

Influence of MnCO_3 Doping on Properties and Structure of NBT-KBT-BT Lead-Free Piezoelectric Ceramics

Xin-you Huang, Chun-hua Gao, Min-xian Wei, Zhi-gang Chen

School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, China

huangxy@ujs.edu.cn

Abstract: $0.85(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.144(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.006\text{BaTiO}_3$ (NBT-KBT-BT) lead-free piezoelectric ceramics was prepared using conventional solid state method. The influence of MnCO_3 doping on crystal phase, surface microstructure and properties of the NBT-KBT-BT lead free piezoelectric ceramics were investigated using XRD, SEM and other analytical methods. The results show that all compositions are of pure perovskite structure solid states, MnCO_3 doping can make grain growing. MnCO_3 doping can form oxygen vacancy and play a part in acceptor effect. The piezoelectric strain constant(d_{33}), the dielectric constant(ϵ) and the dielectric loss($\tan \delta$) decreases continuously when the amount of MnCO_3 dopant increasing. When the doping amount of MnCO_3 is 0.1wt.% and the sintering temperature is 1160°C , the NBT-KBT-BT piezoelectric ceramics with good comprehensive properties can be obtained, the piezoelectric strain constant(d_{33}), the dielectric constant(ϵ), and the dielectric loss($\tan \delta$) of it is $138 \times 10^{-12}\text{C/N}$, 975 and 3.5%, respectively.

Keywords: lead-free piezoelectric ceramics; piezoelectric ceramics; MnCO_3 doping; properties

MnCO_3 掺杂对 NBT-KBT-BT 无铅压电陶瓷性能和结构的影响

黄新友, 高春华, 魏敏先, 陈志刚

江苏大学材料科学与工程学院, 镇江, 中国, 212013

huangxy@ujs.edu.cn

摘 要: 采用常规压电陶瓷固相法, 借助 XRD、SEM 等测试分析方法, 系统研究了 MnCO_3 掺杂对 $0.85(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.144(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.006\text{BaTiO}_3$ (NBT-KBT-BT) 无铅压电陶瓷结构和性能的影响。研究表明: 所有组成的陶瓷的物相均为单一钙钛矿型结构相。 MnCO_3 的掺杂有利于晶粒的发育和生长。 MnCO_3 的掺杂形成氧空位, 起到典型的“受主”添加物的作用。随着 MnCO_3 掺杂量的增加, NBT-KBT-BT 压电陶瓷的压电应变常数(d_{33})逐渐减小, 介电常数(ϵ)和介电损耗($\tan \delta$)一直降低。当 MnCO_3 的掺杂量为 0.1%(质量分数)时, 烧结温度为 1160°C , NBT-KBT-BT 压电陶瓷的综合性能为: $d_{33}=138\text{pC/N}$, $\epsilon=975$, $\tan \delta=3.5\%$ 。

关键词: 无铅压电陶瓷; 压电陶瓷; MnCO_3 掺杂; 性能

1 引言

压电陶瓷是一种可实现机械能与电能转换的重要功能材料, 广泛应用于超声换能器、传感器、无损检测和通讯技术领域。目前使用的主要是以 $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{TiO}_3$ (PZT) 为基的含铅陶瓷材料, 但由于含铅压电陶瓷在制备过程中存在 PbO 的挥发, 不仅造成陶瓷中的化学计量比的偏离, 使得产品的一致性和重复性降低, 而且 PbO 的挥发对环境有较大污染。无铅压电陶瓷与 PZT 类材料

相比, 性能上还存在很大的差距, 但无铅压电陶瓷具有环境协调性这一优势, 其研究引起各国的高度重视^[1-3]。钛酸铋钠($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NBT) 具有铁电性强($\text{Pr}=38 \mu\text{C/cm}^2$)、压电常数大、介电常数小、声学性能好、烧结温度低等优点, 是一种优异的无铅压电陶瓷候选材料^[4]。以 NBT 为基体陶瓷组元, 引入钛酸铋钾($\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (KBT)、钛酸钡 BaTiO_3 (BT) 组成 NBT-KBT-BT 三元系压电陶瓷, 可以很好的改善陶瓷的压电性能, H Nagata、Wang、陈文等人都在该三元系压电陶瓷做过研

基金项目: 江苏省科技支撑计划项目(BE2008029)

究^[5-7],但其压电性能还不太满意,有必要对其进行研究。系统研究 MnCO_3 掺杂对NBT-KBT-BT陶瓷结构和性能的影响未见报道。为此,本文在前期研究得到的性能较好的该三元系压电陶瓷($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$)_{0.85}-($\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$)_{0.144}- $\text{Ba}_{0.006}\text{TiO}_3$ (0.85NBT-0.144KBT-0.006BT)(简称:NBT-KBT-BT)的基础上^[8],系统研究 MnCO_3 掺杂对NBT-KBT-BT陶瓷结构和性能的影响,研究了 MnCO_3 掺杂对该体系无铅压电陶瓷性能和结构影响的一些特点和规律。为高性能无铅压电陶瓷的制备提供依据。

2 试验

2.1 NBT-KBT-BT 压电陶瓷的制备

采用传统陶瓷工艺制备无铅压电陶瓷。以 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 为起始原料,按化学式0.85NBT-0.144KBT-0.006BT的理论组成计算配料。将原料混合物以玛瑙球和无水乙醇为介质在行星球磨机上球磨8 h,烘干、过100目筛后,在刚玉坩埚中于890℃下保温2 h预合成。合成好的粉料掺入 MnCO_3 (0、0.05、0.1、0.2、0.3wt.%) (质量分数)后再次球磨8 h,烘干后加入6 wt.%浓度为5% (质量分数)的自制PVA溶液进行造粒,得到流动性好的团聚颗粒。在一定压力下以干压成型的方式将粉料压制成 $\Phi 15\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的圆片,800℃排胶,1120℃至1200℃下保温2 h烧结,烧好的样品两面磨平,超声波清洗后被覆银电极,经烧银制备成电极。样品置于80℃硅油中极化,极化条件为:极化电场为4 KV/mm左右,极化温度为60-80℃,极化时间为10-15 min,静置48 h后测量其性能。

2.2 样品的性能及表征

采用YY2814型LCR自动测量仪测量样品在室温、1kHz下的介电损耗 $\tan\delta$ 、电容值C,并计算出介电常数 ϵ 。采用ZJ-3A型准静态 d_{33} 测量仪测量样品的压电常数 d_{33} 。

采用D/max2500Pc型X-射线衍射仪分析样品的晶体结构。采用JXA-840A型扫描电镜观察烧结样品的自然表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 MnCO_3 掺杂对 NBT-KBT-BT 陶瓷性能的影响

表1为陶瓷样品的压电常数 d_{33} 、介电损耗 $\tan\delta$ 、介电常数 ϵ 与 MnCO_3 掺杂量的关系。从表中可以看出,随着 MnCO_3 掺杂量的增加, d_{33} 、 $\tan\delta$ 和 ϵ 都不断减

Table 1. Properties of NBT-KBT-BT ceramics

表 1. MnCO_3 掺杂 NBT-KBT-BT 陶瓷的性能

W(MnCO_3)/%	ϵ	$\tan \delta$	$d_{33}/(\text{pC/N})$
0	1054	0.040	144
0.05	990	0.038	140
0.10	975	0.035	138
0.20	940	0.034	132
0.30	928	0.033	124

ϵ -Dielectric constant; $\tan \delta$ -Dielectric loss; d_{33} -Piezoelectric strain constant

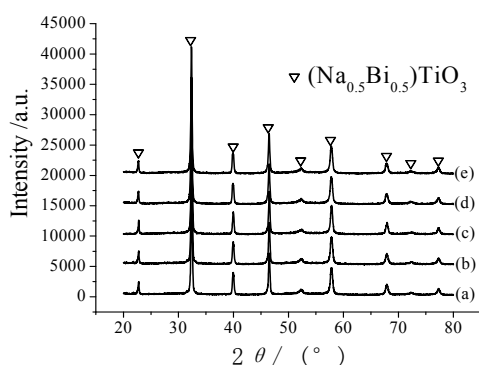
小。当 MnCO_3 的掺杂量为0.3wt.%时, d_{33} 、 $\tan\delta$ 和 ϵ 分别减小到124 pC/N、3.3%、928。当 MnCO_3 的掺杂量为0.1 wt.%时,NBT-KBT-BT压电陶瓷的综合性能为: $d_{33}=138\text{ pC/N}$, $\epsilon=975$, $\tan \delta=3.5\%$ 。Mn具有3d电子层,属于过渡性金属元素,常被用于压电材料的硬性添加改性^[9,10]。本实验的烧结温度在1140℃以上,结合热分析结果,可以推测样品中Mn主要应该以+3价和+2价共存^[11]。此外,贺连星等人在研究锰掺杂对硬性PZT材料压电性能的影响时,采用电子自旋共振仪(ESR)也确认Mn在PZT材料中是以 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 的方式共存^[12]。

Mn^{2+} 的半径为0.08 nm, Mn^{3+} 的半径为0.062 nm,与B位的 Ti^{4+} 的半径(0.064 nm)相差不大,所以较易替代B位 Ti^{4+} 。不管是 Mn^{2+} 还是 Mn^{3+} 取代 Ti^{4+} ,都是低价离子取代高价离子,为了维持晶胞的电中性,需要使晶胞中的负离子的总价数作相应的降低,于是产生氧空位。当 Mn^{2+} 取代 Ti^{4+} 时,一个 Mn^{2+} 产生一个氧空位;当 Mn^{3+} 取代 Ti^{4+} 时,二个 Mn^{3+} 产生一个氧空位。氧空位的出现使钙钛矿结构的氧八面体产生明显的畸变,扭曲的氧八面体使电畴运动困难;同时当氧空位扩散至畴壁时,容易“钉扎”畴壁,阻碍畴壁的运动,这些都会在陶瓷极化过程中使铁电畴难以充分转向,从而使得沿电场方向取向的畴的数目减少, MnCO_3 起到典型的“受主”添加物的作用,所以陶瓷的介电常数、介电损耗等都降低了^[13-14]。

3.2 MnCO_3 掺杂对陶瓷物相组成与显微结构的影响

图1为 MnCO_3 掺杂0.85NBT-0.144KBT-0.006BT陶瓷的XRD图谱,从图可以看出,在所研究的 MnCO_3 掺杂量范围内,陶瓷样品均为钙钛矿结构,未发现其它晶相的存在,表明锰离子可以完全进入晶格中形成固溶体。

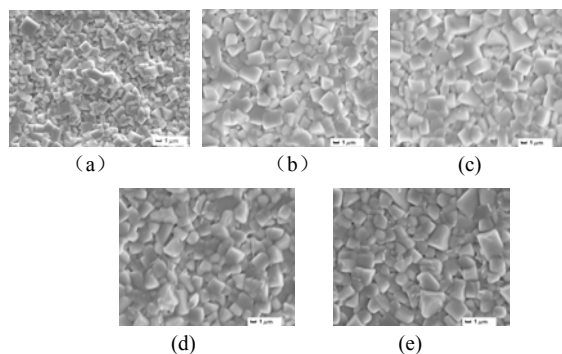
图2为 MnCO_3 掺杂0.85NBT-0.144KBT-0.006BT陶瓷在1160℃下保温2h烧结后样品表面的SEM照片。可以看出,未掺杂 MnCO_3 的样品,晶粒尺寸偏小,而掺杂 MnCO_3 的样品,晶粒发育良好,晶形饱满,晶粒明显要比未掺杂的尺寸大, MnCO_3 的掺杂有利于晶粒的长大。



(a)0wt.% (b)0.05 wt.% (c)0.1 wt.% (d)0.2 wt.% (e)0.3 wt.%

Figure 1. XRD patterns of MnCO_3 -doped 0.85NBT-0.144KBT-0.006BT ceramics

图1. MnCO_3 掺杂0.85NBT-0.144KBT-0.006BT陶瓷的XRD图谱



(a) $w(\text{MnCO}_3)=0\%$ (b) $w(\text{MnCO}_3)=0.05\%$ (c) $w(\text{MnCO}_3)=0.1\%$ (d) $w(\text{MnCO}_3)=0.2\%$ (e) $w(\text{MnCO}_3)=0.3\%$

Figure 2. SEM micrograph of MnCO_3 -doped 0.85NBT-0.144KBT-0.006BT ceramics

图2. MnCO_3 掺杂0.85NBT-0.144KBT-0.006BT陶瓷的SEM照片

4 结 论

MnCO_3 的掺杂起到典型的“受主”添加物的作用,掺杂 MnCO_3 后陶瓷的压电常数、介电常数和介电损耗都降低了,当 MnCO_3 的掺杂量为0.3wt.%时,烧结温度为1160℃, $d_{33}=124\text{pC/N}$, $\tan\delta=3.3\%$, $\epsilon=928$ 。当 MnCO_3 的掺杂量为0.1 wt.%时,烧结温度为1160℃, NBT-KBT-BT 压电陶瓷的综合性能为: $d_{33}=138\text{pC/N}$, $\epsilon=975$, $\tan\delta=3.5\%$ 。所有组成的陶瓷的物相均为单一钙钛矿型结构相。 MnCO_3 的掺杂有利于晶粒的发育和生长。

References (参考文献)

- [1] Dingquan Xiao, Zheng Wan. Environmentally Conscious Piezo- and Ferroelectric Ceramics[J]. *Piezoelectrics and Acousto-optics*, 1999, 21(5):363-366(Ch). 肖定全, 万征. 环境协调型压电铁电陶瓷 [J]. 压电与声光, 1999, 21 (5): 363-366.
- [2] T Takenaka. Piezoelectric Properties of Some Lead-free Ferroelectric Ceramics [J]. *Ferroelectrics*, 1999, 230: 87-98.
- [3] Dingquan Xiao. Environmentally Conscious Ferroelectric Research [J]. *J. Korea Phys. Soc.*, 1998, 32 (2): 1798-1800.
- [4] T Takenaka, K I Maruyama. $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ System for Lead-free Piezoelectric Ceramics [J]. *Japn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30 (9B): 2236-2239.
- [5] H Nagata, M Yoshida. Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-free Piezoelectric Ceramic System Based on Bismuth Sodium Titanate-bismuth Potassium Titanate-barium Titanate near Morphotropic Phase Boundary [J]. *Japn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42: 7401-7403.
- [6] Wen Chen, Yueming Li, Jing Zhou, Qing Xu, Yan Wang, Hua-jun Sun, Renxin Xu. Study on Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ Lead-free Piezoceramics System[J]. *Electronic Components and Materials*, 2004, 23(11):24-27. 陈文, 李月明, 周静, 徐庆, 王燕, 孙华君, 徐任信. (1-3x) NBT-2xKBT-xBT系无铅压电陶瓷性能研究[J]. 电子元件与材料, 2004, 23 (11) : 24-27.
- [7] Zhiwu Chen. Development of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ and $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ based Lead-free Piezoelectric Ceramics[J]. *Materials Review*, 2006, 20(1):14-18(Ch). 陈志武. BNT-BT和BNT-BKT基无铅压电陶瓷研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20 (1): 14-18.
- [8] MinxianWei, Xinyou Huang, Chunhua Gao, Yongzhen Cui. Study on NBT-KBT-BT Ternary System Lead-free Piezoelectric Ceramics[J]. *Piezoelectrics and Acousto-optics*, 2008, 30 (5) :608-610 (Ch). 魏敏先, 黄新友, 高春华, 崔永臻. NBT-KBT-BT三元系无铅压电陶瓷的研究[J]. 压电与声光, 2008, 30 (5) : 608-610.
- [9] J H Park, J G Park, B K Kim. Effect of MnO_2 Addition on the Piezoelectric Properties in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Relaxor Ferroelectrics [J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, 37: 305-311.
- [10] J H Yoo, J I Hong, S Suh. Effect of MnO_2 Impurity on the Modified PbTiO_3 System ceramics for power supply [J]. *Sensors and Actuators*, 1999, 78: 168-171.
- [11] Fengming Zhang. Thermal Analyses on Ceramic Dopants MnO_2 , Fe_2O_3 and Li_2CO_3 [J]. *Piezoelectrics and Acousto-optics*, 1998, 20(5):358-360(Ch). 张凤鸣. 陶瓷添加剂 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 的热分析 [J]. 压电与声光, 1998, 20(5): 358-360.

- [12] Lianxing He, Chengen Li. Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of “Hard” Lead Zirconate Titanate [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(2): 293-297(Ch).
贺连星, 李承恩. 锰掺杂对硬性 PZT 材料压电性能的影响 [J]. *无机材料学报*, 2000, 15(2): 293-297.
- [13] Hao Song, Hongqing Zhou, Min Liu, Chunxia Yang, Xiaoxia Hu, Ying Xie. Effect of MnCO_3 Doping on Tunable and Dielectric Properties of BSTO/MgO Composites Ferroelectric ceramic[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 26(2): 353-356(Ch).
宋昊, 周洪庆, 刘敏, 杨春霞, 胡晓侠, 谢颖. MnCO_3 掺杂 BSTO/MgO 复相铁电陶瓷介电性能的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2007, 26(2): 353-356.
- [14] Jikang Yan, Guoyou Gan, Jialin Sun, Jingchao Chen. Effect of Mn Doping on the Dielectric Properties of Piezoelectric Ceramics[J]. *Journal of Ceramics*, 2002, 23(4): 217-220(Ch).
严继康, 甘国友, 孙加林, 陈敬超. 锰掺杂对压电陶瓷介电性能的影响 [J]. *陶瓷学报*, 2002, 23(4): 217-220.