流源、PZ158A 型直流数字电压表和 TYU-2000H 型磁化仪组合测试磁致伸缩系数; 采用日本的功率放大器、安捷伦信号发生器 (固定 1 kHz) 和国产带赫尔姆兹线圈的磁性材料测量仪、锁相放大器组合测试磁电耦合系数.

### 3 结果与讨论

图 1 为  $(\text{KNN-LS-BFO})/\text{CFO}$  复合陶瓷不同 CFO 含量样品的 XRD 谱. 从图 1(a) 中可看出, 复合陶瓷样品主晶相仍为钙钛矿结构的 KNN-LS-BFO 和尖晶石结构的 CFO. 从两主晶相衍射峰衍射强度可知, 两主晶相结晶度较高, 说明复合陶瓷成瓷性较好. 但是相较于纯的 KNN-LS-BFO 和 CFO, 复合陶瓷的两相衍射峰主峰的衍射角均向低角度偏移 (见图 1(a) 和图 1(b)). 因此可认为两相间存在一定的离子扩散, 并相互进入对方晶格使晶面间距扩大, 从而影响了两相衍射峰主峰的衍射角大小. 从两相各自的化学式分析, CFO 物相中能扩散出来的离子有  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子; KNN-LS-BFO 能扩

散出来的离子有  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ . 在 KNN-LS-BFO 物相中, 从 CFO 扩散出来并能固熔进钙钛矿结构的 KNN-LS-BFO 晶格使晶面间距变大, 分析认为仅有  $\text{Cu}^+$  比较合适, 因为在烧结过程中  $\text{Li}^+$  易于挥发并留下较多空位, 这使得扩散出来的  $\text{Cu}^+$  能够有效进入 KNN-LS-BFO 晶格中补偿该空位. 由于  $\text{Cu}^+$  半径比  $\text{Li}^+$  大, 这使得晶面间距变大, 进而导致 KNN-LS-BFO 物相衍射角向低角度偏移. 对于 CFO, 为保持尖晶石结构晶型, 分析认为能从 KNN-LS-BFO 扩散出来并进入 CFO 晶格的仅有  $\text{Bi}^{3+}$  较为合适. 同时, 由于  $\text{Bi}^{3+}$  半径比  $\text{Cu}^{2+}$  大, 这使得  $\text{Bi}^{3+}$  固熔进 CFO 晶格后晶面间距变大, 进而导致衍射峰主峰向低角度偏移.

当 CFO 含量较低 ( $x = 0.1$ ) 时, CFO 和 KNN-LS-BFO 衍射主峰衍射角度均轻微向低角度偏移, 这是因为此时 CFO 含量较少, 能够扩散出来的  $\text{Cu}^+$  浓度有限, 同时 KNN-LS-BFO 晶粒形成的晶格场相对较多, 从 KNN-LS-BFO 扩散出来的  $\text{Bi}^{3+}$  也易于回到晶格中去;  $x = 0.2$  时, CFO 中  $\text{Cu}^+$  扩散浓度增大且由于 CFO 物相增多致 KNN-LS-BFO 晶格场减弱,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$  各自进入对方晶格的能力增强, 使得两物相主峰衍射角明显减小; 进一步增加 CFO 含量 ( $x = 0.3$ ), 意味着 KNN-LS-BFO 含量逐步减少, CFO 颗粒增多使其俘获自身游离离子的能力也在增强, 致使两相衍射角减小程度降低; 至  $x = 0.4$  时, CFO 基本俘获不到从 KNN-LS-BFO 游离出来的离子, 使 CFO 衍射角不再出现减小现象, 而 KNN-LS-BFO 仅能从 CFO 中获得微量游离离子, 因此衍射角表现出微弱的减小行为. 此外, 对比复合成分比例变化, 随 CFO 含量的升高, CFO 衍射峰强度逐渐增强, KNN-LS-BFO 相衍射峰趋于减弱, 表明实际主要成分与设定主要成分变化比例趋于一致.

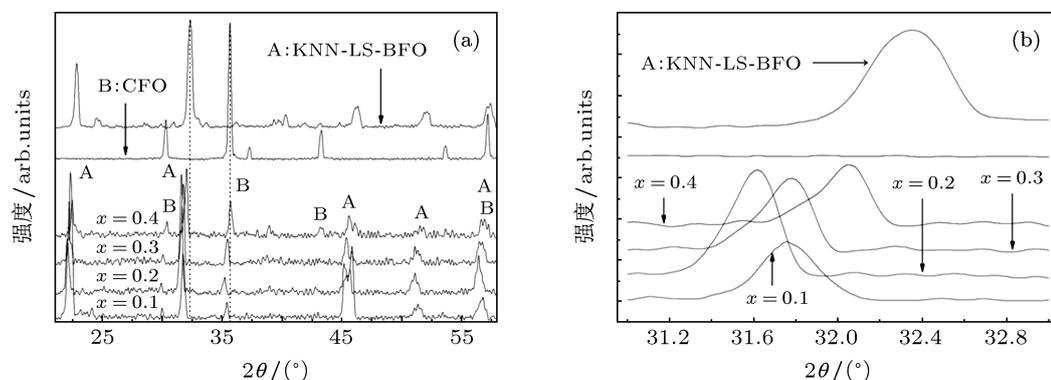


图 1  $(\text{KNN-LS-BFO})/\text{CFO}$  复合陶瓷不同衍射角范围的 XRD 图谱 (a)  $2\theta = 20^\circ$ — $60^\circ$ ; (b)  $2\theta = 31^\circ$ — $33^\circ$

图 2 为  $(1-x)(\text{KNN-LS-BFO})-x\text{CFO}$  (其中  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 复合陶瓷在  $950^\circ\text{C}$  烧结的 SEM 图. 从图 2 可看出, 不同 CFO 含量复合陶瓷压磁相和压电相晶粒都能生长较大, 表明两相的成瓷温区比较接近, 这主要是由于  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  固相烧结温度可承受温区为  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ , 而  $\text{KNN-LS-BFO}$  烧结温区在

$1060\text{--}1100^\circ\text{C}$ , 两相的烧结温区相差不大, 因此复合陶瓷在  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$  的温区下烧结时两相均能得以生长成较大的晶粒, 同时可以保证复合陶瓷具有较高的致密度. 烧结温区的一致为制备复合相颗粒均匀、高致密的  $(1-x)(\text{KNN-LS-BFO})-x\text{CFO}$  复合陶瓷提供了基本保证.

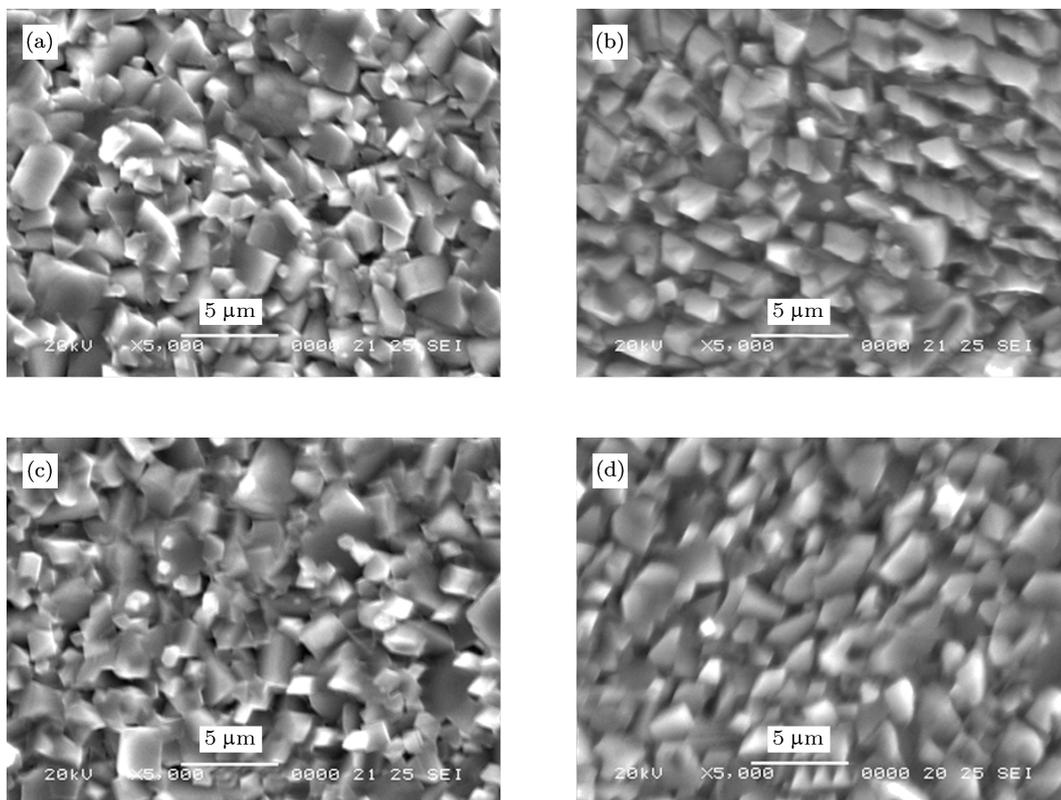


图 2  $(1-x)(\text{KNN-LS-BFO})-x\text{CFO}$  复合陶瓷 SEM 图 (a)  $x = 0.1$ ; (b)  $x = 0.2$ ; (c)  $x = 0.3$ ; (d)  $x = 0.4$

图 3 为复合陶瓷压电系数及  $1\text{ kHz}$  下介电损耗随 CFO 含量变化关系. 由图 3 中可以看出, 复合体系的压电系数  $d_{33}$  均在  $130\text{ pC/N}$  以下. 随着 CFO 含量的提高, 复合体系的压电系数近直线下降, 降低至  $30\text{ pC/N}$ , 与纯相的  $\text{KNN-LS-BFO}$  相比, 复合体系的压电性能大为降低. 从图 3 右纵轴可以看出, 随压磁相的增加, 复合体系的介电损耗快速增大, 其主要原因一方面  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的电阻率较小<sup>[10]</sup>, 比  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  铁磁体电阻率低很多, 从而在复合体系中会引起较大的介电损耗; 另一方面压磁相 CFO 的电阻率远小于压电相  $\text{KNN-LS-BFO}$ , 同时结合图 2 的 SEM 图可知, 压磁相晶粒弥散在压电相中, 起到类似导电链的作用, 当 CFO 含量增多时, 漏导链形成并快速增多, 形成大量漏导通道, 致使复合体系漏电损耗越来越大. 同时漏电流的增大导致体系极化困难, 极化电压较低, 因而使得复合体系的

压电性能变差.

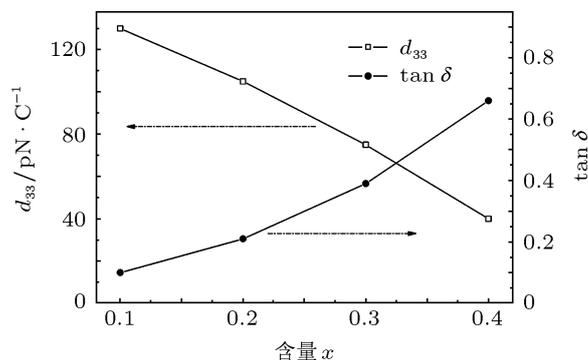


图 3  $(1-x)(\text{KNN-LS-BFO})-x\text{CFO}$  复合陶瓷压电系数及  $1\text{ kHz}$  下介电损耗随 CFO 含量变化关系

图 4 为不同 CFO 含量陶瓷样品的磁致伸缩系数与外磁场的关系. 从图 4 中可以看出, 各复合陶瓷的磁致伸缩系数在  $2\text{ kOe}$  左右近乎饱和, 之后继续增加外磁场, 磁致伸缩系数微小幅度增加, 同时

随着 CFO 含量的增加, 复合体系的饱和磁致伸缩系数逐渐增加, 与压磁相的增加趋势一致. 但各组成的饱和磁致伸缩系数均较小, 至  $x = 0.4$  的高含量时最大值仅为  $14 \times 10^{-6}$ , 这是因为 CFO 本身的磁致伸缩系数就相对较小, 伸缩系数难与  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  相比.

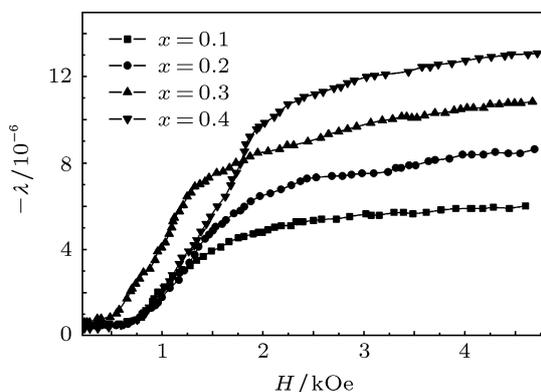


图4 (KNN-LS-BFO)/CFO 复合陶瓷磁致伸缩系数与外磁场关系

图5为复合陶瓷在1 kHz下磁电电压系数与直流偏置磁场的关系. 从图5中可以看出, 随着外加偏置磁场的增加, 各含量复合陶瓷磁电电压系数约在2 kOe附近时达到最大值, 之后随着外磁场的增加逐渐减少. 结合图4可知, 当外磁场达到2 kOe左右时复合体系的磁致伸缩系数增加幅度达到最大, 这时磁致伸缩产生的机械能作用到压电相上产生的电场值近似一个常数, 外磁场增大时耦合电场几乎不变, 因此由公式  $\alpha_E = dE/dH$  知磁电电压系数  $\alpha_E$  随着直流偏置磁场的进一步增大而减小. 另外, 磁电耦合性能不仅与材料的压电性能和磁致伸缩性能、微观结构有关, 也与铁磁体的动态杨氏弹性模量  $E_{33,m}$  和动态压磁系数  $d_{33,m}$  有关, 若施加的偏置磁场过大或过小可能引起动态杨氏弹性模量或动态压磁系数的降低, 引起磁电耦合性能的降低<sup>[11]</sup>. 同时, 随着 CFO 含量的增加, 复合陶瓷的磁电电压系数最大值呈现先增大后减小的趋势, 当  $x = 0.3$  时, 磁电电压系数达到最大值  $9.4 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ . 复合陶瓷的微结构、压电性

能、磁致伸缩性等综合性能决定了材料是否能获得较高的磁电耦合性能, 结合图2, 图3和图4可知, 当压磁相含量  $x = 0.3$  时, 压磁相晶粒生长完整, 磁致伸缩性能也较好, 材料的漏电损耗相比  $x = 0.4$  较小, 极化相对较容易, 压电系数较大, 因此此时铁磁相和铁电相之间磁电转换效率最高. 当  $x \geq 0.3$  时, 复合陶瓷的磁致伸缩性能虽然增强, 但复合陶瓷的介电损耗过大、压电系数降至较低值, 导致复合陶瓷的磁电耦合性能不高.

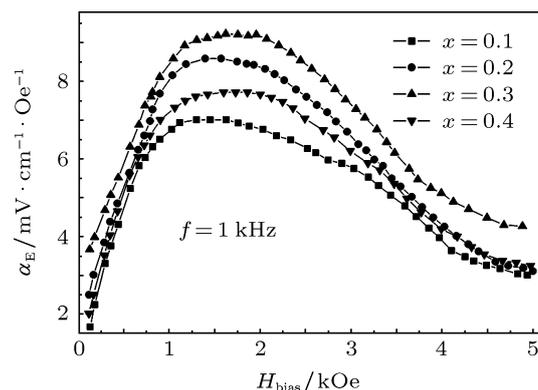


图5 (KNN-LS-BFO)/CFO 复合陶瓷 1 kHz 下磁电电压系数与直流偏置磁场  $H$  的关系

## 4 结论

通过固相合成和固相反应法制备了  $(1-x)(\text{KNN-LS-BFO})-x\text{CFO}$  (其中  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 颗粒复合型磁电耦合陶瓷, 得到了如下结论:

1) 复合陶瓷中 KNN-LS-BFO 和 CFO 物相之间发生了一定的离子相互扩散作用, 两相的颗粒大小匹配基本一致, 当 CFO 含量从 0.1 增加到 0.4 时, 复合陶瓷的压电系数从  $130 \text{ pC/N}$  减小到  $30 \text{ pC/N}$ , 而饱和磁致伸缩系数从  $4.5 \times 10^{-6}$  增加到  $12.4 \times 10^{-6}$  左右, 介电损耗也逐渐增大;

2) 各 CFO 含量复合陶瓷在外磁场为 2 kOe 时获得较高的磁电耦合系数, 随 CFO 含量的增加, 复合体系的磁电耦合性能先增加后降低, 在频率为 1 kHz,  $x = 0.3$  时获得最大的磁电电压系数  $9.4 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ .

- [1] Allibe J, Infante I C, Fusil S, Bouzouane K, Jacquet E, Deranlot C, Bibes M, Barthélemy A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 182503  
 [2] Pradhan D K, Choudhary R N P, Rinaldi C, Katiyar R S 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 024102  
 [3] Su W N, Wang D H, Cao Q Q, Han Z D, Yin J, Zhang J R, Du Y W

2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 092905

- [4] Zhang X D, Park S, Park G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 076101  
 [5] Zavaliche F, Zheng H, Mohaddes-Ardabili L, Yang S Y, Zhan Q, Shafer P, Reilly E, Chopdekar R, Jia Y, Schlom D G, Suzuki Y, Ramesh R 2005 *Nano Lett.* **5** 1793

- [6] Zhou Y, Chen M G, Feng Z J, Wang X Y, Cui Y J, Zhang J C 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 107503
- [7] Shi Z, Nan C W, Zhang J, Cai N, Li J F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 012503
- [8] Jiang M H, Liu X Y, Chen G H 2009 *Scrip. Mater.* **60** 90
- [9] Yamasaki Y, Miyasaka S, Kaneko Y, He J P, Arima T, Tokura Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 207206
- [10] Kumar M, Yadav K L 2007 *Mater. Lett.* **61** 2089
- [11] Yang C H, Wen Y M, Li P, Bian L X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7292 (in Chinese) [阳昌海, 文玉梅, 李平, 卞雷祥 2008 物理学报 **57** 7292]

# Preparation and magnetoelectric characteristics of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3\text{-BiFeO}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ composite ceramics\*

Yuan Chang-Lai<sup>†</sup> Zhou Xiu-Juan Xuan Min-Jie Xu Ji-Wen  
Yang Yun Liu Xin-Yu

(School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

(Received 9 July 2012; revised manuscript received 23 September 2012)

## Abstract

The  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3\text{-BiFeO}_3)\text{-}x\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$  and  $0.4$ ) magnetoelectric composite ceramics are prepared by the conventional solid-state reaction method. The microstructures and properties of the composite ceramics are characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and magnetoelectric coupling coefficient meter. The weak ionic interdiffusions between the phases  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3\text{-BiFeO}_3$  and  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  are observed and their particle sizes are well matched between each other. With the increase of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  content, the piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) of the composite ceramics decreases from 130 pC/N to 30 pC/N and the magnetostriction coefficient ( $-\lambda$ ) increases from  $4.5 \times 10^{-6}$  to  $12.4 \times 10^{-6}$ . The magnetoelectric coupling coefficient ( $\alpha_E$ ) of the composite ceramics first increases and then decreases with the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  content increasing. When the composition  $x = 0.3$ , a maximum value of  $\alpha_E = 9.4 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$  is achieved.

**Keywords:**  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3\text{-BiFeO}_3$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , magnetoelectric coupling

**PACS:** 75.85.+t, 75.80.+q, 77.84.Lf, 77.65.-j

**DOI:** 10.7498/aps.62.047501

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51102055).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yclai-2002@163.com