

Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-KNbO₃ 陶瓷的介电特性及相变行为研究

倪海民¹, 罗来慧^{1*}, 诸跃进¹, 张约品²

(1. 宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大学 光电子功能材料研究所, 浙江 宁波 315211)

摘要: 采用固相反应法制备了(1-x)Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}TiO₃-xKNbO₃(BNBT-xKN, x=0~0.08)陶瓷, 借助铁电分析仪、阻抗分析仪、扫描电镜(SEM)等仪器研究了 KNbO₃(KN)引入后, 对陶瓷的微观结构、相变行为和介电性的影响. BNBT-xKN 的扫描电镜(SEM)图显示: 适量的 KN 对 BNBT 陶瓷具有细化晶粒、增大致密度作用. 介电温谱(30~500)显示 BNBT、BNBT-0.01KN、BNBT-0.02KN 陶瓷有 3 个介电异常峰, 而 BNBT-0.04KN 和 BNBT-0.08KN 陶瓷中有 2 个介电异常峰, 并对陶瓷中出现的介电异常进行了讨论. 通过介电温谱数据拟合, 讨论了 BNBT-xKN 陶瓷的介电弛豫特性, 并解释了 BNBT-xKN 陶瓷退极化的原因以及出现双电滞回线的机理.

关键词: 铁电体; 压电陶瓷; 无铅; 弛豫; 弥散相变

中图分类号: TQ151

文献标识码: A

文章编号: 1001-5132 (2011) 03-0095-05

压电陶瓷是一种可实现电能和机械能相互转化的功能陶瓷, 在机械、电子、能源等方面具有很广泛的运用. 长期以来, 对压电陶瓷的研究和应用主要集中在 Pb(Zr,Ti)O₃ 系列陶瓷(PZT). PZT 陶瓷拥有优异的电学性能, 但由于陶瓷制备过程中 PbO 的挥发, 造成严重的环境污染. 出于环境保护和人类社会可持续发展的需求, 新型环境友好的铁电压电陶瓷已成为世界各国致力研究的热点材料之一^[1-2]. 在环境友好型铁电压电陶瓷中, 钛酸铋钠 ((Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃, BNT)基陶瓷是一种很有希望的无铅压电材料^[3-6]. NBT 的居里温度为 320 , 室温下为三方结构, 具有相当大的剩余极化强度 $P_r=38 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 较高的矫顽电场 $E_c=73 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 通过固溶 BaTiO₃、(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃、KNbO₃ 等铁电材料可以提高其压电性^[7-9], 如由 BNT 和 BT 组成的二元体系可能具有较低矫顽电场, 陶瓷极化较容易, 有利于提高陶瓷的压电性能^[7].

钛酸铋钠随温度变化具有复杂的相变行为, 在 220, 320 和 540 温度处发生相变, 220 处 BNT 陶瓷退极化, 失去压电性, 但是对其退极化的原因

争论较多. 由于在退极化温度附近测量到了材料的双电滞回线^[6,10], 所以认为导致退极化的原因是由于在退极化温度处发生了铁电相到反铁电相的相转变, 然而在相转变温度以上通过高分辨的 X 射线衍射、中子衍射等实验手段并没有观测到反铁电相的存在^[11-12], 而退极化温度决定了 BNT 基陶瓷的温度稳定性, 因此有必要对 BNT 基陶瓷的退极化原因进行深入的研究. BNBT 陶瓷是一种在准同型相界的无铅压电陶瓷, 具有较大的压电性能, KN 也是种良好的铁电材料, 在 BNBT 中加入 KN, 形成(1-x)Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}TiO₃-xKNbO₃(BNBT-xKN)陶瓷, 有利于提高陶瓷的压电性. 笔者采用固相烧结方法制备出了 BNBT-xKN (x=0~0.08)陶瓷, 通过测量陶瓷在不同频率下的介电温谱, 结合不同温度下电滞回线分析, 对 BNBT-xKN 陶瓷的相变和介电行为进行了研究.

1 实验步骤

采用传统陶瓷制备工艺制备出了无铅压电陶瓷, 图 1 为制备陶瓷的流程图. 以 Bi₂O₃(99.9%)、

收稿日期: 2010-12-08.

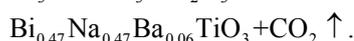
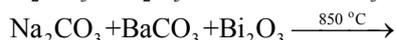
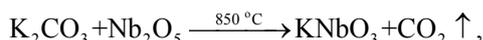
宁波大学学报(理工版)网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 浙江省科技厅科研项目(2008C21069).

第一作者: 倪海民(1983-), 男, 浙江德清人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 无铅压电陶瓷. E-mail: haimingni@163.com

*通讯作者: 罗来慧(1981-), 男, 江西吉水人, 副教授, 主要研究方向: 铁电压电. E-mail: llhsic@126.com

Na_2CO_3 (99.8%)、 TiO_2 (99%)、 BaCO_3 (99%)预合成 $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (BNBT)多晶粉体; 利用 K_2CO_3 (99%)、 Nb_2O_5 (99.5%)预合成 KNbO_3 (KN)多晶粉体, 2种氧化物粉末在纯酒精中球磨 10 h, 然后烘干, 再在 850 °C 条件下烧结 2 h, 在该阶段中, 2种粉末发生的化学反应分别如下:



将烧结好的 BNBT 和 KN 粉末按 $\text{BNBT}-x\text{KN}$ ($x=0\sim 0.08$)化学式配料球磨 10 h 后干燥, 再用 5%浓度的 PVA 溶液造粒过筛, 在 10 MPa 条件下压成直径 10 mm、厚度为 1 mm 的圆形薄片, 在 1150 °C 条件下烧结 3 h, 样品磨平后被银, 在 650 °C 烧渗银电极. 然后在 80 °C 硅油中以 $3\sim 4\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ 极化 20 min, 在空气中放置 24 h 后测试其性能. 我们利用阻抗分析仪(Agilent 4294A)测试了陶瓷在 100 Hz, 10 kHz 和 1 MHz 的介电温谱, 利用铁电分析仪(RT Premier II)测试其在 10 Hz 下的电滞回线($P-E$), 并利用中科院声学所的准静态压电测试仪(ZJ-3AN)测试其压电系数 d_{33} .

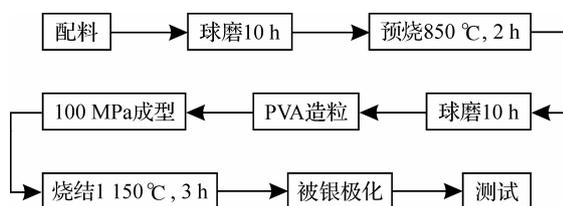


图1 工艺流程图

2 结果与讨论

利用 X 衍射仪对所制备陶瓷的结构进行了分析, 结果显示所制备的陶瓷无其他相存在, 均为在准同型相界的钙钛矿结构. 图 2 是 BNBT、BNBT-

0.01KN、BNBT-0.04KN 陶瓷放大 20000 倍的 SEM 形貌图, 从图中可以看出 BNBT-0.01KN 晶粒最小, 晶粒较为均匀, 致密度最好; BNBT-0.04KN 晶粒最大, 致密度较差. 说明适量的 KN 可以细化晶粒, 提高陶瓷的致密度, 从而提高压电性能, 但过量的含量会起相反的作用.

对铁电体而言, 介电温谱是一种研究铁电体的相转变的有效手段, 图 3 为不同组分的陶瓷在频率 100 Hz, 10 kHz, 1 MHz 时测试的介电温谱, 从图中可以看出, BNBT、BNBT-0.01KN、BNBT-0.02KN 陶瓷存在 3 个介电异常. 第 1 个介电异常峰发生在温度 T_d 处, 是由退极化引起的, 3 个组分的陶瓷的 T_d 分别在 105, 85, 55 °C 附近, 引起退极化的原因争论较多, 如宏畴-微畴转变^[13-14]以及铁电-反铁电转变^[6,10]. 第 2 个介电异常发生在温度 T_s 处, 从图 3 可知, T_s 对测试的频率依赖很大, 在 100 Hz 和 10 kHz 测试下有明显的介电异常, 而在高频 1 MHz 下观察不到介电异常, 说明这是由于缺陷的响应跟不上测试频率的变化. 而这些缺陷的来源主要是由于在烧结过程中, 陶瓷组分中的铋、钠、钾元素挥发而引起的. 第 3 个介电峰发生在 T_m 处, 是由于铁电-顺电相转变引起的. 此外, 从图 3 还发现, 随着 KN 含量的增加, 3 个介电异常峰向低温方向移动. 然而在 BNBT-0.04KN、BNBT-0.08KN 陶瓷中, 只观察到 2 个介电异常峰, 主要是由于第 1 个介电异常峰随着 KN 含量的增加, 向低温方向移动发生在室温以下, 所以在测量的温度范围内没有观察到介电异常.

通过图 3 观察 BNBT- x KN 陶瓷在铁电-顺电相转变处的最大介电常数可以发现: 当 $x=0.01$ 时, 最大相对介电常数达到 5500; $x=0.02$ 时, 随着 x 的增大相对介电常数逐渐减小; $x=0.08$ 时, 相对介电

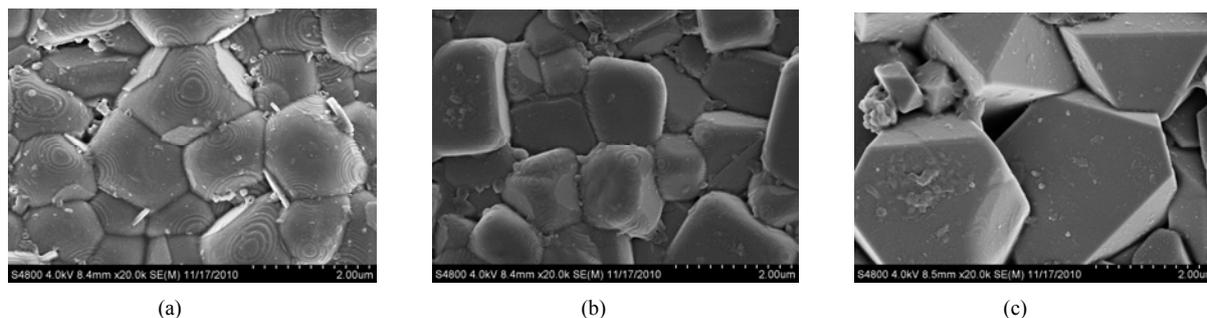


图2 (a) BNBT、(b) BNBT-0.01KN、(c) BNBT-0.04KN 的 SEM 形貌图

常数仅为 3 000. 根据缺陷化学可知, 引入的 Nb⁵⁺ 占据 ABO₃ 型钙钛矿中 B 位的 Ti⁴⁺, 导致了 A 位空位, 形成了带电 Nb_{Ti}^{*} 点缺陷, 由电价平衡原理还会导致 A 位空位形成点缺陷 V_A['], 此外由于 Na⁺, K⁺, Bi³⁺ 在烧结过程中易挥发, 会形成点缺陷 V_A^{''} (或 V_A^{'''}) 和 V_O^{**}. 按照无规电场的理论, 阴、阳离子空位组成无规电场, 将会引起晶格的局域应变, 并根据能量最低原理, 体系为了降低内应力, 将在晶体内部自发形成大量的纳米极性微区以减小体系的能量. 少量的 KN 引入会增加极性微区的数量, 在居里温度时, 由于温度较高, 极性微区的活性增加, 所以少量的 KN 会增加陶瓷在居里温度的相对介电常数. 但是当较多的 KN 引入时, 陶瓷体内带电离子缺陷较多, 这会抑制极性微区的活性, 所以陶瓷在铁电-顺电相转变附近的介电常数会有所下降.

对于正常的铁电材料, 当温度大于居里温度时, 介电常数和温度的关系满足居里-外斯定律:

$$\epsilon = C / (T - T_0), \tag{1}$$

其中, C 为居里-外斯常数; T 为绝对温度; T₀ 为居里温度. 为了描述铁电体在居里温度铁电-顺电转变的弥散度, Uchino^[15] 引入如下关系式来描述相转变的弥散度:

$$\log(1 / \epsilon_r - 1 / \epsilon_{\max}) = \gamma \log(T - T_c) + C, \tag{2}$$

式中, ϵ_r 为 T 温度下的相对介电常数; T_c 为介电峰极大值 ϵ_{\max} 所对应的温度; γ 为弥散性指数, 等于 1 时为正常铁电体, 等于 2 时为标准弛豫铁电体. 图 4 为利用 10 KHz 下的介电温谱数据, 通过(2)式拟合出来 BNBT-xKN 陶瓷的介电温谱曲线, 图中标出了不同 KN 含量时 γ 值的大小. 图 4 显示各个组分的 γ 值均 > 1, 在 KN 含量为 x=0.02 时得到 γ 的最大值 $\gamma=1.93$, KN 含量为 x=0.08 时得到最小值 $\gamma=1.52$, 从 γ 值可以知道少量的 KN 引入会增加居里温度处相转变的弥散性, 也即弛豫性增加.

图 5 为不同组分陶瓷在室温的压电常数, 其显

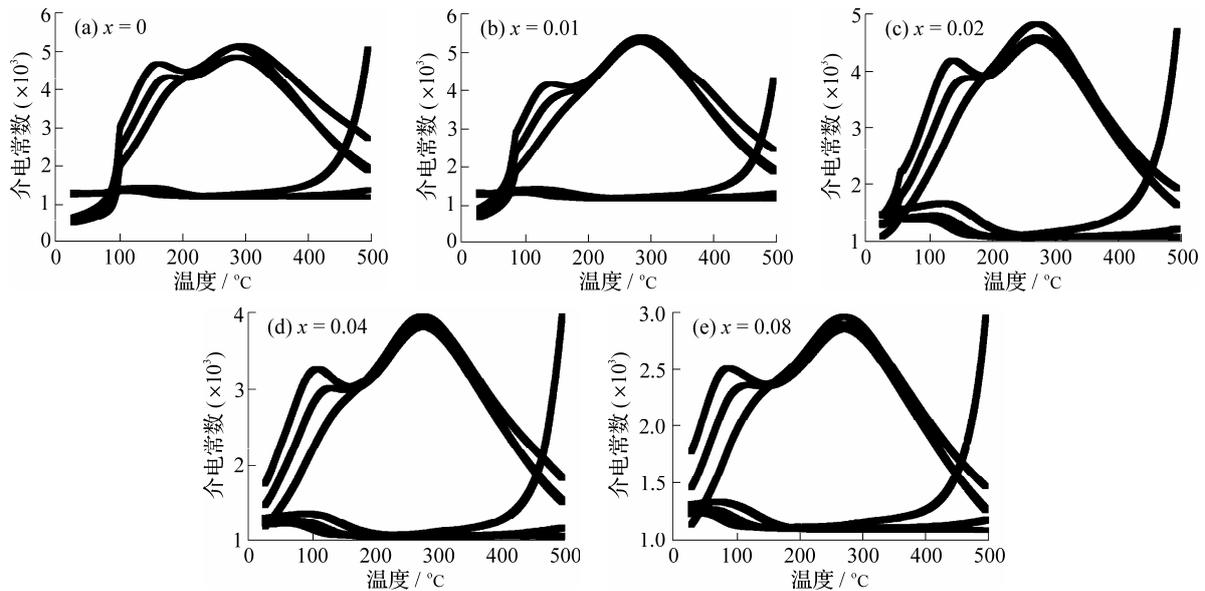


图 3 100 Hz, 10 kHz, 1 MHz 频率下陶瓷的介电温谱

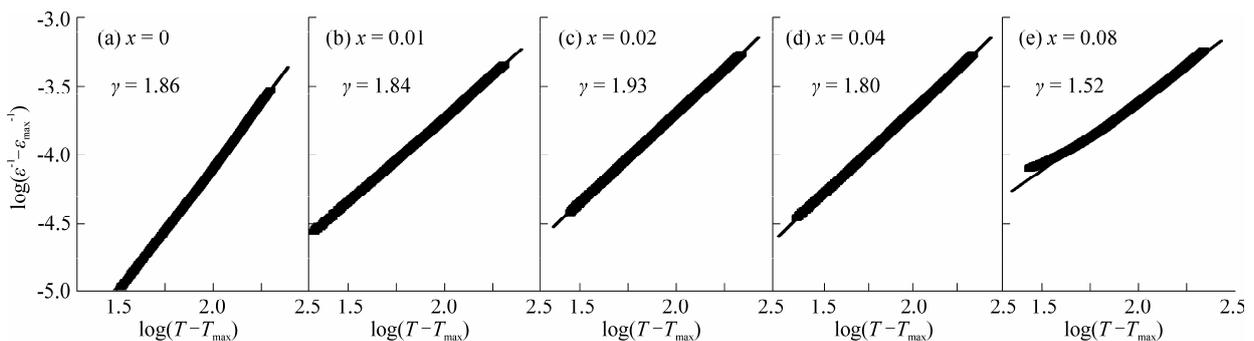


图 4 在 10 KHz 下不同组分的介电常数与温度的关系

示少量 KN 能大大提高陶瓷的压电系数 d_{33} , BNBT-0.01KN 的 d_{33} 达到 $195 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, 然而 BNBT-0.04KN、BNBT-0.08KN 陶瓷的 d_{33} 值非常小, BNBT-0.08KN 陶瓷 d_{33} 只有 $18 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$. 由于 BNBT-0.04KN, BNBT-0.08KN 陶瓷退极化温度在室温以下, 所以在室温测量 BNBT-0.04KN、BNBT-0.08KN 陶瓷的压电常数 d_{33} 很小.

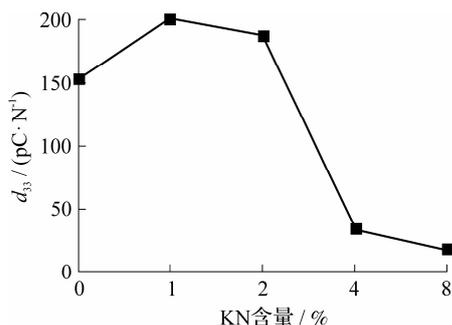


图 5 KN 含量与 d_{33} 的关系

图 6 是压电陶瓷 BNBT- x KN 的各个组分在 10 Hz 交流电压测量的电滞回线, 从图可以看出随着 KN 含量逐渐加大, 电滞回线变得越来越窄, 越来越倾斜. 少量 KN 引入后, 在相同的极化场下, 极化强度随着 KN 的加入而增加, BNBT-0.01KN 陶瓷的极化强度最大值达到 $27.8 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. 当 KN 含量达到 2% 后, 最大极化强度逐渐减小, 在 KN 为 8% 时, 最大极化强度仅为 $10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 矫顽场随着 KN 的加入而逐渐减小. BNBT 陶瓷的电滞回线的方形度最好, 矫顽场为 $27 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 剩余极化强度为 $20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. 随着 KN 的引入, BNBT-0.01KN 陶瓷的电滞回线变成了类似反铁电体的双电滞回线. 图 6 还显示对于引入 KN 的陶瓷在室温就存在双电滞回线, 而 BNBT 陶瓷在室温并未观察到双电滞回线, 但是在退极化温度附近可以观察到双电滞回线, 出现双电滞回线的原因并不是如文献[6,8]中所述

的因为 BNT 基陶瓷在 T_d 处发生了所谓的铁电-反铁电相变. 我们认为在 BNBT- x KN 陶瓷中出现双电滞回线的原因, 主要是由于 BNBT- x KN 陶瓷中在一个较大温度范围内(T_d 附近 T_c)非极性区与极性区共存, 理由如下: (1)类似双电滞回线的出现可以通过相变诱导出来, 而在测试电滞回线的过程中电场可以诱导出非极性相到极性相的转变; (2)从图 3(a)~(c)可以发现介电温谱中的第 1 个介电异常处的退极化温度依赖于测试频率, 而铁电-反铁电相转变为一级相变, 相转变温度不依赖于测试频率; (3)图 5 显示, 在退极化温度 T_d 以上陶瓷还有一定的压电性, 而铁电-反铁电转变后的反铁电陶瓷的压电性应当为零. 从图 6 还可以发现, 随着 KN 的引入, BNBT- x KN 的极化强度越来越难达到饱和, 主要是由如下原因引起的: (1)在室温下在 ABO_3 钙钛矿结构的 A 位引入的 K^+ 和在 B 位引入 Nb^{5+} 而形成非极性区域; (2)KN 的引入会形成晶格缺陷, 在电场力的作用下这些缺陷会发生定向移动从而产生漏电流而难以饱和极化.

3 结论

(1) 通过传统的陶瓷制备方法制备出了纯钙钛矿结构的 BNBT- x KN 的陶瓷, $x=0.01$ 时陶瓷的晶粒较细, 晶粒度一致性较好, BNBT-0.01KN 的压电系数达到 $195 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$.

(2) 随着掺杂 KN 的增加, 陶瓷的退极化温度 T_d 以及居里温度 T_c 逐渐降低, 当 $x=0.04$ 时退极化温度降到了室温之下, d_{33} 急剧下降, KN 含量的改变, 对陶瓷在铁电-顺电相变处的弛豫度, BNBT-0.02KN 具有最大的弛豫度.

(3) 陶瓷 BNBT- x KN 在温度 T_d 处发生了极性区-非极性区的转变, 在陶瓷中一个较大的温度范

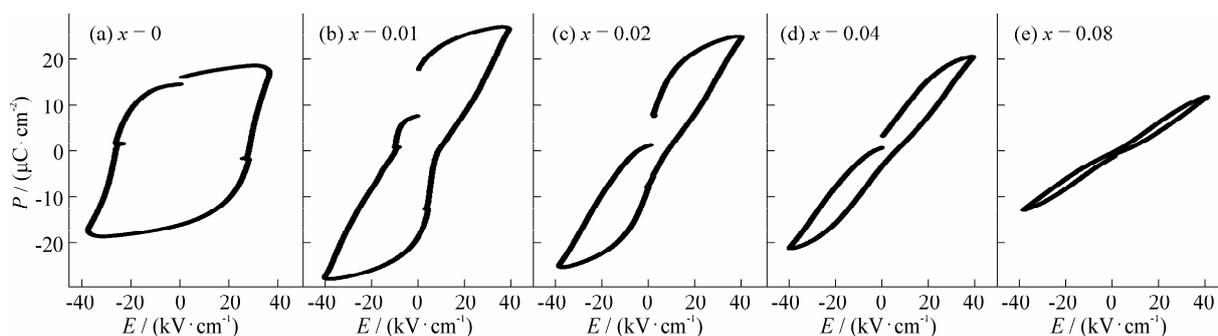


图 6 在室温下不同组分的电滞回线

围内极性区、非极性区共存, 极性区、非极性区共存导致了双电滞回线的出现。

参考文献:

- [1] 肖定全. 压电、热释电与铁电材料[M]. 天津: 天津大学出版社. 2000.
- [2] 赁敦敏, 肖定拿, 朱建国, 等. 无铅压电陶瓷研究进展[J]. 压电与声光, 2003, 25(2):127-132.
- [3] Sasaki A, Chiba T, Mamiya Y, et al. Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ system[J]. J Appl Phys, 1999, 38:5564-5568.
- [4] 李月明, 陈文, 徐庆, 等. $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系无铅压电陶瓷的介电电压电性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(Sup1):544-546.
- [5] Nagata H, Takanaka T. lead-free piezoelectric ceramics of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.5(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Sc}_2\text{O}_3)$ system[J]. J Appl Phys, 1997, 36:6055-6060.
- [6] Takanaka T, Maruyama K, Sakata K. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics[J]. J Appl Phys, 1991, 30(9B):2236-2240.
- [7] 李晓娟, 龙伟, 张永元. 压电陶瓷材料的发展及其新应用[J]. 陕西理工学院学报: 自然科学版, 2008, 24:8-13.
- [8] 李月明, 陈文, 徐庆, 等. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系无铅压电陶瓷的制备工艺研究[J]. 陶瓷学报, 2004, 25:7-12.
- [9] 廖梅松, 陈文, 徐庆, 等. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 系无铅压电陶瓷的弛豫相变特征和铁电性能[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33:21-25.
- [10] Sakata K, Takenaka T, Naitou Y. Dielectric and piezoelectric properties of ceramics in the System $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ [J]. Ferroelectrics, 1992, 131:219-224.
- [11] Suchanicz J. Investigations of the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [J]. Ferroelectrics, 1995, 172:455-450.
- [12] Suchanicz J. Behavior of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics in the a.c. electric field[J]. Ferroelectrics, 1998, 209(1):561-565.
- [13] Yao Xi, Chen Zhili, Cross L E. Polarization and depolarization behavior of hot pressed lead lanthanum zirconate titanate ceramics[J]. J Appl Phys, 1983, 54(6):339-403.
- [14] Chu Baojin, Chen Daren, Li Guorong, et al. Electrical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(13):2115-2121.
- [15] Uchino K, Nomura S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused phase transitions crystals[J]. Ferroelectrics Lett, 1982, 44(3):55-61.

Dielectric Behavior and Phase Transition of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-KNbO}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics

NI Hai-min¹, LUO Lai-hui^{1*}, ZHU Yue-jin¹, ZHANG Yue-pin²

(1.Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Laboratory of Photo-Electronic Material, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Ceramics $(1-x)\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3\text{-}x\text{KNbO}_3$ (BNBT- x KN, $x=0\sim 0.08$) are prepared through ordinary solid-state ceramic processing. The effects of KNbO_3 on the microstructure, dielectric properties and phase transition of BNBT- x KN are investigated using X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM), impedance analyzer and ferroelectric analyzer. The results show that KNbO_3 (KN) is diffused into the lattice of $(1-x)\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ to form a solid solution with pure perovskite structure. The SEM morphology of BNBT- x KN ceramic shows that moderate KN can homogenize the grain size of the BNBT- x KN ceramics. The dielectric constant vs. temperature spectrum (30~500) shows that three dielectric abnormal peaks have been observed in the BNBT, BNBT-0.01KN, BNBT-0.02KN ceramics, and only two abnormal peaks have been noted in BNBT-0.04KN and in the BNBT-0.08KN ceramics. In this work, the relaxing properties of BNBT- x KN are discussed by fitting the dielectric constant vs. temperature spectrum. The mechanism of depolarization and the double hysteresis loop of BNBT- x KN are also described.

Key words: ferroelectrics; piezoelectric ceramics; lead-free; relaxor; dispersion transition

(责任编辑 章践立)