

# 多铁性陶瓷 $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 的介电、压电及其老化性能研究

宁海霞<sup>1,2</sup>, 侯现博<sup>1</sup>, 于 剑<sup>1</sup>

(1. 同济大学, 上海 201804)

(2. 苏州市职业大学, 江苏 苏州 215104)

**摘要:** 采用高温固相法制备了钙钛矿结构的  $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.2\text{PbTiO}_3\text{-}0.1\text{BaTiO}_3$  陶瓷, 研究了该陶瓷的介电性能、压电性能及其老化性能。结果表明, 该陶瓷是一种非常有潜力的高温压电陶瓷, 其介电常数和介电损耗分别为 390 和 0.015, 铁电居里温度  $T_C$  约为 600 °C, 压电常数  $d_{33}$  约为 100 pC/N, 压电常数的时间稳定性和热稳定性好, 热退极化温度  $T_d$  约为 500 °C。压电常数热退极化机理主要为内在的剩余极化老化, 辅以低浓度氧空位等外在缺陷对畴壁的钉扎作用。

**关键词:**  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ; 高温压电陶瓷; 老化; 压电性能

中图分类号: TM22<sup>†</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1249-04

随着科学技术的迅猛发展, 在一些特殊领域, 高温压电器件早已是亟待解决的课题, 如: 高温物体的振动, 加速度和压力测定都必需选用高温压电材料。然而目前市场上的换能器、滤波器和变速器等器件多由锆钛酸铅 (PZT) 固溶体制备, 而 PZT 因其居里温度所限, 其使用温度通常不高于 200 °C。 $\text{PbTiO}_3\text{-BiFeO}_3$  (BF-PT) 因具有三方-四方准同型相界 (MPB) 及其在 MPB 处高的居里温度 ( $T_C^{\text{MPB}}$  约 632 °C) 而备受关注<sup>[1]</sup>。但是大的四方畸变度和负的热膨胀系数, 使得生产中难以获得致密的 BF-PT 陶瓷, 而高漏导和大矫顽场又使其不易极化和器件化。近年来, 通过元素掺杂替代、多元固溶技术等可有效改善其负的热膨胀系数, 提高电阻率、降低矫顽场, 改善陶瓷压电性能。压电陶瓷  $\text{BaTiO}_3$  (BT) 具有较高的介电常数和压电常数 ( $d_{33}=190$  pC/N), 与  $\text{BiFeO}_3$  能无限固溶, 且  $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$  (BF-BT) 存在 MPB<sup>[2,3]</sup>。2009 年, X. H. Liu 等人<sup>[4]</sup>研究发现,  $0.70\text{BF-}0.20\text{PT-}0.10\text{BT}$  为反铁磁体, 而且其铁电居里温度  $T_C$  高达 637 °C, 高的居里温度使之有潜力成为高温压电陶瓷。尽管目前已有大量关于 BF-PT、BF-BT 及其掺杂改性的研究, 但对 BF-PT-BT 的研究却很少, 仅有的少量研究也主要集中于磁电性能的探讨, 对其压电性能尤其老化性能则尚无报道。为此, 本实验采用高温固相法制备了  $0.70\text{BF-}0.20\text{PT-}0.10\text{BT}$ , 研究了其介电、压电性能, 并考查

了其压电常数的老化特性 (时间稳定性和热稳定性)。

## 1 实验

采用高温固相反应法制备  $0.70\text{BF-}0.20\text{PT-}0.10\text{BT}$  压电陶瓷。以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99%, Alfa Aesar),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.945%, Alfa Aesar),  $\text{PbO}$  (99.9%, Alfa Aesar),  $\text{TiO}_2$  (98%, Acros),  $\text{BaCO}_3$  (99.8%, Alfa Aesar) 为起始原料, 将其按化学计量比混合, 以无水乙醇为研磨介质在研钵中混合研磨, 随后在 700 °C 煅烧 10 h (空气气氛)。将煅烧后的粉料经二次研磨、加入粘结剂 (质量分数 8% 的聚乙烯醇) 造粒后, 采用不锈钢模具将粉末轴向压制直径为 13 mm、厚度约 1.2 mm 的圆片坯料。将压坯以 1 °C/min 升温至 550 °C 保温 4 h 排胶后置于密封的氧化铝坩埚中, 在 950~1050 °C 条件下烧结 5h。将烧成后的陶瓷片研磨、抛光成厚度均匀、表面光滑的样品 (直径为 11 mm, 厚度为 0.5 mm), 在样品两面均匀涂覆银浆, 用于电学性能测试。

用 D8 X 射线衍射仪 (XRD) 对试样进行物相分析。样品的电滞回线采用 Radiant Premier II 精密铁电分析仪测量。将样品置于 120 °C 的硅油中, 在 120 kV/cm 的直流电压下极化 30 min, 静置 24 h 后, 进行电学性能的测试。压电常数的测量采用准静态  $d_{33}$  测量仪。样品的室温介电频谱和高温温谱采用 Agilent HP4284 多频 LCR 测试系统测试。为确定缺陷类型和

收稿日期: 2015-05-17

基金项目: 国家自然科学基金 (50875181)

作者简介: 宁海霞, 女, 1977 年生, 博士生, 副教授, 苏州市职业大学机电工程学院, 江苏 苏州 215104, 电话: 0512-66503129, E-mail: 11nhx@tongji.edu.cn

浓度，采用 Agilent 4294A 阻抗分析仪测量了 BF-PZ-BT 陶瓷的交流阻抗谱 ( $523\text{ K} \leq T \leq 563\text{ K}$ )。热稳定性测试，是将极化过的试样在高温下保温 30 min 退火后测量样品的压电常数  $d_{33}$ ，退火温度为室温至  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ，温度间隔为  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与分析

BF-PT-BT 陶瓷的 XRD 粉末衍射图谱如图 1a 所示。从图中可以看出，随着烧结温度的提高，固相反应越来越充分，陶瓷中非钙钛矿结构的第二相相对含量越来越低。当烧结温度达到  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  时，所得产物几乎为纯的钙钛矿相，后续讨论中的陶瓷样品主要为  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  烧结。图 1b, 1c, 1d 中给出了  $2\theta=39^\circ, 45^\circ, 66^\circ$  附近 3 个具有代表性特征峰的局部放大图。图中，BF-PT-BT 陶瓷粉末衍射峰的劈裂与非对称性及对图谱的曲线模拟表征了三方-四方相 MPB 的存在<sup>[4,5]</sup>，以  $(220)_T$  与  $(200)_T$  峰强之比计算得  $c/a$  轴比约为 1.09，高的  $c/a$  轴比，预示着高的居里温度 ( $T_C \propto c/a$ )<sup>[6]</sup>。

图 2 为  $1\text{ MHz}$  频率下测试的 BF-PT-BT 陶瓷介电常数和介电损耗随温度的变化。图中，介电常数最大值  $\epsilon_r$  约为 10 000，由此确定该 BF-PT-BT 陶瓷样品的铁电-顺电居里温度  $T_C$  约为  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，这一结果与文献[4]报道一致。

常温下 BF-PT-BT 陶瓷介电常数和介电损耗随频

率变化规律如图 3 所示。由图可见，在整个测试频率范围内 ( $100\text{ Hz} \sim 2000\text{ kHz}$ )，介电常数和介电损耗均显示了较好的频率稳定性，尤其在低频下的近“平台”特性，表明无明显的空间电荷极化和离子松弛极化，预示着电荷缺陷浓度较低<sup>[7]</sup>。极化前后， $1\text{ kHz}$  处的介电常数和介电损耗分别为 390、0.015 和 300、0.013。

压电陶瓷材料在使用过程中，随着时间的延长或使用温度的升高，其压电性能会降低，此现象称为老化。作为高温器件所用的陶瓷材料，退极化温度决定了其使用温度区间。图 4a 为 BF-PT-BT 陶瓷的时间稳定性。可见，压电常数  $d_{33}$  的时间稳定性非常好。 $d_{33}$  约为  $100\text{ pC/N}$ 。将  $1050\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}$  烧结的样品经热退火实验，其热稳定性如图 4b 所示。可以看出，随着退火温度的升高， $d_{33}$  降低。当温度低于  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时， $d_{33}$  降低速度缓慢，当温度超过  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时，随着温度的升高， $d_{33}$  迅速降低，当退火温度超过陶瓷的居里温度后压电性能消失。 $T_d$  约为  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

通常，压电陶瓷的老化机理主要有 2 种：(1) 剩余极化的老化，主要源于极化过程中由非  $180^\circ$  畴转向产生的内应力，使极化完成后已经转向的非  $180^\circ$  畴倾向于恢复到极化前的无序状态。这种老化效应随着退极化温度的升高而发生变化。(2) 外部缺陷对畴壁的钉扎，主要包括空间电荷缺陷<sup>[8]</sup>和氧空位偶极子缺陷<sup>[9]</sup>。为确定 BF-PT-BT 陶瓷的热退极化机理，测试了其电

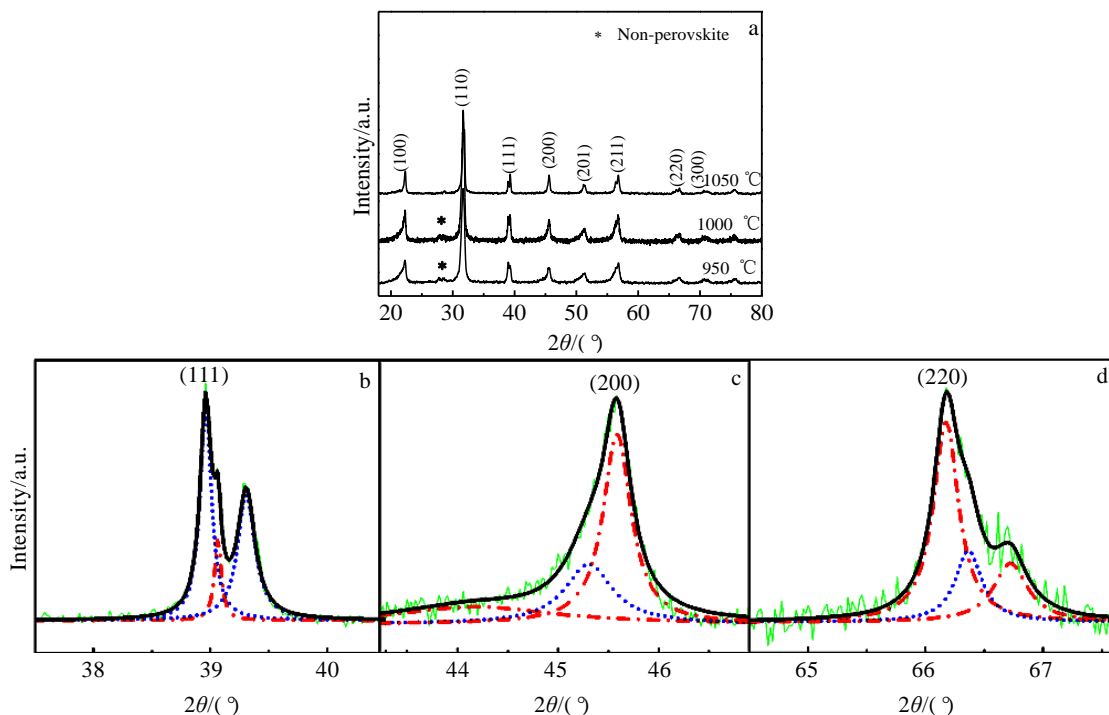


图 1 BF-PT-BT 陶瓷的 X 射线粉末衍射图谱

Fig.1 Powder X-ray diffraction patterns for the BF-PT-BT samples sintered at different temperatures (a) and partial enlarged details (b, c, d)

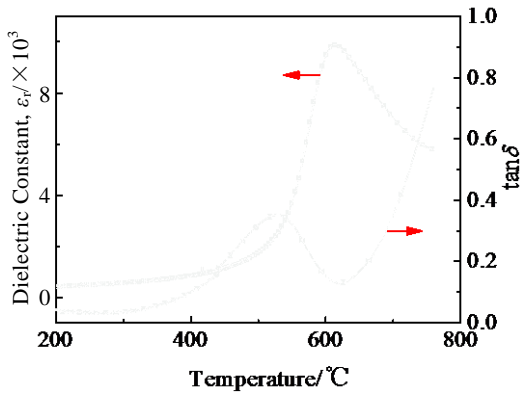


图 2 介电常数和损耗随温度的变化

Fig.2 Temperature-dependence of dielectric constant and dielectric loss

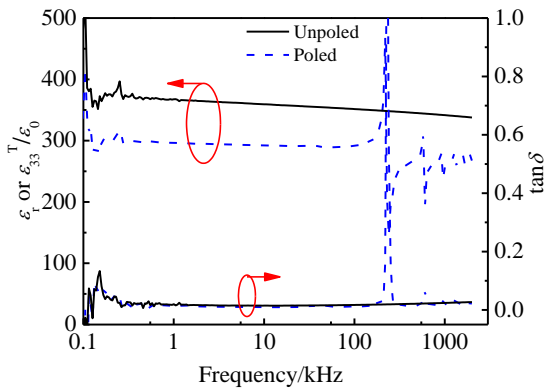


图 3 介电常数和损耗随频率的变化

Fig.3 Frequency-dependence of dielectric constant and dielectric loss for poled and unpoled samples

滞回线, 如图 5 所示。因为一定浓度空间电荷缺陷的存在, 会形成内偏场, 导致电滞回线偏移、压缩; 一定浓度的氧空位则会使电滞回线呈现束腰状。从图 5 中可见, 陶瓷样品电滞回线无明显的压缩和偏移, 即使在 120 kV/cm 的极化电场下也未表现出束腰状和大漏导特征, 结合图 3 中低频下介电常数和损耗的“近平台”特征, 可定性说明空间电荷缺陷和氧空位偶极子缺陷浓度均较低。为定量分析缺陷载流子的种类及浓度, 测试了 523~563 K 范围内的交流阻抗谱(图 6), 图 6 中, 2 个 Cole-Cole 半圆分别对应晶粒(高频)和晶界(低频)的介电弛豫行为, 这种弛豫行为与热激活过程密切相关, 弛豫时间遵循 Arrhenius 方程:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), \quad \tau = \frac{1}{2\pi f} \quad (1)$$

式中,  $\tau_0$  是前指数,  $E_a$  是激活能,  $k_B$  是玻尔茨曼常数。

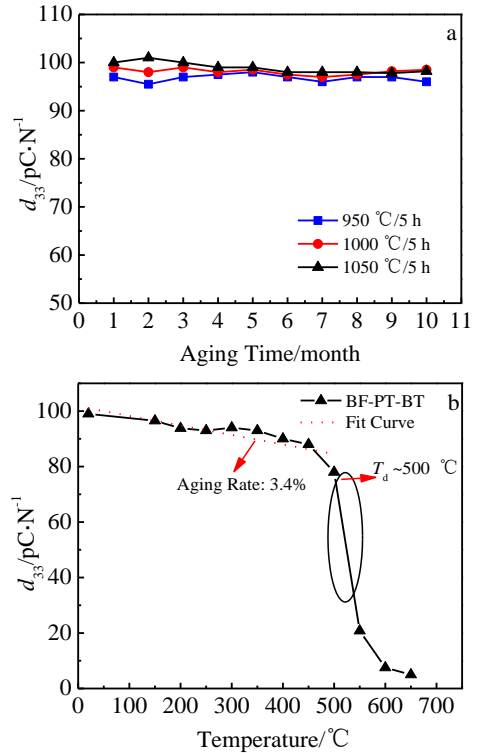


图 4 不同烧结温度下  $d_{33}$  的时间稳定性和 1050 °C/5 h 烧结样品  $d_{33}$  的热稳定性

Fig.4 Time-dependence of  $d_{33}$  of samples sintered at different temperatures (a), and the temperature-dependences of  $d_{33}$  of ceramics sintered at 1050 °C for 5 h (b)

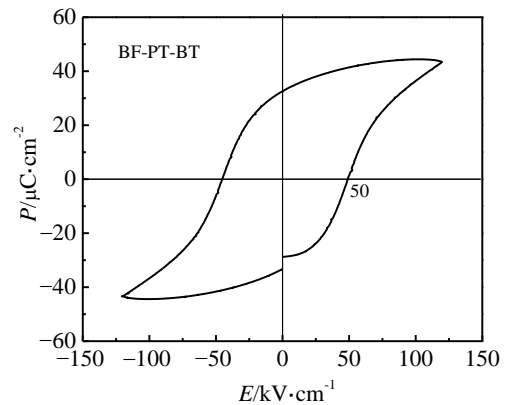


图 5 BF-PT-BT 样品的电滞回线

Fig.5  $P$ - $E$  loops for BF-PT-BT ceramics

采用式(1)对上述弛豫过程中的激活能进行拟合计算可得陶瓷样品中的缺陷激活能  $E_a$  约为 0.89 eV, 接近于氧空位的激活能<sup>[10]</sup>, 故 BF-PT-BT 陶瓷中的缺陷类型主要为氧空位, 其浓度约为 1%<sup>[11]</sup>。所以, 本研究中 BF-PT-BT 体系退极化的根本原因是非 180° 新畴的无序化, 加之低浓度的氧空位等外在缺陷对畴壁的钉扎作用。

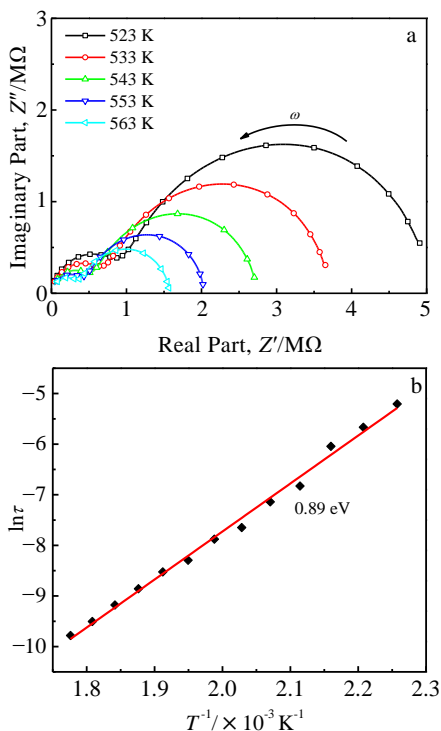


图 6 陶瓷在不同温度下的交流阻抗图谱和激活能  
Fig.6 Complex impedance plane plots  $Z''$  vs  $Z'$  (a), and activation energy determined by the fitting (b)

### 3 结 论

1) 常温下 BF-PT-BT 陶瓷的介电常数和损耗 (1 kHz) 分别为  $\epsilon_r=390$ ,  $\tan\delta=0.015$ ; 铁电居里温度  $T_C$

约 600 °C; 压电常数  $d_{33}$  约 100 pC/N, 压电常数的时间稳定性和热稳定性好, 热退极化温度  $T_d$  约 500 °C。

2) 压电常数热退极化机理主要为内在的剩余极化老化, 辅以低浓度氧空位等外在缺陷对畴壁的钉扎作用。

3) 多铁性陶瓷 BF-PT-BT 亦是一种非常有潜力的高温压电陶瓷。

#### 参考文献 References

[1] Fedulov S A, Ladyzhinskii P B, Pyatigorskaya I L. *Soviet Physics-Solid State*[J], 1964, 6: 375  
 [2] Kumar M M, Srinivas A, Suryanarayana S V. *J Appl Phys*[J], 2000, 87: 855  
 [3] Ismailzade I H, Ismailov R M, Alekberov A I et al. *Phys Stat Sol*[J], 1981, A68: 81  
 [4] Liu X H, Xu Z, Wei X Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480: 41  
 [5] Fedulov S A, Ladyzhinskii P B, Pyatigorskaya I L et al. *Sov Phys Solid State*[J], 1964, 6: 375  
 [6] Qi T T, Grinberg I, Rappe A M. *Physical Review B*[J], 2010, 82: 134 113  
 [7] Kingery W D. *Introduction to Ceramics*(陶瓷导论)[M]. Beijing: China Building Industry Press, 1982: 927  
 [8] Takahashi M. *Jpn J Appl Phys*[J], 1970, 9: 1236  
 [9] Robels U, Arlt G. *J Appl Phys*[J], 1993, 73: 3454  
 [10] Raymond M V, Smyth D M. *J Phys Chem Solids*[J], 1996, 57: 1507  
 [11] Steinsvik S, Bugge R, Gjønnes J et al. *J Phys Chm Solids*[J], 1997, 58: 969

## Dielectric, Piezoelectric and Aging Properties of Multiferroic Ceramics $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-BaTiO}_3$

Ning Haixia<sup>1,2</sup>, Hou Xianbo<sup>1</sup>, Yu Jian<sup>1</sup>

(1. Tongji University, Shanghai 201804, China)

(2. Suzhou Vocational University, Suzhou 215104, China)

**Abstract:** Multiferroic ceramics  $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.2\text{PbTiO}_3\text{-}0.1\text{BaTiO}_3$  (BF-PT-BT) was prepared by a high temperature solid state method. The dielectric, piezoelectric properties and the aging behaviors of the ceramics were investigated. The results indicate that BF-PT-BT ceramics possesses excellent properties including the dielectric constant  $\epsilon_r=390$ ,  $\tan\delta=0.015$ , the piezoelectric coefficient of  $d_{33} \sim 100$  pC/N, the Curie temperature of  $T_C \sim 600$  °C, and good stability with the thermal depoling temperature of  $T_d \sim 500$  °C, which is a high potential lead-reduced high-temperature piezoceramics. The primary thermal depoling mechanism is the decrease of remnant polarization, associated with the pinning effect on domain walls of low density oxygen vacancy defects.

**Key words:**  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ; high temperature piezoceramics; aging; piezoelectric properties

Corresponding author: Ning Haixia, Candidate for Ph. D., Associate Professor, Department of Mechano-electronic Engineering, Suzhou Vocational University, Suzhou 215104, P. R. China, Tel: 0086-512-66503129, E-mail: 11nhx@tongji.edu.cn