

溶胶-凝胶法制备 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷及其电学特性^{*}

赵明磊 王春雷 钟维烈 王矜奉 陈洪存

(山东大学物理系, 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2002 年 5 月 16 日收到; 2002 年 6 月 11 日收到修改稿)

用溶胶-凝胶工艺成功制备出 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 纳米微粉, 并利用此微粉烧结出高致密度的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷。这种新工艺制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 其压电性能远远高于普通方法制备的陶瓷, 其中压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k , 分别高达 $102 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ 和 58%。同时发现, 对于这种 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 室温时只需施加 100 kV/cm 左右的交变电场, 就可得到矩形度极好的饱和回线, 得到的剩余极化 P_r 和矫顽场 E_c 分别为 $32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 61 kV/cm 。而在 100°C 以上只需施加 35 kV/cm 的极化电场就可使样品充分极化。

关键词: 溶胶-凝胶, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 纳米微粉, 剩余极化, 压电常数, 机电耦合系数

PACC: 7740, 7760, 7780

1. 引言

目前, 压电陶瓷的实用配方主要是以 PbTiO_3 , PZrO_3 为基的二元系、三元系材料, 其原料中氧化铅的含量高达 60% 以上。铅是一种有毒的、且在高温下易挥发的物质。在陶瓷的高温烧结过程中大量铅的挥发势必造成环境的污染, 直接危害人类的健康。钛酸铋钠是一种具有钙钛矿结构的铁电体, 在室温时属于三角晶系, 具有较强的压电性。近年来, 随着人们环保意识的增强, 无铅压电陶瓷的研究成为一个热点^[1-3]。钛酸铋钠系材料作为一种典型的无铅环保型压电材料引起人们越来越多的注意^[4-8]。人们一般认为, 纯的钛酸铋钠由于矫顽场很大, $E_c = 73 \text{ kV/cm}$, 因此极化非常困难。对其压电性能的详细报道也较少。在有限的关于钛酸铋钠陶瓷压电性的报道中, 其压电常数 d_{33} 一般为 $(47-74) \times 10^{-12} \text{ C/N}$ ^[4-7]。目前, 对于钛酸铋钠系无铅压电陶瓷的研究重点集中在传统工艺下的各种掺杂改性, 公认的性能最好的组分为室温处于三角-四方准同型相界 (MPB) 附近的 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$, 其 d_{33} 为 $125 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ ^[9]。

近年来, 溶胶-凝胶(Sol-Gel)法在制造精细陶瓷方面受到人们的注意。这种方法中, 材料的各种组分

可以实现原子或分子级的均匀混合, 因而可制得高度均匀致密的材料。本文报告成功利用溶胶-凝胶工艺制备出高压电性能的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的结果。

2. 实验过程

我们用纯度 99% 的硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、醋酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和钛酸四丁脂 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) 为原料, 用冰醋酸做溶剂, 乙二醇乙醚 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$) 做稳定剂。纳米粉料的制备步骤为:

- 1) 将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量的冰醋酸, 加热促进溶解并去结晶水。
- 2) 加入 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, 并在一定温度下不断搅拌。
- 3) 加入适量水促进水解并加入适量乙二醇乙醚作为稳定剂。
- 4) 加热除去反应副产物和溶剂。
- 5) 在 600°C 热处理, 除去有机成分, 得到晶化的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 纳米微粉。

将得到的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 微粉压成直径 15mm 的圆片, 并在 1160°C 烧结 2h, 得到密度约为理论密度 96% 的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷。样品被磨成厚度 0.3mm—0.9mm 的薄圆片, 并采用烧银法制备电极。电滞回线的测量采用 RT6000HVS 铁电测试系统, 介

* 国家重点基础研究发展计划项目(批准号: G1998061408)资助的课题

电、压电、热释电性的测量系统由 HP4192A 型低频阻抗分析仪、Keithley 642 型静电计、准静态 d_{33} 测量仪、智能温控仪等组成。用测量谐振、反谐振频率的方法得到 k_t , 准静态 d_{33} 测量仪测量 d_{33} 。

3. 实验结果与分析

图 1 示出了经 600 °C 热处理得到的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 微粉的室温 X 射线衍射谱。结果表明, 粉体在 600 °C 晶化良好, X 射线衍射谱为单一的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 三角相, 没有杂相产生。

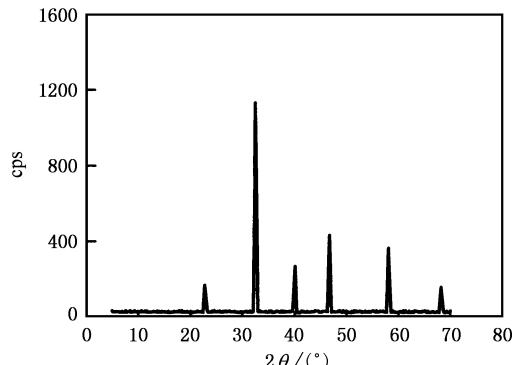


图 1 600 °C 处理后的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 微粉 X 射线衍射谱

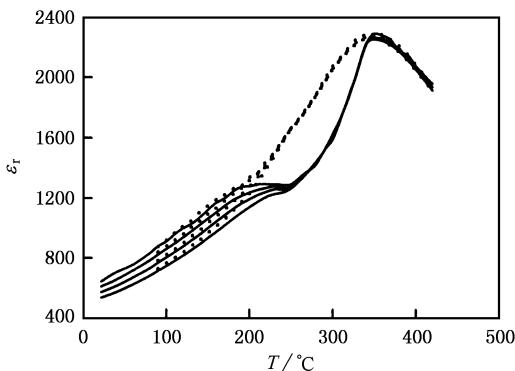


图 2 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电温谱

图 2 示出了溶胶-凝胶工艺制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷 1kHz—1MHz 频率范围内的介电温谱。从图中可以看出, 样品在 320 °C—200 °C 的温度区间存在巨大的热滞现象, 200 °C 以下样品呈现出典型的弛豫型铁电体的特征, 弛豫特征随着温度的升高在 200 °C 以上逐渐消失, 同时 200 °C 附近出现一介电平台。对于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 这种较为特殊的现象, 我们认为 200 °C 左右对应于材料中极性微区的迅速减小,

200 °C 以上的热滞温区对应着缓慢的三角-四方结构相变^[10, 11]。

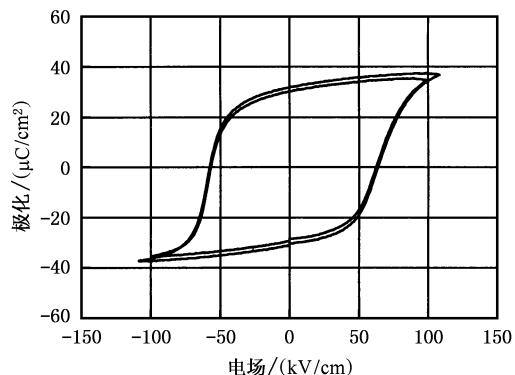


图 3 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的电滞回线

图 3 示出了溶胶-凝胶工艺制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的饱和电滞回线。目前, 对于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 材料室温时饱和电滞回线的报道相对较少, 主要是因为传统工艺制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷一般矫顽场很高且电导率较大, 因此给测量带来很多不便^[9]。我们测量了用溶胶-凝胶工艺制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的电滞回线, 发现在 100kV/cm 的低频交变电场下就可得到矩形度很好的饱和回线, 材料具有很大的剩余极化和矫顽场, P_r 与 E_c 分别为 32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 61kV/cm。由于溶胶-凝胶工艺制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷同时具有很大的剩余极化和较低的饱和电压, 所以这种材料应该具有较低的极化电压和较好的压电性能。

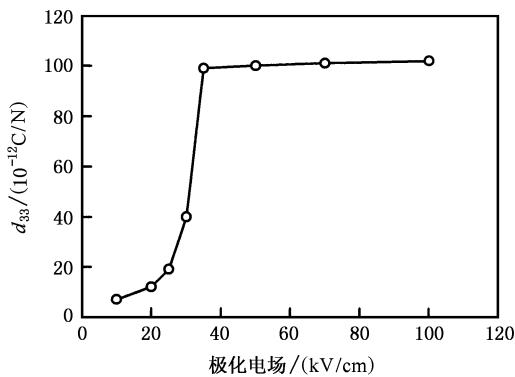


图 4 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷压电常数随极化电场的变化

图 4 示出了溶胶-凝胶工艺制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷压电常数 d_{33} 随极化电场强度的变化。极化过程为在 160 °C 加电场 20min, 然后带电降温至 60 °C。图中显示溶胶-凝胶工艺制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的

极化效果较为特殊。当极化电场小于 25kV/cm 时极化效果很差, 获得的压电常数小于 $20 \times 10^{-12}\text{C/N}$ 。但当极化电场为 35kV/cm 时, 压电常数陡增为 $99 \times 10^{-12}\text{C/N}$, 更高的极化电场对提高压电性能已不明显, 得到的最大的压电常数 d_{33} 为 $102 \times 10^{-12}\text{C/N}$ 。这一数值远远超过已报道的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的压电常数数值^[4-7], 并已接近以 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷为基的改性多元系陶瓷的最佳性能^[9]。

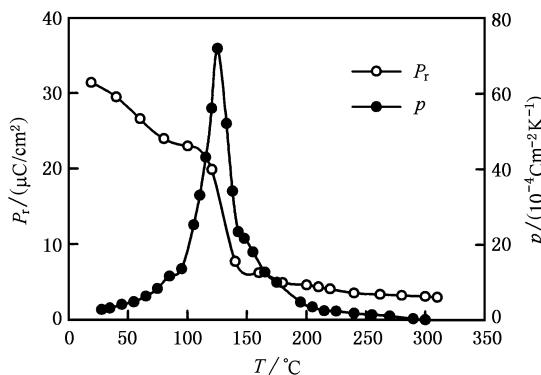


图 5 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷剩余极化 P_r 和热释电系数 p 随温度的变化

对于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷来说, 尽管在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右才出现介电异常, 但极化后的样品大约在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 附近就已有退极化现象。图 5 示出了溶胶-凝胶工艺制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷剩余极化和热释电系数随温度的变化。由于高温下材料的电导率相对较大, 耐压性相对较差, 因此高温时剩余极化较难确定。我们对于剩余极化的确定, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下采用测量电滞回线的方法, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的数据用热释电数据计算得到。热释电的测量采用电荷积分法。从得到的结果来看, 材料在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 左右剩余极化急剧减小, 同时测得的热释电系数在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现对应的尖峰, 表明材料在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上就出现的退极化现象是材料自发极化迅速减小的结果。根据已报道的关于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的微观结构分析, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 没有发生结构的变化^[10], 因此 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 中存在的这种极化迅速减小, 其机理可能类似于 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 发生在 T_m 处极化的变化^[12]。这种现象用极性微区的观点可以得到较好的理解^[13, 14]。此外值得一提的是, 我们在直到 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 仍然测得了微弱的热释电效应, 其中热释电数据的确定是通过在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ - $320\text{ }^\circ\text{C}$ 反复升降温而得到的, 实验方法排除了热刺激电流或退极化电流的影响, 尽管由于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上陶

瓷的退极化现象明显, 从而导致由热释电数据计算的极化数据偏大。但可以肯定, 对于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 来说在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上仍具有可以测得的剩余极化。这一实验事实与过去 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上是反铁电相的认识是相矛盾的。结合我们以前的工作^[11], 应该可以否定 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上是反铁电相的观点。对于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的介电反常可以理解为极性微区的迅速减小的结果。在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上三角相逐渐向四方相转变, 缓慢的结构相变过程是该材料在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ - $320\text{ }^\circ\text{C}$ 发生热滞的原因。此外, 在三角-四方结构相变过程中极性微区仍然存在, 材料仍带有微弱的铁电性, 铁电性的消失发生在 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。

图 6 示出了溶胶-凝胶工艺制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷谐振频率常数 N_t 与机电耦合系数 k_t 随温度的变化。实验中室温时测得的该 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的机电耦合系数 k_t 高达 58% , 频率常数 N_t 约为 $2376\text{Hz}^{\cdot}\text{m}$ 。随着温度的升高, 谐振频率常数在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现极小值, 这与极化急剧减弱的温度相对应, 直到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 仍可测量到非常微弱的谐振现象。对于机电耦合系数 k_t , 其数值在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 开始明显减小, $170\text{ }^\circ\text{C}$ 以上由于谐振很弱, 已很难准确测量。

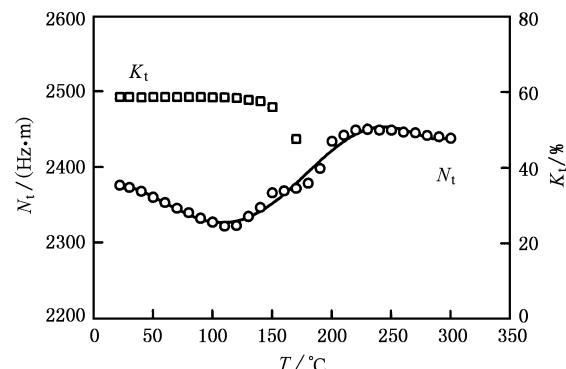


图 6 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷谐振频率常数 N_t 和机电耦合系数 k_t 随温度的变化

4. 结 论

我们用溶胶-凝胶工艺成功制备出 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 纳米微粉, 并利用此微粉烧结出高致密度的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷。这种新工艺制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 其压电性能远远能高于普通方法制备的陶瓷, 其中 d_{33} 和 k_t 分别高达 $102 \times 10^{-12}\text{C/N}$ 和 58% , 对于这

种 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 室温时只需施加 100kV/cm 左右的交变电场, 就可得到矩形度极好的饱和回线, 得到的剩余极化 P_r 和矫顽场 E_c 分别为 $32\mu\text{C/cm}^2$ 和 61kV/cm , 而在 100°C 以上只需施加 35kV/cm 的极化

电场就可使样品充分极化, 同时, 在 300°C 以上观测到微弱的热释电性, 进一步排除了该材料在 200°C 发生的是铁电-反铁电相变的可能.

- [1] Shulman H S, Testorf M, Damjanovic D and Setter N 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 3124
- [2] Sasaki A, Chiba T, Mamiya Y and Otsuki E 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5564
- [3] Zhao M L, Wang C L, Zhong W L, Wang J F and Chen H C 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 1455
- [4] Herabut A and Safar A 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 2954
- [5] Takenaka T 1999 *Ferroelectrics* **230** 87
- [6] Kuhanuangpong S 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 1727
- [7] Suchanicz J 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 1981
- [8] Chu B J, Li G R, Yin Q R, Zhang W Z and 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]
- [9] Takenaka T, Maruyama K and Sakata K 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 2236
- [10] Suchanicz J and Kwaplinski J 1995 *Ferroelectrics* **165** 249
- [11] Zhao M L et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1856 (in Chinese) [赵明磊等 2002 物理学报 **51** 1856]
- [12] Bonneau P, Garnier P, Galvarin G, Husson E, Gavarri J R, Hewat A W and Morell A 1991 *J. Solid State Chem.* **91** 350
- [13] Cross L E 1987 *Ferroelectrics* **76** 241
- [14] Yao X, Chen Z L and Cross L E 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 3399

Electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramic prepared by sol-gel method^{*}

Zhao Ming-Lei Wang Chun-Lei Zhong Wei-Lie Wang Jin-Feng Chen Hong-Cun

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

(Received 16 May 2002, revised manuscript received 11 June 2002)

Abstract

Bismuth sodium titanate $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic with about 96% of theoretical density was prepared by sol-gel processing. The saturate $P-E$ hysteresis loop can be obtained under a 100kV/cm AC electric field for the sol-gel processed $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic and the remanent polarization P_r and coercive field E_c are $32\mu\text{C/cm}^2$ and 61kV/cm respectively. Moreover, from the piezoelectric measurements, this material fabricated by sol-gel processing was found to have increased piezoelectric constant $d_{33}=102\times 10^{-12}\text{C/N}$ and electromechanical coupling factor $k_t=58\%$. Therefore, sol-gel method is a potential fabrication technique for this lead-free piezoelectric ceramic.

Keywords: sol-gel method, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ nano-powders, remanent polarization, piezoelectric constant, electromechanical coupling factor

PACC: 7740, 7760, 7780

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G1998061408).