

非化学计量和掺杂对 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ 陶瓷电性能的影响

初宝进 李国荣 殷庆瑞 张望重 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)

(2001 年 4 月 23 日收到,2001 年 5 月 13 日收到修改稿)

研究了非化学计量和掺杂对无铅压电陶瓷 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ 的压电性能及去极化温度的影响. 研究发现 A 位非化学计量可以提高陶瓷的压电性能; B 位掺杂对材料电学性能的影响规律类似于 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系压电陶瓷的相关规律; 由于非化学计量和掺杂会影响到 A 位离子对 B 位离子与氧离子形成的 BO_6 八面体的耦合作用, 影响到畴的稳定性, 从而影响到 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ 陶瓷的去极化温度. 所研究的陶瓷样品的去极化温度越低, 压电系数越高.

关键词: 无铅压电陶瓷, 非化学计量, 掺杂, 电性能

PACC: 7760, 7780B

1 引 言

压电陶瓷作为一类重要的功能材料, 在机械、电子、精密控制等领域有着广泛的应用. 然而, 目前实用的压电陶瓷主要是以 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (PZT) 为基的材料, 其中氧化铅约占原料总量 70% 左右, 在材料的制备过程中, 铅的挥发会给环境带来很大的损害, 因而压电陶瓷无铅化或低铅化成为此类陶瓷发展的趋势之一, 以适应环境保护的要求.

目前, 无铅压电陶瓷材料主要有铌酸盐陶瓷 (如 $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ 陶瓷)、钛酸盐陶瓷 (如 BaTiO_3 , $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 陶瓷)、铋层状结构的压电陶瓷 (如 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷) 等. $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 是一种 A 位复合取代的钙钛矿型结构的铁电材料, 在室温下它的剩余极化为 $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场为 $E_c = 7.3 \text{ kV}/\text{mm}$, 具有很强的铁电性^[1]. 自从 1960 年 Smolenskii 报道该物质的铁电性以来, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 系材料引起了越来越多研究者的注意. 针对 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 及其固溶体陶瓷的压电性能, 王天宝、Takenaka 等人作了大量的研究^[2-7], 它们被认为是一类很有前途的无铅压电材料.

我们曾详细研究了 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 陶瓷系统相界附近压电陶瓷的性能^[8], 通过 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$

与 BaTiO_3 固溶, 改善了纯 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 陶瓷矫顽场高不易极化和不易烧结等缺点. 研究比较后认为相界附近的 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ 陶瓷具有各项异性大、频率常数比较高、压电系数比较大等特点, 矫顽场由原来的 $7.3 \text{ kV}/\text{mm}$ 降为 $3.2 \text{ kV}/\text{mm}$, 是此系统中综合性能较好的组分. 针对此组分, 本工作研究了 A 位非化学计量和 B 位掺杂对 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ 陶瓷压电性能及退极化温度的影响.

2 实验过程

采用传统的氧化物合成法制备所需的压电陶瓷样品. 以化学纯的 Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , BaCO_3 , Nb_2O_5 , Co_2O_3 为原料, 根据下面的化学式进行配料, 基础配方为 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$; A 位非化学计量的配方为 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92-x}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$, $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92+x}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$; B 位掺杂的配方为 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08} + 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08} + 3\text{Co}_2\text{O}_3$), 其中 $x \leq 0.01$. 上述配方按以上顺序分别编号为 NBBT, $\text{NBBT}(1-x)$, $\text{NBBT}(1+x)$, NBBTnb 和 NBBT-Co . 将配好的生料以无水酒精为球磨介质, 球磨混合均匀后在刚玉坩埚中合成, 合成温度为 900 — 1000°C , 保温时间为 2h . 所得的熟料球磨后加黏结剂, 压成直径为 15mm , 厚度为 1mm 的圆片素坯. 素坯在空气气氛中, 1140 — 1190°C 的温度下保温 1h 烧

成.将获得的瓷坯磨片后烧渗银电极,然后在 80°C 的硅油中施加 $3\text{--}4\text{kV/mm}$ 的直流电场极化.极化后的样品放置一昼夜后测量电学性能和热激电流.利用由电容电桥和电炉组成的装置测量未极化样品的介电系数-温度特性.

3 实验结果

3.1 X 射线衍射分析

图 1 是所研究的 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 陶瓷的 X 射线衍射图谱.从图 1 可以看到,所研究的陶瓷都形成了纯的钙钛矿结构.我们已经知道^[8],NBBT 陶瓷处于相界的四方相区一侧,为四方结构.从图上可看到,非化学计量和掺杂的陶瓷样品没有改变基础配方 NBBT 陶瓷的结构,都为四方结构;值得注意的是 B 位掺杂钴的 NBBTC₀ 陶瓷的衍射图谱的第一个衍射峰发生了明显的分裂,根据四方相的晶面面距公式

$$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2,$$

由于四方相的 a 轴和 c 轴是不相等的,所以实际上第一个衍射峰是 (100) 面和 (001) 面的衍射峰叠加而成的^[9],只不过其他陶瓷样品 c 和 a 相差比较小,因而没有出现明显的分峰现象.X 射线衍射的结果表明 B 位掺杂低价的钴提高了结构的畸变程度,这主要是由于掺杂形成的氧空位引起晶胞的收缩和歪曲^[10].

3.2 A 位非化学计量和 B 位掺杂对材料压电性能的影响

表 1 列出了所研究的五种压电陶瓷的部分压电性能.从表中可看到,NBBT $(1-x)$,NBBT $(1+x)$ 和 NBBTNb 陶瓷的压电常数 d_{33} 比基础配方 NBBT 陶瓷都有所增大,特别是的 B 位掺杂高价铌的 NBBTNb 陶瓷的压电常数 d_{33} 达到 149pC/N ,这可能是目前 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 系压电陶瓷的最大值. A 位多加 $(\text{BiNa})^+$ 和少加 $(\text{BiNa})^+$ 都会提高 NBBT 陶瓷的压电常数,这为提高 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 系陶瓷的压电性能提供一个新的途径.

从表 1 中还可以看到,与 NBBT 陶瓷相比, B 位掺杂五价铌的 NBBTNb 陶瓷的 d_{33} 增大,介电系数增大,损耗增大,而 B 位掺杂三价钴的 NBBTC₀ 陶瓷的 d_{33} 减小,介电系数减小,损耗减小,这个规律与 PZT

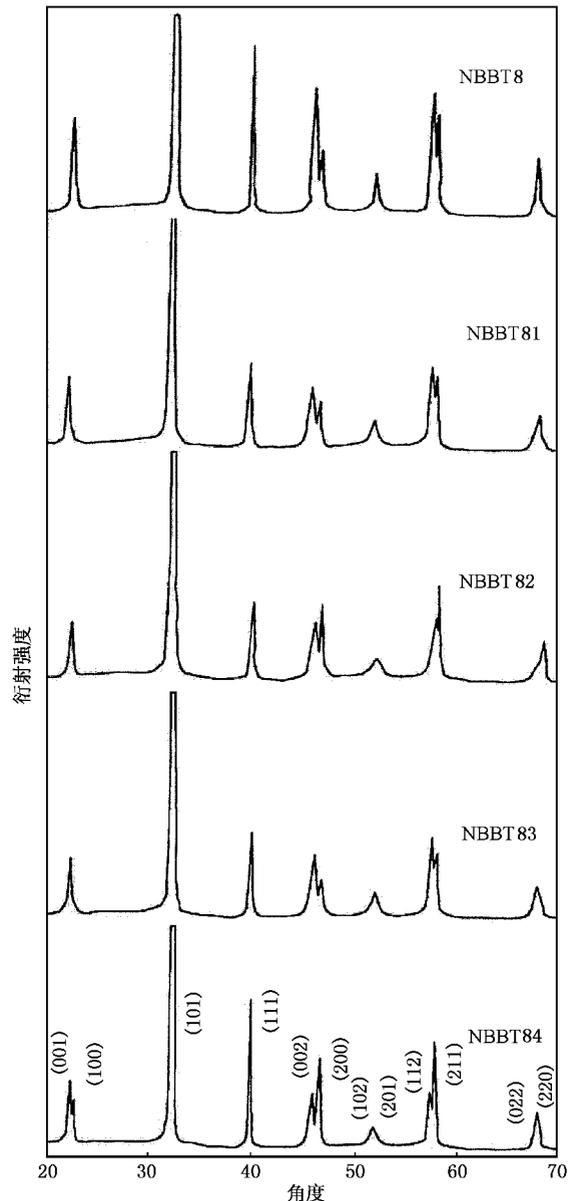


图 1 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 陶瓷的衍射图谱

系压电陶瓷的掺杂对压电性能的影响规律十分类似.

3.3 去极化温度与介电峰值温度的相互关系

图 2,3 分别是所研究样品的热激电流与温度的关系曲线和介电系数-温度的关系曲线.相应的去极化温度和介电峰值温度列于表 1 中.对于 NBBTC₀ 的介电系数与温度的关系曲线,我们发现在高温下还存在另一个介电峰,这个介电峰可能是由于其他弛豫过程引起的,其机理有待于进一步的研究.由于此现象与本文所讨论的内容无太多的联系,故本文

对此现象不作讨论. 由于高温介电峰的存在, 使得 T_m 并不明显, 因此表中没有给出 NBBTCo 的 T_m 值, 从图上可看到, T_m 大约在 245°C 附近的平台处. 从上述图表可看到, 这些陶瓷中都存在去极化温度远

低于介电系数-温度曲线的峰值温度的现象, 我们认为这种现象是由于样品在远低于介电峰值温度的温度下发生宏畴-微畴或宏畴-微小畴的转变引起的^[8].

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

| | NBBT | NBBT(1-x) | NBBT(1+x) | NBBTNb | NBBTCo |
|------------------------------|--------|-----------|-----------|--------|--------|
| $d_{33}/\text{pC/N}$ | 112 | 140 | 125 | 149 | 108 |
| $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ | 841 | 870 | 740 | 1230 | 450 |
| $\text{tg}\delta$ | 0.0204 | 0.0281 | 0.0212 | 0.0390 | 0.0150 |
| $T_m/\text{°C}$ | 250 | 210 | 215 | 250 | — |
| $T_d/\text{°C}$ | 140 | 125 | 135 | 70 | 155 |

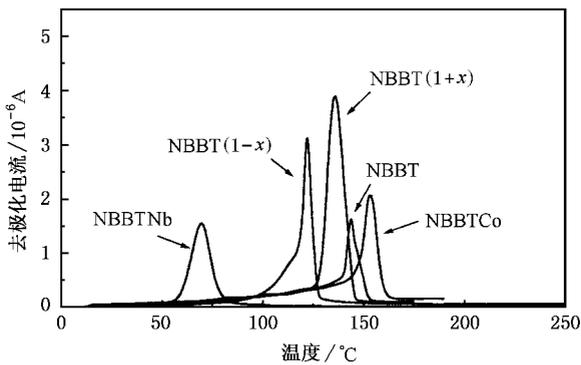


图 2 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 陶瓷的热激电流曲线

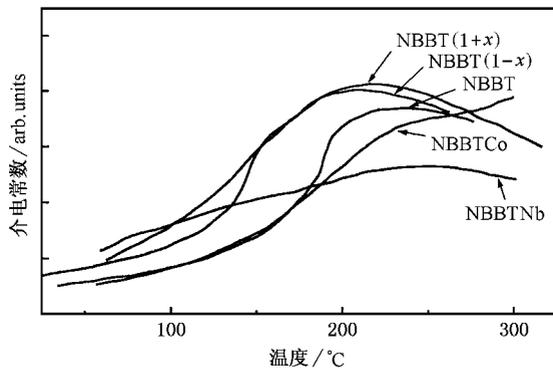


图 3 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 陶瓷介电系数与温度的关系

4 讨 论

对于在居里温度以下结构为四方相的压电陶瓷, 它们在极化时发生 180°和 90°铁电畴的转向, 而更主要的是 180°畴的转向, 原因是 90°畴的转向比较困难. 如果非化学计量和掺杂使 90°畴的转向更加容

易, 那么就会充分挖掘压电陶瓷的潜力, 提高压电性能, 使压电系数增大. 对于 A 位非化学计量的陶瓷样品, A 位少加 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})^+$ 产生 A 位空位, 晶格松弛缓冲了 90°畴转向造成的应力, 易于 90°畴的转向, 导致压电系数增大; 对于 A 位多加 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})^+$ 的 NBBT(1+x) 陶瓷, 由于空气中的氧会进入晶格补偿多加的 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})^+$ 的电价, 从而产生 B 位的空位. B 位的空位与 A 位空位相类似, 它会使晶格松弛, 有利于提高压电系数, 但同时它也会削弱 B 位对自发极化的贡献, 不利于提高压电系数, 因此它对压电系数的影响是不确定的. 从我们的实验结果看, A 位多加 $(\text{BiNa})^+$ 有利于 90°畴的转向, 这种效应起主要作用, 提高了压电系数. 至于 B 位掺杂对压电系数的影响, NBBT 陶瓷的 B 位掺杂高价的 Nb^{5+} 相当于软性添加物, 而掺杂低价 Co^{3+} 则相当于硬性添加物. 硬性添加物和软性添加物对 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 压电陶瓷压电性能的影响规律已有比较成熟的讨论, 本文对此不再赘述.

Cochran 认为^[11], 钙钛矿结构的 ABO_3 铁电体可以看成是由 BO_6 八面体形成的网络结构, 具有铁电活性的 BO_6 八面体是通过 BO_6 八面体间的 A 位阳离子耦合在一起的, 形成铁电畴. 对于 ABO_3 铁电体, BO_6 八面体大的偶极矩及 A 位阳离子与 BO_6 八面体间较强的耦合作用有利于铁电畴的稳定^[12]. 如果由于某种原因 A 位阳离子与 BO_6 八面体的耦合作用降低, 将会降低铁电畴的稳定程度, 导致去极化温度的降低.

对于 A 位少加 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})^+$ 的 NBBT(1-x) 陶瓷, 大量 A 空位的产生降低了 A 位与具有铁电活性的 TiO_6 八面体间的耦合作用, 降低了铁电畴的稳定

程度,从而导致了去极化温度的降低.NBBT 陶瓷中多加 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})^{\delta+}$ 产生的 B 位空位与 A 位空位相似,会削弱 A 位与具有铁电活性的 BO_6 八面体间的相互耦合作用,也导致了去极化温度的降低.对于 B 位掺杂高价铌的样品, Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} 形成 Nb_i 缺陷,同时产生 A 位的空位以补偿这种作用, A 位空位的产生导致去极化温度的降低; B 位掺杂钴产生氧空位的作用正好与此相反^[9].

从上面的讨论可以看到,非化学计量和掺杂对压电系数和去极化温度的影响反映了材料性能对微观结构的依赖关系;压电系数和去极化温度的变化是材料微观结构变化的不同表现形式,它们之间存在着一定的联系.对于 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 陶瓷,由于在介电峰值温度以下存在着宏畴-微畴的转变,所

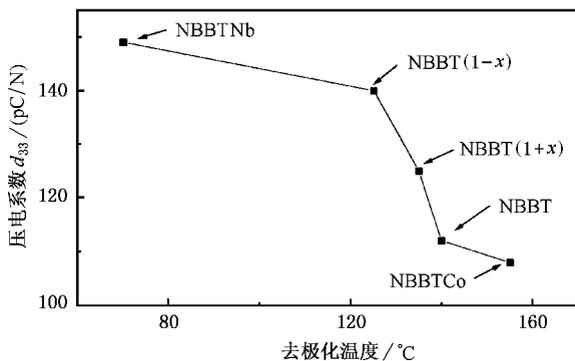


图4 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 陶瓷压电系数与去极化温度的关系

以去极化温度在一定程度上反映了铁电畴的稳定程度,去极化温度越低,畴的稳定程度越低,在施加电场极化时更易于 90° 畴的转向,压电系数就会越高.图4是所研究的 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 陶瓷去极化温度与压电系数的关系,实验结果反映出了上述现象,去极化温度越低,压电系数越高.

5 结 论

本工作研究了非化学计量和掺杂对 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{\lambda}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ 陶瓷压电性能和去极化温度的影响,主要得到以下结论:

1. 对于 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{\lambda}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ 陶瓷, A 位多加或少加 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})^{\delta+}$ 和 B 位掺杂高价铌都会提高材料的压电性能.

2. 与 PZT 系压电陶瓷的掺杂规律类似 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{\lambda}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ 陶瓷 B 位掺杂高价的 Nb^{5+} 相当于软性添加物,可使 d_{33} 增大,介电系数增大,损耗增大,而掺杂低价的 Co^{3+} 相当于硬性添加物,结果与掺杂 Nb^{5+} 相反.

3. 非化学计量或掺杂对 A 位离子与 BO_6 八面体的耦合作用的影响导致了材料去极化温度的升高或降低.

4. 所研究陶瓷材料的去极化温度越低,压电系数越高.

[1] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, N. N. Krainik, *Fizika. Tverd. Tela.* **2** (1960), 2982.
 [2] T. Takenaka, A. Huzumi, T. Hata *et al.*, *Silicates Industrials*, **7-8** (1993), 136.
 [3] T. Takenaka, K. Sakata, K. Toda, *Ferroelectrics*, **106** (1990), 375.
 [4] T. Takenaka, T. Okuda, K. Takegahara, *Ferroelectrics*, **196** (1997), 175.
 [5] H. Nagata, T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997), 6055.
 [6] A. Herabut, A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997), 2954.
 [7] Tian-bao Wang, Min Gao *et al.*, *Journal of Inorganic Materials* **2** (1987), 233 (in Chinese) [王天宝、高敏等, *无机材料学报*, **2** (1987), 223].

[8] Bao-jin Chu, Guo-rong Li *et al.*, *Journal of Inorganic Materials*, **15** (2000), 815 (in Chinese) [初宝进、李国荣等, *无机材料学报*, **15** (2000), 815].
 [9] Xiang-ping Jang, Doctoral Dissertation of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences (2000) [江向平, 博士学位论文 (2000)].
 [10] Huanan Institute of Technology, Tianjing University, *Piezoelectric Ceramics* (Press of National Defense Industry, 1979), p. 73 (in Chinese) [华南工学院, 天津大学, *压电陶瓷* (国防工业出版社, 1979), p. 73].
 [11] W. Cochran, *Adv. Phys.*, **9** (1987), 387.
 [12] X. Dai, A. Digiovanni, D. Viehland, *J. Appl. Phys.*, **74** (1993), 3399.

INFLUENCE OF NONSTOICHIOMETRY AND DOPING ON ELECTRICAL PROPERTIES OF $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ CERAMICS

CHU BAO-JIN LI GUO-RONG YIN QING-RUI ZHANG WANG-ZHONG CHEN DA-REN

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

(Received 23 April 2001; revised manuscript received 13 May 2001)

ABSTRACT

Influence of nonstoichiometry and doping on piezoelectric properties and depolarization temperature of lead-free piezoelectric ceramics $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ [NBBT] was studied. Nonstoichiometry of *A*-site can improve their piezoelectric properties. Doping in *B*-site has great influence on electric properties, which is similar to the corresponding rules of $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ -based ceramics. Variation of coupling effect of *A*-site cation on BO_6 octahedra as results of nonstoichiometry, and the doping in NBBT ceramics leads to variations of the depolarization temperature. The higher the depolarization temperature of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics studied, the lower the piezoelectric constant.

Keywords : lead-free piezoelectric ceramics, nonstoichiometry, doping, electrical properties

PACC : 7760, 7780B