

Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{0.5}TiO₃ 无铅压电陶瓷的介电特性研究*

赵苏串^{1)†} 李国荣^{1)†} 张丽娜¹⁾ 王天宝¹⁾ 丁爱丽¹⁾

1) 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

2) 上海大学物理系, 上海 200444)

(2004 年 11 月 5 日收到, 2006 年 2 月 6 日收到修改稿)

用固相反应法制备了 Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{0.5}TiO₃(NKBT50)陶瓷, 研究了该陶瓷在室温至 400℃ 温度范围内的介电性能. 发现该陶瓷的介电温谱与烧结气氛、极化状态有关. 在空气中烧结的未极化样品在 70℃ 附近存在介电和损耗峰, 而极化后及在氧气中烧结的样品并不存在该介电、损耗峰. 分析认为 70℃ 的介电和损耗峰与氧空位形成的缺陷偶极子的极化弛豫有关. 热激电流显示, 陶瓷的去极化温度为 225℃, 与此相对应的介电、损耗峰也与氧空位有关.

关键词: 介电性能, 氧空位, 极化弛豫, 钛酸铋钠钾

PACC: 7740, 7730, 7780

1. 引言

目前广泛应用的压电陶瓷是以锆钛酸铅为主的含铅材料. 铅的毒性较大, PbO 在烧成中易挥发, 造成环境污染, 危害人类健康. 因此研究和开发无铅压电陶瓷是压电领域的必然要求^[1]. 钛酸铋钠 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(NBT) 是一种钙钛矿结构的弛豫铁电体, 室温时为三方结构, 具有很强的压电性能, 被认为是最有希望的无铅压电材料. NBT 的相变过程较复杂^[2], 它的居里温度为 320℃, 但在远低于居里温度的 200℃ 存在附加的相变, 加热到该温度以上的极化样品, 压电性能消失. 因此这一温度被称为去极化温度 (T_d). 一般认为, 钛酸铋钠在 200℃ 发生了铁电-反铁电相变^[3,4], 在 320℃ 发生了反铁电-顺电相变^[4].

近年来, NBT 与 SrTiO₃^[2,4], BaTiO₃(BT)^[5-8], K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(KBT)^[9-11], PbTiO₃^[12,13], KNbO₃^[14], NaNbO₃^[15] 等组成的系统获得了较多的研究, 其中 NBT 与 BT 组成的系统在相界 (MPB) 具有较好的压电性能^[4,5], 但同时该组分的去极化温度也最低, 只有 100℃^[5]. NBT 与 KBT 组成的系统 (1-x)NBT-xKBT (NKBT100x) 具有较好的压电性能和较高的去极化温度^[9]. KBT 是具有较高居里温度的铁电体, 去极化温度为 280℃, 因此 NKBT100x 在富钾区应有更

高的温度稳定性. 由于钾易挥发, KBT 很难烧结^[15], 当 KBT 的含量提高时 ($x \geq 0.3$), NKBT100x 烧结性能变差. 目前对 NKBT100x ($x \geq 0.3$) 的系统研究很少. 我们制备了去极化温度为 225℃ 的 NKBT50 陶瓷, 研究了它的介电性能随温度的变化规律, 发现该陶瓷存在一组与相变无关的介电和损耗峰, 结合陶瓷的电导, 运用电介质理论探讨了该陶瓷的缺陷形成、变化规律及损耗机理.

2. 实验过程

采用分析纯原料 Bi₂O₃, TiO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃ 制备陶瓷, 先将原料放在烘箱中烘干水分, 然后按照化学计量准确称量后, 在无水乙醇中以锆球为球磨介质球磨 4h, 烘干后在 800—950℃ 保温 4—8h 合成. 合成料再捣碎球磨 6h, 干燥后加入 PVB 溶液作为黏结剂, 压制直径 12mm, 厚度 1—2mm 的小圆片, 在 1050—1150℃ 保温 6h 烧结.

烧结后的样品磨光后被银电极. 用 HP 4294 A 测量样品的介电常数和损耗随温度的变化. 将极化过的样品放入炉子以一定的功率加热, 分别用 ADVANTEST R8240 数字电流计和 Keithley 2000 multimeter 测量温度和电流得到样品的热激电流曲线.

* 国家重点基础研究发展计划项目 (批准号 2002CB613307) 资助的课题.

† E-mail: sicaccn@yahoo.com.cn

3. 实验结果与讨论

图 1 和图 2 分别是在空气中烧结的 NKBT50 陶瓷在极化前和极化后的介电常数和损耗随温度的变化,可以看出以下特征:

1) 极化前和极化后的陶瓷在 340℃ 都存在一个几乎与频率无关的较宽的介电峰,这与 NBT 基陶瓷相似^[2],是顺电相转变为反铁电相引起的.

2) 在极化前的陶瓷中,在 70℃ 附近分别存在一个介电和损耗弛豫峰.而极化后的样品在 70℃ 附近,介电损耗峰消失.

3) 极化前的样品在 225℃ 附近不存在介电和损耗峰;极化后的样品中,225℃ 附近介电和损耗峰出现.

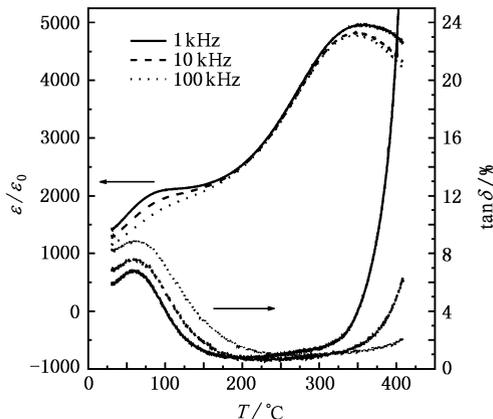


图 1 在空气中烧结的未极化 NKBT50 介电常数和损耗随温度的变化

从图 3 的热激电流曲线可以看出,225℃ 有一尖锐的放电峰,对应宏观自发极化的消失,因此图 2 中 225℃ 介电损耗峰是由铁电-反铁电相变引起的.将极化过的压电陶瓷材料加热到 120℃ 保温 30min 后,陶瓷仍具有较强的压电性能,压电常数并没有降低,更没有消失,这说明在 70℃ 的低温损耗峰不是由于反铁电-铁电相变引起的.

铁电材料的极化 P 一般包括三部分:电子极化 P_e ,离子极化 P_i 和偶极子的转向极化,偶极子的极化又包括缺陷偶极子的极化 P_d 和自发极化 P_s .

$$P = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E = P_e + P_i + P_d + P_s \quad (1)$$

电子位移极化和离子位移极化对外场的响应时间极短,因此这两种极化又称为无惯性极化或瞬时极化,几乎不产生能量损耗.对于固有偶极矩较大的电介

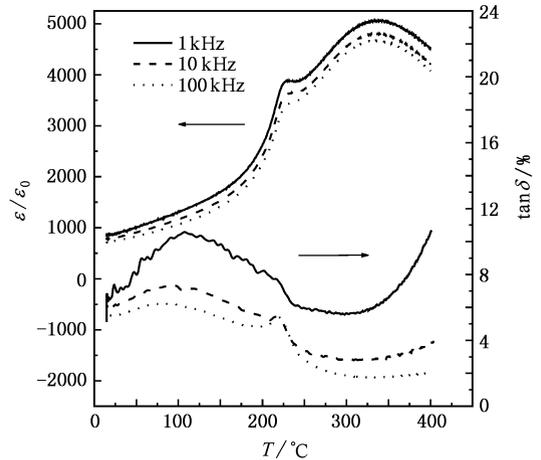


图 2 在空气中烧结的极化 NKBT50 介电常数和损耗随温度的变化

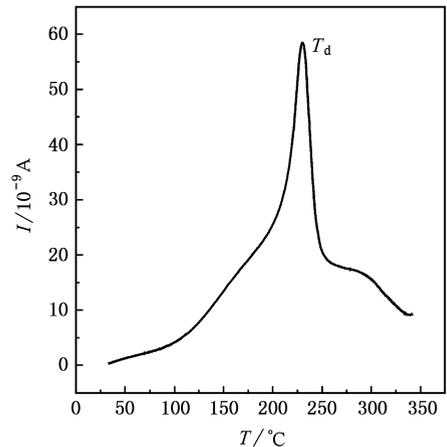
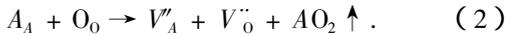


图 3 NKBT50 的热激放电电流

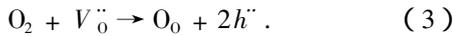
质来说,偶极子转向极化将占主导地位^[16],铁电体的介电系数主要来自自发极化强度的贡献.在相变温度处,结构松弛,离子具有较大的可动性,故此,只要外加很小的电场,就能使电畴沿电场方向取向,出现 ϵ 的峰值^[17],同时由于畴壁的运动,出现介电损耗的峰值^[18,19].这种反常,是测量相变的依据.在完整的极性晶体中,正负离子被紧密的束缚在晶体的格点上,它们的偶极矩矢量和为零.但在实际晶体中总或多或少地存在着缺陷和杂质,带相反电荷的缺陷由于库仑引力耦合在一起,形成缺陷偶极子.在没有外加电场的情况下,热运动使偶极子做混乱排布,在电场作用下,偶极子沿电场方向取向的概率大于其他方向,因此就在电场方向形成宏观偶极矩.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,因此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.在温度较低时,弛豫时间很长,来不及随外加电场发生变化,这时只有瞬时极化,所以 ϵ 和 $\tan\delta$ 很小;当温度升高时,缺陷偶极子的热运动能量变大,弛豫时间减少,当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, ϵ 和 $\tan\delta$ 相应增加,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, $\tan\delta$ 又恢复到很小.所以这种损耗随温度的变化也会有极值出现.

一般来讲,缺陷偶极子的浓度很小,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^[20,21].在本试验中,由于 A 位元素(K,Na,Bi)在烧结中易挥发,产生 A 空位 V_A' 和氧空位 V_O'' . 如下所示:



虽然在烧结和降温过程中,空气中的氧可能会重新回到晶格中^[22],使氧空位减少,



但在 V_O'' 浓度较高或氧分压较低时,氧空位并不会消失.氧空位和带相反电荷的其他缺陷由于库仑引力耦合在一起,形成缺陷偶极子(如 $V_O''-V_A'$). 因此我们认为,介电谱中 70℃ 损耗峰也可能与氧空位引起的缺陷偶极子有关.为了证实这一点,我们将陶瓷生坯在氧气氛中烧结,图 4 为通氧烧结的 NKBT50 陶瓷在 1, 10, 100kHz 频率下从室温到 400℃ 温度范围内的介电常数和损耗随温度的变化情况,从图中可以看出,在通氧烧结的情况下,低温介电和损耗峰

都消失了.根据(3)式,提高氧分压可以使更多的氧补充到晶格中,从而降低氧空位的浓度,所以参加弛豫极化的缺陷偶极子减少,损耗减少.因此我们认为这个低温介电、损耗峰确实是与氧空位有关的缺陷偶极子在外电场中的极化弛豫引起的.

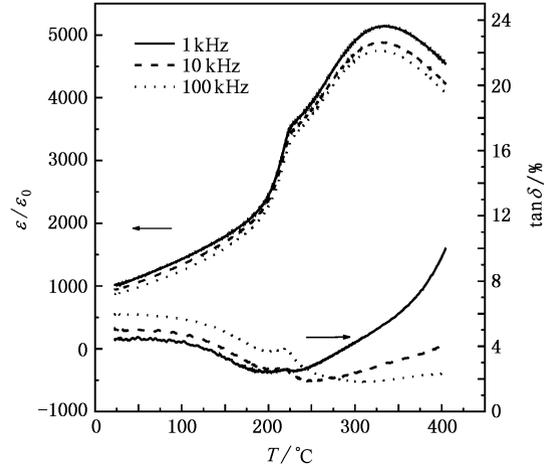


图 4 氧气中烧结的未极化 NKBT50 介电常数和损耗随温度的变化

在强电场的作用下,氧空位等带电缺陷会重新进行分布,缺陷偶极子与自发极化同时被极化电场定向,图 2 中极化后样品的介电、损耗峰的消失表明,被电场定向的缺陷偶极子被深势阱俘获而冻结,在介电温谱的测量中,外加强弱交变电场不足以使它重新转向,所以弛豫引起的损耗峰消失.可以设想,这种被冻结的缺陷偶极子在较高的温度下,由热运动而获得较大的动能,从势阱中脱出而去极化后,损耗峰将重新出现,下面将对此加以说明.

图 5 为在空气中烧结的样品分别在 122—198℃

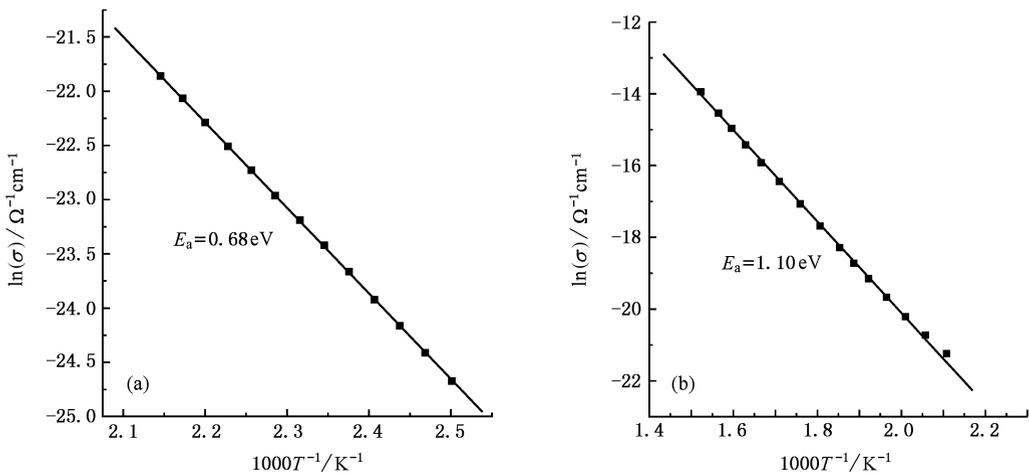


图 5 NKBT50 陶瓷电导率 σ 随温度变化关系的 Arrhenius 拟合

和 203—400℃ 两段温度范围内的电导与温度的关系 根据 Arrhenius 公式,

$$\sigma \propto \exp(-E_a/kT), \quad (4)$$

式中 E_a 为激活能, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度. 可以计算出在这两段温度范围内激活能分别为 $U = 0.68\text{eV}$ 和 1.10eV , 这一结果分别对应氧空位的二次电离能和氧空位的迁移能^[21], 以此可以断定, 样品中确实存在氧空位, 在 200℃ 为临界温度. 200℃ 前电导主要是由空穴或电子引起, 氧空位带一个正电荷. 200℃ 以后的电导主要由带两个正电荷的氧空位的迁移引起, 氧空位可以长程迁移. 极化样品中被定向的偶极子从深阱中跃出重新取向, 所以缺陷偶极子的去极化温度为 200℃. 缺陷偶极子去极化与宏观自发极化的消失温度交叠, 所以使图 2 中的去极化电流的基底变宽.

图 6 为在 190℃, 230℃, 400℃ 分别保温 20min 后的极化样品的介电损耗温谱, 试验发现 随着退火温度的升高, 70℃ 附近的损耗越来越大, 峰越来越明显, 这是由于在 190℃, 热运动不能使被冻结缺陷偶

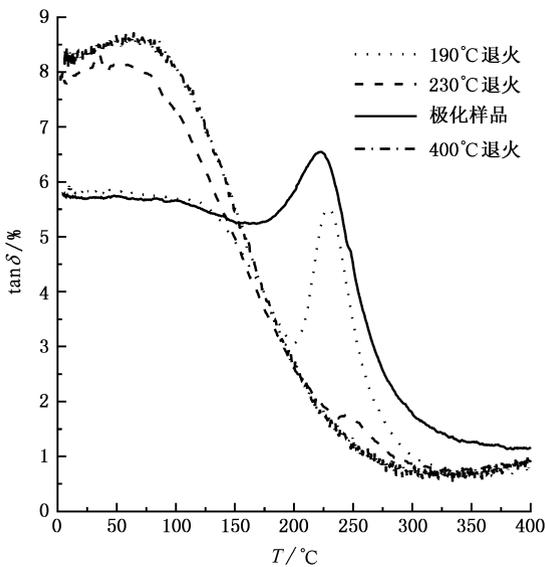


图 6 退火温度对极化过的 NKBT50 陶瓷介电损耗的影响

极子脱阱, 不能在外电场的作用下转向, 损耗较小; 在 230℃, 大部分缺陷偶极子由于热运动而脱阱并去极化, 在外电场的作用下可以被重新转向, 70℃ 附近极化损耗出现. 400℃ 热处理则使几乎所有缺陷偶极子脱阱去极化, 恢复到极化前的状态, 介电损耗温谱与极化前相似.

极化和通氧产生了非常相似的介电温谱, 70℃ 和 225℃ 的损耗峰又呈现互相制约的特点, 它们可能来自同一因素: 氧空位, 但氧空位的作用的微观机理并不相同. 225℃ 的介电损耗峰在空气中烧结的样品中不出现, 可能是缺陷影响了晶格的完整性, 通氧和极化都可使晶格的能量降低, 使畴结构完整, 所以使 225℃ 的介电损耗峰出现.

4. 结 论

通过对在不同气氛中烧结的 NKBT50 陶瓷以及极化和未极化样品的介电性能研究, 得到以下结论:

70℃ 的低温介电损耗峰是由与氧空位相关联的缺陷偶极子的弛豫极化引起的, 氧空位浓度大, 与之相关联的缺陷偶极子的浓度大, 由缺陷偶极子引起的损耗大; 反之, 损耗小. 在空气中烧结的样品氧空位浓度大, 70℃ 附近损耗大; 在氧气中烧结的样品氧空位浓度小, 相应的损耗小. 极化电场可以改变氧空位的分布, 被电场定向的缺陷偶极子被深势阱俘获而冻结, 已冻结的缺陷偶极子不能在较弱的外电场作用下重新转向, 弛豫极化引起的损耗减小. 定向缺陷偶极子的脱阱温度为 200℃, 200℃ 以上的退火处理使 70℃ 的损耗峰出现.

NKBT50 陶瓷具有较高的去极化温度, 铁电-反铁电相变的温度为 225℃, 与之相对应的介电损耗峰在空气中烧结的样品中不出现, 可能是缺陷影响了晶格的完整性, 通氧烧结的样品和极化后的样品中出现, 通氧和极化都可使晶格的能量降低, 使畴结构完整, 所以使 225℃ 的铁电-反铁电介电损耗峰出现.

[1] Wolny W W 2004 *Ceram. Inter.* **30** 1079
 [2] Zhao M L, Zhong W L, Wang C L, Wang J F, Zhang P L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1856 (in Chinese) [赵明磊、钟维烈、王春雷、王矜奉、张沛霖 2002 物理学报 **51** 1856]
 [3] Sakata K, Masuda Y, 1974 *Ferroelectric* **7** 347
 [4] Takanaka T, Maruyama K, Sakata K, 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (9B) 2236

[5] Chu B J, Chen D R, Li G R, Yin Q R 2002 *J. Eur. Cera. Soc.* **22** 2115.
 [6] Chu B J, Li G R, Yin Q R, Zhang W Z, Chen D R 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2012 (in Chinese) [初宝进、李国荣、殷庆瑞、张望重、陈大任 2001 物理学报 **50** 2012]
 [7] Suchanec J, Kusz J, Bohm H 2003 *Mater. Sci. Eng.* **B97** 154

- [8] Wang X X , Chan H L W , Choy C L 2003 *Solid State Commun.* **125** 395
- [9] Wang T B , Wang L E , Lu Y K , Zhou D P 1987 *J. Chin. Ceram. Soc.* **15** 248 [王天宝、王列娥、卢永康、周道棚 1987 硅酸盐学报 **15** 248]
- [10] Elkchal O , Manier M , Mercurio J P 1996 *Phys. Stat. Sol. (a)* **157** 499
- [11] Sasaki A , Chiba T , Mamiya Y , Otsuki E 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5564
- [12] Suchanicz J , Mercurio J P , Said S , Garbarz-glos B 2002 *Phys. Stat. Sol. (a)* **193** 179
- [13] Said S , Mercurio J-P 2001 *J. Eur. Ceram. Sol.* **21** 1333
- [14] Nagata H , Takenaka T 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 5311
- [15] Wada T , Toyoiike K , Imanaka Y , Matsuo Y 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 5703
- [16] Xia Z F 2001 *Electret* (Beijing : Science Press) 28 (in Chinese) [夏钟福 2001 驻极体 (北京 : 科学出版社) 第 28 页]
- [17] Liu M D , Xu Y C 1990 *Piezoelectric and ferroelectric materials and devices* (Wuchang : Press of Huazhong University of Science and Technology) 63 (in Chinese) [刘梅冬、许毓春 1990 压电铁电材料与器件 (武昌 : 华中理工大学出版社) 第 63 页]
- [18] Chen X B , Li C H , Ding Y , Zhang Z F , Shen H M , Zhu J S , Wang Y N 2000 *Phys. Stat. Sol. (a)* **179** 455
- [19] Yan F , Chen X B , Bao P , Wang Y N 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1453
- [20] Yao Y Y , Song C H , Bao P , Su D , Lu X M , Zhu J S , Wang Y N 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3126
- [21] Chen Ang , Zhi Y , Cross L E 2000 *Phys. Rev. B* **62** 228
- [22] Pan M-J , Park S-E , Park C W , Markowski K A , Yoshikawa S , Randall C A 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 2971

Dielectric properties of $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics^{*}

Zhao Su-Chuan^{1)†} Li Guo-Rong^{1)†} Zhang Li-Na¹⁾ Wang Tian-Bao¹⁾ Ding Ai-Li¹⁾

¹ *State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure , Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)*

² *Department of Physics , Shanghai University , Shanghai 200444 , China)*

(Received 5 November 2004 ; revised manuscript received 6 February 2006)

Abstract

$\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NKBT50) lead-free ceramics were prepared by solid-state reaction. The dielectric property of the ceramics was investigated in the temperature range from room temperature to 400°C. Our results show that there exists a dielectric anomaly in the vicinity of 70°C for the unpoled ceramics sintered in air, which will disappear after the ceramic were poled or sintered in oxygen. It is believed that the dielectric anomaly is caused by defect dipoles related to oxygen vacancies. Thermal stimulated depolarization current shows that the materials are depolarized at 225°C and the dielectric anomaly corresponding to this phase transition is also affected by oxygen vacancies.

Keywords : dielectric properties , oxygen vacancies , dielectric relaxor , $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

PACC : 7740 , 7730 , 7780

^{*} Project supported by the National Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613307).

[†] E-mail : sicaccn@yahoo.com.cn