

# BaTiO<sub>3</sub> 基无铅陶瓷大电致伸缩系数\*

陈小明<sup>1)2)†</sup> 李国荣<sup>2)</sup>

1) (贵州理工学院材料与能源工程学院, 贵阳 550003)

2) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050)

(2022年3月14日收到; 2022年4月11日收到修改稿)

微位移驱动器在航天、半导体和工业等领域有着重要应用, 现在市场上大部分采用的是铅基压电陶瓷材料. 出于环境保护和法规限制的考虑, 亟需研发具有优良电致伸缩性能的无铅陶瓷材料. 作为一类  $ABO_3$  型铁电体,  $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$  (BCTZ) 无铅陶瓷由于具备高压电系数而引发大量关注. 本文借助固相法, 制备了高电致伸缩系数的  $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$  陶瓷 (BCTZ). 研究了烧结温度对 BCTZ 陶瓷结构和电学性能的影响. 研究表明: 在室温附近, BCTZ 陶瓷晶相结构形成正交 (O)-四方 (T) 两相共存. 烧结温度促进了 BCTZ 陶瓷致密性改善和晶粒长大. 当烧结温度为 1300 °C 时, BCTZ 陶瓷晶粒尺寸在 1 μm 左右, 可获得大电致伸缩系数  $Q_{33}$  ( $5.84 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ ), 大约是传统 PZT 陶瓷的 2 倍. 这可能是陶瓷晶粒尺寸所产生的表面效应和 A—O 化学键所具有的强离子性共同作用的结果. 此外, 室温附近 BCTZ 陶瓷虽处于正交-四方两相相界, 但陶瓷电致伸缩系数  $Q_{33}$  在测量温度为 25—100 °C 范围间具有良好的温度稳定性.

**关键词:** 无铅陶瓷,  $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$ , 表面效应, 电致伸缩系数

**PACS:** 77.84.-s, 77.84.Ek, 77.80.B-, 77.65.Bn

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220451

## 1 引言

$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PZT) 基压电陶瓷由于具有优越的压电性能, 而被广泛用于位移驱动器、传感器等电子领域. 但是基于环境保护的需要,  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PZT) 基压电陶瓷面临着被无铅压电陶瓷取代的可能<sup>[1,2]</sup>.

$BaTiO_3$  (BT) 是一类很好的无铅陶瓷候选材料, 它具有较好的压电性能, 能与其他钙钛矿型陶瓷结合起来优化性能, 如 BT-KNbO<sub>3</sub><sup>[3,4]</sup>, BiFeO<sub>3</sub>-BT<sup>[5]</sup>, BT-Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub><sup>[6]</sup>, BT-Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub><sup>[7]</sup>, BT-Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BiAlO<sub>3</sub><sup>[8]</sup>, BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>-Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>-Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub><sup>[9]</sup>, BT-Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-KNbO<sub>3</sub><sup>[10]</sup>, Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>

TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub><sup>[11]</sup>,  $(Ba,Ca)(Ti,Sn)O_3$ <sup>[12]</sup>, BT-(Ba,Sr)HfO<sub>3</sub><sup>[13]</sup>,  $(Ba,Ca)(Ti,Sn,Hf)O_3$ <sup>[14]</sup>. 在这些多组元体系中, 文献<sup>[15,16]</sup>报道了可与铅基陶瓷 (P5H) 相媲美的高压电  $BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$ - $(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$  (BZT-*x*BCT) 无铅陶瓷. 这引发了学者们对 BZT-*x*BCT 陶瓷高压电性起源的研究. 大多数把这一现象归结为一些外在因素作用, 如相变、畴运动等<sup>[17,18]</sup>. 而在压电陶瓷中, 其本征的压电系数  $d_{33}$  可表示为

$$d_{33} = 2P_s \epsilon_{33} Q_{33}, \quad (1)$$

其中  $P_s$  为自发极化,  $\epsilon_{33}$  为介电系数,  $Q_{33}$  为电致伸缩系数. BZT-*x*BCT 陶瓷在介电系数上与 P5H 陶瓷相近, 但其自发极化比 P5H 陶瓷小<sup>[19]</sup>. 这说明电致伸缩效应对 BZT-*x*BCT 陶瓷高压电性作出了重要贡献. Li 等<sup>[19,20]</sup>与 Xiao 等<sup>[21]</sup>分别报道了

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52162015)、贵州省自然科学基金 (批准号: [2020]1Y204)、中国科学院无机功能材料与器件重点实验室开放课题 (批准号: KLIFMD202201) 和贵州理工学院项目 (批准号: XJGC20190920, GZLGXM-21) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chen-xm123@163.com

在 BZT-*x*BCT 陶瓷中获得的大电致伸缩系数  $Q_{33}$  ( $0.04 \text{ m}^4/\text{C}^2$  vs  $0.079 \text{ m}^4/\text{C}^2$ ). 二者之间相差近 2 倍, 这可能让人产生疑问. 在材料领域中组分-结构-性能-制备工艺之间的关系至关重要. 大部分关注在通过组分、结构调节来优化性能, 而对制备工艺较少关心. 对于同一材料, 采用相同制备技术, 但工艺参数不同, 所得微观结构也不同, 相应材料性能也将存在差异<sup>[15]</sup>. 因此, 在研究组分、结构对性能影响时, 应首先选择最佳工艺参数. 在固相合成法中, 烧结温度至关重要. 尽管大部分人认为, 在铁电体中电致伸缩系数  $Q_{33}$  会跟随 B 位离子的有序程度而增加, 但暂无证据表明 BZT-*x*BCT 陶瓷 B 位离子有序度超过铅基陶瓷<sup>[19]</sup>. 为了进一步揭示 BZT-*x*BCT 陶瓷高压电性来源, 有必要对其高  $Q_{33}$  值起因进行研究.

因此, 本文通过传统固相法制备了  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  陶瓷 (BCTZ). 并在不同烧结温度 ( $1300\text{—}1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 作用下, 对 BCTZ 陶瓷晶相, 微结构以及铁电、介电、应变、电致伸缩性能作了较为系统的研究. 另外, 结合 Born 有效电荷分析, 探究离子对 BCTZ 铁电极化贡献. 揭示 BCTZ 无铅陶瓷材料高  $Q_{33}$  值的原因, 并阐明相关机理.

## 2 实验部分

### 2.1 实验方法

参照传统固相制备陶瓷方法, 制备出致密  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  陶瓷材料, 具体过程如下, 把  $\text{BaCO}_3$  (99%),  $\text{CaCO}_3$  (99%),  $\text{TiO}_2$  (99.48%) 和  $\text{ZrO}_2$  (99.84%) 作为制备原料, 首先在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  烘 2 h, 原料按化学组成称量. 然后, 将原料混合物加入到球磨罐中, 并加入一定量乙醇, 球磨 6—7 h, 随后取出充分混合的原料, 并在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下烘干、过筛后, 压成大块, 在  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  下进行煅烧并保温 2 h. 预烧后的陶瓷粉料充分粉碎、研磨、过筛后, 加适量的粘结剂 (质量分数为 5% 的 PVA), 造粒, 干压成型, 得到厚  $1.2\text{—}1.5 \text{ mm}$ 、直径为  $12 \text{ mm}$  的生坯片, 然后在  $1300\text{—}1500 \text{ }^\circ\text{C}$  温度下保温 2 h, 得到陶瓷样品. 陶瓷经磨片、清洗后涂上银浆, 并在  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  烧银 20 min. 极化后, 待放置一段时间再测样品性能.

### 2.2 表征设备

陶瓷的物相分析通过 Bruker D8 ADVANCE

XRD 进行表征 (室温  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ ); 样品的表面形貌采用中国 KYKY-EM3200 型 SEM 表征; 晶粒尺寸的测定通过对扫描电子显微镜的晶粒总数进行平均化后获得. 使用 TF2000 综合测试系统 ( $10 \text{ Hz}$ ) 测试样品铁电与应变性能; 采用 Novocontrol Alpha-A BroadBand Dielectric 德国介电谱仪来得到陶瓷介电曲线, 测试温度范围为  $-75 \text{ }^\circ\text{C}\text{—}150 \text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $3 \text{ K/min}$ , 频率为  $0.1 \text{ Hz}$ ,  $1 \text{ kHz}$ ,  $10 \text{ kHz}$ ,  $100 \text{ kHz}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 陶瓷晶相结构

给出了在不同烧结温度 ( $1300\text{—}1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下 BCZT 陶瓷 XRD. 由图 1(a) 可以看出, 该 BCTZ 陶瓷体系几乎无杂相存在, 所有样品都呈现单一的钙钛矿相结构. 另外, 从衍射峰在  $44^\circ\text{—}46^\circ$  和  $65^\circ\text{—}67^\circ$  范围内可以看出, 在烧结温度为  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  以上时, BCTZ 陶瓷为正交 O (PDF#03-1155)-四方 T (PDF#10-0801) 晶相共存 (如图 1(b) 和图 1(c)). 结果表明, 在  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  作用下, BCZT 陶瓷晶相结构在室温下形成 O-T 晶相共存.

### 3.2 BCZT 陶瓷表面形貌

图 2 为不同烧结温度下 BCZT 陶瓷表面 SEM 形貌图. 可以看出, 当烧结温度上升并超过  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 陶瓷样品具有清晰的晶界, 气孔逐渐消失. 所得样品变得致密. 此外, 当烧结温度增至  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 陶瓷的平均晶粒尺寸从  $1 \text{ }\mu\text{m}$  增加至  $14.0 \text{ }\mu\text{m}$ . 这个晶粒尺寸的增加可能归结于  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构中氧空位的作用. 当 BCTZ 陶瓷处于高烧温度时, 氧空位的产生有助于物质的扩散, 促使晶粒进一步生长<sup>[22]</sup>.

### 3.3 BCZT 陶瓷铁电性能

图 3 给出了在不同烧结温度条件下 BCZT 陶瓷的铁电性能. 可以看出, 随着烧结温度增加, 电滞回线 ( $P\text{-}E$ ) 逐渐呈现出方形. 剩余极化强度 ( $P_r$ ) 从  $3.4 \text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $T_s = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 增加到  $11.7 \text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $T_s = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 然后保持在  $9.5 \text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $T_s = 1450\text{—}1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). 矫顽场 ( $E_c$ ) 从  $5.7 \text{ kV}/\text{cm}$  ( $T_s = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 降低到  $3.7 \text{ kV}/\text{cm}$  ( $T_s = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). 铁电性能的改变归结于在不同烧结温度条件下 BCZT 陶瓷晶粒

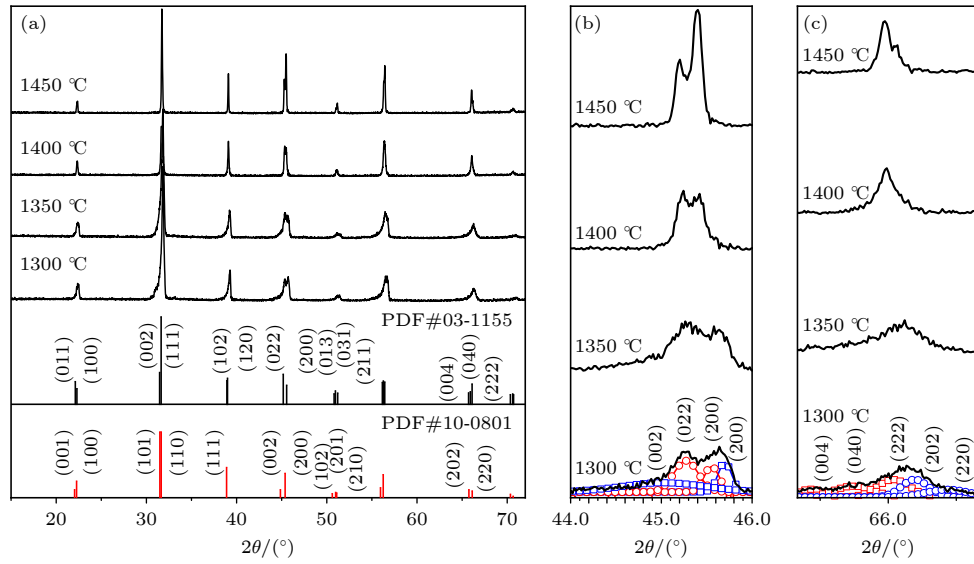


图 1 (a) 烧结于不同温度下 BCTZ 陶瓷晶相结构; (b), (c) 相应烧结温度下 BCTZ 陶瓷在衍射角为 44°—46°和 65°—67°范围内的衍射峰

Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns of the BCTZ ceramics sintered at different temperatures; (b), (c) the expanded XRD patterns of BCTZ ceramics sintered at different temperatures in the range of 44°–46° and 65°–67°.

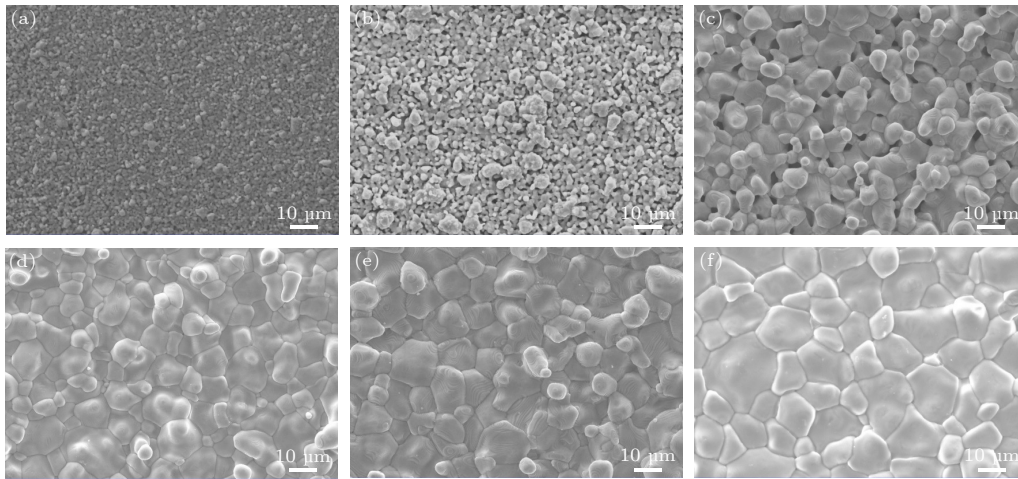


图 2 BCTZ 陶瓷分别烧于 (a) 1300 °C, (b) 1350 °C, (c) 1400 °C, (d) 1450 °C, (e) 1475 °C, (f) 1500 °C / 2 h 下的表面形貌

Fig. 2. SEM images of BCTZ ceramics sintered at (a) 1300 °C, (b) 1350 °C, (c) 1400 °C, (d) 1450 °C, (e) 1475 °C, (f) 1500 °C for 2 h.

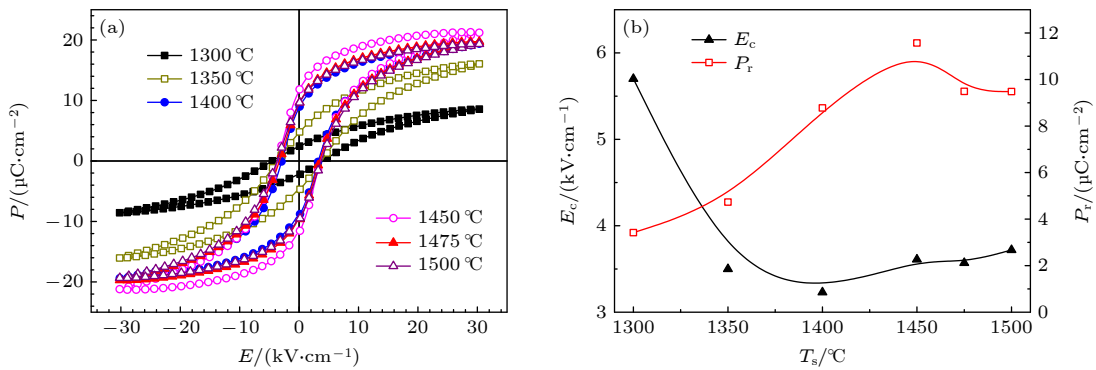


图 3 在不同烧结温度下 BCTZL 陶瓷铁电性能

Fig. 3. ferroelectric properties of BCTZL ceramics as a function of sintering temperature.

尺寸变化. Okazaki 与 Nagata<sup>[23]</sup> 研究表明, 为维持电中性, 空位会存在于相应电畴中, 从而导致空间电荷层形成. 随着晶粒尺寸增加, 陶瓷晶粒周围的空间电荷层区域将减少, 这有利于电畴运动, 进而改善电学性能. 因此, 当烧结温度增加时, BCZT 陶瓷晶粒变大, 而晶粒生长又可降低空位带来钉扎效应, 此外, 室温下 BCZT 陶瓷存在 O-T 晶相共存. 在这二者共同作用下, 促使  $P_r$  增加,  $E_c$  减少<sup>[17,24]</sup>.

### 3.4 BCZT 陶瓷介电性能

图 4 给出了在不同烧结温度下 BCZT 陶瓷相对介电常数随温度的变化曲线. 在 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷

中, 晶粒尺寸显著影响陶瓷介电系数. 通常, 随晶粒尺寸降低, 陶瓷介电系数受到压制<sup>[25]</sup>. 因此, 当烧结温度为 1300 °C 时, 细晶粒 BCZT 陶瓷的介电峰呈现宽化, 存在一定的频率弥散特性, 体现出“类弛豫”铁电行为. 这一弛豫现象与已报道的 Ba(Ti, Zr)O<sub>3</sub><sup>[26–28]</sup> 和 (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub><sup>[29]</sup> 是一致的. 此外, BCZT 陶瓷居里温度处于最大值 110 °C ( $T_s = 1300$  °C), 高于已报道的 BCTZ 陶瓷体系 ( $T_c = 85$  °C)<sup>[15]</sup>. 这可能归结于陶瓷晶粒尺寸所引发的表面效应. 据相关文献报道<sup>[23,30]</sup>, 当晶粒尺寸在 5 μm 以下, 表面效应 (铁电极化被空间电荷层锁定) 变得越来越重要. 当晶粒尺寸进一步减小时, 空间电

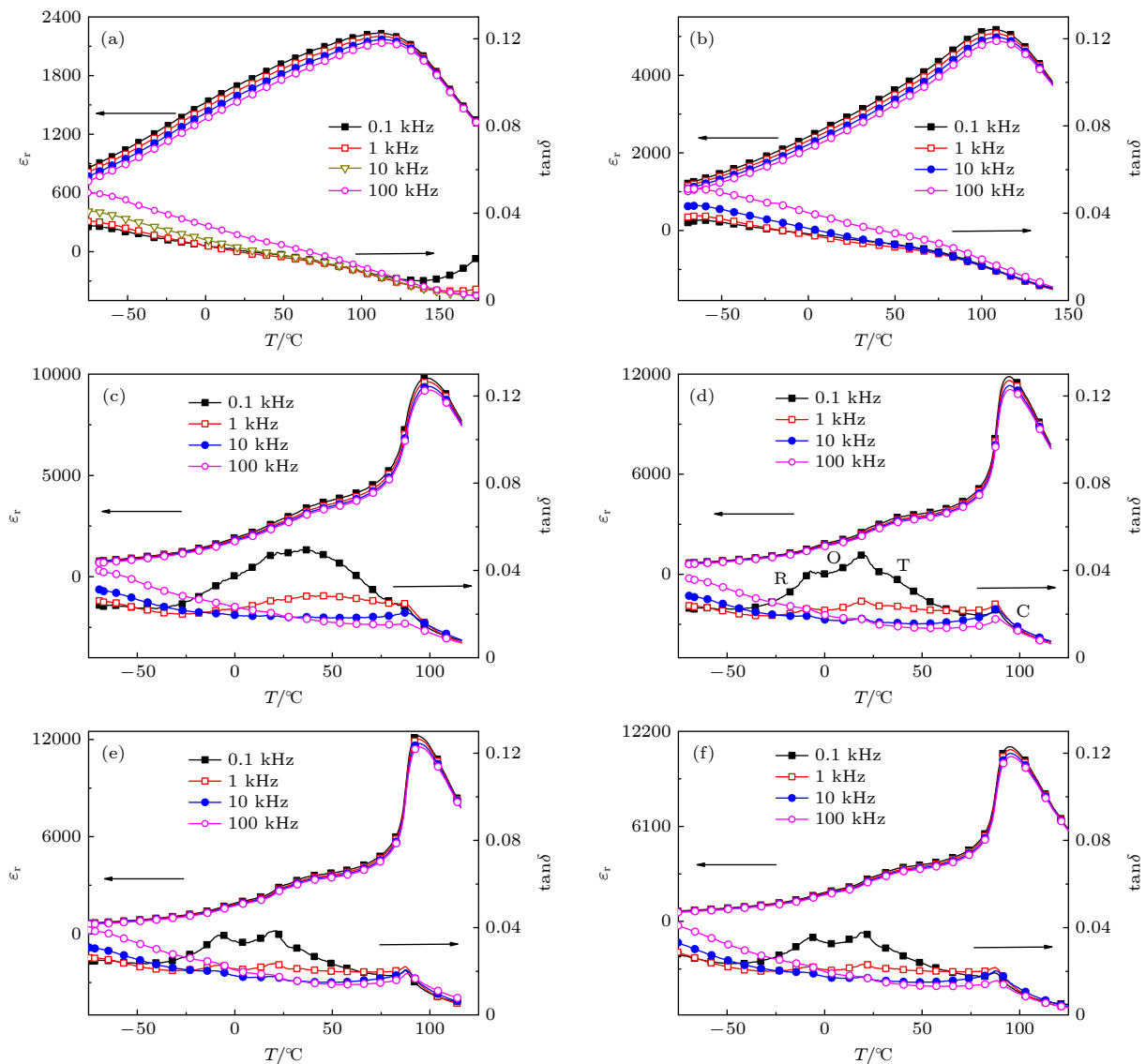


图 4 不同烧结温度下 BCTZ 陶瓷的介温曲线 (a)  $T_s = 1300$  °C; (b)  $T_s = 1350$  °C; (c)  $T_s = 1400$  °C; (d)  $T_s = 1450$  °C; (e)  $T_s = 1475$  °C; (f)  $T_s = 1500$  °C

Fig. 4. Temperature dependence of dielectric properties for BCTZ ceramics: (a)  $T_s = 1300$  °C; (b)  $T_s = 1350$  °C; (c)  $T_s = 1400$  °C; (d)  $T_s = 1450$  °C; (e)  $T_s = 1475$  °C; (f)  $T_s = 1500$  °C.

荷层的表面区域将增加,与此同时,空间电荷场和锁定的铁电极化也将增加.空间电荷场即使在样品加热到居里点以上时仍然能稳定存在.这些空间电荷场大多来源于在晶界或畴壁内存在的空位或杂质原子.当每个电畴内锁定的铁电极化持续到超过通常的居里点时,铁电-顺电转变温度  $T_c$  将随着晶粒尺寸的减小而升高.在本工作中,随烧结温度上升,晶粒尺寸增大(见图2),相应BCZT陶瓷晶粒的空间电荷层区域减少,铁电极化贡献增加,其介电峰逐渐收窄,并在  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  共同协助下,导致BCZT陶瓷居里温度向低温处逐渐地移动.

另外,从图4可以看出,BCZT陶瓷相对介电常数随温度变化曲线上出现了介电异常.为了更为清楚地表达BCZT陶瓷体系存在的相变,选取组分介电损耗随温度变化的曲线作为研究对象.这些损耗峰可分别用来表达三方(R)-正交(O)、正交(O)-四方(T)和四方(T)-立方(C)晶相相变[24].可以发现,BCZT陶瓷在室温附近存在正交(O)-四方(T)晶相共存.这与XRD的分析结果一致.

### 3.5 BCZT陶瓷电致应变

图5给出不同烧结温度下BCTZ陶瓷双电致应变(30 kV/cm).当  $T_s = 1475\text{ }^\circ\text{C}$  时,BCZT陶瓷双电致应变表现为一蝶形曲线,具有高滞后的大应变(0.16%),体现出正常铁电体特征.这一结果可归结于翻转的非  $180^\circ$  铁电畴的贡献[31].随烧结温度增加,晶粒尺寸增大,BCZT陶瓷晶粒的空间电荷层区域将减少,这有利于电畴运动.在室温下,多类晶相区域的形成将导致非  $180^\circ$  铁电畴翻转,但由于电畴翻转存在滞后,进而产生高滞后

的大电致应变[32-34].随着烧结温度降低,BCZT陶瓷负应变出现减小,在烧结温度为  $1300\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$  时,双电致应变曲线变为芽形,这和BCZT陶瓷介电峰宽化现象是一致的.此外,BCTZ陶瓷应变滞后随烧结温度下降表现出减小的趋势.在  $T_s = 1300\text{ }^\circ\text{C}$  时,BCZT陶瓷应变曲线形似抛物线,在直流电场  $30\text{ kV/cm}$  下表现为低滞后,应变量为  $0.055\%$ ,这说明电致伸缩效应正逐步发挥主导作用.

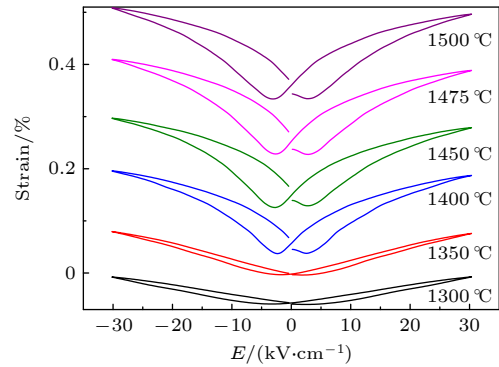


图5 不同烧结温度下BCTZ陶瓷的双电致应变

Fig. 5. Bipolar electric field-induced strain for BCTZ ceramics at different sintering temperatures.

不同烧结温度下BCTZ陶瓷  $S$ - $P$  曲线如图6(a)–(f)所示,极化强度  $P$  较低时,BCZT陶瓷具有应变滞后,这与其  $S$ - $E$  曲线的负应变相对应,这归因于非  $180^\circ$  铁电畴的翻转,进而导致BCZT陶瓷出现应变滞后.随着极化强度  $P$  增加,陶瓷应变滞后逐渐减小,在高极化强度区域基本不存在滞后,满足  $S$ - $P^2$  的二次函数关系.这是由于在高极化强度区域下,高电场已使铁电畴转向,这对应应变影响有限,此时,电致伸缩效应起主要作用.在电致

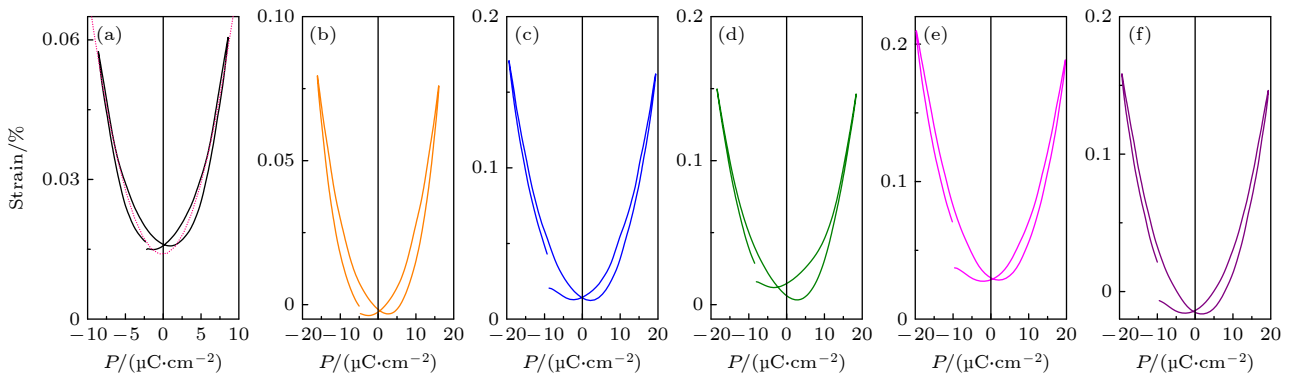


图6 不同烧结温度下BCTZ陶瓷的  $S$ - $P$  曲线: (a)  $T_s = 1300\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $T_s = 1350\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $T_s = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $T_s = 1450\text{ }^\circ\text{C}$ ; (e)  $T_s = 1475\text{ }^\circ\text{C}$ ; (f)  $T_s = 1500\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 6. Strain versus polarization curves for BCTZ ceramics sintered at different temperatures: (a)  $T_s = 1300\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $T_s = 1350\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $T_s = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $T_s = 1450\text{ }^\circ\text{C}$ ; (e)  $T_s = 1475\text{ }^\circ\text{C}$ ; (f)  $T_s = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ .

伸缩效应作用下, 应变  $S = Q_{33}P^2$ , 式中  $Q_{33}$  为电致伸缩系数. 因此, 对不同烧结温度下 BCTZ 陶瓷  $S$ - $P$  曲线的线性部分进行拟合, 可得  $Q_{33}$ , 如表 1 所列.

表 1 不同烧结温度下 BCTZ 陶瓷电致伸缩系数  $Q_{33}$   
Table 1.  $Q_{33}$  as a function of sintering temperature for BCTZ ceramics.

$T_s/^\circ\text{C}$	$Q_{33}/(10^{-2} \text{ m}^4\text{C}^{-2})$	$R$ -square	$\epsilon_r$	Average grain size/ $\mu\text{m}$
1300	5.84	0.9772	1621	1
1350	3.51	0.9728	2870	2
1400	4.09	0.98768	2836	6
1450	4.27	0.98677	2781	12
1475	4.34	0.98067	2904	—
1500	4.47	0.98348	2776	14

当  $T_s = 1300^\circ\text{C}$  时, BCZT 陶瓷电致伸缩系数  $Q_{33}$  可得极大值 ( $5.84 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ ), 但随着烧结温度变化, 电致伸缩系数出现下降, 在烧结温度超过  $1400^\circ\text{C}$  时,  $Q_{33}$  基本稳定在  $4 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$  左右. 当烧结温度低时, BCZT 陶瓷晶粒尺寸较小 (约  $1 \mu\text{m}$ ), 导致空间电荷层将铁电极化锁定的情况增加, 这影响电畴对介电响应作出贡献, 具体表现为介电系数较小. 但随烧结温度增加, BCZT 晶粒尺寸出现增大, 空间电荷层区域将缩小, 这有利于电畴尽可能参与介电响应, 造成其介电系数增加. 另外, 由于电致伸缩系数  $Q_{33}$  与介电系数  $\epsilon$  存在反比关系<sup>[35]</sup>, 因此, 其电致伸缩系数出现一定程度的下降.

### 3.6 BCZT 陶瓷电致伸缩系数 $Q_{33}$ 的温度稳定性

以  $T_s = 1300^\circ\text{C}$ ,  $1475^\circ\text{C}$  BCTZ 陶瓷为例, 图 7 给出了不同测量温度下 BCTZ 陶瓷的  $S$ - $P$  曲线. 可以看出, 当测量温度增加时, BCTZ 陶瓷应变滞后均出现降低, 这归因于陶瓷正从铁电相向顺电相过渡. 在温度为  $85$ — $100^\circ\text{C}$  范围时, 烧结于  $1300^\circ\text{C}$  的 BCTZ 陶瓷应变基本无滞后, 而烧结于  $1475^\circ\text{C}$  的 BCTZ 陶瓷仍有少量应变滞后. 这说明在接近铁电-顺电转变温度  $T_c$  过程中, BCTZ 陶瓷体内可能逐渐没有明显的铁电畴结构, 只有极性区域纳米畴 (PNRs). 高活性的 PNRs 在电场变化下不会出现由宏观电畴转向引发的应变滞后<sup>[36]</sup>. 另外, 不同烧结温度下陶瓷晶粒大小可能会造成 PNRs 尺寸

上差异, 这可能导致烧结于  $1475^\circ\text{C}$  的 BCTZ 陶瓷存在少量应变滞后.

参照  $S$ - $P^2$  的二次函数关系, 对不同测量温度下 BCTZ 陶瓷  $S$ - $P$  曲线的线性部分进行拟合, 可得 BCTZ 陶瓷电致伸缩系数的温度稳定性, 如表 2 所列. 尽管室温附近存在正交-四方两相共存, 但不同烧结温度下的陶瓷电致伸缩系数  $Q_{33}$  在  $25$ — $100^\circ\text{C}$  范围间均保持稳定. 这表明  $Q_{33}$  温度稳定性好, 不受晶相影响. 而通常情况下, 温度会显著影响陶瓷的铁电、介电和应变性能. 特别令人感兴趣的是, 当  $T_s = 1300^\circ\text{C}$  时, BCTZ 陶瓷的电致伸缩系数  $Q_{33}$  在室温下达到  $5.84 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ , 均高于  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  基陶瓷 ( $0.018$ — $0.025 \text{ m}^4/\text{C}^2$ )<sup>[37,38]</sup>,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  基陶瓷 ( $0.022 \text{ m}^4/\text{C}^2$ )<sup>[39]</sup>,  $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$  基陶瓷 ( $0.004$ — $0.046 \text{ m}^4/\text{C}^2$ )<sup>[36,40]</sup>, B 陶瓷 ( $0.04$ — $0.045 \text{ m}^4/\text{C}^2$ )<sup>[20,41]</sup>. 这说明, 陶瓷组分差异直接影响电致伸缩系数  $Q_{33}$  高低.

表 2 不同测量温度下 BCTZ 陶瓷电致伸缩系数  $Q_{33}$   
( $T_s = 1300^\circ\text{C}; 1475^\circ\text{C}$ )

Table 2.  $Q_{33}$  as a function of temperature for BCTZ ceramics ( $T_s = 1300^\circ\text{C}; 1475^\circ\text{C}$ ).

$T/^\circ\text{C}$	$T_s = 1300^\circ\text{C}$ $Q_{33}/(10^{-2} \text{ m}^4\text{C}^{-2})$	$T_s = 1475^\circ\text{C}$ $Q_{33}/(10^{-2} \text{ m}^4\text{C}^{-2})$
25	5.84	4.34
50	6.39	4.62
70	6.61	4.78
85	6.76	4.68
100	6.83	4.29

在这些钙钛矿晶胞中, 金属阳离子会沿一定方向发生位移. 这远离平衡位置的行为, 将导致极化和晶胞畸变的发生. 这也是电致伸缩效应的起源. 左如忠等<sup>[42]</sup>研究发现, 晶胞中电致伸缩系数  $Q_{33}$  与金属阳离子存在关联, 具体表述为:  $Q_{33}$  与  $\sum q^2/\bar{z}_{33}^{*2}$  存在线性关系, 其中  $q$  为名义电荷, 即当形成离子键时金属阳离子所带电荷量;  $\bar{z}_{33}^*$  为金属阳离子的平均 Born 有效电荷<sup>[43,44]</sup>, 一般用来描述铁电极化, 如果与名义电荷相差大, 表明此铁电材料容易发生极化. 从图 8 可以看出, 陶瓷电致伸缩系数随  $\sum q^2/\bar{z}_{33}^{*2}$  变化呈现出近似线性地增加. 在大部分  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿陶瓷中,  $B$  位原子与  $\text{O}$  原子所形成的化学键具有较强共价性, 造成  $\bar{z}_{33}^*$  偏离名义电荷  $q$  大, 相应  $q^2/\bar{z}_{33}^{*2}(B)$  变小<sup>[42]</sup>.  $A$  位原子

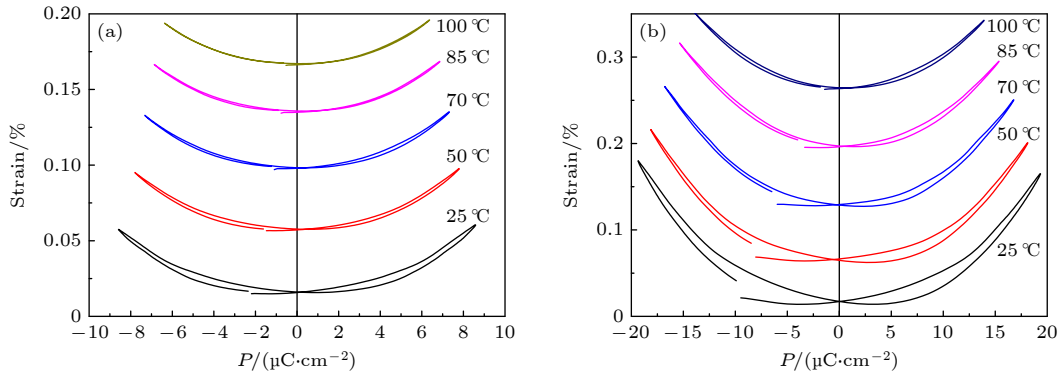


图 7 不同测量温度下 BCTZ 陶瓷的  $S$ - $P$  曲线 (a)  $T_s = 1300\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $T_s = 1475\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 7. Strain versus polarization curves for BCTZ ceramics measured at different temperatures: (a)  $T_s = 1300\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $T_s = 1475\text{ }^\circ\text{C}$ .

存在 2 种可能: 一类  $A$  位原子, 如 Pb 等与 O 原子形成杂化轨道, 增强  $A$ -O 的共价性, 造成  $q^2/\bar{z}_{33}^{*2}(A)$  进一步减小; 另一类  $A$  位原子, 如 Ba 等在  $A$ -O 易体现强离子性, 造成  $\bar{z}_{33}^*$  接近名义电荷  $q$ , 相应  $q^2/\bar{z}_{33}^{*2}(A)$  变大. 因此, 相对于铅基陶瓷, BCTZ 无铅陶瓷具有较大的  $\sum q^2/\bar{z}_{33}^{*2}$  值, 相应电致伸缩性能也更好. 而在同一体系中, 晶相、温度等对 BCTZ 无铅陶瓷电致伸缩系数基本无影响, 但  $Q_{33}$  还受到晶粒尺寸所引发的表面效应影响 (如表 1 所列), 这与 Okazaki 和 Nagata<sup>[23]</sup> 以及 Haertling 和 Land<sup>[45]</sup> 报道的 (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 陶瓷是类似的.

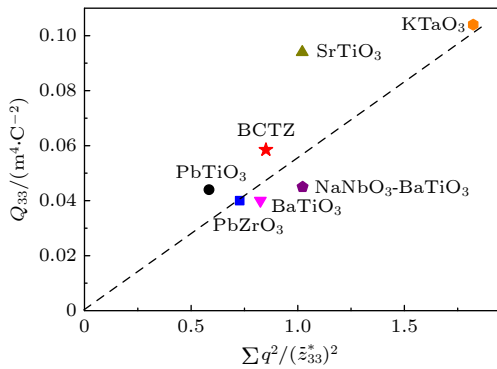


图 8 一些陶瓷体系的  $Q_{33}$  与  $\sum q^2/\bar{z}_{33}^{*2}$  的联系  
Fig. 8.  $Q_{33}$  of ceramics as functions of  $\sum q^2/\bar{z}_{33}^{*2}$ .

## 4 结 论

通过固相法合成了 BCTZ 无铅压电陶瓷. 深入研究了烧结温度 (1300—1500 °C) 对 BCTZ 无铅陶瓷体系的晶相、形貌和电学性能的影响. 研究表明: 陶瓷具有单一的钙钛矿相结构. 陶瓷晶相结构在室温附近形成正交-四方两相共存. 在烧结温度为 1300 °C 时, BCTZ 陶瓷的电致伸缩系数

$Q_{33}$  获得极大值 ( $5.84 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ ), 高于传统 PZT 陶瓷. 高  $Q_{33}$  这一结果可归结于两点: 1) 陶瓷晶粒尺寸所引发的表面效应; 2) 与  $ABO_3$  型陶瓷中  $A, B$  位原子与氧所形成化学键的性质有关, 跟随  $\sum q^2/\bar{z}_{33}^{*2}$  呈现出近似线性的变化. 尽管室温附近 BCTZ 陶瓷存在正交-四方两相共存, 但陶瓷的电致伸缩系数  $Q_{33}$  在测量温度为 25—100 °C 范围内保持稳定, 这说明晶相和温度对 BCTZ 无铅陶瓷的电致伸缩系数无影响.

## 参考文献

- [1] Panda P K 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 5049
- [2] Takenaka T, Nagata H 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 2693
- [3] Wada S, Nitta M, Kumada N, Tanaka D, Furukawa M, Ohno S, Moriyoshi C, Kuroiwa Y 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 7678
- [4] Huang Y, Zhao C, Wu B, Wu J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 23885
- [5] Habib M, Lqbal M J, Lee M H, Kim D, Akram F, Gul M, Zeb A, Rehman I U, Kim M H, Song T K 2022 *Mater. Res. Bull.* **146** 111571
- [6] Liu Z G, Tang Z H, Hu S C, Yao D J, Sun F, Chen D Y, Guo X B, Liu Q X, Jiang Y P, Tang X G 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 13405
- [7] Jaita P, Jarupoom P 2021 *J. Asian Ceram. Societies* **9** 975
- [8] Duraisamy D, Venkatesan G N 2020 *Sens. Actuators, A* **315** 112307
- [9] Wu W J, Ma J, Wang N N, Shi C Y, Chen K, Zhu Y L, Chen M, Wu B 2020 *J. Alloys Compd.* **814** 152240
- [10] Ni H M, Luo L H, Li W P, Zhu Y J, Luo H S 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 3958
- [11] Cao W P, Sheng J, Liu Z, Gao C, Wang Z H, Wang J, Chang J, Wang Z, Li W L 2020 *Mod. Phys. Lett. B* **34** 2050100
- [12] Varade P, Pandey A H, Gupta S M, Venkataramani N, Kulkarni A R 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 212901
- [13] Chen K, Ma J, Wu J, Wang X Y, Miao F, Huang Y, Shi C Y, Wu W J, Wu B 2020 *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **31** 12292
- [14] Tsai C C, Liao W H, Chu S Y, Hong C S, Yu M C, Wei Z Y, Lin Y Y 2021 *Ceram. Int.* **47** 7207
- [15] Wang P, Li Y X, Lu Y Q 2011 *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** 2005

- [16] Liu W, Ren X 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 257602
- [17] Chen X, Zeng J, Kim D, Zheng L, Lou Q, Hong Park C, Li G 2019 *Mater. Chem. Phys.* **231** 173
- [18] Dai Z H, Xie J L, Chen Z B, Zhou S, Liu J J, Liu W G, Xi Z Z, Ren X B 2021 *Chem. Eng. J.* **410** 128341
- [19] Li F, Jin L, Guo R 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 232903
- [20] Jin L, Huo R, Guo R, Li F, Wang D, Tian Y, Hu Q, Wei X, He Z, Yan Y, Liu G 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 31109
- [21] Xiao F, Ma W, Sun Q, Huan Z, Li J, Tang C 2013 *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* **24** 2653
- [22] Chen X, Ruan X, Zhao K, He X, Zeng J, Li Y, Zheng L, Park C H, Li G 2015 *J. Alloys Compd.* **632** 103
- [23] Okazaki K, Nagata K 1973 *J. Am. Ceram. Soc.* **56** 82
- [24] Chen X M, Wang M Y, Karaki T, Li G R 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 197701 (in Chinese) [陈小明, 王明焱, 唐木智明, 李国荣 2021 物理学报 **70** 197701]
- [25] Yu Z, Ang C, Guo R, Bhalla A S 2007 *Mater. Lett.* **61** 326
- [26] Yu Z, Ang C, Guo R, Bhalla A S 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2655
- [27] Sciau P, Calvarin G, Ravez J 1999 *Solid State Commun.* **113** 77
- [28] Tang X G, Wang J, Wang X X, Chan H L W 2004 *Solid State Commun.* **131** 163
- [29] Mastelaro V R, Favarim H R, Mesquita A, Michalowicz A, Moscovici J, Eiras J A 2015 *Acta Mater.* **84** 164
- [30] Känzig W 1955 *Phys. Rev.* **98** 549
- [31] Cross L E 1996 *Mater. Chem. Phys.* **43** 108
- [32] Zhang S T, Kounga A B, Aulbach E, Ehrenberg H, Rödel J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 112906
- [33] Guo Y, Gu M, Luo H, Liu Y, Withers R L 2011 *Phys. Rev. B* **83** 054118
- [34] Yan K, Ren X 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 015309
- [35] Li F, Jin L, Xu Z, Zhang S 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 011103
- [36] Zuo R Z, Qi H, Fu J, Li J F, Shi M, Xu Y D 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 232904
- [37] Haertling G H 1987 *Ferroelectrics* **75** 25
- [38] Weaver P M, Cain M G, Stewart M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 142905
- [39] Zhang S T, Kounga A B, Jo W, Jamin C, Seifert K, Granzow T, Rödel J, Damjanovic D 2009 *Adv. Mater.* **21** 4716
- [40] Bobnar V, Malič B, Holc J, Kosec M, Steinhausen R, Beige H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 024113
- [41] Li F, Jin L, Guo R P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 232903
- [42] Zuo R, Qi H, Fu J, Li J, Shi M, Xu Y 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 232904
- [43] Ghosez P, Gonze X, Lambin P, Michenaud J P 1995 *Phys. Rev. B* **51** 6765
- [44] Ghosez P, Michenaud J P, Gonze X 1998 *Phys. Rev. B* **58** 6224
- [45] Haertling G H, Land C E 1971 *J. Am. Ceram. Soc.* **54** 1

# Large electrostrictive coefficients of BaTiO<sub>3</sub>-based lead-free ceramics\*

Chen Xiao-Ming<sup>1)2)†</sup> Li Guo-Rong<sup>2)</sup>

1) (*School of Materials and Energy Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China*)

2) (*Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

( Received 14 March 2022; revised manuscript received 11 April 2022 )

## Abstract

Abstract Micro-displacement actuators have important applications in aerospace, semiconductor, industry and other fields. Now most of the lead-based piezoelectric ceramics are used in the market. In consideration of environmental protection and legal restriction, it is urgent to develop lead-free ceramic materials with excellent electrostrictive properties. As a kind of ABO<sub>3</sub>-type ferroelectrics, (Ba,Ca)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> lead-free ceramics have attracted a lot of attention because of their high piezoelectricity. In this work, (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> (BCTZ) ceramics with high electrostrictive coefficient are prepared by the solid-state method. The effects of sintering temperature on the structures and electrical properties of BCTZ ceramics are studied. The results show that the sintering temperature can help to improve density and grain growth of BCTZ ceramic. There are no impurity phases in the BCTZ ceramic systems, and all samples show ABO<sub>3</sub>-type perovskite structures. At room temperature, the crystal structure of BCTZ ceramic forms coexistence of orthogonal (O)-tetragonal (T) phase. The dielectric peak of BCTZ ceramic is widened, and the Curie temperature reaches a maximum value of 110 °C when  $T_s = 1300$  °C. With the increase of sintering temperature, the dielectric peak of BCTZ ceramic gradually becomes narrowed, and the Curie temperature of ceramic moves toward low temperature. As the sintering temperature is 1300 °C, the grain size of BCTZ ceramic is 1 μm, the large electrostrictive coefficient  $Q_{33}$  ( $5.84 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ ) can be obtained, which is about twice that of traditional PZT ceramic. This may be attributed to combination of the surface effect caused by grain size of BCTZ ceramic with the strong ionic nature of A-O chemical bond. In addition, although BCTZ ceramic has an O-T phase boundary near room temperature, the electrostrictive coefficient  $Q_{33}$  of ceramic has good temperature stability in a range of 25–100 °C. It shows that the crystal phase and temperature have no effect on the electrostrictive coefficient of BCTZ lead-free ceramic. It provides a new idea for designing the high electrostrictive properties of lead-free piezoelectric ceramics with potential applications.

**Keywords:** lead-free piezoceramics, (Ba,Ca)(Ti,Zr)O<sub>3</sub>, surface effect, electrostrictive coefficients

**PACS:** 77.84.-s, 77.84.Ek, 77.80.B-, 77.65.Bn

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220451

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52162015), the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China (Grant No. [2020]1Y204), the Opening Project of Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Chinese Academy of Sciences (Grant No. KLIFMD202201), and the Fund of Guizhou Institute of Technology, China (Grant Nos. XJGC20190920, GZLGXM-21).

† Corresponding author. E-mail: [chen-xm123@163.com](mailto:chen-xm123@163.com)



## BaTiO<sub>3</sub>基无铅陶瓷大电致伸缩系数

陈小明 李国荣

## Large electrostrictive coefficients of BaTiO<sub>3</sub>-based lead-free ceramics

Chen Xiao-Ming Li Guo-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 167701 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220451

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220451>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

CaZrO<sub>3</sub>改性(Na, K)NbO<sub>3</sub>基无铅陶瓷电学性能的温度稳定性

Temperature-stable electrical properties of CaZrO<sub>3</sub>-modified (Na, K)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoceramics

物理学报. 2021, 70(19): 197701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210440>

(1-x)K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>-xBi(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>无铅弛豫铁电陶瓷的介电、铁电和高储能行为

Dielectric, ferroelectric and high energy storage behavior of (1-x)K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>-xBi(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> lead free relaxor ferroelectric ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200213>

高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(21): 217705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的高压电活性研究进展

Research progress of high piezoelectric activity of potassium sodium niobate based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127707 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200288>

表面效应对铁间隙型位错环的影响

Surface effect on interstitial dislocation loop in iron

物理学报. 2020, 69(3): 036101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191379>

PbLa(Zr, Sn, Ti)O<sub>3</sub>反铁电陶瓷在脉冲电场下的极化与相变行为

Polarization and phase transition behavior of PbLa(Zr, Sn, Ti)O<sub>3</sub> antiferroelectric ceramics under pulse electric field

物理学报. 2020, 69(12): 127710 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200209>