

文章编号: 1000-324X(2004)04-0817-06

## $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电压电性能

李月明<sup>1,2</sup>, 陈 文<sup>1</sup>, 徐 庆<sup>1</sup>, 周 静<sup>1</sup>, 廖梅松<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 景德镇陶瓷学院, 景德镇 333001)

**摘 要:** 研究了  $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  陶瓷的介电和压电性能, 发现陶瓷从室温到 500°C 温度范围的介电谱中存在两个介电峰, 电滞回线显示第一个介电峰由铁电-反铁电相变引起的, 温度继续升高, 反铁电相由宏畴变为微畴, 微畴向顺电相转变导致了第二个介电峰, 该峰对应的相变为弥散型相变. 室温下陶瓷具有较高的剩余极化强度  $P_r=29.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和相对低的矫顽电场  $E_c=2.8\text{kV}/\text{mm}$ , 极化后的陶瓷显示出较高的压电常数  $d_{33}=120\text{pC}/\text{N}$  和机电耦合系数  $K_p=28.5\%$ , 以及高的频率常数  $N_p=2916\text{Hz}\cdot\text{m}$ , 120°C 具有最小的谐振频率温度系数.

**关键词:** 钛酸铋钠; 介电性; 压电性; 弛豫相变; 反铁电

**中图分类号:** TM 282 **文献标识码:** A

## 1 引言

自 1960 年 Smolenskii 等人<sup>[1]</sup>首次合成钛酸铋钠  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (简称 NBT) 并报道其压电性以来, 以钛酸铋钠为基的无铅压电材料, 由于其对环境友好以及烧成过程中无需气氛控制而受到愈来愈多学者们的关注<sup>[2~5]</sup>.

钛酸铋钠是一种钙钛矿型的 A 位离子复合取代的铁电体, 居里温度为 320°C, 室温下具有三方结构, 有相当大的剩余极化强度  $P_r=38\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 和较高的矫顽电场  $E_c=7.3\text{kV}/\text{mm}$ , 但其较高的矫顽场使得陶瓷的极化较为困难, 降低了其压电活性, 阻碍了该材料的应用. 后来, 研究发现钛酸铋钠可以和  $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ ,  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  等化合物形成固溶体, 且在某一组成范围内存在准同型相界 (MPB), 降低了矫顽电场, 提高了材料的压电性能<sup>[2~4, 6, 7]</sup>. 钛酸铋钾  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (简称 KBT) 也是一种铁电体, 居里温度为 380°C, 室温下具有四方结构, 有较低的矫顽电场  $E_c=1.5\text{kV}/\text{mm}$ <sup>[8]</sup>. 曾经报道由 NBT-KBT 组成的  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  二元系压电陶瓷具有很好的压电性能, 并在  $x=0.16\sim 0.20$  之间存在准同型相界, 在此范围内陶瓷的压电性能最佳<sup>[4, 7]</sup>. 但以前的报道主要集中在材料的压电性能上, 如机电耦合系数, 压电常数等, 对该材料的铁电特性, 相变类型, 以及材料的温度稳定性等缺乏较为详细的报道. 本文选择  $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (简称 NKBT) 作为研究对象, 详细分析该陶瓷的介电和压电性能.

收稿日期: 2003-07-03, 收到修改稿日期: 2003-09-12

基金项目: 国家自然科学基金 (50272044); 日本 NSG 基金, 湖北省自然科学基金 (2202AB076)

作者简介: 李月明 (1965-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 陈 文. E-mail: chenw@public.wh.hb.cn

## 2 实验

采用分析纯原料  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{TiO}_2$ , 准确称量后, 以无水乙醇为球磨介质球磨 4h, 干燥后压成圆片,  $850\sim 900^\circ\text{C}$  下保温 2h 合成, 合成后的粉料经 D/MAX-III 型 X 射线衍射仪上测试表明形成了钙钛矿型结构的晶体. 合成粉料再球磨 6h, 干燥后加入 3wt% 浓度的 PVA 溶液作为粘结剂, 在 150MPa 压力下压制成直径 20mm, 厚度 1~2mm 的圆片, 以  $250^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速度, 在  $1150\sim 1200^\circ\text{C}$  下保温 2h 烧结, 样品磨光后被银电极. 被银样品在 TH2816 型数字电桥和智能温控组成的测试系统中测量陶瓷的介电常数和介电损耗随温度的变化, 升温速率约  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 采用 Radiant 铁电测试系统测试陶瓷的电滞回线. 被银样品在  $80^\circ\text{C}$  下的硅油中施加 3kV/mm 的直流电场极化, 放置一天后, 在 HP4294A 精密阻抗分析仪测量陶瓷的电容, 介电损耗和阻抗随频率的变化, 并计算陶瓷的压电参数, 陶瓷的  $d_{33}$  则采用 ZJ-3A 型准静态  $d_{33}$  测试仪进行测量. 陶瓷样品在不同温度下的晶体结构采用一定温度下保温 1h, 液氮中淬冷, 在 D/MAX-III 型 X 射线衍射仪上进行测试.

## 3 结果和讨论

### 3.1 材料的介电性能

图 1 为 NKBT 陶瓷从室温到  $500^\circ\text{C}$  温度范围内在 1, 10, 100kHz 频率下的介电常数  $\epsilon$  和介电损耗  $\tan\delta$  随温度的变化. 可以看出, 介电常数-温度谱中存在两个介电反常峰, 从室温到第一个介电峰  $T_f$  的介电谱呈现出明显的介电弛豫特征, 即不同频率下介电常数不同, 介电常数的极大值所对应的温度  $T_f$  随频率增加向高温方向移动, 温度继续升高, 介电常数与频率的依赖性逐渐减弱, 当温度达到  $T_f$  时, 两者的依赖性又出现, 并出现第二个介电峰, 但介电峰温度  $T_m$  与频率的关系不明显, 继续升高温度后, 频率与介电常数的依赖性一直持续到  $500^\circ\text{C}$ , 表现为弛豫铁电体特征. 介电损耗-温度曲线则是在低于第一个介电常数温度峰  $30^\circ\text{C}$  左右出现了损耗峰, 同样表现出弛豫铁电体特征, 即高频下介电损耗高于低频下的损耗. 在  $T_m$  温度以上, 介电损耗随温度升高而快速增加, 主要是高温下材料的电导率快速增加而引起的.

产生上述两个介电反常峰的原因是由于升温过程中发生了铁电-反铁电-顺电相的转变, 为了验证这一观点, 对 NKBT 陶瓷进行了不同温度下的电滞回线测定, 如图 2 所示, 室温和  $80^\circ\text{C}$  下的电滞回线为铁电相特征, 而  $130^\circ\text{C}$  下则出现了双电滞回线, 该温度正好与第一个介电峰  $T_f$  相符, 说明了  $T_f$  温度为铁电-反铁电相变温度. 当温度升高至  $210^\circ\text{C}$  时, 材料的双电滞回线依然存在, 只是强度减弱而已, 表明材料仍保持反铁电相. 温度继续升高至  $T_f$  温度时, 陶瓷中的反铁电畴将由宏畴转变为微畴, 因而  $T_f$  温度以上表现出弛豫型特征, 至  $T_m$  温度下发生了反铁电-顺电相的转变. 关于 NBT 基压电材料的铁电-反铁电-顺电相相变,  $\text{NBT-BaTiO}_3^{[2]}$  和  $\text{NBT-PbTiO}_3^{[9]}$  等体系同样在第一个介电反常温度峰下观测到了双电滞回线. 最近 Siny 等<sup>[10]</sup> 采用低频拉曼光谱, 观测到了弛豫铁电体 NBT 宽化的中心峰, 应用耦合序参量的异相起伏模型, 解释了相变过程中出现反铁电相的可能性. Kreisel 等人<sup>[11]</sup> 也采用压力拉曼散射光谱研究 NBT 应力诱导相变机制时, 从 A、B 位离子位移和  $[\text{TiO}_6]$  八面体倾斜导致相变的机理, 解释了 NBT 晶体的相变是一种弛豫-反铁电交迭进

行的相变.

异常温度  $T_f$  是反铁电宏畴向微畴转变的温度, 根据姚熹<sup>[12]</sup> 提出弥散型相变铁电体的宏畴-微畴转变模型, 在  $T_f$  和  $T_m$  之间出现了许多极性微区, 介电常数随频率的变化起因于极性微区的热涨落以及极性微区的极化在外电场中的取向运动. 最近, 江向平等人<sup>[13]</sup> 在研究  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  固溶体的相变时, 在相界附近的组成 ( $\text{Zr}/\text{Ti}=37/33$ ) 极化后的陶瓷样品中观察到的介电谱与本实验介电谱极其相似, 同样出现异常温度点  $T_f$ , 他们采用了热激电流与温度关系的测定, 验证并解释了宏畴-微畴的自发转变, 相似的反铁电(宏畴)-弛豫(微畴)在  $\text{Pb}(\text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ <sup>[14]</sup>,  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ <sup>[15]</sup> 等系统中出现, 解释为正常铁电体-弛豫铁电体相变. 因此, 可以认为  $T_f$  为宏畴-微畴转变温度.

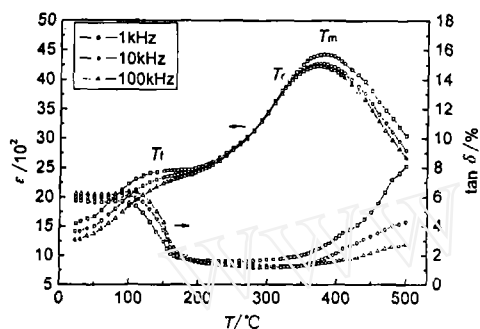


图 1 NKBT 陶瓷的介电常数  $\varepsilon$  和介电损耗  $\tan\delta$  随温度的变化

Fig. 1 Dielectric constant  $\varepsilon$  and dielectric loss  $\tan\delta$  for NKBT ceramics as a function of temperature

为了进一步验证铁电相与晶体结构之间的联系, 测定了不同温度下陶瓷的晶体结构, 见图 3. 从图 3 可以看出, 室温下 NKBT 陶瓷具有三方-四方共存结构, 随着温度的升高, 三方相结构逐渐向四方相结构转变, 在  $130^\circ\text{C}$  ( $T_f$ ) 三方相基本消失,  $150^\circ\text{C}$  为单一的四方相结构. 结合图 1 和 2 的介电谱和电滞回线, 可以认为尽管室温下晶体具有三方-四方共存结构, 但总体上表现为铁电体特征, 随着三方相的消失,  $130^\circ\text{C}$  以上的四方相则表现为反铁电相特征. 关于 NBT 陶瓷相结构与铁电特性, 许多文献<sup>[2~5]</sup> 已经证实室温下为三方铁电相, 随着温度的升高, 三方结构将转变为四方结构, 本实验则进一步验证了四方结构为反铁电相, 相应的第二个介电峰则是由四方反铁电相向四方顺电相的转变引起的. 最近我们对  $(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  的陶瓷进行了研究,

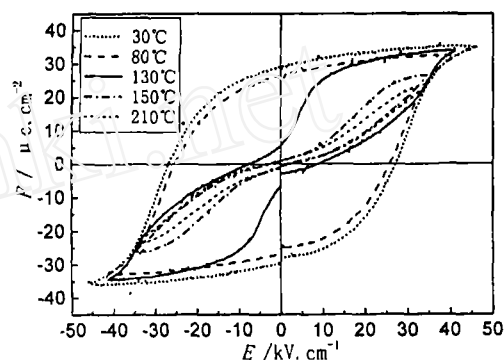


图 2 不同温度下 NKBT 陶瓷的电滞回线

Fig. 2  $P$ - $E$  hysteresis loop for NKBT ceramics at different temperature

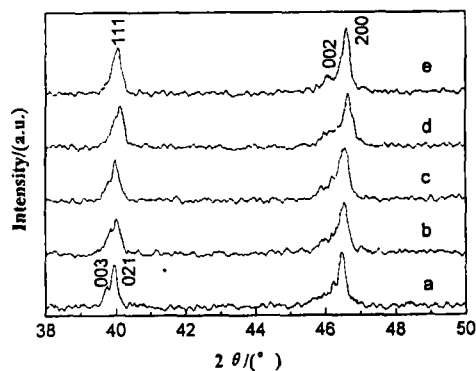


图 3 NKBT 陶瓷在不同温度下的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of NKBT ceramics at different temperatures

a: Room temperature; b:  $80^\circ\text{C}$ ; c:  $110^\circ\text{C}$ ; d:  $130^\circ\text{C}$ ; e:  $150^\circ\text{C}$

X 射线衍射验证其室温下为四方结构,并在室温下观测到了双电滞回线,其结果将另文报道.有关 NBT 基体系陶瓷的三方铁电 - 四方反铁电 - 四方顺电相的相变,在 NBT-BaTiO<sub>3</sub><sup>[2]</sup> 体系和 NBT-PbTiO<sub>3</sub><sup>[9]</sup> 体系中得到验证. Elkechai 等人<sup>[16]</sup> 则采用高温 X 射线衍射进一步验证了 NBT-KBT 体系的相结构随温度的变化过程.因此可以认为 NKBT 陶瓷在升温过程中发生了三方铁电 - 四方反铁电 - 四方顺电相的转变.

此外,从图 2 中 30°C 下测得的饱和电滞回线中可以得到 NKBT 陶瓷的剩余极化强度  $P_r=29.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和矫顽场  $E_c=2.8\text{kV}/\text{mm}$ ,与纯 NBT 的剩余极化强度  $P_r=38\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,矫顽场  $E_c=7.3\text{kV}/\text{mm}$  相比,剩余极化强度依然较高,但矫顽场大幅度降低,因而有利于材料的极化,提高材料的压电性能.

### 3.2 材料的压电性能和温度稳定性

将 NKBT 的陶瓷极化后,得到陶瓷的压电性能如表 1 所示.

表 1 NKBT 和 NBT 陶瓷的压电性能  
Table 1 Piezoelectric properties of NKBT and NBT ceramics

	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\tan\delta/\%$	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$K_p/\%$	$Q_m$	$N_\phi/\text{Hz}\cdot\text{m}$	$S_{11}^E/\text{pm}^2\cdot\text{N}^{-1}$
NKBT	760	3.32	120	28.5	105	2916	8.8
NBT <sup>[4]</sup>	354	1.5	14( $d_{31}$ )	12.0	430	—	7.62

与 NBT 相比,材料的压电常数  $d_{33}$ ,机电耦合因数  $K_p$ ,相对介电常数  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,介电损耗  $\tan\delta$  都有较大的提高.但机械品质因数  $Q_m$  则降低.这主要是因为 NKBT 的组成处于 NBT-KBT 二元体系的准同型相界附近,由于室温下三方 - 四方两相共存,材料的结构具有更多的活动性,较多的自发极化取向,较多的电畴能够转向,因而提高了材料的介电和压电性能.也由于这种结构活动性的增大,内摩擦增加,使得介电损耗  $\tan\delta$  增加,机械品质因数  $Q_m$  降低.

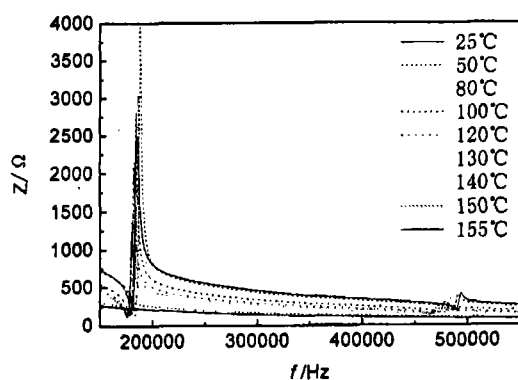


图 4 NKBT 陶瓷在不同温度下的介电频谱  
Fig. 4 Dielectric constant  $\epsilon$  as a function of frequency  $f$  for NKBT ceramics at different temperatures

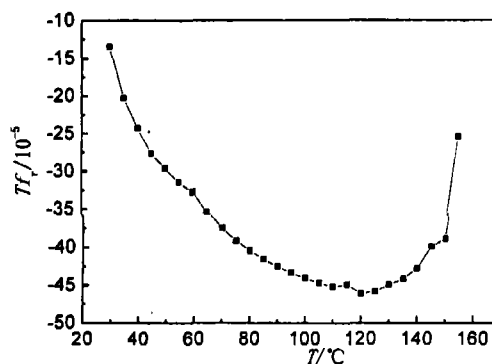


图 5 NKBT 陶瓷的谐振频率温度系数  $Tf_r$  与温度  $T$  的关系  
Fig. 5 Resonance frequency temperature coefficient  $Tf_r$  as a function of temperature for NKBT ceramics

图 4 是 NKBT 陶瓷在不同温度下的阻抗频谱,可以看出 130°C 以下材料仍然保持较高的压电性能,但 130°C 以上,材料的压电性能消失很快,表明材料在此温度上压电性能很

低, 从图 2 的电滞回线中可以看出, 高温下陶瓷的剩余极化强度  $P_r$  很小, 这将会影响到材料的使用温度范围. 图 5 是不同温度下陶瓷的径向伸缩谐振频率温度系数  $Tf_r$ , 从图中可以看出, 从室温到  $120^\circ\text{C}$  温度范围内, 谐振频率温度系数为负值, 且温度越高, 谐振频率温度系数越小, 在  $120^\circ\text{C}$  时谐振频率温度系数  $Tf_r$  达到极小值, 为  $-4.83 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ , 此后, 谐振频率温度系数随温度升高而增加. 由于频率温度系数主要受到材料的弹性柔顺系数  $S_{11}^E$  的影响, 因而弹性柔顺系数的变化直接影响到频率温度系数. 材料在升温过程中, 热运动加剧, 离子间的平衡距离增加, 相互作用力减弱, 因而较小的应力就可以产生较大的应变, 即弹性柔顺系数随温度升高而变大, 则谐振频率降低, 谐振频率温度系数为负值. 另一方面, 弹性柔顺系数随温度升高而变小往往是与相结构的变化相联系的<sup>[17]</sup>, 对  $\text{BaTiO}_3$  压电陶瓷早已测出, 在发生四方 - 正交相变以及正交 - 三角相变的温度,  $S_{11}^E$  呈极大值, 因而相变点以上的温度范围内  $S_{11}^E$  随温度升高而减小, 频率温度系数为正. 在 PZT 系统中, 四方 - 三方相界随温度升高偏向富锆侧, 因而相界附近组成随温度升高将发生三方到四方的相变<sup>[18]</sup>. 此外, 从 Takenaka 等人<sup>[2]</sup>得到的 NBT-BaTiO<sub>3</sub> 相图和 Sakata 等人<sup>[9]</sup>得到的 NBT-PbTiO<sub>3</sub> 相图中也可以看到, 相似的相界弯曲同样在这些体系中存在, 即四方 - 三方相界随温度升高偏向富 NBT 侧. 由于 NKBT 处于相界附近的组成, 随着温度的升高, 也将发生三方 - 四方的相变, 因此, 当温度升高后发生三方相向四方相的转变, 从图 3 的不同温度下的 XRD 图谱可知, 在  $130^\circ\text{C}$  以上三方相全部转变为四方相, 此时弹性柔顺系数随温度升高而减小, 所以谐振频率温度系数向正方向变化.

## 4 结论

通过对  $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  陶瓷的介电、铁电和压电性能研究, 得到以下结论.

1. 观测到了陶瓷在  $130^\circ\text{C}$  以上的双电滞回线, 证实了陶瓷的相变在居里温度以下存在铁电 - 反铁电相变, 该相变导致材料在  $130^\circ\text{C}$  左右发生去极化.
2. 材料具有弛豫型相变特征, 介电谱中的两个介电峰是由于铁电 - 反铁电相变和反铁电 - 顺电相变引起的.
3. 室温下陶瓷具有较强的铁电性, 剩余极化强度  $P_r=29.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和矫顽场  $E_c=2.8\text{kV}/\text{mm}$ .
4. 极化后的陶瓷显示出较高的介电和压电性能, 压电陶瓷在室温附近具有较好的频率温度稳定性,  $120^\circ\text{C}$  具有最小的谐振频率温度系数.

## 参考文献

- [1] Smlenskii G A, Isupov V A, Afranovskaya A I, et al. *Sov. Phys. Solid St*, 1961, **2** (11): 2651-2654.
- [2] Takanaka T, Maruyama K I. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1991, **30** (9B): 2236-2239.
- [3] Park S E, Hong K S. *J. Mater. Res.*, 1997, **12** (8): 2152-2157.
- [4] Sasaki A, Chiba T, Mamiya Y, et al. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**: 5564-5567.
- [5] Chu Baojin, Chen Daren, Li Guorrong, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2002, **22**: 2115-2121.
- [6] Said S, Mercurio J P. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2002, **21**: 1333-1336.
- [7] 王天宝, 王列娥, 卢永康, 等 (Wang Tian-Bao et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1986, **14** (1): 14-22.
- [8] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics*(Academic Press, London and New York), 1971.
- [9] Sakata K, Takenaka T, Naitou Y. *Ferroelectrics*, 1992, **131**: 219-226.

- [10] Siny I G, Husson E, Beny J M, *et al. Physics B*, 2001, **293**: 382.
- [11] Kreisel J, Glazer A M, Bouvier P, *et al. Physical Review B*, 2001, **63**: 1-10.
- [12] Yao X, Chen Z L, Cross L E. *J. Appl. Phys.*, 1983, **54**: 3399-3403.
- [13] 江向平, 方健文, 曾华荣, 等. 物理学报, 2000, **49**: 802-806.
- [14] Dai X, Digiovanni A, Viehland D. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**: 3399-3405.
- [15] Chu F, Setter N, Kagantsev A K. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**: 5129-5134.
- [16] Elkechai O, Manier M, Mercurio J P. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1996, **157**: 499-506.
- [17] Newnham R E. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1974, **53**: 53-58.
- [18] Lucata P G, Constantiescu F L, Barb D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, **68**: 533-539.

## Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics

LI Yue-Ming<sup>1,2</sup>, CHEN Wen<sup>1</sup>, XU Qing<sup>1</sup>, ZHOU Jing<sup>1</sup>, LIAO Mei-Song<sup>1</sup>

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Jingdezhen Ceramics Institute, Jingdezhen 333001, China)

**Abstract:** Dielectric and piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics were investigated. The results show that ferroelectric-antiferroelectric and antiferroelectric-paraelectric phase transition with relaxor characteristic occur from room temperature to 500°C, leading to the two peaks of electric permittivity to temperature. At room temperature, it has relative high remanent polarization  $P_r=29.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and low conceive field  $E_c=2.8\text{kV}/\text{mm}$ . The polarized ceramics have good piezoelectric properties such as piezoelectric constant  $d_{33}=120\text{pC}/\text{N}$ , electromechanical coupling factor  $K_p=28.5\%$ , frequency constant  $N_\phi=2916\text{Hz}\cdot\text{m}$ , as well as minimum resonance frequency temperature coefficient at 120°C.

**Key words** sodium-bismuth titanate; dielectric properties; piezoelectric properties; relaxor phase transition; antiferroelectric