

# A 位复合铁电陶瓷 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BiCrO}_3$ 的介电弛豫

周昌荣<sup>1</sup>, 刘心宇<sup>1</sup>, 杨桂华<sup>2</sup>, 江民红<sup>1</sup>

(1. 桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系, 桂林 541004; 2. 桂林工学院 电子与计算机系, 桂林 541004)

**摘要:** 采用固相反应法制备了 A 位复合铁电陶瓷  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiCrO}_3$  (BNKT-BCx). 研究了该陶瓷在室温至 500℃ 温度范围内的介电性能. 结果表明该陶瓷的介电温谱存在两个介电反常峰和一个介电损耗峰, 低温介电反常峰温度附近具有明显的介电常数频率依赖性, 但居里峰随频率增加基本不变, 与典型弛豫铁电体的特征不同. 将弛豫铁电体分为本征弛豫和非本征弛豫铁电体, 通过分析极化前和极化后陶瓷的介电温谱, 发现该体系低温介电反常峰温度附近的介电频率依赖性为空间电荷和缺陷偶极子极化引起的非本征弛豫.

**关键词:** 钛酸铋钠; 铁电陶瓷; 介电性能; 弛豫特性

**中图分类号:** TM282

**文献标识码:** A

## Dielectric Relaxor of A Site Complex Ferroelectric Ceramics of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BiCrO}_3$

ZHOU Chang-Rong<sup>1</sup>, LIU Xin-Yu<sup>1</sup>, YANG Gui-Hua<sup>2</sup>, JIANG Min-Hong<sup>1</sup>

(1. Department of Information Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. Department of Electron and Computer, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** A new A site complex lead-free ferroelectric ceramics of  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiCrO}_3$  (BNKT-BCx) was prepared by a conventional solid state reaction method and dielectric properties of the system in the temperature from room temperature to 500℃ were investigated. It can be evidently seen that there are two abnormal dielectric peaks and a dielectric loss peak with increasing temperature. The dielectric constant near temperature of low abnormal peak has obvious frequency dependence, and Curie temperature shifts insignificantly with increasing frequency, which is different from the characteristics of typical relaxor ferroelectrics. It suggests that relaxor ferroelectrics can be divided into the intrinsic relaxor ferroelectrics and extrinsic relaxor ferroelectrics. The frequency dependence near the temperature of low dielectric peak is extrinsic relaxor which is created by space charges and defects dipole by using the  $\epsilon_r\text{-}T$  curves of poled and unpoled samples.

**Key words:** sodium bismuth titanate; ferroelectric ceramics; dielectrics properties; relaxor characteristics

复合钙钛矿铁电体主要由普通铁电体、反铁电体、弛豫铁电体等组成. 弛豫铁电体是一类结构和性能比较特殊的铁电体, 在结构上弛豫铁电体内部有许多结构组元, 它们之间存在着各种强的与弱的相互作用, 性能上与普通铁电体相比具有不同的特征. 但关于弛豫铁电体和带有弥散相变的铁电体, 两者之间的关系一直是很不确定的. 所有的弛豫铁电体都具有弥散相变, 但并不是所有具有弥散相变的铁电体都可以被看作弛豫铁电体. 最初的弛豫铁电体和弥散相变铁电体并没有严格的区分, 但是, 当发现用弥散相变不能解释  $T_m$  随频率的增加向高温方向稍有移动的现象时, 对弛

豫铁电体的认识才逐步加强<sup>[1]</sup>. 目前, 对弛豫铁电体研究较多的是 B 位复合离子铅基铁电体, 如  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  与  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  等<sup>[2]</sup>, 对 A 位复合离子的无铅陶瓷研究较少. 钛酸铋钠 ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) (简称 BNT) 是一种 A 位复合取代的  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿铁电体, 在室温下的剩余极化  $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 矫顽场  $E_c = 73 \text{kV}/\text{cm}$ , 具有很强的铁电性, 是最有希望的无铅压电材料之一<sup>[3]</sup>. 许多研究者把 BNT 定义为弛豫铁电体, 但是也有许多研究者回避这一问题, 这主要是因为 BNT 的弛豫特征与材料的组分密切相关. BNT 的 6 个氧原子在 B

位离子周围组成八面体, 12 个氧原子在 A 位离子周围组成多面体, 后者腔体体积较大, 因此, A 位复合对铁电弛豫现象不太敏感, 这可能也是 A 位复合型弛豫铁电体研究相对较少的原因<sup>[4]</sup>. 作者的研究结果表明新型 A 位复合 Bi 基钙钛矿型  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr Co}$ ) 体系陶瓷具有较好的压电性能<sup>[5]</sup>. 但迄今为止, 还未见  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiCrO}_3$  体系无铅压电陶瓷介电弛豫特性的研究. 本工作以新型 A 位复合 Bi 基钙钛矿型  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiCrO}_3$  陶瓷为研究对象, 研究该体系陶瓷的弛豫特征, 为探索新型 Bi 基钙钛矿型弛豫陶瓷提供实验和理论依据.

# 1 实验

采用分析纯的原料  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 根据化学式  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiCrO}_3$  (简称为 BNKT-BC $x$ ) 进行配比,  $x = 0, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025$ . 准确称量后, 以无水乙醇为球磨介质球磨 12h, 干燥后, 850~950℃ 下保温 2h 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 100MPa 的压力下压制成  $\phi 18\text{mm} \times (1.0 \sim 1.5)\text{mm}$  圆坯, 慢速升温 (3℃/min) 至 600℃ 保温 2h 排胶, 然后以 200℃/h 的升温速度, 在 1170℃ 下烧结 2h, 样品磨光后被银电极, 在 50~60℃ 的硅油内极化, 极化电压为 3~4kV/mm, 极化时间为 15 min. 由 Agilent4294A 精密阻抗分析仪

和智能温控组成的测试系统测量陶瓷样品的介电常数和介电损耗随温度的变化, 升温速率约 2℃/min.

# 2 实验结果与讨论

图 1 示出 BNKT-BC $x$  体系极化后陶瓷样品在 100Hz~100kHz 下的介电常数-温度和介电损耗-温度的关系曲线. 从图中可以看出存在两个介电反常峰 ( $T_i$ ,  $T_m$ ) 和一个介电损耗峰 ( $T_f$ ). 在  $T_i$  温度附近的介电常数与频率有很强的依赖性, 即相同温度低频下的介电常数高于高频下的介电常数. 随  $\text{BiCrO}_3$  含量的增加, 在高于高温介电反常峰  $T_m$  时, 介电常数呈现明显的频率依赖性, 并且频率越低, 频率依赖性越明显. 根据文献 [6], 该现象是空间电荷极化、离子电导率作用的结果. 另外,  $\text{BiCrO}_3$  中的  $\text{Bi}^{3+}$  离子和  $\text{Cr}^{3+}$  离子分别进入陶瓷 A 位取代  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})^{2+}$  离子, B 位取代  $\text{Ti}^{4+}$  离子. 由于电价不平衡, 随  $\text{BiCrO}_3$  含量增加, 产生更多空位和缺陷. 在低温时这些带电空位或缺陷不能自由移动, 对电导没有明显影响, 高温时空位或缺陷能脱离束缚参与电导, 使离子电导的作用在高温时更明显, 导致高温时明显的低频介电频率依赖性. 另一方面, 低温时, 空间电荷处于深势阱, 弛豫时间很长, 不参与介电极化, 随温度升高, 热运动加剧, 当温度高至能使空间电荷脱缚时, 空间电荷参加介电极化, 便产生频率依赖性. 空间电荷极化的频率较低, 因此低频介电频率依赖性更明显.

根据图 1 可以发现, BNKT-BC $x$  陶瓷在低温介电反常峰  $T_i$  温度附近介电常数  $\epsilon_r$  有很强的频率依赖关

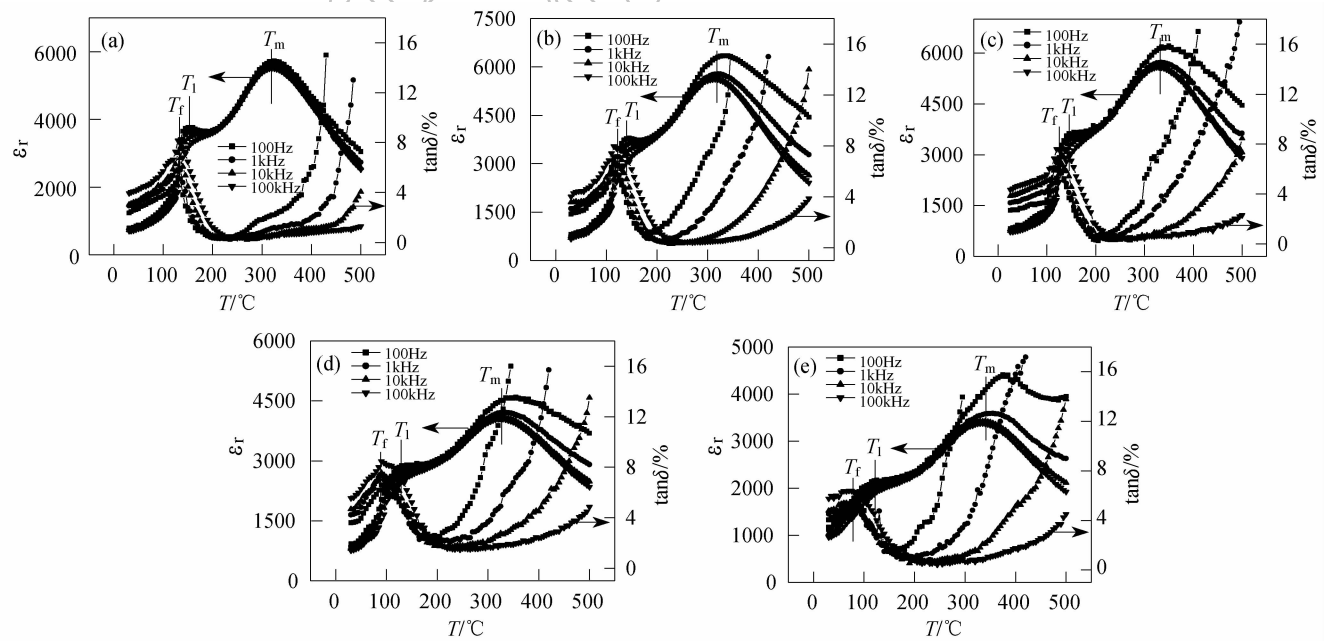


图 1 BNKT-BC $x$  体系陶瓷样品的介电常数和介电损耗与温度的关系  
Fig. 1 Temperature dependence of dielectric properties  $\epsilon_r$  and dielectric loss  $\tan\delta$  of BNKT-BC $x$  ceramics  
(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.01$ ; (c)  $x=0.015$ ; (d)  $x=0.05$ ; (e)  $x=0.025$

系,在高温介电反常峰温度  $T_m$  的介电峰具有弥散相变特征,这些属于弛豫铁电体的特征. 此外在  $T_l \sim T_m$  温度区间,  $\epsilon_r$  只有很弱的频率依赖关系,并且  $T_c$  不随测试频率而变化,这些又是普通铁电体的特征. 因此该陶瓷体系并不是典型的弛豫铁电体.

由于 BNKT-BC $x$  陶瓷中 Bi、Na 与 K 在高温时容易挥发,形成空间电荷,部分带相反电荷的缺陷在适当条件下由于库仑引力耦合在一起,形成缺陷偶极子. 这些空间电荷和缺陷偶极子在热运动时移动的距离,可与分子大小相比拟,甚至更大. 并且质点需要克服一定的势垒才能移动,这种极化对外场的响应时间长,属于弛豫极化,要消耗能量,引起介质损耗<sup>[7-8]</sup>. 类比铁电体根据自发极化为初级和次级序参量的相变可分为本征铁电体和非本征铁电体的理论<sup>[9]</sup>,可以认为弛豫铁电体可分为本征弛豫铁电体和非本征弛豫铁电体,本征弛豫铁电体的物理模型为有序-无序结构,非本征弛豫铁电体主要由空间电荷或缺陷偶极子极化引起. 图 1 介电温谱中低温介电反常峰  $T_l$  温度附近的介电常数频率依赖性主要是空间电荷与缺陷偶极子极化引起非本征弛豫.

一般来讲,空间电荷与缺陷偶极子的浓度很小,空间电荷与缺陷偶极子极化对介电常数影响很小. 然而在很多情况下,氧空位以及氧空位与其他缺陷的相互作用都会引起介电异常<sup>[8]</sup>. BNKT-BC $x$  体系陶瓷中存在两种形式形成氧空位的机制. 一种是  $\text{Cr}^{3+}$  离子进入 B 位取代  $\text{Ti}^{4+}$  离子,由于电价不平衡,产生氧空位;另一种是陶瓷高温烧结时氧分压不足,  $\text{Cr}^{3+}$  离子可能被还原成  $\text{Cr}^{2+}$  离子,  $\text{Cr}^{2+}$  离子半径与  $\text{Ti}^{4+}$  离子半径相近,因此,也进入 B 位取代  $\text{Ti}^{4+}$  离子,由于电价不平衡,也产生氧空位. 正是这些缺陷形成的空间电荷与缺陷偶极子极化引起  $T_l$  温度附近的介电常数频率依赖性. 空间电荷与缺陷偶极子引起的介电弛豫,特别是氧空位引起介电弛豫的报道很多<sup>[10]</sup>.

为进一步分析该体系陶瓷空间电荷与缺陷偶极

子引起的非本征弛豫,图 2 列出了陶瓷样品 BNKT-BC0.015 极化前与极化后的介电温谱. 由图可知,极化后陶瓷样品的介电常数大约在温度  $T_l$  前低于极化前,但随温度升高,极化前与极化后的介电温谱在  $T_l$  以上基本重合. 极化前的介电温谱在室温与  $T_l$  间都具有明显的频率依赖性,而极化后陶瓷样品的介电温谱只是在  $T_l$  温度附近具有明显的频率依赖性. 极化前,在没有外加电场的情况下,热运动使空间电荷和缺陷偶极子做混乱排布,它们的响应时间大约为  $10^{-2} \sim 10^{-6}$  s, 本研究的测试频率 100Hz ~ 100kHz 刚好在这个响应时间范围内,因此陶瓷在室温与  $T_l$  间具有频率依赖性. 极化后,在电场作用下,空间电荷和缺陷偶极子重新排列,处于比较稳定的晶格势能的位置被冻结;另外,极化也使得晶格结构趋于完整. 温度不高时,不足以使空间电荷和缺陷偶极子脱陷,对介电常数没有贡献,因此,介电常数降低,并且频率依赖性较弱.

此外,根据德拜弛豫理论<sup>[9]</sup>,弛豫时间  $\tau$  随温度升高而降低. 由于极化后空间电荷和缺陷偶极子处于较深势阱中. 在温度较低时,弛豫时间很长,空间电荷或缺陷偶极子来不及随外加电场发生变化,这时只有瞬时极化,频率依赖性较弱. 并且空间电荷和偶极子对介电常数  $\epsilon_r$  和介电损耗  $\tan\delta$  的贡献很小. 同时,极化使电畴定向排列,畴密度下降,所以介电常数和介电损耗很小;另外,不同能阱俘获的空间电荷与缺陷偶极子激活能不同,弛豫时间不同. 当温度升高时,空间电荷和缺陷偶极子的热运动加剧,当能量高于其脱陷能时,空间电荷和缺陷偶极子脱陷,弛豫时间减少,极化样品中被定向的空间电荷和缺陷偶极子从深阱中跃出重新取向,当空间电荷和缺陷偶极子的弛豫时间变得可以和外电场的变化周期相比较时,弛豫极化得以建立,  $\epsilon_r$  和  $\tan\delta$  增大,所以在  $T_l$  温度附近出现明显的频率依赖性. 若温度进一步升高,弛豫时间进一步减少,弛豫完全来得及建立,

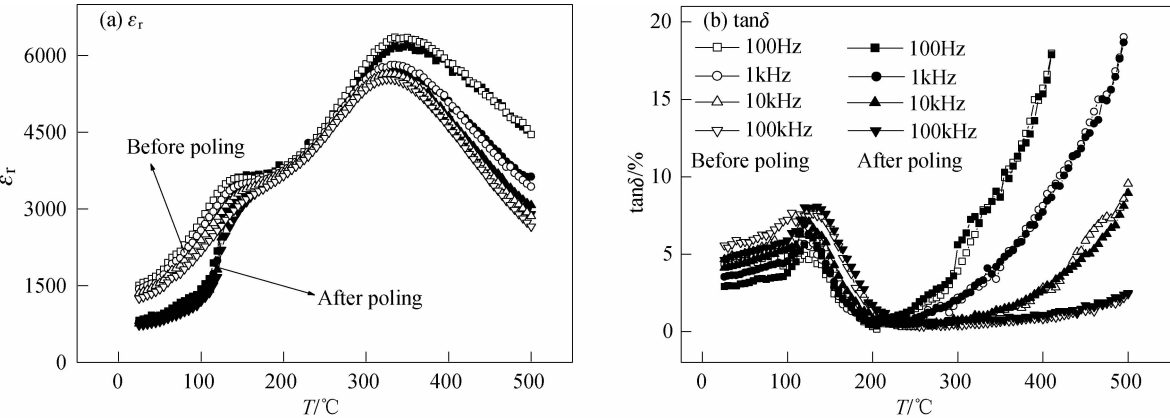


图 2 BNKT-BC0.015 陶瓷样品极化前与极化后的介电温谱

Fig. 2 Temperature dependence of dielectric properties for poled and unpoled BNKT-BC0.015 samples

频率依赖性减弱,  $\tan\delta$  又恢复到很小, 同时这种损耗随温度的变化会出现极值. 这同样说明图 1 介电谱中低温介电反常峰  $T_f$  温度附近的介电常数频率依赖性空间电荷与缺陷偶极子极化引起非本征弛豫.

另一方面, 电介质介电频率弥散的程度可以通过介电频率差异来描述<sup>[11-12]</sup>:

$$\Delta = 1 - \frac{\varepsilon_{100\text{kHz}}}{\varepsilon_{100\text{Hz}}}$$

(1)

其中:  $\varepsilon_{100\text{kHz}}$  为 100kHz 下的介电常数;  $\varepsilon_{100\text{Hz}}$  为 100Hz 下的介电常数. 图 3 示出 BNKT-BC $x$  陶瓷极化后介电频率差异与温度的关系. 从图中可以看出, 介电频率差异随温度的变化与介电损耗-温度曲线相似, 随温度上升, 在  $T_f$  附近呈现峰值, 随后急剧下降, 200℃后随温度上升快速增加. 低温时介电频率差异较低, 主要是极化使空间电荷或缺陷偶极子被深阱俘获而冻结, 弛豫时间很长, 在 100Hz ~ 100kHz 频率电场作用下对介电没有响应, 随温度升高, 弛豫时间降低, 空间电荷和缺陷偶极子脱陷, 对介电产生响应, 使频率弥散性增加, 随温度进一步升高, 弛豫时间很低, 频率差异降低, 所以产生介电频率差异峰值. 这进一步说明该体系陶瓷在低温介电反常峰温度附近的介电常数频率依赖性空间电荷与缺陷偶极子极化引起的非本征弛豫. 同样, 高温介电频率差异快速上升主要是高温电导率增大引起的.

为进一步说明介电频率差异随温度的变化, 图 4 列出了 BKT-BC0.015 陶瓷样品极化前后介电频率差异与温度的关系. 从图中可以看出, 低温时极化后的介电频率差异较低, 但随温度升高, 极化后的介电频率差异增加速率较极化前大, 至峰值后变化基本一致. 这同样说明极化冻结空间电荷或缺陷偶极子, 降低介电频率差异, 随温度升高, 空间电荷或缺陷偶极子脱陷参与介电弛豫, 也再次说明了该体系陶瓷的介电弛豫是空间电荷与缺陷偶极子极化引起的非本征弛豫.

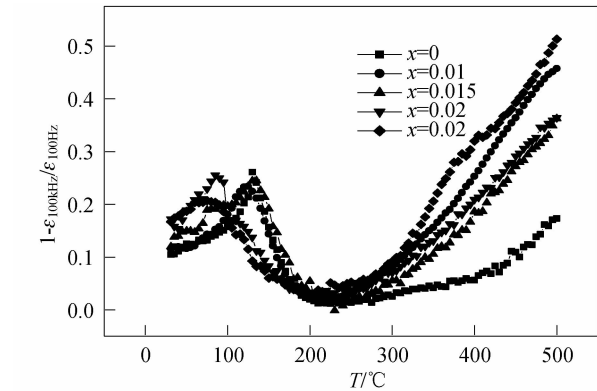


图 3 极化后 BNKT-BC $x$  陶瓷介电频率差异与温度的关系  
Fig. 3 Temperature dependence of frequency difference of dielectric constant for poled BNKT-BC $x$  ceramics

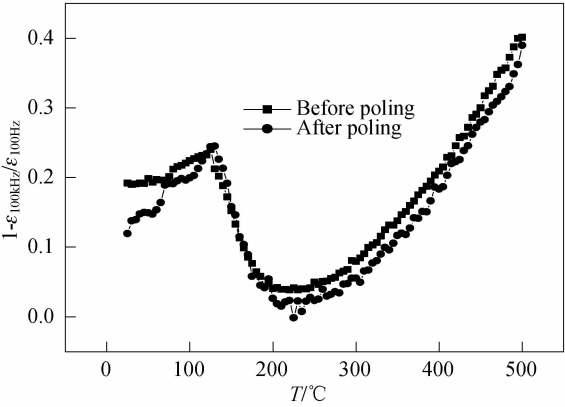


图 4 BNKT-BC0.015 陶瓷样品极化前与极化后介电频率差异与温度的关系  
Fig. 4 Temperature dependence of frequency difference of dielectric constant for poled and unpoled BNKT-BC0.015 samples

3 结论

采用传统陶瓷制备方法制备了 A 位复合钙钛矿型 BNKT-BC $x$  体系无铅陶瓷材料. 介电常数-温度和介电损耗-温度曲线显示陶瓷具有两个介电反常峰  $T_1$ 、 $T_m$  与一个介电损耗峰  $T_f$ . 在介电常数最大值处的温度  $T_m$  附近该体系陶瓷都表现为宽化的介电峰, 为弥散相变的特征. 在低温介电反常峰温度附近存在明显的频率依赖性, 高于或低于该温度, 介电频率依赖性减弱. 分析了普通铁电体和弛豫铁电体的区别, 将弛豫铁电体分为本征弛豫铁电体与非本征弛豫铁电体, 通过分析样品极化前后的介电常数与温度的关系, 发现该体系在低温介电反常峰温度附近的介电弛豫主要是由空间电荷和缺陷偶极子极化引起的非本征弛豫.

参考文献:

[1] Wei X Y, Feng Y J, Yao X. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(10): 2031-2033.  
[2] 张栋杰. 功能材料, 2005, **36**(7): 1017-1019.  
[3] Zhou C R, Liu X Y. *J. Mater. Sci.*, 2008, **43**(3): 1016-1019.  
[4] Siny I G, Husson E, Beny J M, et al. *Ferroelectrics*, 2000, **248** (1-4): 57-58.  
[5] 周昌荣. 无铅压电陶瓷 BNT-BKT-BiMeO<sub>3</sub> (Me = Fe, Cr, Co) 电性能及机理研究. 长沙: 中南大学博士论文, 2008.  
[6] Wang X X, Choy S H, Tang X G, et al. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97** (10): 104101-1-4.  
[7] Li Y M, Chen W, Zhou J, et al. *Ceram. Int.*, 2005, **31**(1): 139-142.  
[8] 赵苏串, 李国荣, 张丽, 等. 物理学报, 2006, **55**(7): 3711-3715.  
[9] 钟维烈. 铁电物理学. 北京: 科学出版社, 2000.  
[10] Bidault O, Doux P, Kchikech M, et al. *Phys. Rev. B*, 1994, **49** (12): 7868-7873.  
[11] Wei X Y, Feng Y J, Yao X. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(10): 2031-2033.  
[12] 云斯宁, 王晓莉. 硅酸盐学报, 2006, **34**(2): 142-146.