

文章编号: 1000-324X(2000)05-0815-07

$\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 系陶瓷压电性及弛豫相变研究

初宝进, 李国荣, 江向平, 陈大任

(中国科学院上海硅酸盐研究所无机功能材料开放实验室, 上海 200050)

摘 要: 系统研究了 $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ ($x=0.02$ 、 0.04 、 0.06 、 0.08 、 0.10) 无铅压电陶瓷系统的相界、材料压电性能, 弛豫特性及相变. 这个系统的陶瓷材料具有 K_t/K_p 较大, 频率常数比较高等特点. X-ray 衍射结构分析发现此系统的相界在 $0.04 < x < 0.06$ 之间; 材料的一些主要性能在相界附近达到极值. 利用介电系数-温度曲线, 并结合热激电流曲线对此系统的弛豫性进行研究和分析; 初步研究了各配方组成的铁电-顺电的相变过程, 发现在一定的组成范围内, 材料在由铁电相向顺电相的转变过程中经历了一个过渡相区.

关 键 词: $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$; 无铅压电陶瓷; 准同型相界; 弛豫性相变; 过渡相区

中图分类号: TB 34 **文献标识码:** A

1 引言

压电陶瓷是实现机械能与电能相互转换的功能材料, 现在对压电陶瓷的研究主要集中在锆钛酸铅 (PZT) 系材料. 但 PZT 陶瓷的主要成分之一是 PbO , 而 PbO 是一种易挥发的有毒物质, 这不仅与日益高涨的环境保护的要求背道而驰, 而且也给工艺上和产品的稳定性方面带来不少问题. 压电陶瓷的无铅化或低铅化成为压电陶瓷发展的趋势之一.

钛酸铋钠 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (简称为 NBT) 是一种钙钛矿型的 A 位离子复合取代铁电体, 发现于 1959 年. 它的居里点在 320°C , 在室温下有相当大的剩余极化 $P_r=38\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 和相当大的矫顽场 $E_c=73\text{kV}/\text{cm}$. 由于有很强的铁电性, 钛酸铋钠及相关材料被认为是很有前途的无铅压电材料^[1~6]. 而且 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 是一种鲜被研究的 A 位取代的铁电体, 它的相变行为复杂^[6~11]. 由于以上原因, 钛酸铋钠及相关材料在国际引起其愈来愈多的学者的注意, 正在进行深入的研究.

钛酸铋钠陶瓷有两个缺点: 它们极难极化和难以烧成致密样品^[11]. 研究表明, A 位进行取代可克服上述的缺点, 而且可提高一些压电性能. 本工作通过加入 BaTiO_3 , 对 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 进行 A 位取代改性, 即对 $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ ($x=0.02$ 、 0.04 、 0.06 、 0.08 、 0.10) 固溶体系统进行系统研究: (1) 通过组成-相结构研究、组成-压电性能研究确定相界, 并根据对 PZT 等材料的研究成果, 在相界附近, 材料的压电活性好, 性能优良, 以期在该系统中找到性能优良的压电陶瓷组成. (2) 通过热激电流、介电-温度曲

收稿日期: 1999-10-22, 收到修改稿日期: 1999-11-17

作者简介: 初宝进 (1975-), 男, 硕士研究生.

线研究, 确定该类陶瓷的铁电-顺电相变特征类型. 在本系统的若干配方组成中发现了温度范围 (几十摄氏度到上百摄氏度) 宽广的过渡相区.

2 实验

2.1 陶瓷样品的制备

以化学纯 Na_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 BaCO_3 为原料, 根据化学式 $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 的理论含量配料. 其中 x 分别为 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10. 以上顺序将各配方编号为 1~5#. 将配好的料以无水酒精为介质, 球磨混合, 干燥后过筛, 在刚玉坩埚中预合成. 合成条件为: $900\sim 1000^\circ\text{C}$, 保温 2h.

把熟料敲碎、粗筛后球磨. 干燥后加粘结剂、造粒, 压成 $\phi 15\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的试片. 排塑后烧结. 烧结条件: $1180\sim 1200^\circ\text{C}$ 保温 1h. 磨片上电极.

在硅油中加 $3\sim 4\text{kV/mm}$ 的直流电场 80°C 下进行极化. 极化后的陶瓷片放置一昼夜后测量其性能.

2.2 性能测量

用“谐振-反谐振法”测量并计算样品与谐振反谐振频率相关的压电参数. 用 CY2611 型电容测量仪测量各材料的电容和介电损耗, 计算介电系数 ϵ_{33}^T . 用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测量压电系数 d_{33} . 用铁电极化装置得到电滞回线, 以确定各材料的矫顽场和自发极化. 将以上述极化条件极化的样品放置一昼夜后测得热激电流曲线, 测试条件: 升温速度 6°C/min , 并联电阻 $12\text{k}\Omega$. 用电容电桥和 X-Y 记录仪测得介电常数-温度曲线. 1~5# 样品进行了 X-ray 衍射结构分析.

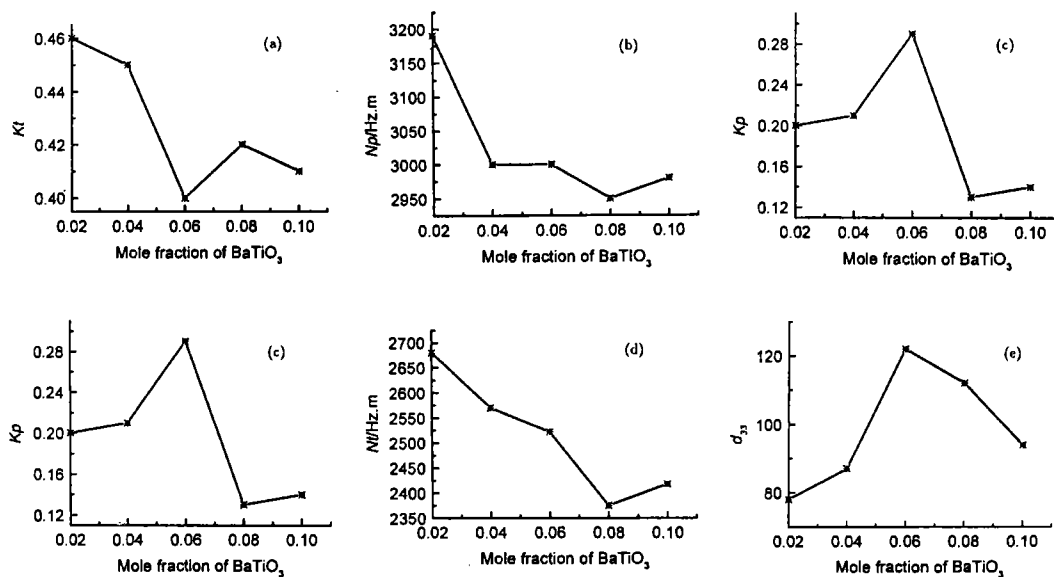


图 1 NBT-BT 陶瓷压电性能与组成的关系

Fig. 1 Dependence of piezoelectric properties on compositions of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics

3 实验结果

测量得到的各配方组成的性能列于表 1. 为了进一步研究的方便, 将一些主要的物理性能与组成作图, 见图 1.

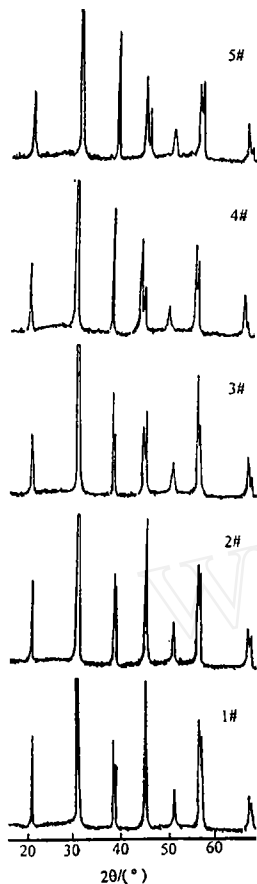


图 2 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 陶瓷的 X-ray 衍射图谱

Fig. 2 X-ray spectra of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics

图 2 是各配方的 X-ray 衍射图谱, 从图上可清楚的看到, 随着组成的变化, 结构也发生了变化.

图 3、4 分别为极化样品的热激电流曲线与未极化样品的介电系数 - 温度曲线, 可以发现去极化温度与介电峰值温度、介电峰值温度是不一致的.

将各配方组成的去极化温度与居里温度在同一个坐标系内作图, 得到图 5. 图 5 为 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 系统相界附近各配方组成从铁电相向顺电相转变的相变过程示意图.

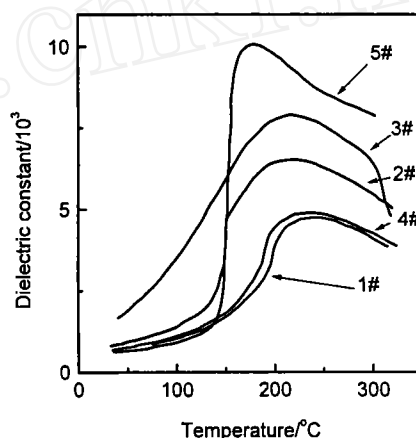


图 3 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 陶瓷介电系数与温度的关系

Fig. 3 Temperature dependence of dielectric constant of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics

4 讨论

4.1 相界及性能研究

4.1.1 X-ray 衍射结构分析

在常温下, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 为三方相, BaTiO_3 为四方相. 根据准同型相界的定义, 在准同型相界, $(1-x)\text{NBT-xBT}$ 结构将由三方相向四方相转变. X-ray 衍射的结果的确如此.

将各配方的衍射图谱指标化. 发现各配方都为单一的钙钛矿结构, 1[#]、2[#] 即 NBT-BT2、

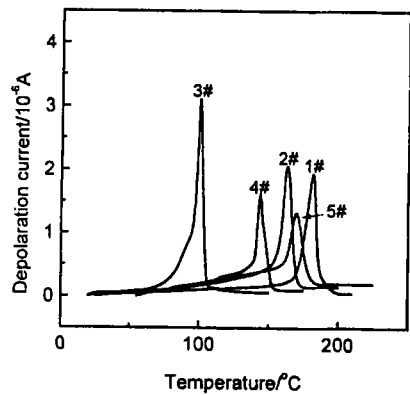


图 4 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 陶瓷的 TSDC 曲线

Fig. 4 TSDC curves of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics

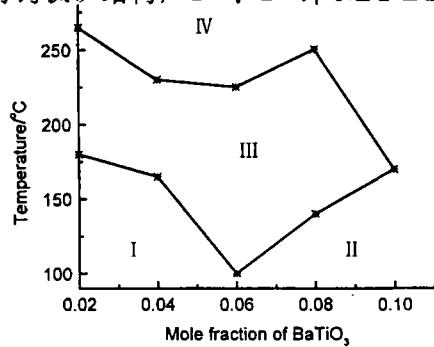


图 5 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 系统相界附近的铁电 - 顺电相变示意图

Fig. 5 Schematic of phase transition of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system near morphotropic boundary

I : Rhombohedral region (ferroelectric); II : Tetragonal region (ferroelectric); III : Transitional region; IV : Tetragonal region (paraelectric)

表 1 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 陶瓷的性质
Table 1 Properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics

Property		NBT-BT2	NBT-BT4	NBT-BT6	NBT-BT8	NBT-BT10
Coupling factor	K_t	0.46	0.45	0.40	0.42	0.41
	K_p	0.20	0.21	0.29	0.13	0.14
Piezoelectric constant	d_{33}	78	87	122	112	94
Dielectric constant	ϵ_{33}^T	402	445	601	841	764
Frequency	N_p	3190	3000	3000	2950	2980
constant/Hz·m	N_t	2680	2570	2522	2375	2418
Poson ratio	σ	0.26	0.25	0.25	0.25	0.24
Dielectric loss	$\text{tg}\delta$	0.0173	0.0207	0.0179	0.0204	0.0239
Curie point/°C	T_c	265	230	225	250	170
Depolaration temperature/°C	T_p	180	165	100	140	170
Remanent polaration/ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	P_r	37	—	40	36	22.5
Coercive field/ $\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$	E_c	4700	—	2880	3200	2880

NBT-BT4 为三方相, 4[#]、5[#] 即 NBT-BT8、NBT-BT10 为四方相. 3[#] 即 NBBT 6 为三方相与四方相的共存相. 从趋势看, 随着 BaTiO_3 量的增加, 材料结构由三方向四方转变. 在 $x=0.06$ 附近 $(1-x)\text{NBT-}x\text{BT}$ 的结构由三方相转变为四方相, 也就是说, NBT-BT 系统的准同型相界在 $x=0.06$ 附近某一点上.

4.1.2 相界与性能关系

将表 1 的各配方组成的一些物理参数对组成作图. 可以看到, 由于在相界处结构的变化, 这些物理参数在相界附近达到极值. 在 $x=0.06$ 处, 平面机电耦合系数 K_p 达到极大值 0.29, 压电系数 d_{33} 达到极大值 122, 居里温度 T_c 有一极值点 225°C , 去极化温度 T_p 达到极小值 100°C . 在相界附近的另一点 $x=0.08$ 处, 厚度振动频率常数 N_t 达到极小值 2375, 径向振动频率常数 N_p 达到极小值 2950, 介电系数达到极大值 841.

4.1.3 材料性能的评价

从表 1 中可以看到, 这五个配方都有较高的 K_t , 较小的 K_p , K_t/K_p 较大, 也就是说各向异性较大; 特别是 NBT-BT8 的 K_t/K_p 达到 3 以上. 当这些材料作为厚度振子时, K_t/K_p 较大有利于减少和消除不必要的振动, 使脉冲波形单纯. 而且它们都具有较高的 N_t ($2300\text{Hz}\cdot\text{m}$ 以上), 较小的介电系数. 适用于超声领域的应用.

4.2 弛豫特性研究

4.2.1 介电系数 - 温度曲线的讨论

弛豫铁电体的一个重要特征是弥散性相变, 即铁电 - 顺电相变是逐渐而非突变的, 在实验现象上表现为介电系数与温度关系曲线中介电峰的宽化. 从 1~5[#] 配方的介电系数 - 温度曲线上可看到, 除了 5[#], 1~4[#] 都表现为介电峰的宽化, 具有弛豫铁电体的特征. 5[#] 的介电系数在介电峰值温度附近急剧上升, 具有正常铁电体的特征.

4.2.2 热激电流研究

为进一步研究上述现象, 对各配方组成进行了热激电流与温度关系分析. 所谓的热激电流研究, 其基本过程是将样品以一定的速率升温, 用记录装置记录样品两极间的电流.

其基本原理是: $i = dQ/dt = dQ/dT \cdot dT/dt$ (Q 为电荷量, t 为时间) 对于电介质 $Q = P \cdot A$ (P 为极化强度, A 为样品的面积) 于是 $i = A \cdot dP/dT \cdot dT/dt$.

从上面的关系式可以看到, 若以一定的速率升温, 即 dT/dt 一定, 热激电流实际反映的是电介质极化强度随温度的变化. 在压电陶瓷中, 热激电流研究可反映出自发极化、空间电荷极化及其它一些极化随温度的变化, 也可以反映上述极化的大小、方向及其它相关的信息. 热激电流是研究电介质极化的一种强有力的方法. 在本工作中, 用这种方法确定经过极化的压电陶瓷的去极化温度.

把图 3 介电系数 - 温度曲线与图 4 热激电流曲线相比较, 可发现除了 5[#], 其余四种配方的去极化温度与介电峰值温度差别极大, 分别为 85°C 、 65°C 、 125°C 、 110°C . 这种现象也出现在 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 系统以及 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 中^[6,12]. 产生这种现象的原因, 综合起来分析可能有三种情况: 铁电 - 顺电相变; 铁电 - 反铁电相变; 宏畴 - 微畴转变. 第一种情况是不可能的, 因为若发生铁电 - 顺电相变, 介电常数在居里点应达到极值, 同时样品也应去极化, 也就是说介电温度曲线的峰值温度与去极化温度应是一致的. 至于铁电 - 反铁电相变, 很多文献的实验结果否定了这种可能性^[5,6]. 只有宏畴 - 微畴的转变能解释上述现象. 在热激电流曲线的去极化温度点, 材料发生由宏畴向微畴的转变, 随温度的进一步

升高, 微畴转化为极性微区, 在这个过程中, 试样仍处于铁电相, 变化的只是畴的大小, 铁电畸变程度也有可能发生极微小的变化, 但这并不影响 P_s 及 ϵ 随温度的升高继续增大, 因而在介电系数温度曲线上, 并未出现峰值或剧烈变化. 温度进一步升高, 极性微区转化为顺电相, 介电系数温度曲线才出现极值.

从实验结果及分析来看, 1~4[#] 配方为弛豫铁电体, 而 5[#] 为正常铁电体. 上述变化可以这样认为, BaTiO_3 的加入提高了 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 的有序度, 当加入量为 $0.08 < x < 0.10$ 的某一点时, $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 由弛豫铁电体转变为正常铁电体.

下面进一步分析上述现象. Nava Sette 分析了文献中有关复合钙钛矿型化合物中复合取代的两种 B 位离子的电价、半径、及其与形成有序结构的关系法则^[13], 认为两种复合取代的 B 位离子在电价和半径相差很大时, B 位离子在晶格上倾向于有序分布; 反之, 当两者在电价和半径上相近时, 则倾向于无序分布. 本工作发现 Nava Setter 的 B 位取代法则, 同样适用于本系统的 A 位复合取代. $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 是一种弛豫铁电体, 其弛豫性是由 A 位阳离子在晶格上的无序分布造成的. A 位阳离子的平均半径为 0.97\AA . 当加入半径为 1.40\AA 的 Ba^{2+} , 由于 Ba^{2+} 的半径要比 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 的 A 位离子的半径要大得多, Ba^{2+} 的加入可提高 A 位阳离子在晶格上分布的有序程度. 也就是说随着 BaTiO_3 加入量的增多, 材料发生了从弛豫铁电体向正常铁电体转化.

弛豫铁电体主要有以下三种类型: (1) 复合 B 位阳离子型: $A^{2+}(B_{1/3}^{2+}B_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ (PMN), $A^{2+}(B_{1/2}^{3+}B_{1/2}^{5+})\text{O}_3$ (PFN) 等. (2) 铁电 - 非铁电固溶体型: BaTiO_3 - BaSnO_3 , CaTiO_3 - BaTiO_3 等. (3) A 缺位型: $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{1-x}(\text{Zr,Ti})_{(1-x)/4}\square_{x/4}\text{O}_3$, SrTiO_3 - Bi_2O_3 - $n\text{TiO}_2$. 目前对弛豫铁电体的研究主要集中在上面的第一类, 而对 A 位有序 - 无序弛豫铁电体研究很少. 所以对 NBT-BT 系统弛豫铁电体的新体系进行研究, 无论在理论上还是实际应用上都有较大的意义.

4.2.3 铁电 - 顺电相变的初步研究

图 5 示意了 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 系统的铁电 - 顺电相变过程. 从图上可清楚的看到 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 系统在一定组成范围里, 在从铁电向顺电转变的过程中, 存在着一个温度范围宽广的区域, 本文仍沿用以前的名称, 称之为过渡相区. 越靠近相界, 过渡相区越为宽广, $0.94\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 的过渡相区达到 125°C . 关于过渡相区内系统材料的性质, 将作进一步的研究.

5 结论

1. X-ray 衍射表明 $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 系统的相界在 $x=0.06$ 附近.
2. $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 系统材料具有很大的各向异性, 特别是组成 NBT-BT8 的 K_t/K_p 达到 3 以上, 而且它们有较高的频率常数和较小的介电系数, 适用于众多超声换能检测领域的应用.
3. $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 随着 BaTiO_3 加入量的增多, 材料由弛豫铁电体向正常铁电体转变.
4. 在 $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 系统内, 在一定的组成范围里 ($x=0.02$ 、 0.04 、 0.06 、 0.08), 材料的热激电流峰值温度远低于介电系数 - 温度曲线的峰值温度, 即在它们

的顺电相 - 铁电相间存在着宽广的过渡相区.

参考文献:

- [1] Takenaka T, Huzumi A, Hata T, *et al.* *Silicates Industriels*, 1993, **7-8**: 136-142.
- [2] Takenaka T, Sakata K, Toda K. *Ferroelectrics*, 1990, **106**: 375-380.
- [3] Takenaka T, Okuda T, Takegahara K. *Ferroelectrics*, 1997, **196**: 175-178.
- [4] Nagata H, Takenaka T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 6055-6057.
- [5] Herabut A, Safari A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (11): 2954-2958.
- [6] 王天宝, 高敏等 (WANG Tian-Bao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1987, **2** (3): 223-232.
- [7] Pronin I P, Syrnikov P P, Egorov V A, *et al.* *Ferroelectrics*, 1980, **25**: 395-397.
- [8] Vakhrushev S B, Isupov V A, Kvyatkovsky B E, *Ferroelectrics*, 1985, **63**: 153-160.
- [9] Suchanicz J, Poprawski R. *Ferroelectrics*, 1997, **192**: 329-333.
- [10] Suchanicz J. *Ferroelectrics*, 1997, **200**: 319-325.
- [11] Suchanicz J. *Ferroelectrics*, 1997, **190**: 77-81.
- [12] 陈大任, 浦光华. 材料科学进展, 1992, **6**: 326-330.
- [13] Setter N, Cross L E. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**: 4356-4360.

Piezoelectric Property and Relaxation Phase Transition of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ System

CHU Bao-Jin, LI Guo-Rong, JIANG Xiang-Ping, CHEN Da-Ren

(Laboratory of Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: For $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) lead-free ceramic system the morphotropic boundary, piezoelectric property, relaxation property and phase transition were investigated. The piezoelectric ceramics of this system possess large ratios of K_t/K_p and high frequency constants. According to XRD patterns, the morphotropic boundary lies in the composition range of $0.04 < x < 0.06$. The main physical properties of this system can reach extreme values near the morphotropic boundary. The relaxation property of this system was studied by using dielectric constant-temperature curves and thermally stimulated depolarization current (TSDC) curves. Phase transition from ferroelectric to paraelectric phase was also primarily discussed and it was found out that the ceramics within a composition range possess transitional phase region between ferroelectric phase and paraelectric phase.

Key words $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$; lead-free piezoelectric ceramics; morphotropic boundary; relaxation phase transition; transitional phase region