文章编号:1004-2474(2017)01-0023-04

温度对无铅换能器陶瓷 BNT-7BT 铁电性的影响

刘 阳,许学忠,方厚林,张 芳,张亮永

(西北核技术研究所,陕西西安 710024)

摘 要:传统换能器材料——PZT95/5 铁电陶瓷中的铅元素对环境污染大,且其电致应变(S)和压电系数 (d₃₃)较小,因此限制了换能器的输出功率。该文从保护环境和优化换能器性能的角度出发,研制出位于准同型相 界处的无铅铁电陶瓷 0.93Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃ -0.07BaTiO₃ (BNT-7BT),测试了其晶体结构和介电温谱曲线,并得到了 温度对该陶瓷电滞回线及电致应变曲线的影响。实验结果表明,钙钛矿结构的无铅铁电陶瓷 BNT-7BT 在 152 ℃ 处发生铁电→反铁电相变,且其具有较大的电致应变量(室温下 S≈2.92‰)和较高的压电系数 (d₃₃=152 pC/N)。 关键词:无铅铁电陶瓷;相变;电致应变;压电系数

中图分类号:TN384;TM22⁺1 **文献标识码:**A

Effect of Temperature on the Ferroelectricity of Lead-free Transducer Ceramics BNT-7BT

LIU Yang, XU Xuezhong, FANG Houlin, ZHANG Fang, ZHANG Liangyong

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: The lead elements in the conventional PZT95/5 ferroelectric ceramic material for transducer have great pollution to the environment, and its electrostrictive strain S and piezoelectric constant d_{33} are small, the output power of transducer is limited. From the perspective of protecting environment and improving the performance of transducers, we have prepared lead-free ferroelectric ceramics 0. 93Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃-0. 07BaTiO₃ (BNT-7BT) which located in the morphotropic phase boundary (MPB). The crystal structure and dielectric temperature curve have been tested. The effect of temperature on its hysteresis loops and electrostrictive-strain loops have already been investigated. The results indicate that the ferroelectric to antiferroelectric phase transition of the prepared lead-free ferroelectric ceramics BNT-7BT with perovskite structure occurs at 152 °C. In addition, the BNT-7BT has large electrostrictive strain ($S\approx2.92\%$ at room temperature) and high piezoelectric constants ($d_{33} = 152$ pC/N).

Key words: lead-free ferroelectric ceramics; phase transition; electrostrictive strain; piezoelectric constants

0 引言

换能器是声纳的重要组成部分,水声应用的发展离不开换能器技术的发展,许多国家都投入了巨大的力量对水声换能器进行研究^[1-2]。换能器的核心部件是磁致伸缩或压电晶体等功能材料,因而功能材料的发展状态直接影响着换能器的高效化程度。传统换能器材料——PbZr_{0.95} Ti_{0.05} O₃ (PZT95/5)虽然优势明显,但因其中有毒的 PbO 含量在60%以上,而 PbO 在高温烧结下易挥发,对人体、环境造成严重危害。因此,开发非铅基环境协调性(绿色)换能器材料是一项紧迫且具有重大意义的

课题[3]。

钛酸铋钠((Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃,BNT)是一种钙钛 矿(ABO₃)型的 A 位复合粒子取代的铁电体。该一 级 相变铁电体的双电滞回线与传统反铁电体 PbZrO₃的双电滞回线有本质的不同。后者是在外 电场的强迫下,晶体从反铁电相转变到铁电相的结 果,是在居里点温度以下发生的;而 BNT 双电滞回 线仅在居里点温度以上发生,这是因为外加电场使 其居里点温度升高,晶体从顺电相转变到铁电相的 结果。BNT 的居里温度为 320 ℃,室温下为三方相 结构,具有较大的剩余极化强度(P_r =38 μC/cm²)

收稿日期:2016-03-15

作者简介:刘阳(1986-),男,陕西西安人,助理研究员,博士,主要从事换能器材料的研究。E-mail: liuyang@nint.ac.cn。

基金项目:国家自然科学基金 NSAF 联合基金资助项目(U1230116)

和较高的矫顽场(E_c =73 kV/cm),显示出较强的铁 电性,被认为是最有希望取代铅基陶瓷的无铅材料 之一^[4-5]。

图 1 为 Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃-BaTiO₃ (BNT-BT)体系 相图。由图可知,当 BNT 在 BNT 和 BaTiO₃ (BT) 所组成的固溶体系中的摩尔分数为 7%时,所形成 的组分 0.93Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃-0.07BaTiO₃ (BNT-7BT) 处于准同型相界(铁电三方相和四方相的交界),该 处陶瓷表现出优异的压电性及较高的机电耦合系 数,且可在较低的温度下(即较小的相变压力处)变 为反铁电相,是理想的换能器材料^[5-7]。



图 1 BNT-BT 体系相图

综上所述,本文研制出位于准同型相界处的无 铅铁电陶瓷 0.93Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃-0.07BaTiO₃,测试 了温度与其电学性能的关系,为探索新型无铅换能 器陶瓷提供了更直观的实验支持。

1 实验

采用氧化物固相烧结法合成 0.93Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃-0.07BaTiO₃,所用原料为 Bi₂O₃(99.0%),Na₂CO₃ (99.8%),BaCO₃(99.0%)和 TiO₂(98.0%)。通过 混料、烘干、850 ℃预烧 3 h、研磨和造粒后,压制成 直径为 \emptyset 15 mm 的圆片。为了防止 Bi、Na、K 等元 素的挥发,压制成型的圆片被埋进同种组分的粉料 中经 1 150 ℃烧结 3 h。利用阿基米德排水法测得 所烧陶瓷的密度达到理论密度的 96.8%,将烧制成 型的柱体切成厚为 1 mm 的圆片并在其表面镀银作 为电极。极化时,在试样两端加载 50 kV/cm 的直 流电场保持 10 min 即可。

采用 D/Max-2400 X 线衍射仪(XRD),并选用 CuKα射线,分析陶瓷的物相组成;采用由计算机控 制的 HP4284A 型精密 LCR 仪和高温电阻加热炉 组成的介电温谱测试系统得到试样的介电常数和介 电损耗随温度和频率的变化关系,测试温度范围为 室温~550 ℃,升温速率为 3 ℃/min,测试频率为 1~100 kHz;采用 ZJ-3A 型准静型 d_{33} 测试仪测定 试样的压电常数(d_{33});采用 Sawyer-Tower 回路 (TF ANALYZER 2000)所提供的正弦交变电场测 定试样在 0.05 Hz,20~120 ℃下的电滞回线和电 致应变曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 物相分析

图 2 为极化后 BNT-7BT 陶瓷的 XRD 图。由 图可知,所合成的 BNT-7BT 陶瓷是单一的钙钛矿 结构,其尖锐的衍射峰表明陶瓷具有较高的结 晶性^[6-7]。



图 2 BNT-7BT 陶瓷的 XRD 图谱

2.2 介电常数与温度的关系

图 3 为常压下,BNT-7BT 陶瓷样品的介电常数 及介电损耗对温度的依赖关系曲线,测试频率分别 为 1 kHz,10 kHz 和 100 kHz。由图可知,介电常数 峰与介电损耗峰均随测试频率的增加而向高温方向 移动,该现象说明 BNT-7BT 具有一定的弛豫特性。 由图 3(a)可知,介电常数在 262 ℃附近出现峰值, 这一特征温度记为 T_m ,即为居里温度,样品在此温 度区间发生反铁电相到顺电相的转变;由图 3(b)可 知,介电损耗在 152 ℃附近出现峰值,这一特征温度



图 3 不同频率下,样品的介电常数、介电损耗与温度的关系

记为 *T*_d,即为退极化温度,根据图 1 可判断样品在 此温度发生铁电相到反铁电相的转变^[6-10]。与传统 爆电陶瓷锆锡钛酸铅(PZST)相比,BNT-7BT 陶瓷 具有较低的 *T*_d,这表明其仅需较低的冲击压力即可 发生铁电到反铁电的相变,降低了冲击放电的难度, 因而 BNT-7BT 是理想的爆电材料^[8,11-12]。

2.3 压电常数 d₃₃

通常, d_{33} 的大小直接决定着换能器材料的灵敏 度。同时,较高的 d_{33} 对应较大的机电耦合系数,而 大的机电耦合系数表明高的力电转换效率^[13]。室 温下,传统 PZST 的 d_{33} 为66 pC/N^[8];利用准静型 d_{33} 测试仪测得极化后 BNT-7BT 陶瓷的 d_{33} 约为 PZST 的 2.3 倍,即152 pC/N。因此,该 BNT-7BT 样品所具有的高 d_{33} 保证了其能在相同的外力作用 下产生更大的应变,从而产生更高的输出功率^[14]。

2.4 电滞回线测试

图 4 为样品在不同温度下的电滞回线。由回线 形状可判断 BNT-7BT 在室温下是铁电态^[15], E_c 为 26.8 kV/cm, P_r 为 35 μ C/cm²,饱和极化强度(P_s) 为 41 μ C/cm²。相比于利用爆电电源的换能器陶瓷 (如 PZT 95/5 陶瓷和 Nb₂O₅ 掺杂的 PZT 陶瓷),该 样品大的 P_r 及 P_s 值可使其在冲击波作用下获得更 大的输出电流^[16-17]。此外,随着温度的升高,样品 的 E_c 值逐渐减小,当温度为 110 °C时, E_c 仅有 11.5 kV/mm,减少了 58%;样品的 P_r 值随着温度的增 加略有减小,当温度为 110 °C时, P_r 为25 μ C/cm², 相对于室温下的 P_r 值减少了 29%。



图 4 样品在不同温度下的电滞回线

综上所述,由实测数据可发现随着温度的增加, P_r和 E_c均减小,这表明 BNT-7BT 陶瓷中反铁电 区域的比例随着温度的增加而逐渐变大。由此可推 断:当测试温度到达 152 ℃,即 T_d时,样品将完全 转变成反铁电相,回线形状为典型的反铁电体电滞回线。此外,样品的 P_s 在温度变化中基本保持不变,与 PZST 铁电陶瓷相比,其值具有优异的温度稳定性^[8,17]。

2.5 电致应变测试

图 5 为 BNT-7BT 陶瓷样品在不同温度下的电 致应变曲线。由图可知:

1) 室温下,样品的应变曲线变为铁电体典型的 蝶形曲线。

2)随着温度的增加,样品的负向应变从 1.5‰ (20 °C)减少到 0.5‰(110 °C),逐渐减小的负向应 变同样证明随着温度的增加,样品中的反铁电区域 在逐渐增加。据此规律可判断当测试温度超过 152 °C,即 BNT-7BT 的 T_d 时,样品将完全变为反 铁电相,应变曲线表现为反铁电体典型的抛物线形 应变曲线^[6]。

3)该陶瓷的弹性损耗(应变曲线所围成的面积)随着温度的增加也逐渐减小,而较低的弹性损耗可提高材料的利用率及使用寿命^[18]。



对于换能器应用而言,样品的总应变量在 20 ℃ 时为 2.92‰,该值大于 PZT 95/5 陶瓷等传统换能 器材料,因而可利用 BNT-7BT 来提高换能器性 能^[6,12]。另一方面,BNT-7BT 陶瓷在 120 ℃时的应 变量为 2.88‰,相比于室温应变量的变化率仅为 1.3%,呈现出较高的温度稳定性,据此可推断 BNT-7BT 陶瓷也可成为环境适应性强的制动器、 传感器材料^[5-6]。

3 结束语

通过固相烧结法制备了具有单一钙钛矿结构的 无铅铁电陶瓷 0.93Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.07BaTiO₃。介 电温谱曲线表明其铁电相到反铁电相的相变温度为 152 ℃,反铁电相到顺电相的相变温度为 262 ℃。随着温度的增加,P_r、E_c、负向应变及弹性损耗逐渐 减小,证明了反铁电区域随着温度的增加而增多,也 间接论证了介电温谱中第一个拐点为退极化温度。 机电性能研究表明,较高的 d₃₃(152 pC/N)和较大 的电致应变量(室温下电致应变约为 2.92‰)保证 了利用 BNT-7BT 陶瓷可提高现有换能器的性能。

参考文献:

- [1] BERLINCOURT D. Transducers using forced transitions between ferroelectric and antiferroelectric states
 [J]. IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics, 1966, SU-13(4):116-125.
- [2] PAN W Y,DAM C Q,ZHANG Q M, et al. Large displacement transducers based on electric field forced phase transitions in the tetragonal (Pb_{0.97} La_{0.02}) (Ti, Zr,Sn)O₃ family of ceramics[J]. J Appl Phys,1989,66 (12):6014-6023.
- [3] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432:84-87.
- [4] 孟林丽,肖定全,朱建国.(Bi_{1/2} Na_{1/2})_{1-x} Ba_x TiO₃ 系铁
 电陶瓷制备工艺研究[J]. 压电与声光,2001,23(6):
 483-486.

MENG Linli, XIAO Dingquan, ZHU Jianguo. Study of the effects of the technique on the structure of ferroelectric $(Bi_{1/2} Na_{1/2})_{1-x} Ba_x TiO_3$ ceramics [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2001, 23(6):483-486.

- [5] TAKENAKA T, MARUYAMA K, SAKATA K. (Bi_{1/2} Na_{1/2}) TiO₃-BaTiO₃ system for lead free piezoelectric ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 1991, 30(9B): 2236-2239.
- [6] ZHANG S T, KOUNGA A B, AULBACH E, et al. Temperature-dependent electrical properties of 0.94 Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃-0.06BaTiO₃ ceramics[J]. J Am Ceram Soc,2008,91(12):3950-3954.

- [7] WANG X X, CHOY S H, TANG X G, et al. Dielectric behavior and microstructure of Bi_{1/2} Na_{1/2} TiO₃-Bi_{1/2} K_{1/2} TiO₃-BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics[J]. J Appl Phys, 2005, 97:104101.
- [8] JIANG D D, FENG Y J, TANG H, et al. Influence of temperature on dielectric and piezoelectric behaviors of stannate modified lead zirconate titanate ceramics[J]. Ferroelectrics, 2010, 409(1): 33-40.
- [9] XIAO D Q,LIN D M,ZHU J G,et al. Studies on new systems of BNT-based lead-free piezoelectric ceramics [J]. J Electroceram, 2008,21(1):34-38.
- [10] NI H M,LUO L H,LI W P, et al. Preparation and electrical properties of Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃-BaTiO₃-KNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics [J]. J Alloy Compd, 2011,509(9):3958-3962.
- [11] GONG C, FENG Y J, XU Z, et al. Chemical prepared niobium modified PZT-95/5 antiferroelectric ceramics and the field-induced phase transformation properties [J]. J Electroceram, 2008, 21(1):283-286.
- [12] TUTTLE B A, YANG P, GIESKE J H, et al. Pressureinduced phase transformation of controlled-porosity Pb(Zr_{0.95} Ti_{0.05}) O₃ ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 2001,84(6):1260-1264.
- [13] 张良莹,姚熹.电介质物理[M].西安:西安交通大学出版社,1991:432-436.
- [14] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. Piezoelectric ceramics[M]. New York: Academic Press, 1971.
- [15] WEBBER K G,ZHANG Y,WOOK J, et al. High temperature stress-induced "double loop-like" phase transitions in Bi-based perovskites[J]. J Appl Phys,2010, 108(1):014101
- [16] NEILSON F W. Effects of strong shocks in ferroelectric materials[J]. Bull Am Phys Soc, 1957, 2:302.
- [17] SETCHELL R E. Shock wave compression of the ferroelectric ceramic Pb_{0.99} (Zr_{0.95} Ti_{0.05})_{0.98} Nb_{0.02} O₃; depoling currents[J]. J Appl Phys, 2005, 97(1):013507.
- [18] 钟维烈.铁电体物理学[M].北京:科学出版社,2000: 341-342.