

$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ 陶瓷的电性能研究

丁南^{1†}, 戴强钦²

1. 广州工商学院, 电子信息工程系, 广州 广东 510000;

2. 广州汽车集团股份有限公司 汽车工程研究院 510000

收稿日期: 2020-10-07; 接收日期: 2021-02-05

【摘要】 采用氧化固相法制备了 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ (BNT-BZT) 陶瓷, 其中掺入量 x 的值分别为 0, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07. 研究了 BNT-BZT 体系陶瓷的准同型相界以及陶瓷材料的微观结构和性能之间的关系, 并探讨了陶瓷的介电性能和铁电等性能. 通过探究 $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (BZT) 掺杂量对 BNT 各性能的影响得出了当掺杂量 $x=0.05$ 得到结构较为致密, 介电, 铁电性能较好的样本, 对工业化研究和生产有重要的意义.

关键词: 无铅压电陶瓷, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$, 介电特性, 铁电性能

PACS: 77.84.-s, 77.84.Cg

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.06.001

Effects of Piezoelectric and Dielectric Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ Ceramics

DINGNan¹, DAI Qiangqin²

1. *Department of Electronics and Information Engineering Guangzhou College of Technology and Business Foshan, Guangdong 510000;*

2. *Automobile Group CO. LTD Automotive Engineering Institute Guangzhou, Guangdong 510000*

Received date: 2020-10-07; accepted date: 2021-02-05

【Abstract】 The $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ (BNT-BZT) ceramics were prepared by oxidation solid state method. The doping amount x was 0, 0.04, 0.05, 0.06 and 0.07. The effects of quasi homomorphic phase boundary of BNT-BZT ceramics and the relationship between microstructure and properties of ceramics were studied. The dielectric and ferroelectric properties of ceramics were also discussed. By exploring the influence of $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (BZT) doping amount on the properties of BNT, it is concluded that when the doping amount $x=0.05$, the samples with dense structure, good dielectric and ferroelectric properties can be obtained, which is of great significance for industrial research and production.

Keywords: lead-free piezoelectric ceramics, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$, dielectric properties, ferroelectric properties

PACS: 77.84.-s, 77.84.Cg

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.06.001

Reference method: DINGNan, DAI Qiangqin, Low. Temp. Phys. Lett. **41**, 0261 (2020)

[†] 15562482@qq.com

1 引言

无铅压电陶瓷,是指既具有满意的使用性能又具有良好的环境协调性的一类新型功能陶瓷材料^[1]. 钛酸铋钠 BNT 是 1960 年由 Smolensky 等人开发的复合钙钛矿型铁电体,室温时属于三方晶系,居里温度为 320 °C^[2]. BNT 具有铁电性强(室温剩余极化强度 $P_r=38$ C/cm),压电系数大,介电常数小,声学性能好等优良特性,并且烧结温度低,被认为是最具有吸引力的无铅压电陶瓷材料体系之一^[3]. 然而,BNT 的矫顽场强高($E_c=73$ kV/cm),在铁电相区的电导率大,因而很难极化,因此必须在此基础上掺杂或引入其它的元素和结构. 锆钛酸钡 BZT 也是一种重要的无铅压电陶瓷,其特点是具有很高的压电常数,高达 236 pC/N,但是它的居里温度很低,约为 100 °C 左右,限制了它的应用^[4-6]. BNT-BZT 体系陶瓷是钛酸铋钠(BNT)和锆钛酸钡(BZT)两相形成的固溶体. BZT 的加入能够提高 BNT 陶瓷的压电性能,而 BNT 的加入又能提高 BZT 的居里温度并降低其烧结温度,从而得到压电性能良好且满足使用要求的无铅压电陶瓷^[7]. 同时,在 BNT-BZT 体系中存在从三方相向四方相转变的准同型相界,在相界附近存在优良的铁电介电性能^[8-10]. 笔者研究了 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ 的 BNT-BZT 配方,并对其结构和电性能进行了分析.

2 实验方法

2.1 纯 BNT 陶瓷的制备

按照传统陶瓷制备工艺,按设计好的化学式组成: $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 其中($x=0,0.04,0.05,0.06,0.07$)分别计为:BNT, BNT4, BNT5, BNT6, BNT7. 以上用分析纯 BaCO_3 (99%), TiO_2 (99%), Na_2CO_3 (99%) 为原料,将称量好的混合氧化物进行球磨 12 h,筛分后干燥,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 烧结成瓷.

2.2 掺 BZT 陶瓷的制备

以上 BZT-BZT7 样品采用二次合成法,按照化学式组成 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0,0.04,0.05,0.06,0.07$). 按配比加入 BZT,进行二次球磨,烘干压制成型后在

1400 °C/2h 下烧结,经打磨抛光后披电极并测其性能. 采用 X 射线衍射仪对其进行物相分析(PGEN-ERAL 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 d3 采用 ZJ-6A 型准静态 d33/ d31 测量仪.

3 结果与分析

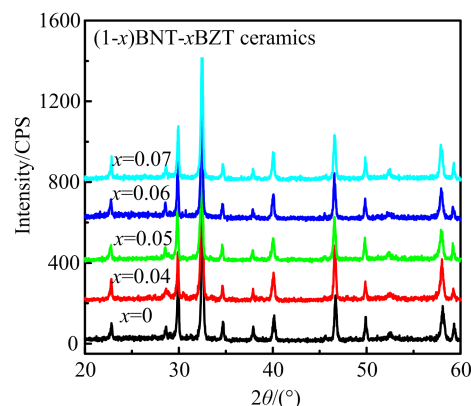


图 1 同样品的 XRD 图谱

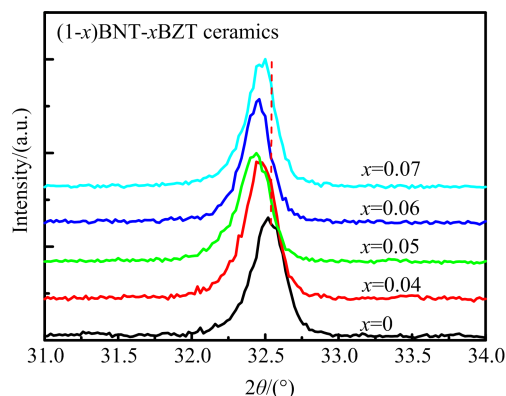


图 2 在衍射峰时的 XRD 图谱

3.1 物相分析

图 1 是 $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ 体系陶瓷的 XRD 图谱,从图中可以看出,陶瓷样品没有掺杂时(即 x 为 0 时)并无杂峰的出现. 随着 BZT 含量 x 增加(从 0 增加到 0.05),衍射峰的位置向低角度移动;但 BZT 含量 x 从 0.05 增加到 0.07 时,衍射峰的位置反而向高角度移动. 这可能由于 BZT 的掺杂导致晶格参数的变化,并且随着掺杂量 x 的改变,晶格参数也有变化,从而导致衍射位置的移动^[11]. 另外,如图 2 衍射峰时的 XRD 图谱所示,可知 $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ 体系陶瓷的相谱在 $x=0.06$ 到 $x=0.07$ 之间.

3.2 显微结构

由图 3 所示的各样品的形貌结构可以看出,没有添加 BZT 的样品晶粒较大,且致密性较差,晶粒不均匀. 掺杂后的陶瓷晶粒互相生长,致密性提高,均匀性也增强. 并且,陶瓷具有方形的晶粒形状,虽

然晶粒尺寸并不是与 BZT 掺杂量 x 有明显关系;但随着 BZT 掺杂量 x 的增加,晶粒尺寸有进一步减少. 另外,晶粒的尺寸在 0.05 时是最合适,因为这时的致密性跟均匀性是相对好的.

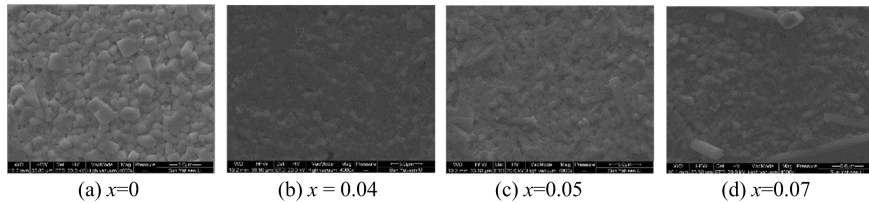


图 3 不同样品的 SEM 照片

3.3 介电常数的测量

图 4 可以看出 BZT 的加入会使陶瓷的介电峰值向低温下偏移,表明居里温度有所减少^[12]. 另外,样品还存在陶瓷具有弛豫特性.

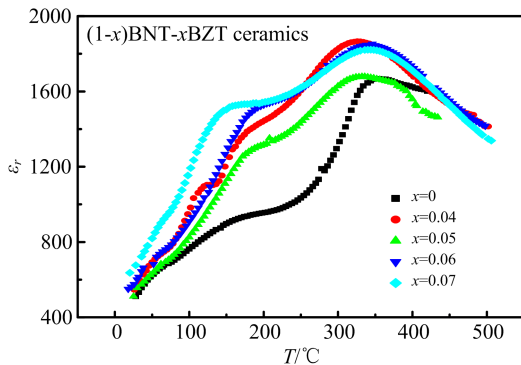


图 4 (1-x)BNT-xBZT 陶瓷体系的介电常数与温度的关系

图 5 所示是相应的介电损耗随温度的变化曲线. 介电损耗 $\tan\delta$ 的变化是与 BZT 的含量有关的^[13],而且随着温度的升高, $\tan\delta$ 先减少后增加. 而且低温时的材料的介电损耗较低,但温度升高到 350 摄氏度后,材料的介电损耗迅速增大,这主要是在高温下材料的电导增大^[14]. 另外,从该曲线可以知道,在同样的配方和烧结工艺下,样品的同一温度电阻随 BZT 含量的增加而增大,当 BZT 含量达到一定值后同一温度电阻会迅速增大.

陶瓷样品的介电常数和介电损耗与温度的关系的介电常数与频率有很强的依赖性^[15],即相同温度条件低频下的介电常数高于高频下的介电常数^[16],这种介的电常数与频率的依赖性随 BZT 的含量增加而增强. 当温度高于 150 °C 时,介电常数与频率的依赖性逐渐减弱,温度继续升高,在第二个介电峰

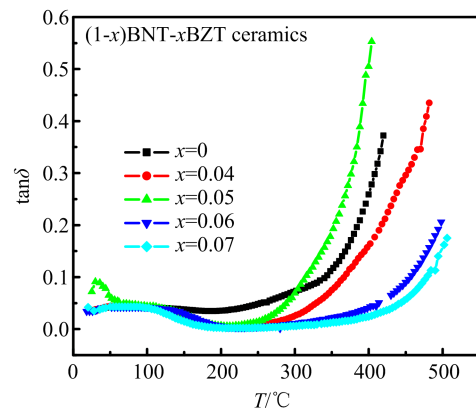


图 5 (1-x)BNT-xBZT 体系陶瓷的介电损耗跟温度的关系

350 °C 前频率与介电常数的依赖性又增强,并持续至高温,介电谱的这种特征为典型的弛豫型铁电体特征^[17]. 从上两图中 陶瓷样品的介电损耗—温度曲线可以看出,所有样品均在低于 T_f 温度下大约 150 °C 出现了介电损耗峰,同样表现出弛豫铁电体特征,即频率愈高,损耗愈大,损耗与频率的依赖性愈强^[18]. 温度继续升高,没有观测到相对的损耗峰,进一步升高温度,样品的介电损耗随温度升高而快速增加,且在低频下的介电损耗远远大于高频.

表 1 (1-x)BNT-xBZT 体系陶瓷的在 1 kHz 下的居里温度 T_m 、介电常数 ϵ_m 和介电损耗 ϵ''

样品	X=0	X=0.04	X=0.05	X=0.06	X=0.07
T_m	356	326	336	338	344
ϵ_m	1666.3	1865.6	1678.2	1846.6	1821.7
ϵ''	207.4	237.6	248.3	235.0	220.0

3.4 (1-x)BNT-xBZT 体系陶瓷的压电性能

本次实验中,各组陶瓷样品的压电性能,采用中

中国科学院声学研究所生产的 d_{33} 准静态为测试仪测试,陶瓷样品极化后,放置 24 小时后再进行测试.适量的 BZT 固溶到 BNT 中,可提高压电性能^[19],压电常数翻先随固溶量的增加而增加,在出现最大值后,BZT 的含量继续增加, d_{33} 的值逐渐减小.而且 d_{33} 与极化电场、极化时间、极化温度有度.在实验过程中,可能由于极化温度过高(120 摄氏度),也可能由于极化电压不够,但是在极化电压达到 3.8 kV 的时候陶瓷就会被击穿.各样品的测量结果极小,只有 10 PC/N 左右.

3.5 (1-x)BNT-xBZT 体系陶瓷的铁电性能

从与材料的铁电性能的关系来看,剩余极化强度和矫顽电场都是影响压电性能的重要因素^[20],一方面,高的矫顽电场使材料在极化过程中铁电畴无

法充分转向,不利于提高压电性能;另一方面,高的剩余极化强度使铁电性的增强,有利于提高其压电性能^[21].当然,压电陶瓷的压电性能除了与其铁电性能有关外,还与材料的晶体结构,陶瓷的致密度,晶粒大小以及极化条件等很多因素有关^[22],但对于铁电性的压电陶瓷而言,在充分降低矫顽电场的同时提高剩余极化强度,是充分改善和提高 NBT 基压电陶瓷压电性能的^[23].

图 6 给出了室温下样品的电滞回线.从图中可以看出,四个电滞回线均未出现极化强度 P 随外加电场强度 E 线性变化的部分.说明在本测试中的最大电场强度下,电畴仍未完全取向.由于较多的影响因素,样品击穿的可能性较大.

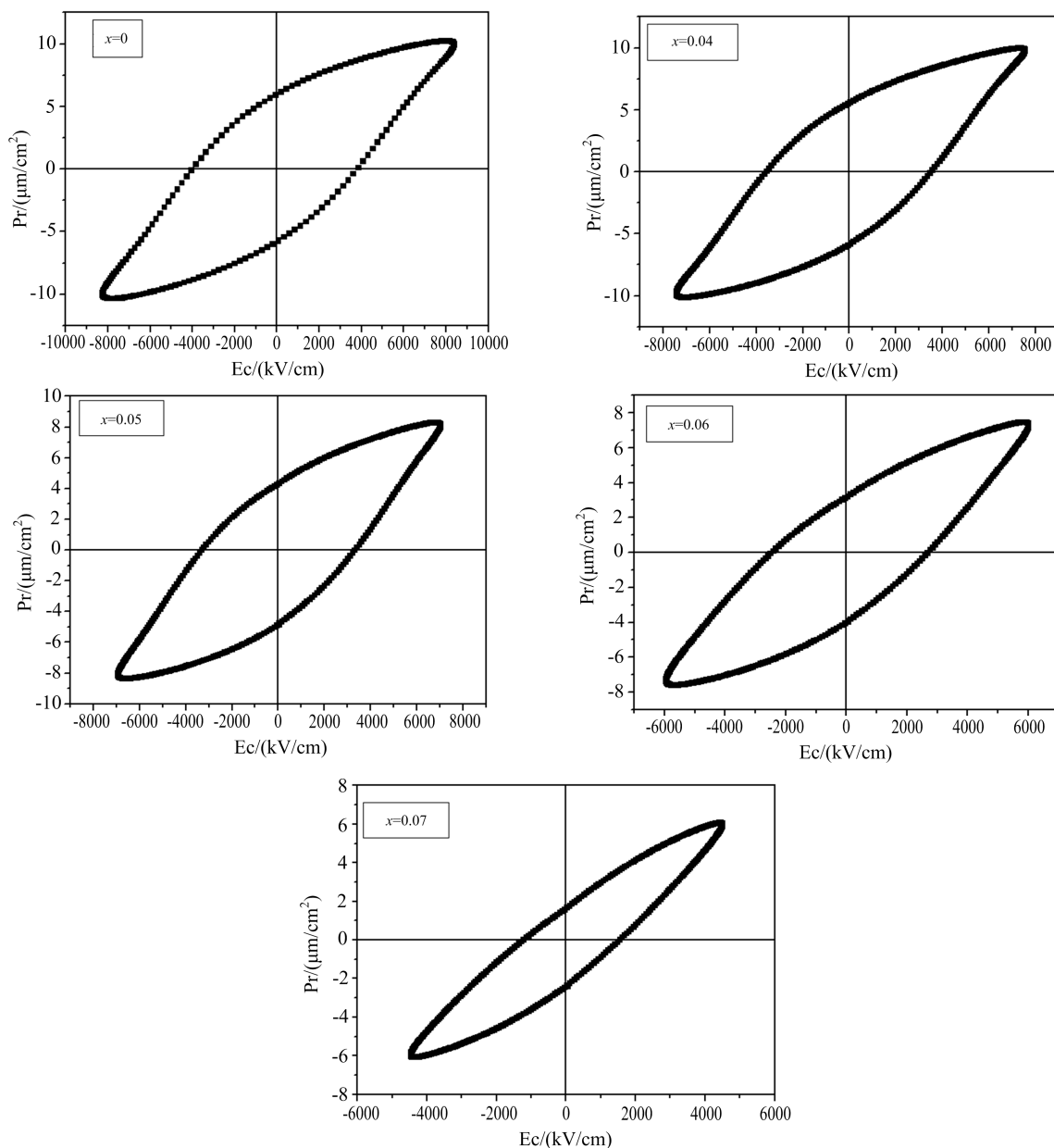


图 6 室温下(1-x)BNT-xBZT 体系陶瓷的电滞回线

表 2 (1-x)BNT-xBZT 体系陶瓷样品的
剩余极化强度(P_r)及矫顽场(E_c)

样品	$x=0$	$x=0.04$	$x=0.05$	$x=0.06$	$x=0.07$
$P_r(\mu\text{m}/\text{cm}^2)$	5.5	5.2	4.7	4.2	2.8
$E_c(\text{kV}/\text{cm})$	4.1	3.8	3.5	3.0	1.8

表 2 列出了各样品的剩余极化强度(P_r)及矫顽场(E_c),由这些数据我们可以看出:

(1)从表 2 中可以很清楚的看出,剩余极化强度(P_r)及矫顽场(E_c)随 BZT 量的增加呈线性递减的关系,因此,BZT 的加入可以有效的改善 NBT 陶瓷的高矫顽场难极化的^[24].

缺点:

(2)样品 $x=0.07$ 与其它 4 个样品的电滞回线相比较,样品 $x=0.07$ 的电滞回线出现了极化不完全的现象.

(3)可以看出随着 BZT 量的增加,四个样品的电滞回线所包含的面积在逐渐减小,这说明样品在极化时的极化损耗随着 BZT 量的增加不断减小.

4 结 论

采用固相法制备了不同 BZT 含量的 BNT-BZT 陶瓷,通过研究不同 BZT 含量及制备工艺对 BNT-BZT 陶瓷的相结构、显微组织、介电性能、压电性能及铁电性能的影响,得到了以下结论:

(1)随着 BZT 含量的增加,陶瓷的相结构由三方相向四方相过渡.当 BZT 含量位于 0.06 到 0.07 之间时,材料组成存在准同型相界.

(2)随着 BZT 含量的增加,陶瓷晶粒分布均匀,在 $x=0.05$ 处获得了相对致密且均匀性良好的陶瓷.

(3)通过对陶瓷介电性能的研究,陶瓷均出现了两个介电峰,随着温度的升高, T_t 向低温方向移动,而 T_m 向高温方向移动.

(4)适量的 BZT 掺杂能够提高陶瓷的压电性能,但是压电常数随着掺杂量的提高会逐渐减小.

(5)而对于铁电性能,BNT-BZT 是一类弛豫型铁电体材料.

参 考 文 献

- [1] 许娇 2004 博士学位论文(南京:南京工业大学)
- [2] 刘冰.2007 博士学位论文(北京:北京工业大学)
- [3] 夏新蕊 2007 博士学位论文(成都:成都理工大学)
- [4] 李月明,陶瓷学报,25(2004),6
- [5] 冯文修 2006 半导体物理学基础教程(北京:国防工业出版社),第 10 页
- [6] Wang X X, Tang X G, Chan H L W. *J Appl. Phys. Lett.* **85** (2004), 91
- [7] Nagata H, Toshida M, Makiuchi Y, et al. *J. Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**(2003), 7401
- [8] 何贤昶 2005 陶瓷材料概论(上海:上海科学普及出版社),第 146 页
- [9] 张玉龙,马建平 2006 实用陶瓷材料手册(北京:化学工业出版社),第 1 页
- [10] 殷庆瑞,祝炳和 2005 功能陶瓷的显微结构、性能与制备技术.(北京:冶金工业出版社),第 206 页
- [11] VICTOR P, RANJITH R, KRUPANIDHI S B, *J J Appl Phys.* **94**(2003), 7702
- [12] ZHI Y, CHEN A, GUO R Y, BHALLA AS, *J Mater Lett.* **61**(2007), 326
- [13] DIXIT A, MAJUMDER S B, SAVVINOV A, KATIYAR R S, GUO R, BHALLA A S, *J Mater Lett.* **56**(2002), 933
- [14] TANG X G, CHEW K H, CHAN H L W, *J Acta Mater.* **52**(2004), 5177
- [15] CAO W Q, XIONG J W, SUN J P, *J Mater Chem Phys.* **106** (2007), 338
- [16] SHAN D, QU Y F, SONG J J, *J Solid State Communi.* **141** (2007), 65
- [17] MOURA F, SIMOES A Z, CAVALCANTE L S, ZAGHETE M A, VARELA J A, LONGO E, *J J Alloys Compounds.* **466**(2008), L15
- [18] CHOU X J, ZHAI J W, YAO X, *J Mater Chem Phys.* 109 (2008), 125
- [19] WANG Y L, LI L T, QI J Q, GUI Z L, *J Ceram Int.* **28** (2002), 657
- [20] TANG X G, WANG J, WANG X X, CHAN H L W, *J Solid State Commun.* **131**(2004), 163
- [21] ZHANG Q, WHATMORE R W, *J. J Appl Phys.* **94** (2003), 5228
- [22] CHEN J H, QU S B, GAO K H, PEI Z B, ZHU L H, *J Rare Metal Mater. Eng.* **35**(2006), 1704
- [23] CAO Z P, DING A L, ZHANG Y, QIU P S and ZHENG X S, *J Solid State Communi.* **131**(2004), 57
- [24] LI B S, ZHU Z G, LI G R, YIN Q R, DING A L, *J Acta Physica Sinica.* **54**(2005), 939