

相扩散阻挡法制备铁酸钴/改性钛酸铋钠 0-3 复合多铁性陶瓷

韩权威¹, 李坤¹, 彭松², 王雨³, 陈王丽华³

(1. 江苏工业学院 材料学院, 常州 213164; 2. 南京大学 物理系, 南京 210093; 3. 香港理工大学 应用物理系及材料研究中心, 香港)

摘要: 通过溶胶-凝胶工艺在 CoFe_2O_4 (简称 CFO) 粉体表面包覆二氧化锆陶瓷层来阻挡烧结过程中铁磁相与铁电相之间的离子扩散. 包覆后的 CFO 与 $0.92(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.02(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ (简称 BNBT) 陶瓷粉体分别按照 $x\text{CFO}/(1-x)$ BNBLABT (质量分数 $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) 混合均匀, 并用聚乙烯醇为粘结剂模压成圆片; 再经过 1050°C 烧结制备了铁磁/铁电 0-3 型复合材料. XRD 分析表明: 二氧化锆在高温烧结过程中对离子扩散具有良好的阻挡作用. 复合陶瓷的耐击穿电压大于 $75\text{kV}/\text{cm}$. 测量结果表明: 复合陶瓷的压电应变常数、机电耦合系数、介电常数和剩余极化随 CFO 含量的增加而降低; 磁电耦合系数、介电损耗随 CFO 含量的增加而有所增大. $\phi 35\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 的复合陶瓷样品 ($x=0.05$) 在谐振频率 (90kHz) 和 $199\text{kA}/\text{m}$ 偏置磁场下的磁电系数为 $1.39\text{V}/\text{A}$.

关键词: 磁电效应; 0-3 复合; 铁电; 铁磁

中图分类号: O482; TB332 文献标识码: A

Fabrication of the Cobalt Ferrite/Modified Sodium Bismuth Titanate 0-3 Multiferroic Composites via Diffusion-blocking

HAN Quan-Wei¹, LI Kun¹, PENG Song², WANG Yu³, CHAN Helen Lai-Wa³

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou, 213016, China; 2. Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. Department of Applied Physics and Materials Research Centre, The Hong Kong Polytechnic University, HongKong, China)

Abstract: The ZrO_2 buffer layer was coated on CoFe_2O_4 (CFO) powder via a Sol-Gel method. The coated CFO and $0.92(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.02(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ (BNBT) ceramic powder were mixed according to the chemical formula of $x\text{CFO}/(1-x)$ BNBT (weight fraction $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$). Using polyvinyl alcohol (PVA) as binder, the mixture was pressed into disks. After sintered at 1050°C , the $x\text{CFO}/(1-x)$ BNBT 0-3 composite ceramic disks were prepared. The X-ray diffraction results show that the ZrO_2 layer can buffer the Fe^{3+} and Co^{2+} ions diffusing from CFO to BNBT during the sintering process. The break-down voltage of the co-fired composites is measured to be $75\text{kV}/\text{cm}$. It is found that the piezoelectric constant, electromechanical coefficient, remnant polarization and dielectric permittivity decrease as the CFO content increasing. Magnetoelectric coefficient (ME) and dielectric loss increase with the CFO content increasing. For a composite disk with dimension of $\phi 35\text{mm} \times 1.5\text{mm}$, the ME coefficient at resonance frequency of 90kHz is $1.39\text{V}/\text{A}$ under a DC magnetic bias of $199\text{kA}/\text{m}$.

Key words: magnetoelectric; 0-3 composite; ferroelectric; ferromagnetic

磁电材料在外加磁场作用下产生自发极化, 或者在外加电场作用下产生感生磁化强度^[1]. 磁电效应最早发现于多铁性单相材料 Cr_2O_3 ^[2], 后来又陆

续发现了多种具有多铁性的单相材料, 但这些材料的居里温度大多远低于室温, 并且只在居里温度以下才表现出微弱的磁电效应, 因此不具有实际应用

收稿日期: 2010-07-05; 收到修改稿日期: 2010-10-23

基金项目: Hong Kong PolyU Project, NSFC/RGC N-PolyU501/08 ME Device

作者简介: 韩权威(1983-), 男, 硕士研究生. E-mail: hanquanwei@163.com

通讯联系人: 李坤, 教授. E-mail: lk@cczu.edu.cn

价值。

自从 Suchtelen 等^[3]于 1972 制备了第一种铁电/铁磁复合材料块材以来, 各国科学家开展了大量具有磁电效应的铁电/铁磁复合材料的制备和研究工作^[4-6]。随着实验研究的深入和制备工艺的改善, 铁电/铁磁复合材料表现出的性能也越来越好, 这在传感器、微位移器、反馈系统以及微波领域、高密度信息存储器等方面具有潜在的应用价值。磁电复合材料主要有三种结构: 一是颗粒复合(0-3 型)^[7], 二是叠层复合(2-2 型)^[8], 三是 1-3 复合^[9]。

铅基陶瓷在制备过程中铅的挥发会对人体及环境产生危害, 因此无铅压电、铁电材料成为未来发展的趋势。本工作制备了二氧化钴包覆的铁磁性的 CoFe_2O_4 (简称为 CFO) 粉体; 再将其与具有良好铁电性的钛酸铋钠基压电陶瓷 $0.92(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.02(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TO}_3-0.06 \text{BaTiO}_3$ (简称 BNBT) 粉体混合, 通过共烧制备了 0-3 复合陶瓷材料, 并研究该复合材料的晶体结构、压电、铁电和磁电性能。

1 实验

实验原料采用分析纯的氧化铋 $[\text{Bi}_2\text{O}_3, 99\%]$ 、无水乙酸钠 $[\text{NaAc}, \geq 99\%]$ 、一水合草酸钾 $[\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \geq 99.8\%]$ 、乙酸钡 $[\text{BaAc}_2, \geq 99\%]$ 、二氧化钛 $[\text{TiO}_2, 99+\%]$ 。按照化学式将上述原料称量于玛瑙研钵, 充分研细、混合均匀, 在 550°C 热解 1 h, 850°C 预烧 2 h。预烧料在酒精介质中球磨 4 h 制得 BNBT 粉体。

以分析纯的三氧化二钴 $[\text{Co}_2\text{O}_3, \geq 99\%]$ 和三氧化二铁 $[\text{Fe}_2\text{O}_3, \geq 99\%]$ 为原料, 按照化学式 CoFe_2O_4 球磨混合, 在 1275°C 烧结 2 h。所得 CFO 经破碎、以水为介质球磨 4 h 成 CFO 粉体。将 20g 干燥 CFO 粉体悬浮在 200mL 甲苯中, 加入异丙醇锆 2 g, 超声分散 30 min; 强力搅拌下, 于 80°C 滴加 2g 水+5g 乙醇混合物; 回流 30 min 后蒸出部分低沸点物质, 冷却、过滤。将表面涂覆 ZrO_2 胶体的 CFO 粉体于 550°C 热解 1 h, 冷却, 用研钵轻轻研散, 于 800°C 退火 1 h 形成扩散阻挡层。用扫描电镜观察涂覆情况。如有必要, 可重复上述操作一次以提高包覆效果。

按计量比 $x\text{CFO}/(1-x)\text{BNBT}$ (质量分数 $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) 分别将两种粉体混合均匀, 并加入 5% 的 PVA 进行造粒、压片, 制成 $\phi 14\text{mm} \times 1\text{mm}$ 和 $\phi 35\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的圆片。圆片样品在 550°C 热解 1 h, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 1050°C 烧结 0.5 h ($x=0$ 的样品在 1150°C 烧结 2 h) 得到复合陶

瓷圆片。用日本理学 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪分析陶瓷的晶相。陶瓷圆片两面涂覆低温银浆, 于 650°C 烧结 30 min 成为银电极。将样品浸于硅油中, 在 $55\text{kV}/\text{cm}$ 电场下极化 5 min; 然后短路老化 24 h, 用 ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 测量仪测量陶瓷的压电应变常数 d_{33} ; 用 Agilent 4294A 阻抗分析仪测量陶瓷的介质阻抗, 根据谐振-反谐振法测量并计算样品的机电耦合系数 k_t 、 k_p 。样品的电滞回线用 Radiant 公司的 RT6000HV 测量; 磁电效应用磁电耦合测试系统测量。

2 结果和讨论

烧结温度和时间对复合陶瓷的致密度、两相之间的扩散以及后续的极化漏电流、压电、铁电性能都有很大影响。长时间高温烧结会造成两相之间的严重扩散, 陶瓷的漏导增加, 不利于陶瓷的极化好铁电压电性能。烧结温度过低、时间太短时, 陶瓷的收缩率小、密度低, 也不利于两相间的应力传递, 进而影响磁电性能。烧结温度分别选择为 $950, 1000, 1050, 1100^\circ\text{C}$, 烧结时间为 30 min。实验发现: 所选定组成复合材料的成瓷温度约为 1000°C ; 同一组分陶瓷的介电损耗随烧结温度的升高有所降低, 在 1050°C 时翻转升高。因此实验选定在 1050°C 烧结 30 min 的样品进行电性能测试分析。

图 1 是 $\text{BNBT}-x\text{CFO}$ ($x=0\sim 0.30$) 的 XRD 图谱。从图上可以看出尖晶石相 CFO 和钙钛矿相 BNBT 陶瓷相共存。随着 CFO 含量的增大, 尖晶石相的 CFO 特征峰逐渐增强, 但也产生了少量杂峰, 这是由于钠离子的扩散能力很强、反应活性高, 烧结过程中仍有部分与 ZrO_2 反应生成了少量新相。

图 2 是在 1050°C 下烧结 30min 所得 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{CFO}$ 复合陶瓷的 SEM 照片。图中可以清楚地观察到两相的共存, 颜色较浅的晶粒为 BNBT, 深色晶

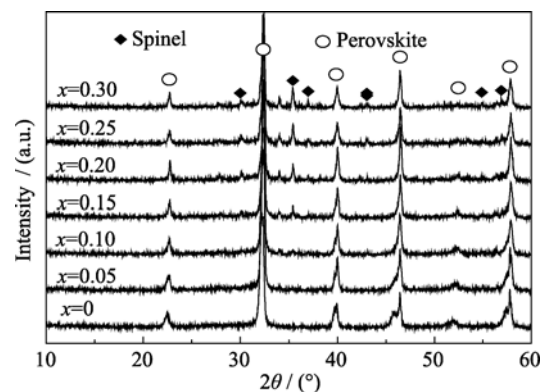


图 1 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{CFO}$ 陶瓷样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $(1-x)\text{BNBT}-x\text{CFO}$ ceramics

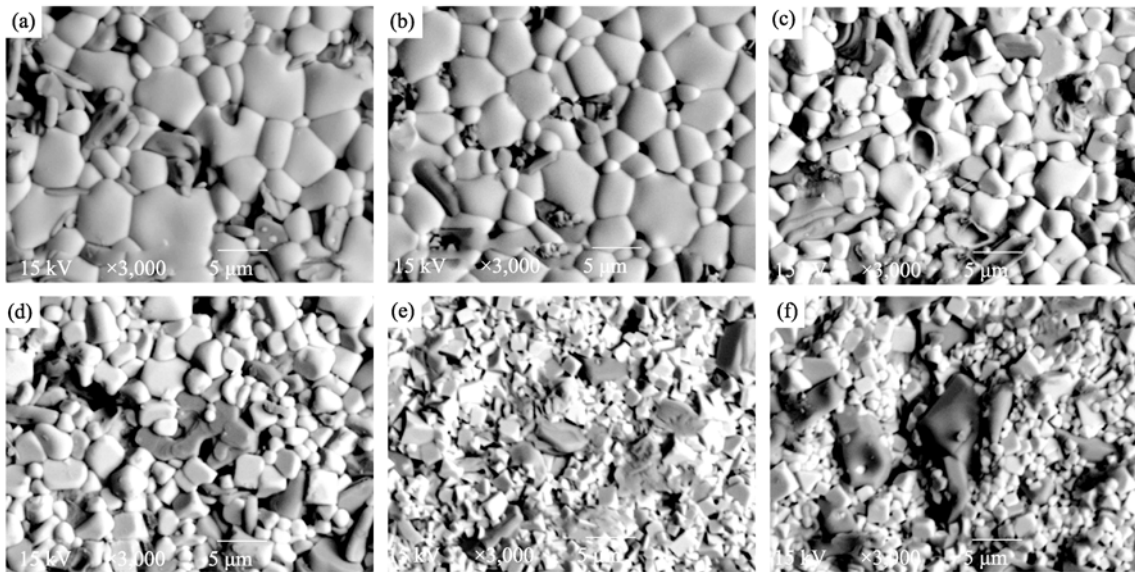


图 2 (1-x)BNBT-xCFO 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of (1-x)BNBT-xCFO ceramics

粒为 CFO, 两相结晶完好. CFO 含量较低的陶瓷 BNBT 晶粒较大, 当 CFO 含量高于 0.2 时 BNBT 晶粒反而减小. 能谱分析表明: 虽然二氧化锆层对离子扩散有较好的阻挡作用, 但仍然有少量铁钴离子进入 BNBT 相. 随着 CFO 含量增大, 两相接触面积增大, 扩散总量增加, 铁钴离子对 BNBT 晶粒生长有明显的抑制作用.

图 3 为 1050℃ 烧结样品的介电常数和介电损耗随 CFO 含量的变化. 可以看出, 随 CFO 含量的增大, 介电常数减小, 介电损耗增大. 说明扩散引起陶瓷的漏导增加, 这与 XRD 结果相一致.

图 4 为 (1-x)BNBT-xCFO 样品压电应变常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_t 、 k_p 随 CFO 含量的变化情况. 当 $x > 0.25$ 时, 测试过程中已找不到明显的谐振峰, 因此样品机电耦合系数也无法计算. 从图 4 可以看到, 样品压电应变常数 d_{33} 、机电耦合系数 k_t 、 k_p 随着

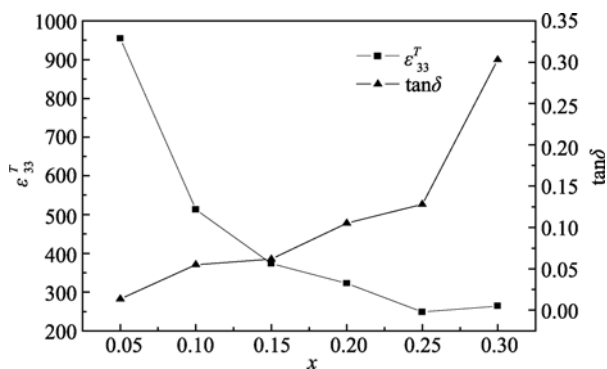


图 3 CFO 含量对 (1-x)BNBT-xCFO 陶瓷介电性能的影响
Fig. 3 Effect of CFO content on the dielectric properties of (1-x)BNBT-xCFO ceramics

CFO 含量的增加而降低. 影响复合陶瓷铁电相性能的原因主要是烧结过程中铁和钴离子扩散进入铁电相. 样品可以在 55kV/cm 下极化说明, 当 CFO 的含量少时, ZrO_2 阻挡层对铁、钴离子起到了很好的阻挡作用; 当 CFO 含量继续增大时, 两相间的相界面面积增大, 通过 ZrO_2 层扩散进入铁电相的钴、铁离子总量超出 BNBT 陶瓷的容忍极限, 从而引起压电性能的降低. 另外, CFO 相的电导率比铁电相高得多, 介电性能差异很大, 该相的漏导使得部分电荷损失. 这也使得 d_{33} 等压电参数的测量值降低.

图 5 为 (1-x)BNBT-xCFO 样品的电滞回线, 测试条件为 75kV/cm, 4Hz. 从图 5 可以看到, CFO 的加入, 显著改变了电滞回线的形状, $x=0.05$ 、0.10 和 0.15 样品的电滞回线比较规范, 漏电流较小. $x > 0.20$ 的样品铁电性已经很弱, 这可能由于 CFO 的大量掺入, 相界面增大, 烧结过程中的扩散总量较大, 从

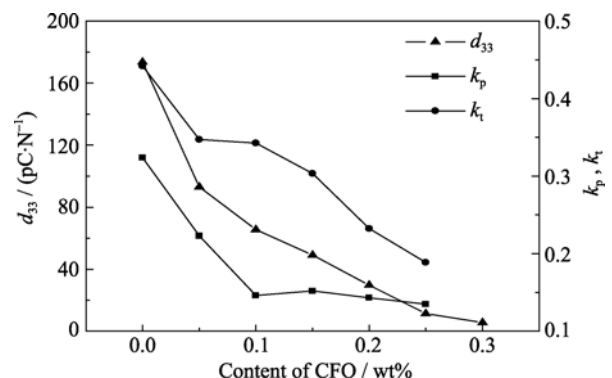


图 4 CFO 含量对 (1-x)BNBT-xCFO 陶瓷压电性能的影响
Fig. 4 Effect of CFO content on the ceramic properties of (1-x)BNBT-xCFO

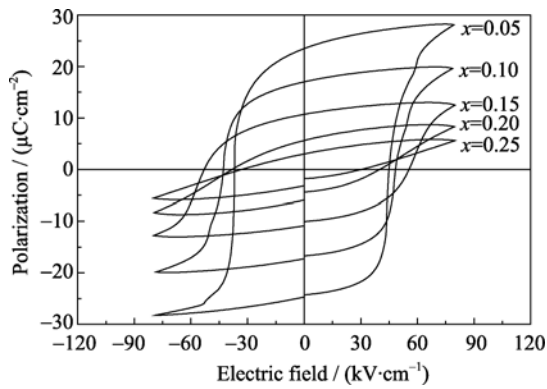


图 5 不同 CFO 含量(1-x)BNBT-xCFO 陶瓷的电滞回线
Fig. 5 P - E loops of the (1-x)BNBT-xCFO ceramics with different CFO contents

而降低了样品的铁电性. 矫顽场随 CFO 含量的增加有所增加, $x=0.15$ 时矫顽场最大, 达到 51kV/cm , 之后随 CFO 含量的增加而降低. 为了证明二氧化锆层的作用, 还用同样条件烧结了无 ZrO_2 阻挡层的复合陶瓷样品, 该样品在极化时产生了很大的漏电, 在很低的电场下就被击穿, 无法极化.

图 6 为(1-x)BNBT-xCFO 陶瓷的剩余极化强度 P_r 和矫顽电场强度 E_c 与 CFO 含量的关系, 由图可见, 陶瓷的剩余极化强度随着 CFO 含量的增大而减小, 从 $23.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($x=0.05$)降低到 $2.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($x=0.25$). 陶瓷矫顽电场强度也明显受到 CFO 含量的影响, 矫顽电场强度随 CFO 含量的增大先增后减, $x=0.15$ 时矫顽电场强度最大, 为 51kV/cm .

图 7 为(1-x)BNBT-xCFO 陶瓷磁电效应-频率图. 从图可以看出: 随着频率的增加, 磁电系数线性增长, 在 72.5kHz 附近时出现一个小的峰, 此时各组合分的磁电系数分别为 0.08 、 0.11 和 0.17V/A .

图 8(a)为 $x=0.05$ 的大直径($\phi=35\text{mm}$)陶瓷圆片样品的频率-阻抗图. 样品谐振频率为 86.1kHz , 反谐振频率为 88.1kHz . 其 k_t 、 k_p 值分别为 0.39 和 0.23 .

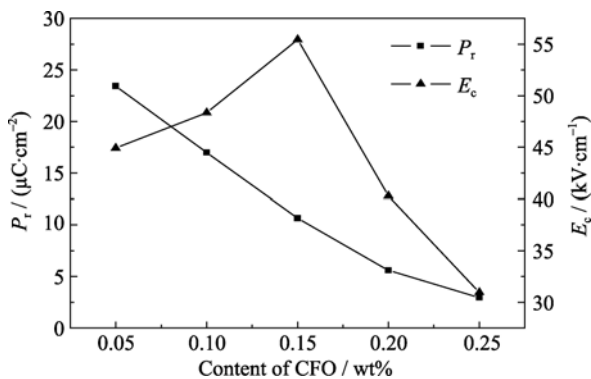


图 6 矫顽场和剩余极化强度与 CFO 含量关系
Fig. 6 Remnant polarization P_r and coercive field E_c of (1-x)BNBT-xCFO ceramics as a function of CFO content

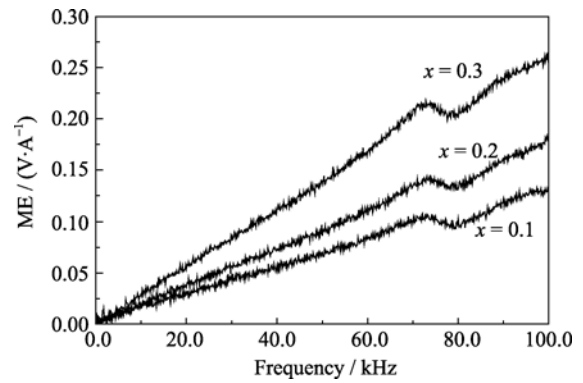


图 7 频率对磁电效应系数的影响
Fig. 7 Effect of frequency on the magnetolectric coefficient

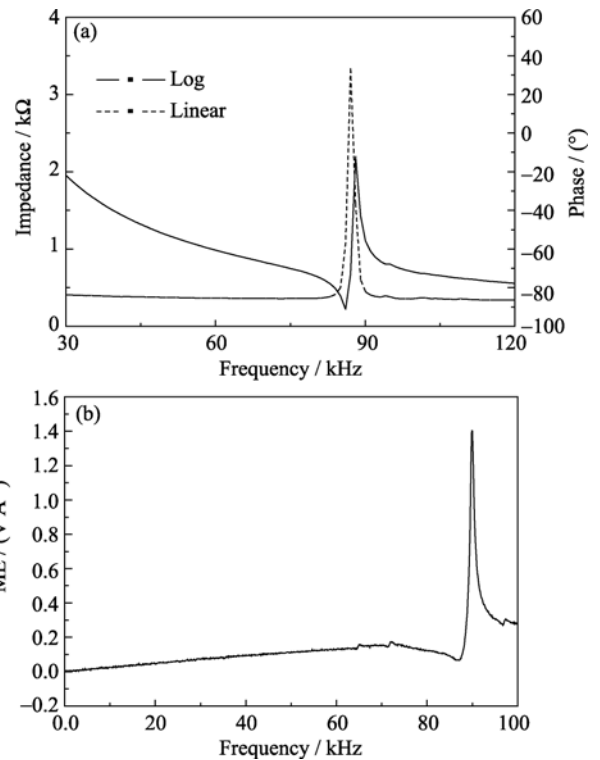


图 8 $x=0.05$ 样品的阻抗频率谱(a)和磁电效应系数与频率的关系(b)
Fig. 8 (a) Frequency dependence of impedance and (b) frequency dependence of magnetolectric coefficient for the (1-x)BNBT-xCFO ceramic with $x=0.05$

图 8(b)为 $x=0.05$ 样品在 $1.99 \times 10^5\text{A/m}$ 偏磁场下的磁电效应-频率图. 大直径样品的径向谐振发生在较低的频率, 在磁电测量仪器的测量范围. 从图 8 可以看出, 在 90kHz 时存在明显的谐振峰, 谐振时的磁电系数可达 1.39V/A , 而在远离谐振频率的低频区磁电转换系数随频率变化几乎为直线. 这有益于器件的制作.

3 结论

制备了(1-x)BNBT-xCFO ($x = 0.05$ 、 0.10 、 0.15 ,

0.20、0.25、0.30)0-3 型铁磁/铁电复合材料, XRD 分析表明, ZrO_2 在高温烧结过程中对两相离子的相互扩散起到了良好阻挡作用. 复合陶瓷的耐击穿电压可达 75kV/cm. $x < 0.20$ 时, 复合陶瓷样品具有良好的铁电、压电性. 在谐振频率 90kHz 附近, $\phi 35\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 的复合陶瓷样品($x=0.05$)的磁电耦合系数达到 1.39V/A. 在远离谐振频率时, 磁电耦合系数随频率的变化比较平缓, 这可能有利于该材料在磁电器件的制作.

参考文献:

- [1] Landau L D, Lifshitz E M. *Electrodynamics of continuous media*. Pergamon Oxford, U. K, 1960: 119.
- [2] Folen V J, Rado G T, Stalder E W. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **6(11)**: 607–609.
- [3] Suchtelen J V. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases. *Philips. Res. Rep.*, 1972, **27**: 28–37.
- [4] Bammannavar B K, Chavan G N, Naik L R, *et al.* Magnetic properties and magnetoelectric (ME) effect in ferroelectric rich $Ni_{0.2}Co_{0.8}Fe_2O_4+PbZr_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ ME composites. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **117(1)**: 46–50.
- [5] Zhou Y, Zhang J C, Li L, *et al.* Multiferroic composites in nano–microscale with non-solid solution by Co-ferrite and $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ -based ferroelectric matrix. *J. Alloys Compd.*, 2009, **484(1/2)**: 535–539.
- [6] Kambale R C, Shaikh P A, Kolekar Y D, *et al.* Studies on dielectric and magnetoelectric behavior of 25% CMFO ferrite and 75% BZT ferroelectric multiferroic magnetoelectric composites. *Mater. Lett.*, 2010, **64(4)**: 520–523.
- [7] Ryu J, Carazo A V, Uchino K, *et al.* Magnetoelectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composite. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40(8)**: 4948–4951.
- [8] Cai N, Zhai J, Nan C W, *et al.* Dielectric, ferroelectric, magnetic and magnetoelectric properties of multiferroic laminated composites. *Phys. Rev. Lett. B*, 2003, **68(22)**: 1–7.
- [9] Shi Z, Nan C W, Zhang J, *et al.* Magnetoelectric effect of $Pb(Zr,Ti)O_3$ rod arrays in a (Tb, Dy) Fe_2 /epoxy medium. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **87(1)**: 012503–1–3.