

铋基无铅压电陶瓷 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BiCrO}_3$ 的 微观组织与电性能

周昌荣¹, 刘心宇¹, 杨桂华², 袁昌来¹, 江民红¹

(1. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004;
2. 桂林工学院 电子与计算机系, 桂林 541004)

摘要: 采用传统陶瓷制备方法, 制备一种新型无铅压电陶瓷 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiCrO}_3$ (BNKT-BC_x)。研究 Bi 基铁电体 BiCrO₃ 对 BNKT-BC_x 陶瓷晶体结构和压电介电性能的影响。结果表明: 在所研究的组成范围内, 陶瓷材料的主体结构为纯钙钛矿固溶体, 微量 BiCrO₃ ($x=0\sim 0.02$, 摩尔分数) 不改变陶瓷的晶体结构; 当 BiCrO₃ 含量 $x>0.02$ 时, 晶体结构由三方、四方共存转变为伪立方结构, 并出现明显的第二相; 当 $x=0.015$ 时, $d_{33}=168$ pC/N; 当 $x=0.01$ 时, $k_p=0.32$, 为该体系压电性能的最大值; 随 BiCrO₃ 含量的增加, 陶瓷的低温介电反常峰向低温移动, 高温介电反常峰向高温移动, 反铁电相区域增加, 弥散指数增加。

关键词: 钛酸铋钠; 无铅压电陶瓷; 压电性能; 钙钛矿结构

中图分类号: TM 282

文献标识码: A

Microstructure and electrical properties of Bi-based lead-free piezoelectric ceramics $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BiCrO}_3$

ZHOU Chang-rong¹, LIU Xin-yu¹, YANG Gui-hua², YUAN Chang-lai¹, JIANG Min-hong¹

(1. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Department of Electron and Computer, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: A new $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics, $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiCrO}_3$ (BNKT-BC_x), was prepared by a conventional ceramic sintering technique. The effect of Bi-based ferroelectrics of BiCrO₃ on the crystal structure, dielectric and piezoelectric properties was investigated. X-ray diffraction patterns indicate that trace BiCrO₃ addition ($x=0\sim 0.02$) causes insignificant change in crystal structure, and an obvious secondary phase is observed in the samples with $x>0.02$. The piezoelectric constant d_{33} and the electromechanical coupling factor k_p of the ceramics attain maximum values of 168 pC/N and 0.32 near morphotropic phase boundary (MPB) that co-existence between rhombohedral and tetragonal. With increasing BiCrO₃ content, the antiferroelectric phase zone gets broader and the diffuse coefficient increases.

Key words: sodium bismuth titanate; lead-free piezoelectric ceramics; piezoelectric properties; perovskites structure

钛酸铋钠($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT))是一种 A 位复合取代的 ABO_3 型钙钛矿铁电体, 具有较大的剩余极化 ($P_r=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 和较高的居里温度 ($t_c=320^\circ\text{C}$) 的特点, 被认为是最有希望取代铅基压电陶瓷的无铅压电材料之一^[1-4]。但纯的 BNT 陶瓷矫顽场高 ($E_c=73 \text{ kV}/\text{cm}$),

在铁电相区电导率高, 极化极为困难, 使它的压电性很难充分发挥出来。研究发现, BNT 可以和 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 等化合物形成固溶体, 可降低矫顽场, 提高压电性能^[5]。当 BKT 含量(摩尔分数)为 0.16~0.20 时, 其中由 BNT 和 BKT 组成的两元体系为

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(0447092); 广西信息材料重点实验室主任基金资助项目(桂科能 0710908-02-Z)

收稿日期: 2008-08-22; 修订日期: 2009-03-16

通讯作者: 周昌荣, 副研究员, 博士; 电话: 0773-5601434; 传真: 0773-5605903; E-mail: zcr750320@yahoo.com.cn

该体系的准同型相界组成,并表现出优异的压电性能^[6-7]。同时,三元系 BNT 基陶瓷较单元系和二元系陶瓷性能有较大提高。如在 BNT-BKT 体系中再引入第三组元,如 BaTiO₃(BT),则形成 BNT-BKT-BT 三元体系,利用三元体系的准同型相界得到具有较高压电性能的材料^[8-9]。此外,研究表明^[10],Bi 在元素周期表上与 Pb 相邻,具有相同的电子分布、相近的离子半径和分子量,(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 强的铁电性来源于 (Bi_{1/2}Na_{1/2})²⁺离子,特别是 Bi³⁺离子,故 Bi 也能促进强铁电性的产生。同时,DU 等^[11]报道 Pb 的 6p 轨道和 O 的 2p 轨道的杂化是 Pb 基陶瓷高铁电压电活性的来源。由于 Bi³⁺与 Pb²⁺具有相同的非惰性气体型的外层电子结构 6s²p⁰,因此,Bi 基钙钛矿固溶体具有好的压电铁电性能。此外,SUCHOMEL 和 DAVIES^[12]研究发现铋基铁电体 BiMeO₃(Me 为离子半径较大的阳离子如 Cr、Fe、Sc 和 In 等)与 PbTiO₃ 组成 BiMeO₃-PbTiO₃ 体系存在准同型相界,并在相界附近具有良好的性能和较高的居里温度。这些铋基铁电体 BiMeO₃ 大都具有畸变的钙钛矿结构,室温下为三方晶系,具有良好的铁电性能和较高的居里温度。因此,本文作者以压电性能较好的 Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃ 为基础成分,选择具有较高居里温度和铁电性的 Bi 基铁电体 BiCrO₃ 为第三组元,研究新型 Bi 基钙钛矿型(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃-xBiCrO₃ 无铅陶瓷体系晶体结构、显微组织和压电性能,为探索新型无铅压电陶瓷提供实验和理论依据。

1 实验

采用分析纯的原料 Bi₂O₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, TiO₂ 和 Cr₂O₃, 根据化学式(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃-xBiCrO₃ (BNKT-BC_x)进行配比,x 取 0、0.01、0.015、0.02 和 0.025(摩尔分数)。准确称量后,以无水乙醇为球磨介质球磨 12 h,干燥后,于 850~950 °C 下保温 2 h 合成,合成后的粉料烘干破碎过筛造粒后加入 3%的 PVA 溶液作为粘结剂,在 100 MPa 的压力下压制成直径 d18 mm,厚 1.0~1.5 mm 的圆坯,慢速升温(升温速度为 3 °C/min)至 600 °C 保温 2 h 排胶,然后以 200 °C/h 的升温速度,在 1 150 °C 下烧结保温 2 h,样品磨光后被银电极,在 40~50 °C 的硅油内极化,极化电压为 3~4 kV/mm,极化时间为 15 min。极化后的样品放置 24 h 再测试其性能。采用德国 Bruker 公司生产的 D8-2-ADVANCED 型衍射仪测定烧结样品的晶相合成情况;采用日本 JSM-5610LV 型扫描电镜观察烧结

样品的微观形貌;采用 ZJ-3AN 型准静态 d₃₃ 测量仪测量压电常数 d₃₃;采用 Agilent4294A 精密阻抗分析仪测量陶瓷在 1 kHz 下的介电容量、谐振频率和阻抗,计算机电耦合系数和机械品质因素等压电性能参数。

2 结果与分析

图 1 所示为 BNKT-BC_x 陶瓷样品 2θ 在 20°~80° 和 38°~48° 间的 XRD 谱。从图 1(a)中可以看出,所研究的陶瓷样品的主体结构均为钙钛矿(ABO₃)型固溶体。表明 BKT 与 BiCrO₃ 均能固溶进 BNT 陶瓷晶格中形成固溶体,但 BiCrO₃ 含量为 0.025 时出现明显的杂峰。

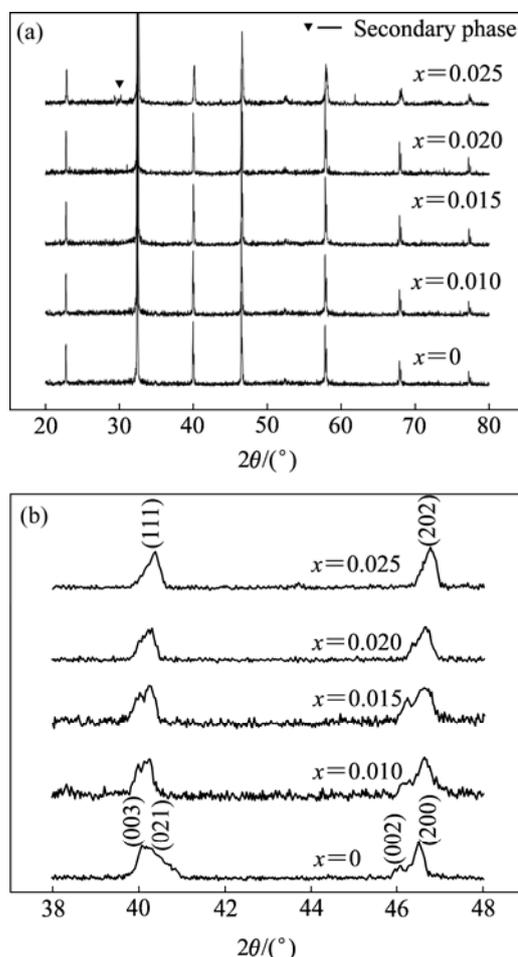


图 1 室温下 BNKT-BC_x 陶瓷样品的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of BNKT-BC_x ceramics: (a) 20°~80°; (b) 38°~48°

对 ABO₃ 型钙钛矿结构的化合物,其容忍因子(*t*)为:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

式中: R 代表半径; 当 $t > 1$ 时, 结构由 A 位离子决定, B 位离子有较大的活动空间; 当 $t < 1$ 时, 结构由 B 位离子决定, A 位离子有较大的活动空间; $t = 1$ 时, 原子形成紧密堆积。 A 位或 B 位离子的置换如果引起容忍因子的较大变化, 可能会导致结构发生转变或容易形成第二相。 BiCrO_3 的容忍因子经计算为 $t = 0.885$, BNT 的容忍因子 $t = 0.943$, BiCrO_3 的容忍因子偏离 1 较远, 说明 BiCrO_3 的稳定性较差, 容易形成第二相。 因此, 添加量为 0.025 时, 该体系陶瓷就出现明显的第二相杂峰。 由图 1(b)中可以看出, 当 $x \leq 0.02$ 时, 各组成陶瓷 40° 与 47° 左右为(003)(021)与(002)(200)的双峰, 表明陶瓷为三方和四方共存结构; 当 $x > 0.02$ 时, 样品 40° 左右(003)(021)双峰有合并为(111)单峰的趋势, 47° 左右(002)(200)的双峰也有合并为(202)的单峰的趋势, 表明陶瓷晶体结构有向伪立方结构转变的趋势。

图 2 所示为 BNKT-BC_x 陶瓷的平面机电耦合系数 k_p 、压电常数 d_{33} 和机械品质因数 Q_m 随 BiCrO_3 含量 x 的变化关系。 从图 2(a)中可以看出, 随着 BiCrO_3 含量的增加, 压电常数 d_{33} 明显增加, 机电耦合系数 k_p 缓

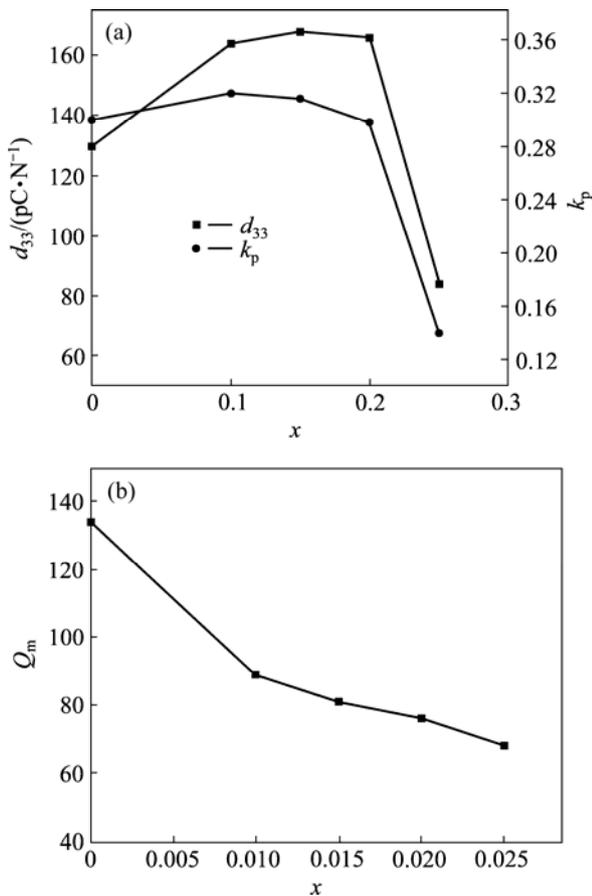


图 2 BNKT- BC_x 陶瓷的压电性能与 x 的关系
Fig.2 Relationships between piezoelectric properties and BiCrO_3 content for BNKT-BC_x ceramics

慢上升; 当 $x \geq 0.02$ 时, d_{33} 与 k_p 随 x 的增加急剧下降, Q_m 随 BiCrO_3 含量的增加而下降。 在准同型相界成分附近达到最大值。 当 $x = 0.015$ 时, $d_{33} = 168 \text{ pC/N}$; 当 $x = 0.01$ 时, $k_p = 0.32$, 为该体系陶瓷的最佳压电性能。 由图 2(b)可以看出, 随 BiCrO_3 含量 x 的增加, 陶瓷 Q_m 一直下降。

根据离子位移理论^[13], ABO_3 钙钛矿型铁电体的铁电性主要来源于氧八面体 BO_6 中 B 位离子的位移。 在 PZT 基陶瓷中, Pb^{2+} 具有很高的位移量和电子位移极化率, 对 PZT 基陶瓷的压电性能具有重要的贡献。 根据文献[14], 由于 Bi^{3+} 与 Pb^{2+} 分别为元素周期表中的 82 号和 83 号元素, 具有相同的非惰性气体型的外层电子结构, 相近的离子半径和相对分子质量。 因此, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 强的铁电性来源于 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})^{2+}$ 离子, 特别是 Bi^{3+} 离子, 故 Bi 也能促进强铁电性和压电性的产生。 BNKT-BC_x 陶瓷随 BiCrO_3 含量的增加, 其 Bi 含量增加, 导致压电性能增加。 另外, 一般陶瓷在准同型相界具有较好的压电性能, 当 BiCrO_3 含量较高时, 根据图 1, 其晶体结构由三方、四方共存转变为伪立方方结构, 这样会引起压电性能急剧下降。 因此, 使该体系陶瓷的压电性能随 BiCrO_3 含量增加时先增加后降低。

图 3 所示为 BNKT-BC_x 陶瓷的在 1 kHz 下的介电常数随温度的变化关系。 从图 3 中可以看出, 所有样品的曲线都有两个介电反常峰。 通常认为低温介电反常峰(t_d)对应陶瓷铁电-反铁电相变, 高温介电反常峰(t_m)对应反铁电-顺电相变。 同时, 低温介电反常峰所对应的温度为该陶瓷的退极化温度。 BNKT-BC_x 陶瓷的低温介电反常峰随 x 的增加向低温移动, 也就是说

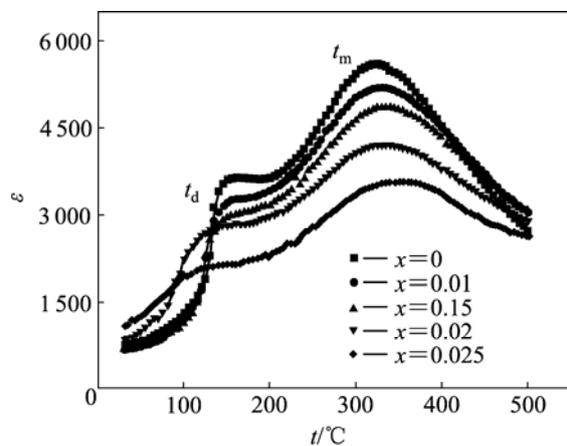


图 3 在 1 kHz 下 BNKT-BC_x 陶瓷的介电常数随温度的变化
Fig.3 Changes of ϵ with temperature at 1 kHz for BNKT-BC_x ceramics

退化温度随随 x 的增加而降低。与低温介电反常峰变化相反, 高温介电反常峰随 x 的增加向高温移动, 同时对应的介电常数 ε_m 降低。说明反铁电相区域随 x 的增加而扩大。从图 3 中还可以看出, BNKT-BC_x 陶瓷均具有宽化介电峰, 表现为弥散相变的特征。可采用修正的居里-外斯公式来描述其介电弥散行为^[4]:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = C(t - t_m)^\alpha \quad (2)$$

式中: ε_m 为介电常数的峰值; t_m 为介电峰值所对应的温度; C 为常数; α 为衡量相变弥散程度的弥散性指数。在 $t > t_m$ 条件下可通过线性拟合的方法拟合出弥散相变的弥散系数 α , 从而确定弥散相变的弥散程度。图 4 所示为 BNKT-BC_x 陶瓷弥散指数 α 与 x 的关系。从图 4 中可以看出, 弥散指数 α 随 x 的增加而增加。OH^[15]和宋瑞雪等^[16]研究认为, 含 Ti 的 ABO₃ 型钙钛矿结构的铁电体的介电弥散主要原因为氧空位的离子化。氧空位离子化形成的带正电的空位和自由电子能形成偶极矩, 或者说氧空位形成了空间电荷极化, 这种空间电荷极化造成介电弥散。由于 BiCrO₃ 中 Cr³⁺ 离子在配位数为 6 时的离子半径为 0.616 Å, 与 B 位的 Ti⁴⁺ 离子半径 0.61 Å 接近。因此, Cr³⁺ 离子进入 B 位取代 Ti⁴⁺ 离子, 由于电价不平衡, 产生氧空位, 随 x 的增加, 氧空位数量增加, 造成弥散指数 α 增加。

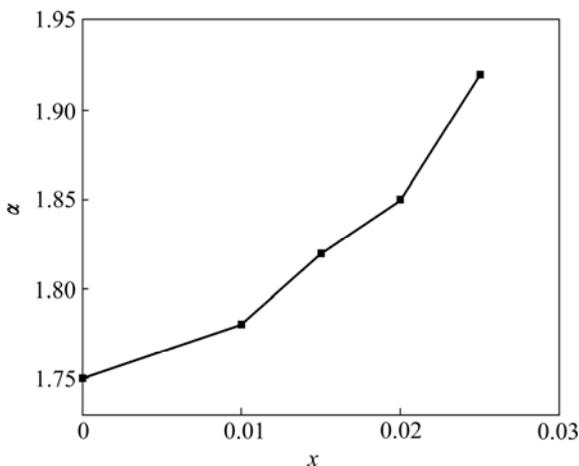


图 4 BNKT-BC_x 陶瓷的弥散指数 α 随 x 的变化

Fig.4 Change of diffuse coefficient (α) with x for BNKT-BC_x ceramics

3 结论

1) 随 BiCrO₃ 含量的增加, 陶瓷晶体结构由三方、四方共存转变为伪立方结构, 并出现明显的第二相。

2) 压电性能随 BiCrO₃ 含量的增加先增加后降低, 在准同型相界附近成分的压电性能达到最大值。当 $x=0.015$ 时, $d_{33}=168$ pC/N; $x=0.01$ 时, $k_p=0.32$, 为该体系陶瓷的最佳压电性能。

3) 随 BiCrO₃ 含量的增加, 陶瓷的低温介电反常峰向低温移动, 高温介电反常峰向高温移动, 反铁电相区域增加, 弥散相变特征越明显。

REFERENCES

- [1] TAKENAKA T, NAGATA H. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics[J]. J Euro Ceram Soc, 2005, 25(6): 2693-2700.
- [2] ZHOU T S, HUANG R X, SHANG X Z, PENG F, GUO J Y, CHAI L Y, GU H S, HE Y B. Lead-free In₂O₃-doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.93}Ba_{0.07}TiO₃ ceramics synthesized by direct reaction sintering[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(18): 1-3.
- [3] ZHENG B Y, VLADIMIR D K, BINU K M. Microstructure and properties of lead-free (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ based piezoelectric ceramics doped with different cations[J]. J Mater Sci, 2007, 42(10): 3544-3551.
- [4] 杨桂华, 周昌荣, 刘心宇. (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃-(Na_{1/2}Bi_{1/2})-(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 无铅压电陶瓷的介电特性研究[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(2): 400-403.
YANG Gui-hua ZHOU Chang-rong, LIU Xin-yu. Study of dielectric properties of (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃-(Na_{1/2}Bi_{1/2})-(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2008, 37(2): 400-403.
- [5] 李月明, 陈文, 徐庆, 周静, 廖梅松. (Na_{0.8}K_{0.2})Bi_{0.5}TiO₃ 陶瓷的介电压电性能[J]. 无机材料学报, 2004, 19(4): 817-821.
LI Yue-ming, CHEN Wen, XU Qing, ZHOU Jing, LIAO Song-mei. Dielectric and piezoelectric properties of (Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(4): 817-821.
- [6] ZHAO S C, LI G R, DING A L, WANG T B, YIN Q R. Ferroelectric and piezoelectric properties of (Na, K)_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ lead-free ceramics[J]. J Phys D, 2006, 39 (10) : 2277-2281.
- [7] LI Y M, CHEN W, ZHOU J, XU Q, SUN H J, LIAO M S. Dielectric and ferroelectrics properties of lead-free Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ferroelectric ceramics[J]. Ceram Int, 2005, 31(1): 139-142.
- [8] CHEN W, LI Y M, XU Q, ZHOU J. Electromechanical properties and morphotropic phase boundary of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics[J]. J Electroceram, 2005, 15 (3): 229-235
- [9] HIRUMA Y, YOSHII K, AOYAGI R, NAGATA H, TAKENAKA, T. Lead-free piezoelectric ceramic based on

- $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solution[J]. *Ceram Trans*, 2006, 174: 139–146.
- [10] ZHOU C R, LIU X Y. Effect of B-site substitution of complex ions on dielectric and piezoelectric properties in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics[J]. *Mater Chem Phys*, 2008, 108: 413–416.
- [11] DU H L, ZHOU W C, LUO F. Design and electrical properties investigation of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-BiMeO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(3): 034104-1–034104-7.
- [12] SUCHOMEL M R, DAVIES P K. Predicting the position of morphotropic phase boundary in high temperature $\text{PbTiO}_3\text{-Bi(B'B'')O}_3$ based dielectric ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2004, 96(8): 4405–4409.
- [13] 钟维烈. 铁电物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
ZHONG Wei-lie. *Physics of ferroelectrics*[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [14] ZHOU C R, LIU X Y. Dielectric and piezoelectric properties of bismuth-containing complex perovskite solid solution of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ [J]. *J Mater Sci*, 2008, 43: 1016–1019.
- [15] OH T. Dielectric relaxor properties in the system of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45(6A): 5138–5143.
- [16] 宋瑞雪, 李会录, 程卫星, 杜慧玲. NBT-KBT-BT 系弛豫铁电体的弥散相变研究[J]. *压电与声光*, 2007, 29(6): 714–716.
SONG Rui-xue, LI Hui-lu, CHENG Wei-xing, DU Hui-ling. Investigation on diffuse phase transition of NBT-KBT-BT ferroelectric relaxors[J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2007, 29(6): 714–716.

(编辑 李艳红)