

Y₂O₃掺杂(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃无铅压电陶瓷的研究

Study of Y₂O₃ Doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃

Lead-free Piezoelectric Ceramics

周昌荣^{1,2}, 刘心宇^{1,2}

(1 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2 桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系, 广西 桂林 541004)

ZHOU Chang-rong^{1,2}, LIU Xin-yu^{1,2}

(1 College of Material Science and Engineering, Central South University,

Changsha 410083, China; 2 Department of Information Material Science and

Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China;)

摘要: 采用固相合成法制备了 Y₂O₃掺杂(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃无铅压电陶瓷。研究了 Y₂O₃掺杂对(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃陶瓷晶体结构、介电与压电性能的影响。XRD 分析表明, 在所研究的组成范围内陶瓷均能够形成纯钙钛矿固溶体。介电常数-温度曲线显示陶瓷具有弛豫铁电体特征, 陶瓷的弛豫特征随掺杂的增加更为明显。在 Y₂O₃掺杂量为 0.5% 时陶瓷的压电常数 d_{33} 分别为 137 pC/N, 为所研究组成中的最大值, 掺杂量为 0.1% 时, 机电耦合系数 k_p 与 k_t 最大值为 0.30, 0.47。

关键词: 无铅压电陶瓷; 掺杂; 介电性能; 弛豫特性

中图分类号: TM 282 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)07-0012-03

Abstract: Effect of Y₂O₃ addition on the crystal structure and electrical properties of lead-free piezoelectric ceramics (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ was investigated. X-ray diffraction showed that all samples possess single perovskite structure. The temperature dependence of dielectric constant of Y₂O₃ doped BNBT6 samples indicated obvious relaxor characteristics and the relaxor behavior was more strongly with increasing Y₂O₃ addition. The maximum value of d_{33} = 137 pC/N, k_p = 0.30 and k_t = 0.47 were obtained at 0.5% and 0.1% Y₂O₃ addition, respectively.

Key words: lead-free piezoelectric ceramic; doping; dielectrics property; relaxor characteristic

钛酸铋钠(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃(简称 BNT)是一种 A 位复合取代的 ABO₃型钙钛矿铁电体, 其居里点为 320 °C, 在室温下具有相对较大的剩余极化(P_r = 38 C/cm²), 被认为是一种很有希望的无铅压电材料^[1]。但 BNT 陶瓷矫顽场高(E_c = 73 kV/cm), 极化极为困难, 因而单纯的 BNT 陶瓷很难实际应用。近年来, BNT 与 PbTiO₃, K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃, BiFeO₃, NaNbO₃ 和 BaTiO₃等组成的系统获得较多的研究^[1-8]。其中成分为(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃(简称 BNBT6)的组成因在准同型相界附近具有较好的压电性能而广受关注。Li^[8,9]等在 BNBT6 中添加微量稀土元素如 Ce, La 进一步提高该陶瓷的压电性能, 但迄今为止, 在该体系中添加 Y₂O₃还未见报道。因此, 本工作以准同型相界组成 BNBT6 为基础配方, 研究不同含量的稀土

氧化物 Y₂O₃掺杂对 BNBT6 陶瓷的介电和压电性能的影响。

1 实验过程

采用分析纯的原料 Bi₂O₃, Na₂CO₃, BaCO₃, TiO₂ 和 Y₂O₃, 根据化学 (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ + x molY₂O₃(x = 0, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%) 进行配比, 准确称量后, 以无水乙醇为球磨介质球磨 12h, 干燥后, 850~950 °C 下保温 2h 合成, 合成后的粉料烘干破碎过筛造粒后加入 3% 的 PVA 溶液作为粘结剂, 在 110 MPa 的压力下压制成直径 18mm, 厚 1~1.5mm 的圆坯, 慢速升温(3 °C/min)至 600 °C 保温 2h 排胶, 然后以 200 °C/h 的升温速度, 在 1200 °C 下烧结保温 2h。采用德国 Bruker 公司生产的 NETZSCH-DL402C 型

X 射线衍射仪测定烧结样品的晶相合成情况。样品磨光后被银电极, 样品磨光后被银电极, 在 60~80 的硅油内极化, 极化电压为 3~4 kV/mm, 极化时间为 15 min。极化后的样品放置 24 h 后, 采用 ZJ3A 准静态 d_{33} 测量仪测量压电常数 d_{33} ; 采用 HP4294A 精密阻抗分析仪测量陶瓷的介电容量、介电损耗 ($\tan \delta$) 和阻抗, 计算陶瓷的介电、压电性能参数。样品在 TH2818 型数字电桥和智能温控组成的测试系统中测量陶瓷的介电常数随温度的变化, 升温速率约 2 / min。

2 实验结果分析与讨论

图 1 是 Y₂O₃ 掺杂 BNBT6 陶瓷样品的 XRD 图谱。从图中可以看到, 所给出配方的陶瓷样品均形成了单一的钙钛矿 (ABO₃) 型固溶体结构, 这表明 Y₂O₃ 掺杂并没有改变该体系陶瓷的晶体结构。

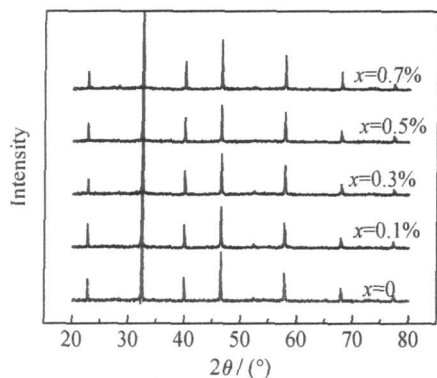


图 1 Y₂O₃ 掺杂 BNBT6 陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig 1 XRD pattern of Y₂O₃ doped BNBT6 ceramics

图 2 是 Y₂O₃ 掺杂量为 0.7% 的 BNBT6 陶瓷在不同频率下的介电温谱, 从图 2 可以看出该陶瓷样品的介电常数 ϵ_r 存在明显的频率依赖性, 表现出典型的弛豫特性。图 3 是 Y₂O₃ 掺杂陶瓷在 1 kHz 条件下的介电常数-温度曲线。从图中可以看出, 陶瓷样品的介电常数温度曲线存在两个介电反常峰, 分别称为低温介电反常峰 T_f 和高温介电反常峰 T_m 。与 NBT-BT, NBT-KBT 和 NBT-KBT-BT 等体系的结果一致^[2-9]。

从图 3 的介电温谱中同时还可以看出, 所研究陶瓷样品的介电峰均表现出宽化峰, 根据图 2 中介电常数 ϵ_r 的频率依赖性, 表明该体系陶瓷都具有弛豫型铁电体性质。且随 Y₂O₃ 掺杂量的增加, 该峰宽化的特征愈明显, 表明该体系陶瓷弛豫特征随掺杂量的增加越来越明显。按照 Smolenskii 的成分起伏理论^[10], 对一个化学组成复杂、在同一晶位上有多种离子共同占位的复合钙钛矿铁电体, 其化学组成和晶体结构在纳米尺度上通常不均匀, 使正常铁电-顺电相变温度扩展为

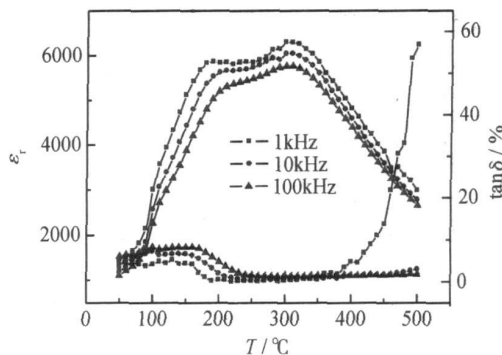


图 2 BNBT6-0.7% Y₂O₃ 陶瓷在 1, 10,

100 kHz 下的介电常数 ϵ_r 与介电损耗 $\tan \delta$ 随温度的变化

Fig 2 The temperature dependence of dielectric constant ϵ_r and dielectric loss $\tan \delta$ of

BNBT6-0.7% Y₂O₃ ceramics at frequency of 1, 10, 100 kHz

一个相变温区, 在材料中形成极化行为不同的微区, 微区的存在使得材料在弱场中发生极化弛豫, 正常铁电体便演化为弛豫型铁电体。对于 Y₂O₃ 掺杂的陶瓷样品, Y³⁺ 进入 BNT 陶瓷中的 A 位晶格, 增加了 A 阳离子排布的杂乱性, 导致材料的弛豫特性随掺杂量的增加而越明显。

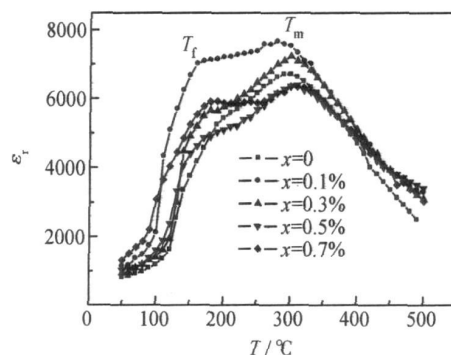


图 3 Y₂O₃ 掺杂 BNBT6 陶瓷的介电常数 ϵ_r 随温度的变化

Fig 3 Temperature dependence of ϵ_r of Y₂O₃ doped BNBT6 ceramics

图 4 是 BNBT6 陶瓷样品的压电常数 d_{33} 和介电损耗 $\tan \delta$ 随 Y₂O₃ 掺杂量的变化曲线。从图中可以看出, 陶瓷的压电常数 d_{33} 随着 Y₂O₃ 掺杂量的增加先增加后减小, 在掺杂量为 0.5% 时达到最大值 $d_{33} = 137$ pC/N。BNBT6 陶瓷样品的介电损耗 $\tan \delta$ 随 Y₂O₃ 掺杂量增加呈线性增加。

图 5 是 BNBT6 陶瓷样品的平面与厚度机电耦合系数 k_p , k_t 随 Y₂O₃ 掺杂量的变化曲线。从图中可以看出, 陶瓷的平面机电耦合系数 k_p 和厚度机电耦合系数 k_t 具有相似的变化趋势, 都随 Y₂O₃ 掺杂量的增加先增加后减小, 在掺杂量 $x = 0.1\%$ 达到最大值 $k_p = 0.30$, $k_t = 0.47$ 。

上述结果表明微量 Y₂O₃ 掺杂对 BNBT6 陶瓷的

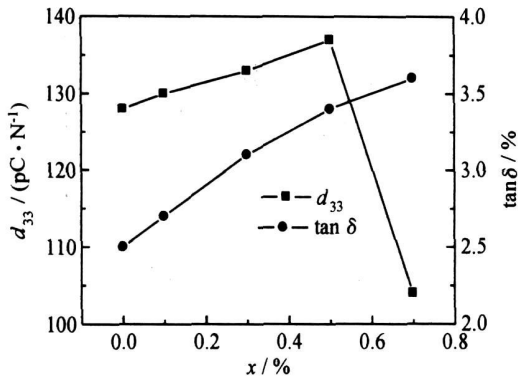


图4 BNBT6 陶瓷的压电常数 d_{33} 与介电损耗 $\tan \delta$ 与 Y_2O_3 掺杂量的关系

Fig. 4 The piezoelectric constant d_{33} and dielectric loss $\tan \delta$ of BNBT6 ceramics as a function of Y_2O_3 doped content

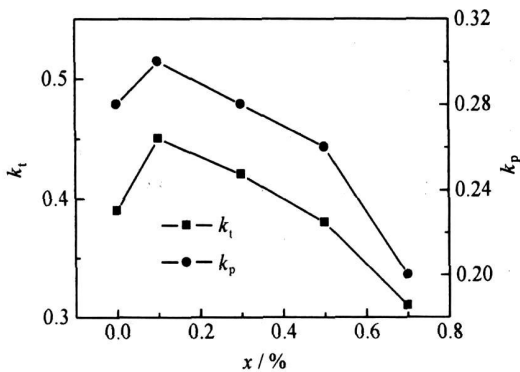


图5 BNBT6 陶瓷的机电耦合系数与 Y_2O_3 掺杂量的关系

Fig. 5 The electromechanical coupling factor k_t , k_p of BNBT6 ceramics as a function of Y_2O_3 doped content

压电性能产生明显影响。 Y^{3+} 的半径为 0.102nm, 而 Ti^{4+} 的半径为 0.061nm, $(Bi_{0.5}Na_{0.5})^{2+}$ 的平均半径为 0.112nm, 根据晶体化学原则, Y^{3+} 应进入 BNT 的 A 位取代 Bi^{3+} 离子或 Na^{+} 离子, 前者会产生晶格畸变, 后者由于电价不平衡会产生 A 位空位, 因此, Y_2O_3 起软性添加物的作用, 使陶瓷样品在极化时电畴容易转向, 沿电场方向取向的电畴数目增加, 因此表现为压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_t , k_p 增加。

3 结论

(1) XRD 结果显示所研究的组成都形成了纯的钙钛矿结构固溶体。介电常数-温度曲线显示陶瓷两个介电反常峰, 并具有弛豫铁电体特征, 陶瓷的弛豫特征

随掺杂的增加更为明显。

(2) 陶瓷的压电常数 d_{33} , 机电耦合系数 k_p 与 k_t 随 Y_2O_3 掺杂量的增加先增加后减少, 在 Y_2O_3 掺杂量分别为 0.5% 时和 0.1% 时达到最大值 $d_{33} = 137$ pC/N, $k_p = 0.30$, $k_t = 0.47$ 。

参考文献

- [1] TAKENAKA T, SAKATA K. Dielectric piezoelectric and pyroelectric properties of $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ -based ceramics[J]. Ferroelectrics, 1989, 95(1): 153-156.
- [2] TAKENAKA T, MARUYAMA K, SAKATA K. $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - $BaTiO_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 1991, 30(9B): 2236-2239.
- [3] NAGATA H, KOIZUMI N, TAKENAKA T. Lead-free piezoelectric ceramics of $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - $BiFeO_3$ system[J]. Key Eng Mat, 1999, 169(5): 37-40.
- [4] NAGATA H, TAKENAKA T. Additive effects on electrical properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ ferroelectric ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21: 1299-1302.
- [5] SASKI A, CHIBA T. Dielectric and Piezoelectric Properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ - $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ System[J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: 5564-5567.
- [6] TAKENAKA T, OKUDA T. Lead free piezoelectric ceramics based on $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - $NaNbO_3$ [J]. Ferroelectrics, 1997, 196: 175-178.
- [7] SAKATA K, TAKENAKA T, NAITON Y. Phase relations, dielectric and piezoelectric properties of ceramics in the system $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ - $PbTiO_3$ [J]. Ferroelectrics, 1992, 131: 219-222.
- [8] LI H D, FENG C D, YAO W L. Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - $BaTiO_3$ morphotropic phase-boundary composition[J]. Mater Lett, 2003, 58(7-8): 1194-1198.
- [9] XU Qing, ZHAO Xing-zhong. Processing and properties of CeO₂-doped ferroelectric $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ [J]. Mater Lett, 2006, 60(7): 11453-1458.
- [10] SMOLENSKII G A, ISUPOV V A, AGRANOVSKAYA, et al. Ferroelectrics with diffuse phase transition[J]. Sov Phy Solid State, 1996, 11(2): 2584-2589.

基金项目: 广西自然科学基金(0447092)

收稿日期: 2007-05-08; 修订日期: 2008-01-23

作者简介: 周昌荣 (1975-), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事功能陶瓷方面的研究, 联系地址: 桂林电子科技大学信息材料科学与工程系 (541004)。E-mail: zcr750320@yahoo.cn