

非铁电压电复合陶瓷 $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ST-BT) 的正电子湮没谱学研究*

张丽娟¹⁾ 王力海²⁾ 刘建党¹⁾ 李强¹⁾ 成斌¹⁾ 张杰¹⁾ 安然¹⁾ 赵明磊²⁾ 叶邦角^{1)†}

1) (中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

2) (山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2012年6月5日收到; 2012年6月30日收到修改稿)

采用传统陶瓷烧结工艺成功制备出新型非铁电压电复合陶瓷 $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ST-BT), 利用正电子湮没技术, 对 ST-BT 复合陶瓷烧结过程进行了研究, 讨论了烧结过程中材料内部的缺陷变化特征, 给出了烧结温度对该复合陶瓷结晶度和缺陷结构的影响. 发现烧结温度在 860—940°C, 烧结时间为 3 h 的实验条件下, ST-BT 复合陶瓷已趋于稳定, 出现了大量的单空位型缺陷. 烧结温度超过 980°C 将引起 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 相的大量分解, 杂相的出现造成缺陷的聚集, 形成大尺度的微空洞. 实验结果表明, 烧结温度在 920—940°C 的烧结条件下, ST-BT 复合陶瓷的结构特性及压电性能均表现出较好的稳定性.

关键词: 正电子寿命谱, 非铁电压电陶瓷, 烧结温度, 缺陷结构

PACS: 78.70.Bj, 91.60.Ed, 77.84.Lf

1 引言

非铁电压电材料^[1-5]由于不存在居里温度, 在高温领域应用中受到了广泛的关注, 可作为高温压电材料应用于航天航空、核能、石油化工、地质勘探等许多特殊领域. Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) 等单晶高温压电材料^[1-3]以及 AlN 等取向薄膜高温压电材料^[4,5]的生产工艺复杂, 价格极其昂贵, 因此采用普通烧结工艺制备多晶非铁电压电陶瓷, 具有重要的研究和应用价值. 近十年来, 传统烧结技术制备非铁电压电陶瓷在理论和实验上得到了非常广泛的研究. 理论工作表明, 这种非铁电压电陶瓷的压电性来自于材料内部应力的不均匀分布, 将直接引起应变梯度产生挠曲电效应^[6,7]. 实验方面, Zhu 等^[8]和 Fu 等^[9,10]报道了人造结构 $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ -基复合陶瓷的压电系数 d_{33} 高

于 6. Zhao 等^[11,12]报道了 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 基复合陶瓷以及纳米复合陶瓷 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$)_{0.94} $\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的异常压电性.

复合陶瓷 $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ST-BT) 是一种采用传统烧结工艺制备的新型非铁电压电陶瓷, 它由山东大学赵明磊等最先制备并率先指出了其物相结构及压电特性. 一般说来, 陶瓷的结构特性、缺陷特征、电子结构等都是影响陶瓷性能的主要因素. 为了实现 ST-BT 复合陶瓷在高温压电领域的应用, 需要通过调整组分、改进烧结工艺等措施使其性能不断提高, 也需要深入研究材料的结构特性、缺陷特征与烧结工艺的关系, 以指导材料的设计及制备. 正电子湮没技术因其对固体材料内部结构缺陷、电子结构以及相变的敏感性, 在固体材料研究中发挥着越来越重要的作用. 将正电子湮没技术引入陶瓷材料的缺陷研究, 已获得许多有意义的研究成果^[13-15]. 本文报道通过正电子湮没技术, 结

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 10835006)、国家自然科学基金 (批准号: 51172129) 和国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11105139) 资助的课题.

† E-mail: bjye@ustc.edu.cn

合 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 结构分析对复合陶瓷 ST-BT 烧结工艺依赖关系的研究结果, 给出了 ST-BT 陶瓷的晶体结构、缺陷类型和浓度与烧结温度之间的关系.

2 样品准备和实验方案

2.1 样品的制备

本实验所采用样品全部由山东大学赵明磊研究组提供: ST-BT 复合陶瓷样品采用传统的固相反应技术制备, 实验样品分为两组, 所用原料均为纯度 99.9% 的 Bi_2O_3 , TiO_2 和 SrCO_3 , 按组成精确称量. 原料经球磨 12 h 充分混合后, 烘干并预烧 3 h. 再次球磨、烘干后的粉料加入少量有机粘合剂压制直径为 15 mm, 厚度 1 mm 的圆片. 圆片经排塑处理后, 在 860—980 °C 的烧结温度范围内采用不同的温度烧结 3 h, 然后随炉冷却至室温, 用于研究 ST-BT 复合陶瓷的结构特性和缺陷浓度对烧结温度的依赖关系 (相邻温度变化 20°, 共 7 个样品, 详见表 1). 所有样品用细砂纸磨去表面氧化层, 并将表面用酒精清洗干净.

表 1 样品信息

样品编号	烧结温度/°C	烧结时间/h	直径/mm	厚度/mm
S1	860	3	13.20	0.98
S2	880	3	13.14	0.98
S3	900	3	13.06	0.96
S4	920	3	13.04	0.96
S5	940	3	13.00	0.96
S6	960	3	12.96	0.94
S7	980	3	12.90	0.94

2.2 样品的结构测量

样品结构分析在 RD 和 SEM 上进行. XRD 谱采用中国科学技术大学结构测试中心的 X'PERT PRO 型 X 射线衍射仪测试, 仪器最大管压为 60 kV, 最大管流为 55 mA, X 射线 ($\text{Cu K}\alpha$) 的波长为 0.1542 nm, 扫描范围 20°—70°. SEM 测量采用中国科学技术大学材料系的 JSM-6390LA 型扫描电子显微镜, 仪器加速电压 0.5—30 kV, 束流强度 1 pA—1 μA .

2.3 正电子湮没寿命谱测量

正电子湮没寿命谱测量采用 ORTEC 公司生产的快快符合寿命系统, 30 μCi 的 ^{22}Na 源用 Kapton 膜密封后置于两个样品之间, 即“样品-源-样品”的三明治式结构. 采用塑料闪烁体探头, 谱仪的时间分辨率 (FWHM) 优于 220 ps, 道宽 24.7 ps, 为了保证足够的统计精度, 全谱总计数达到 2×10^6 . 经源修正后寿命谱采用 LIFETIME9 程序^[16]进行多寿命成分数据处理.

3 实验结果与讨论

3.1 样品结构分析

对样品进行 XRD 物相分析, 其衍射谱如图 1 所示. 从图中可以很清楚地看到 SrTiO_3 相和 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 相的衍射峰. 在 960 °C 以下的样品中 (S1—S6), XRD 结果显示物相基本没有变化, 仅仅是晶相 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的峰强在 920 °C 以上发生了明显的增大. 同时, 没有发现明显的峰移, 这说明晶粒的尺寸没有发生太大的变化. 通过样品 S7 (980 °C 烧结) 的 XRD 谱图与 PDF 标准卡片的比较, 发现 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 相的衍射峰急剧下降, 同时出现了 Bi_2O_3 相的衍射峰. 这说明烧结温度过高, 出现了 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 相的解体.

利用 SEM 对样品的表面形貌进行了测量, 图 2 给出了不同烧结温度下 (S1, S3, S5, S7) 样品的表面形貌, 图 2(e) 为 S5 样品 20000 倍放大的形貌图, 显示晶粒尺寸为亚微米量级. 可以看到, ST-BT 复合陶瓷对烧结温度的变化较为敏感, 860 °C 烧结的样品 (S1) 晶粒发育不完全且致密度较差, 随着烧结温度的升高, 样品的晶粒趋于均匀和致密. 当烧结温度升高至 940 °C, 晶粒发育比较好, 晶粒尺寸在百纳米量级, 气孔率也相对较低. 继续增加烧结温度, 出现过烧结现象, 晶界变得模糊, 出现较多的液相使晶粒相互黏合在一起. 分析原因, 980 °C 烧结时, 铋元素的挥发造成 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 相的解体, 同时大量液相出现并形成玻璃相, 这些玻璃相和气孔的存在降低了样品的致密度.

3.2 正电子寿命测量结果及分析

实验得到的正电子寿命谱采用 LIFETIME9 程

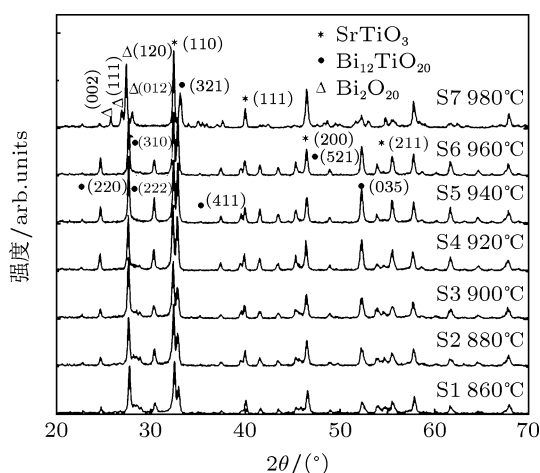


图1 不同烧结温度下 ST-BT 复合陶瓷样品的 XRD 衍射图

序进行三寿命拟合, 扣除源成分和本底后, 得到正电子湮没特征参数. 其中, 由于测量谱的第三寿命 τ_3 和强度 I_3 分别在 2 ns 和 0.5% 左右, 主要反映了正电子在样品表面的湮没行为, 这里忽略其

影响. 因此, 将第一寿命成分和第二寿命成分 (即 I_1 和 I_2) 进行归一化, 得到了如表 2 所示的正电子寿命参数. 表中, τ_1 和 τ_2 分别表示正电子湮没的短寿命成分和长寿命成分, I_1 和 I_2 分别为其相对强度; 基体寿命 τ_b 和平均寿命 τ_{ave} 的计算公式如下所示 [17]:

$$\tau_{ave} = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2, \quad (1)$$

$$1/\tau_b = I_1/\tau_2 + I_2/\tau_1. \quad (2)$$

根据二态俘获模型, 短寿命成分 τ_1 是正电子在多晶体中自由态的湮没寿命, 它主要反映材料中晶体本征结构的湮没特性; 而长寿命成分 τ_2 是正电子在材料中缺陷态的湮没寿命, 它是材料中各种缺陷机构如晶界、空位、空位团等的敏感量. 多晶陶瓷体的第二寿命主要来源于两个方面: 其一是晶界束缚态, 即表面缺陷 (缺陷尺寸较大); 其次是空位缺陷的俘获, 即体缺陷 (缺陷尺寸较小).

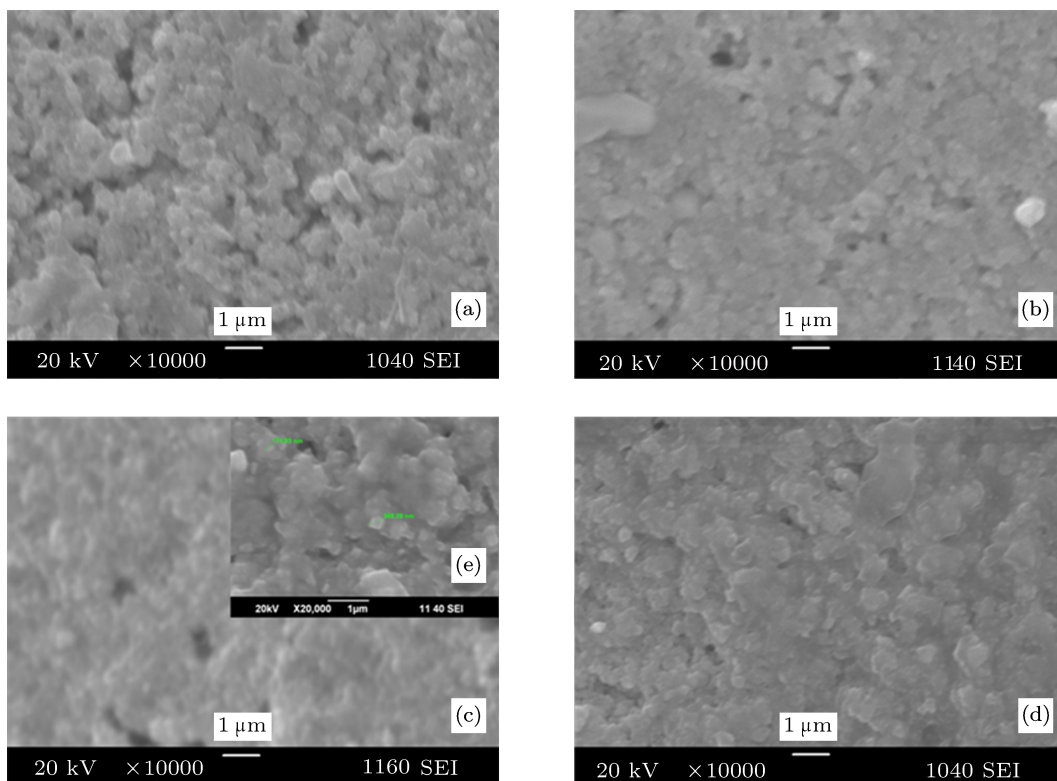


图2 不同烧结温度下 ST-BT 复合陶瓷样品的 SEM 图 (a) 样品 S1; (b) 样品 S3; (c) 样品 S5; (d) 样品 S7; (e) 样品 S5 的 20000 倍放大形貌图

根据正电子理论, 射入晶体内的正电子总有一定概率扩散到晶粒表面为晶界所束缚, 而在多晶陶瓷中, 存在大量的晶界, 因此需要考虑晶界束缚态

的贡献. Hautajarvi 等 [18] 理论计算得到多晶界面态湮没的正电子寿命 $\tau_s \approx 500$ ps. Brandt 推导正电子在表面处湮没的公式, 并由此得到其湮没强度

I_s 为 [19,20]

$$I_s = 1 - \exp[-(3.3/R)(0.1D_+/(\lambda_f - \lambda_s + K))^{1/2} \times (1 - \lambda_s/\lambda_f)], \quad (3)$$

其中, D_+ 为正电子扩散系数, 在常温下对于多晶陶瓷来说约 $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$; $R/\mu\text{m}$ 为晶粒半径, 根据图 2(e) 所示, 晶粒半径取 $0.5 \mu\text{m}$; 采用样品 S5 的正

电子实验数据进行估算:

$$\text{缺陷俘获率} K = \frac{I_2}{I_1}(1/\tau_b - 1/\tau_2) \approx 2.15(\text{ns})^{-1}, \quad (4)$$

$$\text{自由态湮没率} \lambda_f = 1/\tau_b \approx 4.48(\text{ns})^{-1}, \quad (5)$$

$$\text{界面态湮没率} \lambda_s = 1/\tau_s \approx 2(\text{ns})^{-1}. \quad (6)$$

表 2 样品 S1—S7 正电子湮没寿命谱的特性参数

	τ_1/ps	$I_1/\%$	τ_2/ps	$I_2/\%$	$\tau_{\text{ave}}/\text{ps}$	τ_b/ps	τ_2/τ_b
S1 (860)	147	11.7	243.6	88.3	232.2978	226.2079	1.076886
S2 (880)	137	9.6	242.3	90.4	232.1912	225.65	1.073787
S3 (900)	139	7.1	240.1	92.9	232.9219	228.3099	1.051641
S4 (920)	152	14.5	247	85.5	233.225	226.4756	1.044082
S5 (940)	152	19.1	251	80.9	232.091	223.2299	1.124401
S6 (960)	192.9	52.5	284.4	47.5	236.3625	227.6971	1.249028
S7 (980)	223.7	90.5	453	9.5	245.4835	235.0005	1.927655

经计算, 晶界束缚态湮没强度 I_s 约 5%, 比起表 2 中的 I_2 值要小得多. 这说明晶粒边界对正电子湮没特性的影响是次要的, 寿命谱中 τ_2 成分并非主要来自于晶粒边界. 然而由于 Ti^{4+} 的迁移活化能较大, 而 Sr^{2+} , Bi^{3+} , O^{2-} 的迁移活化能较小, 容易形成 V_{Sr} , V_{Bi} 和 V_{O} . 根据俘获态正电子寿命实验判断空位的大小, 由理论计算和实验总结, 判断标准如表 3 所示 [18]. 结果显示, 样品 S1—S5 (烧结温度在 $860\text{—}940 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间) 以单空位型缺陷占主. 当烧结温度升至 $960 \text{ }^\circ\text{C}$ (S6), 部分单空位缺陷缔合形成双空位缺陷. 继续升高烧结温度 (S7), 样品中占主导的缺陷类型为大尺寸的空位团和微空洞.

表 3 俘获态正电子寿命实验判断空位的大小样品 [18]

	单空位	双空位	空位团和微空洞
τ_2/τ_b	1—1.2	1.3—1.4	> 1.5

为了讨论清楚起见, 我们把正电子的第一、第二寿命及相应强度的变化关系在图 3 中表示出来. 样品 S1—S5 (烧结温度在 $860\text{—}940 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间) 的 τ_1 , τ_2 和 τ_{ave} 基本不变, I_1 略微增加而 I_2 相对减少, 并且 τ_2/τ_b 在 1.1 附近, 说明此时复合陶瓷晶粒的发育已趋于完全, 存在着较多的单空位型缺陷 (V_{Sr} , V_{Bi} , V_{O} 等), 样品晶格失配情况严重. 另一方面 [13], 基于挠曲电效应, 严重的晶格

失配将会造成晶格内应力不均匀分布, 将直接引起应变梯度, 导致宏观极化现象的增强, 从而引起材料的异常压电性. 因此, 在该烧结温度范围内制备的 ST-BT 复合陶瓷表现出较强的异常压电性.

烧结温度提升至 $960 \text{ }^\circ\text{C}$ (S6), 由于离子扩散速度加强, 固相反应和物质传输速度也同样加快, 大量的负电缺陷与正电离子或正电缺陷将会发生缔合反应, 形成双空位复合缺陷, 例如:



由正电子湮没理论可知, 正电子在复合缺陷处的湮没寿命比在单空位缺陷处 (V_{Sr} , V_{Bi} , V_{O}) 要长, 因此长寿命成分 τ_2 明显增大. 随着单空位缺陷缔合成双空位复合缺陷, 总缺陷浓度不断减少, 对应于 I_2 的降低. 此外, 烧结温度的升高造成液相的生成和铋元素的挥发, 晶粒异常生长, 晶格结构开始发生变化, 因此反映晶格结构和样品物相的短寿命成分 τ_1 发生了明显的变化.

烧结温度超过 $960 \text{ }^\circ\text{C}$ 的样品 (S7), 其寿命值 τ_1 , τ_2 以及 τ_{ave} 都显著增大. τ_1 的升高反映了晶体结构的显著变化, 这与 XRD 的分析是一致的. τ_2 和 τ_{ave} 的升高主要归结于空位尺寸大小的缺陷发生团聚并形成大的团簇或微空洞, 以及异相生成

时产生的界面态和微空洞尺寸的增大,从而具有较长的湮没寿命. 对照 τ_2 和 τ_b 的比值 (见表 3), 也可

以说明 980 °C 烧结温度下制备的样品, 空位团和微空洞缺陷占主导地位.

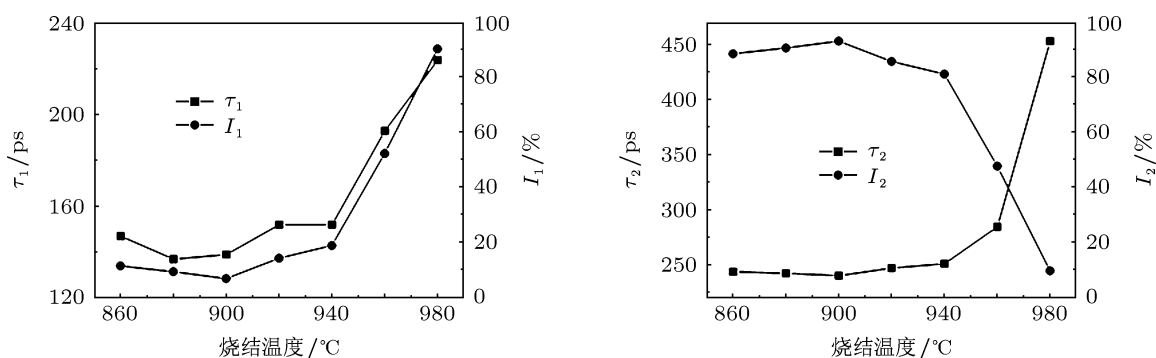


图3 正电子在 ST-BT 复合陶瓷中湮没寿命及强度随烧结温度之间的关系

4 结论

利用正电子实验手段, 结合 XRD 和 SEM 结构分析, 系统研究了 ST-BT 复合陶瓷的正电子寿命谱和结构特性与制备工艺之间的关联, 讨论了烧结温度对材料微观结构特性、缺陷类型和浓度的影响. 实验分析表明, 在 ST-BT 复合陶瓷制备过程中, 由于烧结温度的不同, 材料的微观结构和缺陷结构存在较大的差异. 相比于 920—940 °C 烧结的样品, 较低温度烧结 (860—900 °C) 的样品, 晶粒生长较小, 结晶度较差, 然而正电子寿命结果显示其缺陷结构并没有太大的变化, 存在大量的单空位型

缺陷. 随着烧结温度的增加, 整体而言, 在微观缺陷上发生了单空位型缺陷的缔合反应, 形成电子密度较小的双空位缺陷, 且缺陷浓度降低. 继续增大烧结温度, 将导致 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 相的解体, 小尺寸缺陷发生团聚并形成电子密度更小的空位团和微空洞, 同时异相的生成导致界面态和微空洞尺寸的增大. 实验结果表明, 烧结温度在 920—940 °C 的烧结条件下, ST-BT 复合陶瓷的结构特性及压电性能均表现出较好的稳定性.

感谢中国科学技术大学材料系博士生李纪对于样品 SEM 形貌图测量的帮助以及讨论.

- [1] Tarumi R, Nakamura K, Ogi H, Hirao M 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 113508
- [2] Fritze H, Tuller H L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 976
- [3] Zhang S J, Fei Y T, Chai B H T, Frantz E, Snyder D W, Jiang X N, ShROUT T R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202905
- [4] Davis M J, Vullo P, Mitra I, Blaum P, Gudgel K A, Donnelly N J, Randall C A 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2878
- [5] Zhou Q F, Sharp C, Cannata J M, Shung K K, Feng G H, Kim E S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 112502
- [6] Fousek J, Cross L E, Litvin D B 1999 *Mater. Lett.* **39** 287
- [7] Cross L E 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 53
- [8] Zhu W Y, Fu J Y, Li N, Cross L E 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 192904
- [9] Fu J Y, Zhu W Y, Li N, Smith N B, Cross L E 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 182910
- [10] Fu J Y, Cross L E 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 162903
- [11] Zhao M L, Wang L H, Wang C L, Zhang J L, Gai Z G, Wang C M, Li J C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 022904
- [12] Zhao M L, Wang L H, Wang C L, Zhang J L, Gai Z G, Wang C M, Li J C 2010 *Scripta Materialia* **63** 207
- [13] Zhang L J, Wang T, Wang L H, Liu J D, Zhao M L, Ye B J 2012 *Scripta Materialia* **67** 61
- [14] Chen Z P, Zhang J C, Cheng G S, Li X G, Zhang X S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 550 (in Chinese) [陈镇平, 张金仓, 程国生, 李喜贵, 章讯生 2001 物理学报 **50** 550]
- [15] Chang F G, Song G L, Fang K, Wang Z K 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6068 (in Chinese) [常方高, 宋桂林, 房坤, 王照奎 2007 物理学报 **56** 6068]
- [16] Kansy J 1996 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **374** 235
- [17] Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Wu Y C, Fang P F, Zhang Y X 2008 *Applied Positron Spectroscopy* (Wuhan: Hubei Science and Technology Press) p78 (in Chinese) [王少阶, 陈志权, 王波, 吴舜

- 初, 方鹏飞, 张永学 2008 应用正电子谱学 (武汉: 湖北科学技术出版社) 第 78 页]
[18] Hautajarvi P 1995 *Materials Science Forum.* **175–178** 47
[19] Brandt W 1974 *Appl. Phys.* A **5** 1

- [20] He Y J, Li L T, Yu W Z, Xiong J J 1984 *Journal of the Chinese Ceramic Society* **12** 1 (in Chinese) [何元金, 李龙土, 郁伟中, 熊家炯 1984 硅酸盐学报 **12** 1]

Positron annihilation spectrum study in non-ferroelectric piezoelectricity SrTiO₃-Bi₁₂TiO₂₀ (ST-BT) composite ceramics*

Zhang Li-Juan¹⁾ Wang Li-Hai²⁾ Liu Jian-Dang¹⁾ Li Qiang¹⁾ Cheng Bin¹⁾
Zhang Jie¹⁾ An Ran¹⁾ Zhao Ming-Lei²⁾ Ye Bang-Jiao^{1)†}

1) (Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

2) (School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 5 June 2012; revised manuscript received 30 June 2012)

Abstract

The positron annihilation lifetime spectroscopy, combined with X-ray diffraction and scanning electron microscopy is used to measure a new type of non-ferroelectric piezoelectricity SrTiO₃-Bi₁₂TiO₂₀ (ST-BT) composite ceramic, which is prepared by conventional solid-state reaction in Shandong University. The structural characteristics and sinter process for ST-BT composite ceramic are systematically studied. A large number of crystal defects are observed in ST-BT composite ceramic with the sintering temperature being between 860 to 940 °C. The large scale defects are formed due to the Bi₁₂TiO₂₀ phase decomposed when the sintering temperature rises to 980 °C. The experimental results indicate that the structural characteristic and piezoelectricity of ST-BT composite ceramic shows good stability with the sintering temperature being between 920 to 940 °C.

Keywords: positron lifetime spectrum, non-ferroelectric piezoelectricity ceramics, sintering temperature, structural defects

PACS: 78.70.Bj, 91.60.Ed, 77.84.Lf

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10835006), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51172129), and the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11105139).

† E-mail: bjye@ustc.edu.cn