

La₂O₃ 掺杂 (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ 无铅压电陶瓷的介电弛豫研究

Study of Dielectric Relaxor of La₂O₃ Doped (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃
Lead-free Piezoelectric Ceramics

周昌荣^{1,2}, 刘心宇^{1,2}

(1 桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系,
桂林 541004; 2 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

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

(1 Department of Information Material Science and Engineering,
Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China;
2 College of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

摘要: 采用固相合成法制备了 La₂O₃ 掺杂 (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ 无铅压电陶瓷。研究了 La₂O₃ 掺杂对 (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃ 陶瓷晶体结构、介电性能与介电弛豫行为的影响。XRD 分析表明, 在所研究的组成范围内陶瓷材料均能够形成纯钙钛矿固溶体。材料的介电常数-温度曲线显示陶瓷具有两个介电反常峰 T_f 和 T_m 。修正的居里-维斯公式较好的描述了陶瓷弥散相变特征, 弥散指数随 La₂O₃ 掺杂量的增加而增加。掺杂量较低的陶瓷仅在低温介电反常峰 T_f 附近表现出明显的频率依赖性, 随掺杂量的增加, 陶瓷材料在室温和低温介电反常峰 T_f 之间都表现出明显的频率依赖性。并根据宏畴-微畴转变理论探讨了该体系陶瓷介电弛豫特性的机理。

关键词: 钛酸铋钠; 掺杂; 无铅压电陶瓷; 弛豫特性

中图分类号: TM 282 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)03-0009-04

Abstract: The dielectric properties and relaxation of La₂O₃ doped (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free piezoelectric ceramics were investigated. X-ray diffraction showed that La ions diffused into the lattice of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ to form a solid solution with perovskite-type structure. The temperature dependence of dielectric constant ϵ revealed that the solid solution exist two dielectric abnormal peaks T_f and T_m . The thermal variation of the permittivity was well described by a law $1/\epsilon - 1/\epsilon_m = C(T - T_m)^{-\alpha}$ and the diffuse coefficient α value increased with increasing concentration of La₂O₃. All samples exhibited relaxor characteristics different from classic relaxor ferroelectrics. The samples with a low doping level of La₂O₃ exhibited obvious frequency dependent only near T_f and the samples with a high doping level of La₂O₃ exhibited obvious frequency dependence between room temperature and T_f . The mechanism of relaxor behavior was also discussed according to the macro-domain to micro-domain transition theory.

Key words: sodium bismuth titanate; doping; lead-free piezoelectric ceramic; relaxor characteristic

钛酸铋钠 (Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃, 简称 NBT) 是一种 A 位复合取代的 ABO₃ 型钙钛矿铁电体, 是 1960 年由苏联 Smolenskii 等人合成的, 室温下为三方结构, 有两个温度诱导的相变: 230 °C 由三方铁电相转变变为四方结构; 520 °C 由四方结构转变为立方结构, 这两个相变均为一级相变。它的居里温度为 320 °C。在室温下的剩余极化 $Pr = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 $Ec = 73 \text{ kV}/\text{cm}$, 具有很强的铁电性, 被认为是最有希望的无铅压电材料之一^[1-4]。目前研究热点是通过引入第二组元化合

物, 如 BaTiO₃, (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃, PbTiO₃, SrTiO₃, BiFeO₃ 和 (Pb_aBa_b)TiO₃ 等, 或通过微量稀土元素掺杂^[1-8], 改善 NBT 基无铅压电陶瓷体系的压电性能。在这些研究体系中, (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ 因靠近准同型相界附近具有较好的压电性能而受到广泛关注。Huang 等^[9] 通过微量 La₂O₃ 掺杂进一步提高其压电性能。然而, 尽管 NBT 是作为优良的无铅压电陶瓷而广受关注, 但它也是一种高温 A 位复合弛豫铁电体。但很少有对 A 位复合弛豫铁电体的介电弛豫

行为进行研究。因此, 本工作研究选择 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ 为研究基础组元, 研究微量 La_2O_3 掺杂对其介电性能和弛豫行为的影响, 并探讨了该体系陶瓷弛豫行为的机理。

1 实验过程

采用分析纯的原料 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , BaCO_3 , TiO_2 和 La_2O_3 , 根据化学 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 + x\%$ (摩尔分数) La_2O_3 (简称为 BNBT-La100x, $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.8$) 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℃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 $\phi 18\text{mm}$, 厚 1~1.5mm 的圆坯, 慢速升温 (3℃/min) 至 600℃保温 2h 排胶, 然后以 200℃/h 的升温速度, 在 1200℃下烧结保温 2h, 样品磨光后被银电极, 由 TH2818 型数字电桥和智能温控组成的测试系统测量陶瓷样品的介电常数随温度的变化, 升温速率约 2℃/min。

2 实验结果与分析

图 1 是 BNBT-La100x 陶瓷试样的 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 (ABO_3) 型固溶体结构, 这表明添加量在 0~0.8% 范围内, La^{3+} 离子可以完全进入 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ 晶格中形成固溶体。

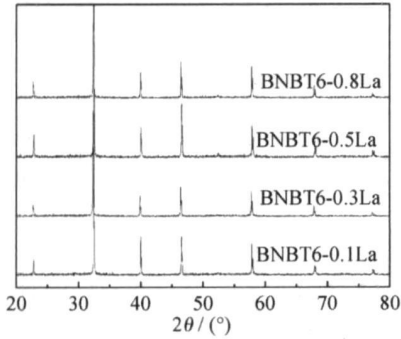


图 1 室温下 BNBT-La100x 陶瓷样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of BNBT-La100x ceramics

图 2 是 BNBT-La100x 陶瓷在 1 kHz 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], 低温介电峰 T_f 与该体系材料在升温过程中产生的铁电-反

铁电相变相对应, 高温介电峰 T_m 与该体系材料在升温过程中产生的反铁电-顺电相变相对应。在 T_m 的介电常数和两个介电反常峰温度 T_f 和 T_m 都随掺杂量的增加有轻微下降的趋势。

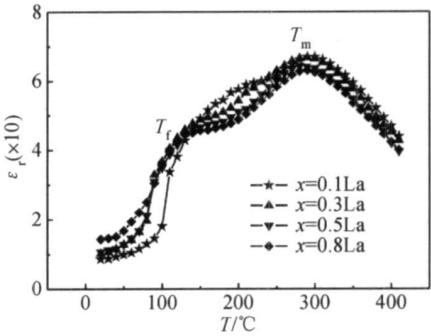


图 2 BNBT-La100x 陶瓷 1 kHz 下的介电常数 ϵ_r 随温度的变化
Fig. 2 Temperature dependence of dielectric constant ϵ_r of BNBT-La100x ceramics at 1 kHz

此外, 从图 2 中还可以发现, 该体系陶瓷均具有宽化介电峰, 表现为弥散相变的特征, 在 T_m 温度以上, 介电常数 ϵ 与温度的关系不符合居里外斯定律, 而是近似高斯分布, 通常采用修正的居里外斯公式来描述复合铁电体的介电弥散行为^[10]:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = C(T - T_m)^\alpha \tag{1}$$

式中, ϵ_m 为介电常数的峰值; T_m 为介电峰值所对应的温度; C 为常数; α 为衡量相变弥散程度的弥散性指数。在 $T > T_m$ 条件下可通过线性拟合的方法拟合出弥散相变的弥散系数 α , 从而确定弥散相变的弥散程度。图 3 为 BNBT-La100x 陶瓷的线性拟合图。从图中可以明显地看出弥散指数 α 随掺杂量的增加而增加。

图 4 是 BNBT-La100x 陶瓷在 1, 10, 100 kHz 频率下的介电常数与温度的关系曲线。从图 4 可以看出该体系陶瓷样品表现出了与典型弛豫铁电体明显不同的弛豫特性。掺杂量 $x \leq 0.5$ 的陶瓷样品在低温介电反常峰 T_f 附近介电常数表现出较强的频率依赖特性, 温度低于或高于 T_f , 介电常数的频率依赖特性慢慢消失。关于弛豫铁电体的来源有很多理论解释, 如: 成分起伏理论^[11], 超顺态理论^[12], 玻璃态极化理论^[13], 无规场理论^[14], 宏畴-微畴转化模^[15] 等。根据姚熹^[15] 等人提出的宏畴-微畴转化理论, 材料在低温时宏畴稳定存在, 介电常数不存在频率依赖性, 随温度的升高, 在温度 T_f 附近宏畴慢慢转化为微畴, 出现明显的弛豫特征。温度进一步提高, 微畴转化为极性微区, 并进一步转化为反铁电宏畴, 频率依赖性又消失。这可以从介

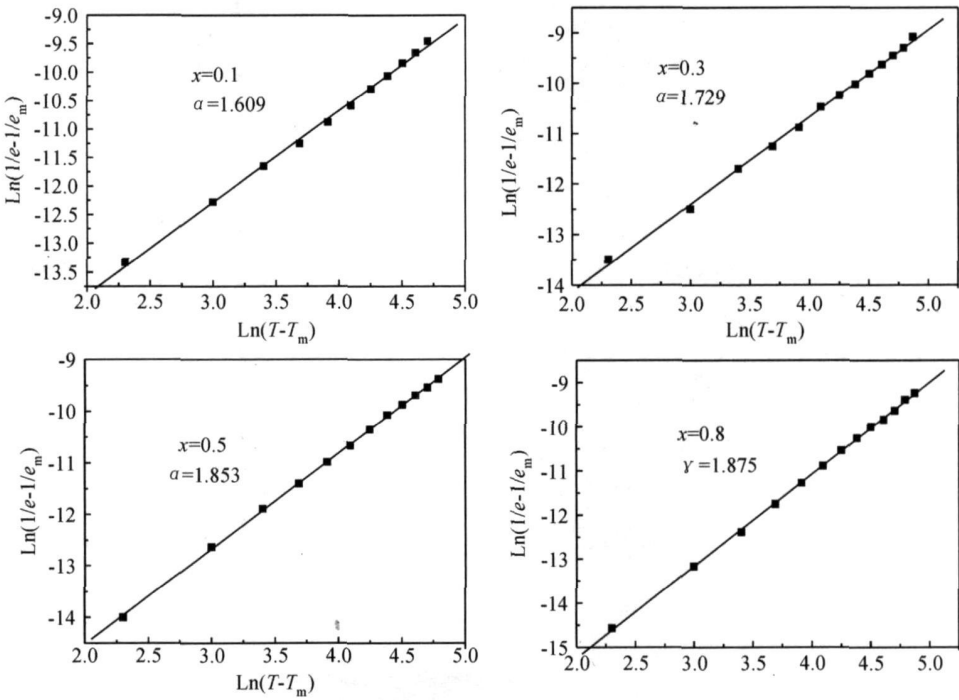


图 3 BNT-Lat100x 陶瓷在 1 kHz 下的 $\text{Ln}(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ 与 $\text{Ln}(T - T_m)$ 的关系

(a) $x=0.1$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.8$

Fig. 3 $\text{Ln}(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ as a function of $\text{Ln}(T - T_m)$ of BNT-Lat100x ceramics at 1 kHz

(a) $x=0.1$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.8$

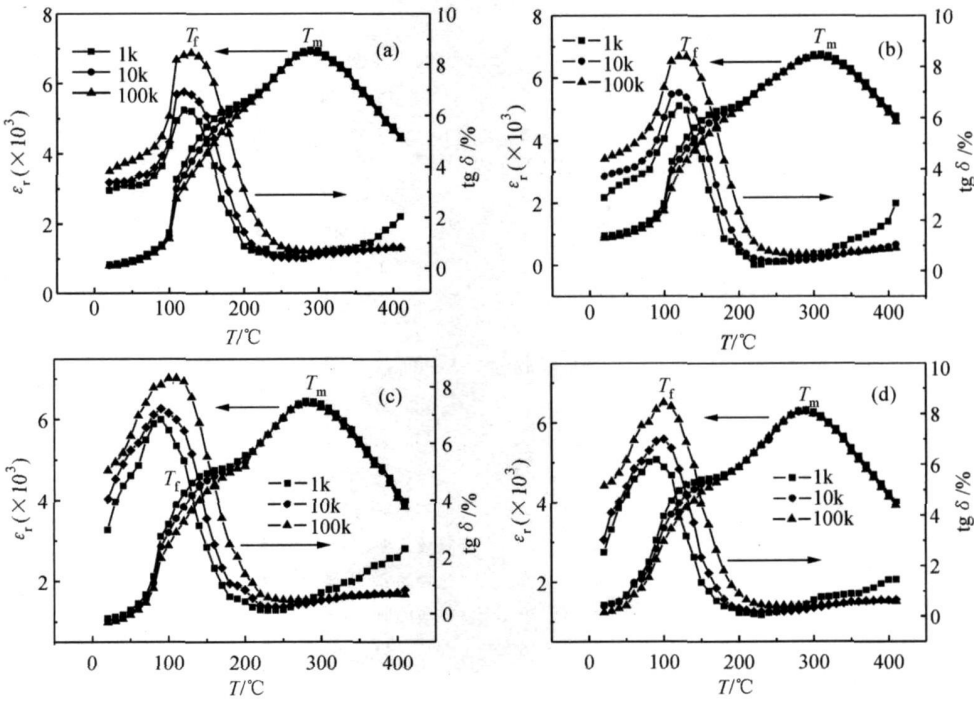


图 4 BNT-Lat100x 陶瓷在 1, 10, 100 kHz 下的介电常数 ϵ_r 与介电损耗随温度的变化:

(a) $x=0.1$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.8$

Fig. 4 The temperature dependence of dielectric constant ϵ_r and

dielectric loss $\text{tg}\delta$ of BNT-Lat100x ceramics at frequency of 1, 10, 100 kHz

(a) $x=0.1$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.8$

电损耗-温度曲线得到说明。BNT 基铁电陶瓷的介电损耗主要来源于畴壁振动。样品的畴壁在温度 T_f 附近因宏畴转化为微畴而快速增加, 导致介电损耗急剧增加。随温度上升, 微畴转化为极性微区, 微畴消失, 介电损耗下降, 并在介电损耗-温度曲线上对应 T_f 温度附近出现损耗峰。

从图 4 中还可以看出, 随掺杂量的增加, 样品 BNBT-La0.8 在室温与 T_f 温度间都存在明显的介电弛豫特征。 La^{3+} 半径为 0.104nm, 与 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ 陶瓷中 A 位 Na^+ (0.097nm), Bi^{3+} (0.12nm) 半径接近。从离子半径的角度看, La^{3+} 进入 A 位取代 Na^+ 和 Bi^{3+} 。当掺杂量较低时, La^{3+} 主要取代 Bi^{3+} , 由于化合价相同, 离子半径相近, 对陶瓷的弛豫特性没有明显的影响。随掺杂量的增加, 部分 La^{3+} 取代 Na^+ , 由于电价不平衡, 产生 A 位空位。根据 ABO₃ 型钙钛矿结构铁电体的内电场结构模型^[16], 钙钛矿结构可看作有 BO₆ 氧八面体在空间三个方向上连结而成, 其中 A 位处于连结体的空隙内。随 La^{3+} 掺杂量的增加, La^{3+} 和 A 位空位绝大部分占据 A 位, 有效抑制了 BO₆ 氧八面体间的耦合, 使陶瓷的铁电长程序被破坏, 铁电宏畴的稳定性降低, 部分铁电宏畴转化为微畴, 因而在室温就表现出强烈的频率依赖性。

3 结论

(1) BNBT-La100x 陶瓷在所研究的组成范围内均形成了纯的钙钛矿结构固溶体。

(2) BNBT-La100x 陶瓷具有弥散相变的特征, 弥散指数随 La_2O_3 掺杂量的增加而增加。

(3) 掺杂量较低的陶瓷仅在低温介电反常峰 T_f 附近表现出明显的频率依赖性, 随掺杂量的增加, 陶瓷材料在室温和低温介电反常峰 T_f 之间都表现出明显的频率依赖性。

参考文献

- [1] TAKENAKA T, SAKATA K. Dielectric piezoelectric and pyroelectric properties of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based ceramics[J]. *Ferroelectrics*, 1989, 95(1): 153-156.
- [2] TAKENAKA T, MARUYAMA K, SAKATA K. $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -BaTiO₃ 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 $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BiFeO_3 system[J]. *Key Eng Mat*, 1999, 169(5): 37-40.
- [4] NAGATA H, TAKENAKA T. Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21: 1299-1302.
- [5] SAKI A, CHIBA T. Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ system[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: 5564-5567.
- [6] TAKENAKA T, OKUDA T. Lead-free piezoelectric ceramics based on $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 [J]. *Ferroelectrics*, 1997, 196: 175-178.
- [7] SAKATA K, TAKENAKA T, NATION Y. Phase relations, dielectric and piezoelectric properties of ceramics in the system $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 [J]. *Ferroelectrics*, 1992, 131: 219-22.
- [8] LI H D, ENG C D, YAO W L. Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -BaTiO₃ morphotropic phase-boundary composition[J]. *Mater Lett*, 2003, 58(7-8): 1194-1198.
- [9] HUANG X Y, GAO C H, CHEN Z G. Influence of composition on properties of BNT-BT lead-free piezoceramics Source[J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 12(24): 321-324.
- [10] UCHINO K, NOMURA S. Critical exponents of the dielectric constant in diffused phase Transition crystals[J]. *Ferroelectric Let Sec*, 1982, 44: 55-6.
- [11] SMOLENSKY G A, AGRANOVUS A I. Dielectric properties of complex compound[J]. *Sov Phys Solid State*, 1995, 1: 1429-1437.
- [12] CROSS L E. Relaxor ferroelectrics[J]. *Ferroelectric*, 1988, 67: 241-246.
- [13] SCHMIDT G. Cubically stabilized perovskites[J]. *Ferroelectric*, 1990, (104): 205-216.
- [14] WESTPHAL V, KLEEMAN W. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 847-850.
- [15] 姚熹, 陈至立. 弛豫型铁电体[J]. *压电与声光*, 1984, 6: 1-11.
- [16] 刘鹏, 姚熹. La 调节 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷的相变与电学性质[J]. *物理学报*, 2002, 7(51): 65-67.

收稿日期: 2007-10-28; 修订日期: 2008-06-23

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.com.cn