

# BNKABT<sub>x</sub> 无铅压电陶瓷制备工艺研究

毛丽君<sup>1</sup>, 廖运文<sup>1,2</sup>, 刘育芳<sup>1</sup>, 李伟<sup>1</sup>, 张林慧<sup>1</sup>, 姜宁<sup>1</sup>

(1. 化学合成与污染控制四川省重点实验室, 四川南充 637009; 2. 西华师范大学应用化学研究所, 四川南充 637009)

**摘要:** 利用 XRD、SEM 等现代分析技术, 研究了  $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.985-x}\text{K}_x\text{Ag}_{0.015})_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  系无铅压电陶瓷的合成温度、烧成工艺条件对陶瓷微结构和压电性能的影响, 同时研究了极化条件对材料压电性能的影响。结果表明, 适当地提高合成温度有利于主晶相的形成, 适当升高烧成温度有利于提高材料的压电性能。提高极化电压和极化温度, 适当延长极化时间, 有利于提高材料的压电性能, 但过高的温度因受材料高温下退极化的影响而导致材料压电性能变差。

**关键词:** 压电陶瓷;  $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.985-x}\text{K}_x\text{Ag}_{0.015})_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ; 压电性能; 工艺条件; 极化条件

**中图分类号:** TM282 **文献标识码:** A

## Study on the Preparation Technique of BNKABT<sub>x</sub> Lead-less Piezoelectric Ceramics

MAO Lijun<sup>1</sup>, LIAO Yunwen<sup>1,2</sup>, LIU Yufang<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, ZHANG Linhui<sup>1</sup>, JIANG Ning<sup>1</sup>

(1. Chemical Synthesis and Pollution Control Key Lab. of Sichuan Province, Nanchong 637009, China;

2. Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry and Engineering, China West Normal University, Nanchong 637009, China)

**Abstract:** The effects of the synthetic temperature and sintering technique on the structure and piezoelectric properties of  $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Ag}_y)_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  system lead-free piezoelectric ceramics were studied by XRD, SEM and other analytic methods. The effects of polarization technique on the piezoelectric property had also been studied. It showed that appropriately increasing the synthetic temperature was helpful in the formation of main crystal phase, and properly prolonging holding time was helpful for increasing the piezoelectric properties of the ceramics. Enhancing polarization electric field and the polarization temperature and extending the polarization time could also help to improve the piezoelectric properties. But if the polarization temperature was too high, the piezoelectric properties became worse because of the depolarization at high temperature.

**Key words:** piezoelectric ceramics;  $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.985-x}\text{K}_x\text{Ag}_{0.015})_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ; piezoelectric property; process condition; polarization condition

### 0 引言

压电陶瓷是一类实现机械能与电能相互转换的功能材料, 在电子和微电子领域应用广泛, 是一类重要的、国际竞争激烈的高新材料<sup>[1-2]</sup>。目前占主导地位的是以  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  为代表的铅基压电陶瓷, 在这些材料中,  $\text{PbO}$  或  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  约占原料总质量的 70%<sup>[3]</sup>, 在制备、使用及废弃后处理过程中会给环境和人类带来严重的危害。随着人们环保意识的不断增强, 研究和开发环境友好型无铅压电陶瓷成为了

紧迫而具有重要现实意义的课题<sup>[4-5]</sup>。

钛酸铋钠 ( $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ , 简称 BNT) 是 20 世纪 60 年代 Smolenskii 等<sup>[6]</sup> 发现的一种 A 位复合取代  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿铁电体, 具有剩余极化大 ( $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )、居里温度高 ( $T_c = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的特点<sup>[7-8]</sup>, 被认为是最有希望取代铅基压电陶瓷的无铅体系之一。纯的 BNT 陶瓷矫顽场强大 ( $E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$ ), 难极化, 且压电常数  $d_{33}$  较小 (约  $80 \text{ pC}/\text{N}$ )<sup>[9]</sup>, 难以实用化。近年来, 国内外学者对 BNT 基无铅压电陶瓷的改性研究取得了较大进展, 合成了

收稿日期: 2011-05-18

基金项目: 四川省应用基础研究基金资助项目 (2011JY0058)

作者简介: 毛丽君 (1986-), 女, 四川人, 硕士生, 主要从事无铅压电材料的研究。通信作者: 廖运文 (1971-), 男, 重庆人, 教授, 博士, 主要从事压电功能材料的研究, E-mail: liao-yw@163.com。

一系列性能优良的 A 位多重复合 BNT 基压电陶瓷<sup>[10-15]</sup>。本文以新型的 A 位多重复合 BNT 基无铅压电陶瓷  $[Bi_{0.5}(Nz_{0.995-x}K_xAg_{0.005})_{0.5}]_{1-9x}Bz_{0.06}TiO_3(BNKABT_x)$  为研究对象,采用传统固相法制备 BNKABT<sub>x</sub> 陶瓷,并研究了合成温度、烧结条件及极化条件对 BNKABT<sub>x</sub> 无铅压电陶瓷性能的影响。

### 1 实验过程

以分析纯 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ag<sub>2</sub>O 为起始原料,按照配方化学计量比准确称量。将原料研磨 6~7 h 混合均匀、粉碎,在 800~900 °C 下预烧 2 h,合成 BNKABT<sub>x</sub> 陶瓷粉体;将合成的粉体充分研磨,造粒得到流动性好的颗粒,在 18 MPa 压力下保压 2 min 干压成型,获得厚度为 1.2~1.5 mm、直径为  $\varnothing$ 15 mm 的生坯片,并在 1 150~1 200 °C 下烧结 2 h 得到陶瓷样品;将陶瓷片被银极,在一定温度下施加不同的电压极化 30 min,放置一昼夜。采用 D/MAX Ultima IV X 线衍射仪(XRD)确定物相结构。用日本电子 JSM-6510 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面微观形貌。ZJ-3A 型准静态 d<sub>33</sub> 测量仪测出压电常数 d<sub>33</sub>,用 HP 4294A 型精密阻抗分析仪测定样品的平面机电耦合系数 k<sub>p</sub>。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 粉体合成温度的研究

图 1 为 BNKABT<sub>100x</sub>(x 为摩尔分数)体系中的 3 个组成在不同温度下保温 2 h 合成粉体的 XRD 图。由图 1(a)~(c)可见,900 °C 合成时,3 个组成均已形成单一钙钛矿型结构,而在 800 °C、850 °C 保温 2 h 合成的两个配方都未形成单一钙钛矿型结构,有第二相出现。由图 1(d)可见,随着陶瓷样品 K 摩尔分数的增加,在 XRD 图谱中有衍射峰左移的现象,这可能是由于 K<sup>+</sup> 半径(0.133 nm)

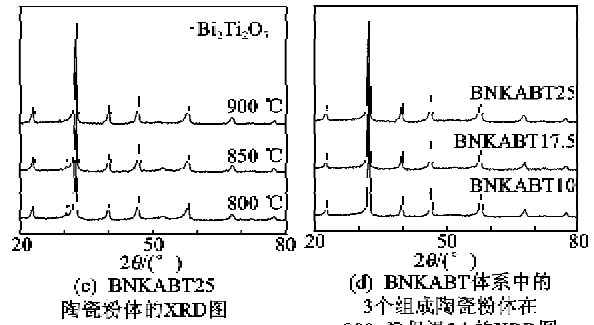


图 1 BNKABT<sub>100x</sub> 体系中的 3 个组成在不同温度下保温 2 h 合成粉体的 XRD 图

大于 Na<sup>+</sup> 半径(0.095 nm),K 含量的增加在一定程度上增大了晶面间距 d,按布喇格衍射公式  $n\lambda = 2d\sin\theta$ ,d 增大,其衍射峰对应角度会减小,峰就会向左移动<sup>[16]</sup>。

#### 2.2 烧结条件对 BNKABT 陶瓷的晶体结构与电学性能的影响

烧结过程中,在一定的温度范围内,适当的保温时间可促使晶粒发育完整,大小均匀,陶瓷的致密性增加,从而提高陶瓷的压电性能;但温度过高,时间过长,将导致 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等进一步挥发,使陶瓷致密度下降,最终会导致陶瓷压电性能的降低,因此,适宜的烧成温度和保温时间能获得性能优异的压电陶瓷,该体系适宜的烧结保温时间约为 2 h。

图 2 为 BNKABT<sub>x</sub> 体系中的 3 个组成保温 2 h 烧结的陶瓷样品 XRD 图。由图可知,陶瓷样品在 1 150~1 200 °C 都形成了单一钙钛矿固溶体;此外,随着温度的升高,陶瓷的衍射峰强度也相应的提高,其中 1 200 °C 下烧成的陶瓷衍射峰较尖锐,且强度较大,半高宽变窄,而 1 150 °C 和 1 175 °C 下烧成的陶瓷样品的衍射峰强度较弱,表明样品的晶粒随着温度的升高而长大。由图 2(b)还可看出,随着陶瓷 K<sup>+</sup> 的增加,在 XRD 图谱中出现了衍射峰左移的现象,这与图 1 粉体合成温度的分析结果一致。

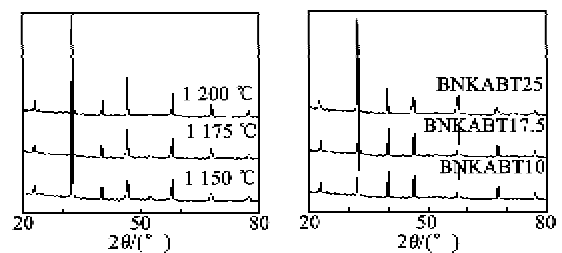
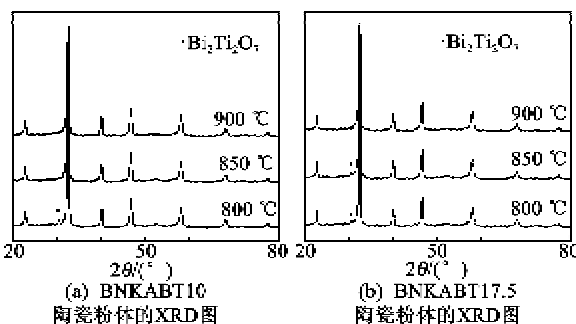


图 2 BNKABT<sub>100x</sub> 陶瓷样品的 XRD 图

图 3 为 BNKABT<sub>17.5</sub> 陶瓷样品在不同温度



(保温 2 h)下烧结的表面形貌 SEM 照片(其中粉体的合成温度均为 900 ℃)。由图可知,在不同温度条件下晶粒的发育情况不同,在 1 150 ℃下烧结的陶瓷样品晶粒细小、均匀,在 1 200 ℃下烧结的陶瓷样品晶粒比最大,而在 1 175 ℃下烧结的陶瓷样品晶

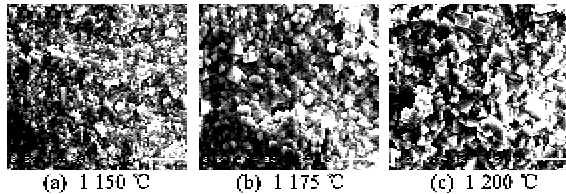


图 3 BNKABT17.5 样品在不同烧结温度下保温 2 h 烧成的 SEM 图

表 1 K<sup>+</sup>含量和烧结温度对 BNKABT<sub>x</sub> 陶瓷样品性能  $d_{33}$ ,  $k_p$  的影响

烧成温度	BNKABT10( $x=0.10$ )		BNKABT17.5( $x=0.175$ )		BNKABT25( $x=0.25$ )	
	$d_{33}/(\text{pC/N})$	$k_p$	$d_{33}/(\text{pC/N})$	$k_p$	$d_{33}/(\text{pC/N})$	$k_p$
1 150 ℃	128	0.157	129	0.167	116	0.159
1 175 ℃	135	0.159	142	0.171	124	0.163
1 200 ℃	146	0.162	154	0.177	139	0.167

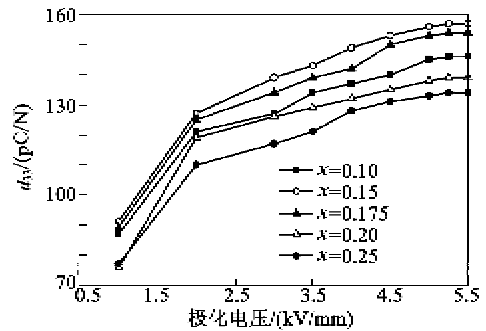
### 2.3 极化条件对电学性能的影响

图 4 为 BNKABT<sub>x</sub> 系陶瓷样品  $d_{33}$ ,  $k_p$  与极化电压、温度和时间关系。图 4(a)、(b) 为 BNKABT<sub>x</sub> 系陶瓷样品  $d_{33}$ ,  $k_p$  与极化电压的关系(极化温度为 60 ℃,极化 30 min),由图可知,极化电压对压电性能的影响很大。当极化电压小于 2.0 kV/mm 时,所有组成的  $d_{33}$  和  $k_p$  均较低;极化电压达 2.0 kV/mm 时,所有组成的  $d_{33}$  和  $k_p$  均急剧增加;极化电压为 5.0 kV/mm 时,达到该组成的最佳性能;继续加大电压,其压电性能几乎不再变化。这可能与材料的电畴结构及极化过程中电畴的转向有关,极化过程中起初的 180°电畴易实现转向,而后期的 90°畴转向较难,因此在较低极化电压下,主要由 180°畴的转向来提高压电性能,随着极化电压的增加,90°畴的转向率增加,压电性能逐渐增强,当电畴转向率增加到一定值时达到平衡,不再继续增加,也就导致了材料的  $d_{33}$  和  $k_p$  数值几乎不变,同时过高的极化电压产生很大的机械应力和内应力,易导致陶瓷极化过程中被击穿碎裂。图 4(c) 为 BNKABT<sub>x</sub> 系陶瓷样品  $d_{33}$  与极化温度的关系(极化电压为 5.0 kV/mm,极化时间为 30 min),由图可知,极化温度小于 60 ℃前,陶瓷样品的压电性能随着极化温度的提高而提高;在 60 ℃时达到该组成的最佳性能;继续升高温度会使压电性能下降,这可能是由于

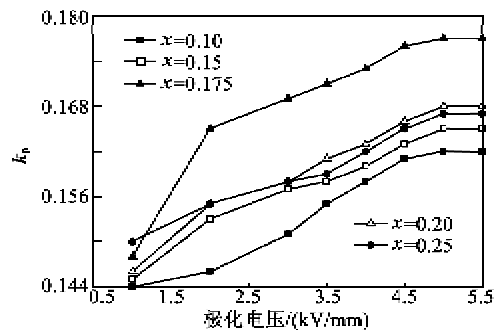
粒居于前两者之间。这说明适当的高温可促使晶粒生长,与图 2 陶瓷样品的 XRD 分析结果一致。

表 1 为保温 2 h, BNKABT<sub>x</sub> 体系中 3 组成陶瓷样品的压电性能  $d_{33}$ ,  $k_p$  与 K<sup>+</sup> 含量和烧结温度的关系。所有样品的极化条件为 60 ℃、5.0 kV/30 min。从表中可看出, BNKABT<sub>x</sub> 体系中 3 组成陶瓷样品在所研究的烧结温度(1 150~1 200 ℃,保温 2 h)范围内,随着烧结温度的升高,陶瓷样品的压电性能  $d_{33}$ ,  $k_p$  均有所增加。 $d_{33}$  和  $k_p$  都随着 K<sup>+</sup> 含量的增加,先增加后减小。这说明加入一定量的 K<sup>+</sup> 可改善陶瓷的性能。

高温下材料易退极化所致。图 4(d) 为 BNKABT<sub>x</sub> 系陶瓷样品  $d_{33}$  与极化时间的关系(极化电压为 5.0 kV/mm,极化温度为 60 ℃),由图可知,极化时间对压电性能的影响不大,一般在 5 min 即可使 BNKABT<sub>x</sub> 系陶瓷达到良好的极化效果。这可能是由于刚加上电压时是 180°电畴的转向,因为 180°电畴的反转不会引起内应力,短时间内即可



(a) 极化电压对  $d_{33}$  的影响



(b) 极化电压对  $k_p$  的影响

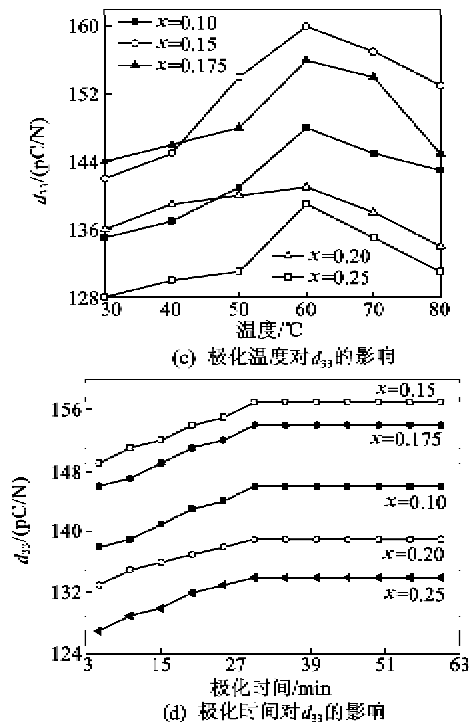


图4 极化条件对BNKABT<sub>x</sub>系陶瓷样品压电性能  $d_{33}$ 、 $k_p$  的影响

实现,随后的变化是  $90^\circ$  的电畴转向,由于内应力的阻碍而较难进行。延长时间可使电畴充分转向,减少极化畴的反转,实验过程中采用相对较长的极化时间进行极化。

### 3 结束语

采用传统陶瓷制备工艺,制备了新型的A位多重复合BNT基  $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.985-x}\text{K}_x\text{Ag}_{0.015})_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (简称BNKABT<sub>x</sub>)无铅压电陶瓷,并采用XRD、SEM等现代分析技术研究了制备该系陶瓷的制备条件及极化条件对其结构及压电性能的影响。通过研究得到制备BNKABT<sub>x</sub>的适宜工艺条件为:合成条件为  $900^\circ\text{C}$  (保温2h);烧结条件为  $1200^\circ\text{C}$  (保温2h);极化条件为在  $4.5\sim 5.0\text{ kV/mm}$ ,  $50\sim 70^\circ\text{C}$  下极化  $20\sim 30\text{ min}$ 。

### 参考文献:

- [1] 肖定全. 关于无铅压电陶瓷及其应用的几个问题[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(11): 62-65.  
XIAO Dingquan. Some aspects on lead-free piezoelectric ceramics and their applications [J]. Electronic Components & Materials, 2004, 23(11): 62-65.
- [2] ZUO R Z, YE C, FANG X S, et al. Tantalum doped  $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$  piezoelectric ceramics [J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(4): 871-877.
- [3] 陈小明, 廖运文, 毛丽君, 等.  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  基无铅

压电陶瓷应用的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(5): 325-328.

CHEN Xiaoming, LIAO Yunwen, MAO Lijun, et al. Research progress in applications of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics [J]. Materials Review, 2009, 23(5): 325-328.

- [4] 肖定全, 万征. 环境协调型压电陶瓷[J]. 压电与声光, 1999, 21(5): 363-366.

XIAO Dingquan, WAN Zheng. Environmentally conscious piezo-and ferroelectric ceramics [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 1999, 21(5): 363-366.

- [5] ERTE C. Lead-free at last [J]. Nature, 2004, 432(4): 24-25.

- [6] SMOLENKH G A, ISUPOV V A, ARUYAMA K, et al. New ferroelectrics of complex composition [J]. Sov Phys Solid State, 1961, 2(11): 2651-2654.

- [7] TAKENAKA T, MARUYAMA K, SAKATA K, et al.  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  system for lead-free piezoelectric ceramics [J]. Jpn Appl Phys, 1991, 30(9B): 2230-2236.

- [8] 周昌荣, 刘心宁, 陈国华. BMN 掺杂 NBT 压电陶瓷的介电特性研究 [J]. 压电与声光, 2009, 31(3): 398-400.

ZHOU Changrong, LIU Xinyu, CHEN Guohua. Study on the dielectric behavior of  $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  doped  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramic [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2009, 31(3): 398-400.

- [9] ZHENG B Y, VLADIMIR D K, BINU K M. Microstructure and properties of lead-free  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  based piezoelectric ceramics doped with different cations [J]. J Mater Sci, 2007, 42(10): 3544-3551.

- [10] 初宝进, 李国荣, 江向平, 等.  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  系陶瓷压电性及弛豫相变研究 [J]. 无机材料学报, 2000, 15(5): 815-821.

CHU Baojin, LI Guorong, JIANG Xiangping, et al. Piezoelectric property and relaxation phase transition of  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  system [J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(5): 815-821.

- [11] 周国元, 张孝文.  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  陶瓷在准同型相界附近的铁电和压电性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007(8): 407-410.

ZHOU Guoyuan, ZHANG Xiaowen. Piezoelectric and piezoelectric properties of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics near the morphotropic phase boundary [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007(8): 407-410.

- [12] LIN D M, XIAO D Q, ZHU J G, et al. Synthesis and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric ceramics of  $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}]\text{TiO}_3$  system [J]. Mater Lett, 2004, 58(5): 615-618.

(下转第433页)