

文章编号: 1000-324X(2006)05-1127-07

准同型相界 (MPB) 附近 BS-PT 高温压电陶瓷研究

冯亚军, 徐卓, 李振荣, 张麟, 姚熹

(西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

摘要: $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ 陶瓷 (简记 BS-PT) 在 $x=64.0\%$ 附近存在一个从菱方晶系过渡到四方晶系的准同型相界, 在此相界附近材料能获得优良的介电和压电性能. 本文选取 PbTiO_3 含量在 $64.0\% \sim 65.5\%$ 的准同型相界附近的材料组分, 利用传统的固相烧结反应法合成了纯钙钛矿相结构的 BS-PT 陶瓷, 通过对材料的相结构形成过程和内部形貌分析以及对介电、压电性能的研究, 发现在 $x=64.5\%$ 的组分条件下, BS-PT 陶瓷材料获得了准同型相界范围内的最优的压电性能, 其室温压电常数 d_{33} 可达 500pC/N , 且居里温度 (T_c) 达到了 438°C , 剩余极化强度和电致应变分别为 $44\mu\text{C/cm}^2$ 和 3.5% . 研究表明, 准同型相界附近的 BS-PT 陶瓷是一种优良的压电换能器和传感器材料.

关键词: BS-PT; 准同型相界; 高居里温度; 压电陶瓷

中图分类号: TM282 **文献标识码:** A

1 引言

随着近年来人们对压电换能器工作温度的要求越来越高, 高温压电材料的研究应用逐渐成为一个热门. 例如, 在油井下使用的声波测井换能器就需要工作在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 的温度下. 传统的 PZT 压电陶瓷换能器振子在这一温度下已发生了相变, 转变成为不能工作在压电模式下的顺电相.

$\text{Bi}(Me)\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 体系 (Me 代表某种金属元素, 如 Sc、In、Y、Yn、Fe、Ga 等) 是一种新的高温压电体系, 因其高于 400°C 的相变温度和优良的压电性能, 成为近两年压电材料研究的热点, 可应用在如油井等温度较高的环境下. 由于 $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ 陶瓷相对较高的居里温度 (其相变温度可高达 430°C 以上), 比商用的 PZT 陶瓷居里温度 (365°C) 还要高近 100°C ; 而且 BS-PT 陶瓷也具有比 PZT 陶瓷更大的压电常数和电致应变 (国外报道 BS-PT 陶瓷的压电常数为 460pC/N), 因而非常适合在高温环境下作为换能器的材料, 可广泛应用于航空、航天、勘探等众多重要科研与工业部门^[1]. $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ 陶瓷在 $x=64.0\%$ 附近存在着一个准同型相界^[2~4]. R.E. Eitel 等人确立了 BS-PT 体系在 $x=63\% \sim 65\%$ 之间逐渐由菱方钙钛矿相过渡到四方相^[3]. 本文是研究在这一相界附近的 BS-PT 陶瓷的高温压电特性, 通过对陶瓷相结构形成过程的分析, 研究 BS-PT 陶瓷在准同型相界的介电和压电性能, 最终确定出 BS-PT 压电陶瓷在准同型相界附近的性能优化条件.

收稿日期: 2005-08-08, 收到修改稿日期: 2005-10-25

基金项目: 国家“973”计划 (2002CB613307); 国家自然科学基金 (50472052); 教育部重点科研项目 (03155)

作者简介: 冯亚军 (1980-), 男, 硕士研究生. E-mail: fengqi@stu.xjtu.edu.cn

2 实验过程

按照化学计量比将 Bi_2O_3 (纯度 >99.0%), Sc_2O_3 (>99.99%), PbO (>99.9%), TiO_2 (>99.0%) 混合, 倒入装有氧化锆球的行星式尼龙球磨罐中, 按照 1:3 的质量比加入乙醇, 以 150r/min 的速度逆时针球磨 24h. 将球磨后的粉料烘干后在 750°C 下煅烧 2h. 再将煅烧后的粉料二次球磨 24h. 得到的粉料加入 5% 的 PVA 水溶液. 快速搅拌, 研磨, 并过 80 和 100 目筛网, 使颗粒尺寸大小介于 0.12~0.18mm 之间. 在空气中风干 24h. 成形, 在 400MPa 压强下, 将造粒粉压成直径为 12mm, 高为 10mm 的圆柱. 将圆柱样品在 500°C 下保温 2h. 最后, 将圆柱放在氧化铝坩锅中, 以造粒粉作为气氛垫料, 在 1100°C 下保温烧结 2h, 自然冷却至室温. 把烧结成瓷的圆柱样品切割成厚度为 1mm 的小圆片, 涂上高温银浆电极, 在 850°C 下保温 30min, 自然冷却后即得到所需的样品.

实验过程中使用差热分析和热失重分析来判断钙钛矿相和陶瓷多晶结构形成的反应温度. 对烧结后的多晶陶瓷使用 Rigaku D/MAX-2400 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$) 分析其物相结构. 采用 JEOL JSM-5800 扫描电镜观察样品的内部形貌. 样品在 140°C 硅油中加热极化 20min^[6]. 使用 HP 4284A 阻抗分析仪测试在不同频率下升温过程中样品的介电常数的温度特性. 而极化强度随外电场变化的电滞特性使用 AIXACCT 公司生产的 TF 分析仪-2000 FE 进行测试. 样品的平面机电耦合系数 k_p 和厚度机电耦合系数 k_t 采用谐振-反谐振法测量计算, 所用仪器为 Agilent 4294A 阻抗分析仪.

3 结果和讨论

3.1 BS-PT 体系中钙钛矿相的形成

在煅烧之前, 首先对待反应的氧化物混合物做差热分析, 以此来大致判断钙钛矿相形

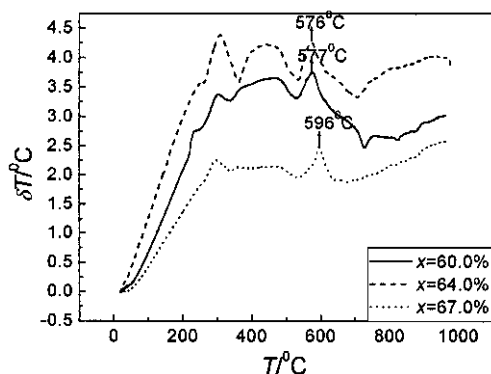


图 1 不同配方的 BS-PT 陶瓷预烧前的生料差热分析曲线

Fig. 1 Differential thermal analysis graph of original oxide mixtures with PbTiO_3 content $x=60.0\%$, $x=64.0\%$, $x=67.0\%$ before calcining

成的反应温度. 在图 1 中, 对 PbTiO_3 含量分别为 60.0%、64.0% 和 67.0% 的氧化物混合物, 除去在 308°C 时因粉料中含有的极少量尼龙分解 (分解温度 $>299^\circ\text{C}$) 产生的一放热峰,

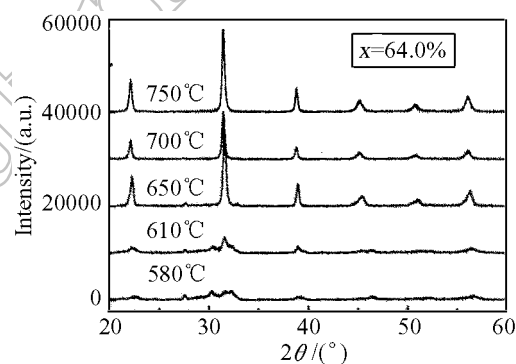


图 2 $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 预烧粉在不同煅烧温度下的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction analysis of $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ powders calcined at different temperatures

在 575°C 时也产生了一个放热峰, 初步判断在该温度处开始发生了合成钙钛矿相的固溶反应. 为验证起见, 在 575°C 附近对氧化物混合物进行煅烧, 并对反应产物做 X 射线衍射分析, 结果见图 2. 在 580 和 610°C 下合成的粉料衍射峰比较微弱, 在此温度下钙钛矿相已开始形成; 在 650 和 700°C 下的煅烧产物形成了以钙钛矿相为主体, 并含有少量杂相的相结构. 750°C 时已经合成了具有单一钙钛矿相的立方晶相. 因此 750°C 是一个合适的煅烧温度.

煅烧后, 对不同煅烧条件的产物做热失重分析, 见图 3. 从室温到 340°C, 煅烧产物中含有的水分蒸发和尼龙分解, 引起了部分质量损失, 但应不计入样品本身质量损失. 在 340~810°C 的温度区间内, 煅烧产物的质量几乎无损失. 从 810°C 开始到 985°C 时, 样品质量有一个尖锐的损失, 达 4.6%. 这是因为氧化铋和氧化铅的熔点在 800~900°C 之间, 在煅烧产物烧结为陶瓷结构的过程中氧化铅和氧化铋的挥发导致了质量的损失. 在 1100°C 由于熔融态下的氧化物进一步挥发, 质量损失达到了最大值 5.9%. 采用阿基米德排水法实际测出的材料密度和理论密度的比较见表 1.

表 1 密度测量
Table 1 Density test results

PbTiO ₃ fraction/%	64.0	64.5	65.0	65.5
Theoretic density/g·cm ⁻³	7.730	7.734	7.736	7.738
Density/g·cm ⁻³	7.501	7.512	7.524	7.532
Relative density/%	97.0	97.1	97.3	97.3

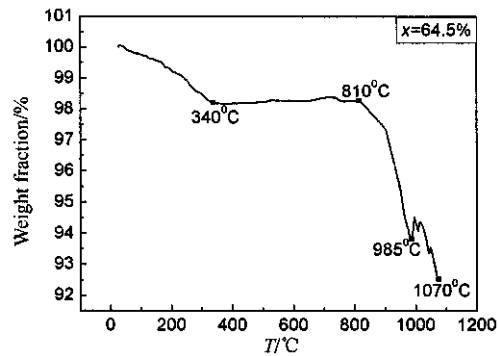


图 3 0.355BiScO₃-0.64PbTiO₃ 陶瓷预烧粉的热失重图谱

Fig. 3 Thermal gravity analysis of 0.355BiScO₃-0.64PbTiO₃ calcined powder

3.2 XRD 分析和 SEM 观察结果

Y. Shimojo, R.E. Eitel 和 C.A. Randall 等人的研究表明^[2~4], (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃ 多晶陶瓷在 x=64.0% 的准同型相界附近有一个菱方相到四方相的相变. 图 4 是对准同型相界附近的不同组分陶瓷样品的 X 射线分析. 图 5 显示了几个衍射峰的分裂过程. 结合图 4 和 5 可以看出, 在 x=64.0% 的准同型相界附近, 随着 PbTiO₃ 含量的微弱递增, 除 <111> 峰之外, <100>、<110>、<200>、<210>、<211> 等峰开始出现分裂, 材料逐渐向四方钙钛矿

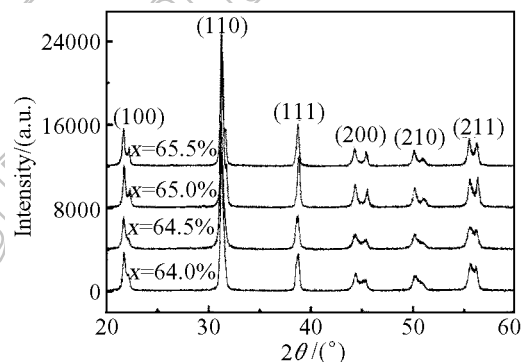


图 4 准同型相界附近陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig. 4 X-ray diffraction analysis of sintered samples with compositions near MPB

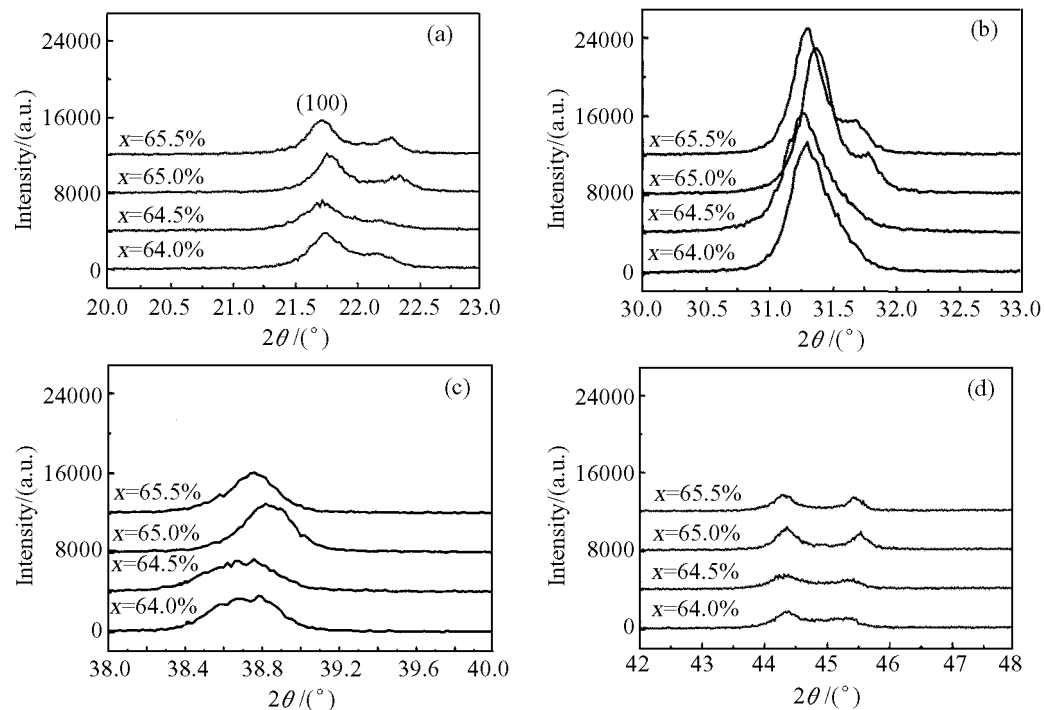


图 5 衍射峰分裂过程 (a) $\langle 100 \rangle$ 方向; (b) $\langle 110 \rangle$ 方向; (c) $\langle 111 \rangle$ 方向; (d) $\langle 200 \rangle$ 方向
 Fig. 5 Splitting process in different diffraction directions (a) $\langle 100 \rangle$ direction; (b) $\langle 110 \rangle$ direction;
 (c) $\langle 111 \rangle$ direction; (d) $\langle 200 \rangle$ direction

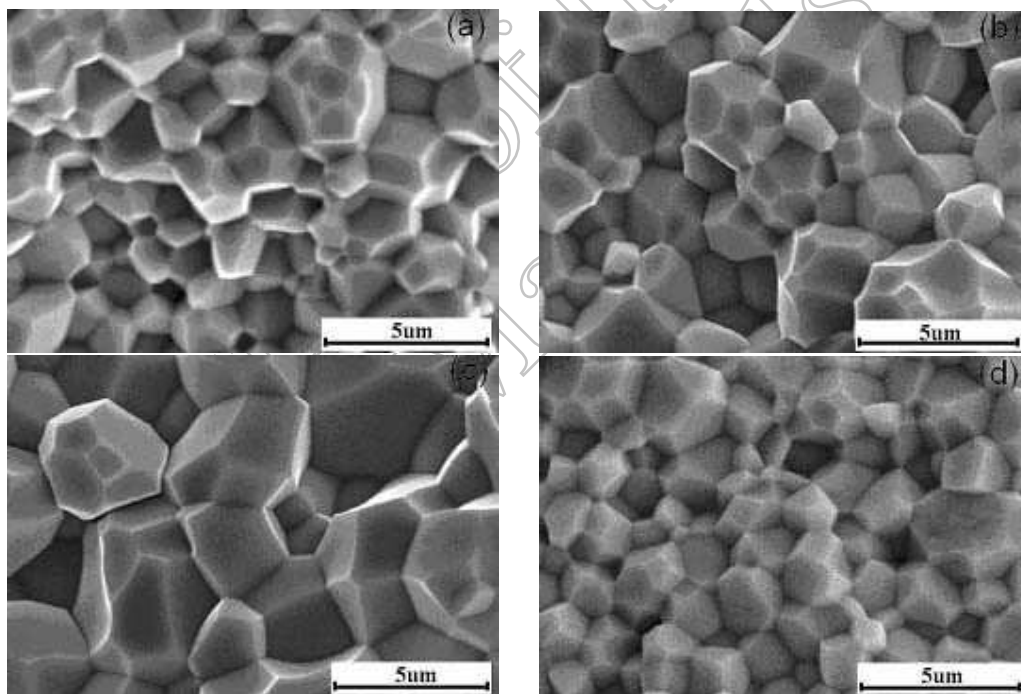


图 6 扫描电镜观察到的显微组织结构

Fig. 6 SEM photographs

(a) $x=64.0\%$; (b) $x=64.5\%$; (c) $x=65.0\%$; (d) $x=65.5\%$

相过渡,这在图 5 中观察得尤为明显. 在图 5 中,对 $x=64.0\%$ 和 $x=64.5\%$ 两种组分材料, $\langle 100 \rangle$ 峰和 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 200 \rangle$ 峰均成为两个宽化的分裂峰, $\langle 111 \rangle$ 峰也成为宽化峰,表明这两种组分的陶瓷材料形成了菱方相和四方相的共存结构;而对 $x=65.0\%$ 和 $x=65.5\%$ 两种组分, $\langle 100 \rangle$ 等峰已完全分裂为双峰并且 $\langle 111 \rangle$ 峰不再宽化,此时 BS-PT 陶瓷已过渡到纯四方钙钛矿相结构.

对比四种不同组分样品的扫描电镜,可以看出, 1100°C 烧结时的 BS-PT 陶瓷在准同型相界附近的平均晶粒尺寸为 $2\sim 4\mu\text{m}$,且在 $x \leq 65.0\%$ 时随钛酸铅含量的增加而略有增大.

3.3 介电和压电性能测试

3.3.1 介电温度分析

图 7(a) 为准同型相界附近的 BS-PT 陶瓷的介电常数和介电损耗在相变点附近的温度特

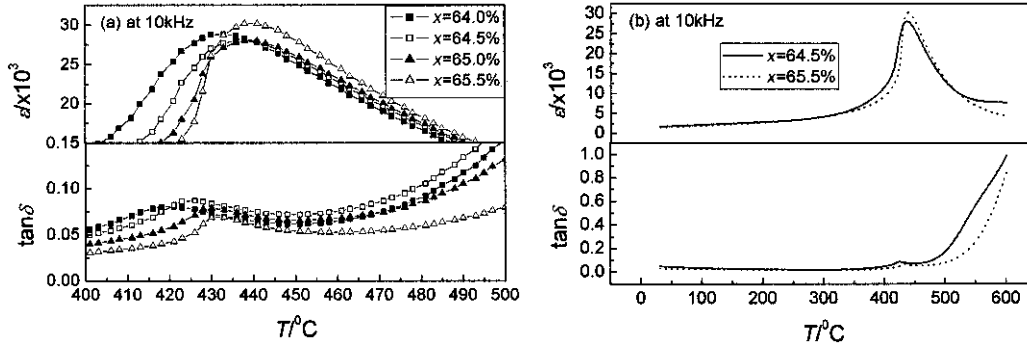


图 7 (a) 相变附近的介电温度特性; (b) 宽范围的介电温度特性

Fig. 7 (a) Dielectric property near phase transition point; (b) dielectric property under broad temperature range

性曲线,测试频率为 10kHz. 由图可以看出,当 $x > 64.0\%$ 时, $T_c > 433^\circ\text{C}$,且随钛酸铅含量的增加线性增大. 这与 R.E. Eitel 等人的研究结果一致^[5]. 对于 $x=64.0\% \sim 65.5\%$ 的四种样品在 10kHz 测试频率下的居里温度 (T_c) 分别为 433 、 438 、 439 、 441°C . 室温到 600°C 更宽温度内的介电温度谱见图 7(b). 在铁电相到顺电相的相变温度点上介电常数达到了最大值,对 $x=64.5\%$ 的测试样品峰值可达 28000. 而准同型相界附近的 BS-PT 陶瓷其介电损耗也表现出很好的温度稳定性. 例如对于组分为 $x=64.5\%$ 的样品,当材料处于铁电相时, 30°C 温度下介电损耗为 0.010, 300°C 时为 0.007(10kHz).

3.3.2 压电性能

极化后的样品在室温下老化 72h 后测试电性能. 不同组分的材料从室温 (30°C) 到 300°C 高温范围内压电常数随温度的变化情况见图 8. 可以看出,组分在准同型相界附近的 BS-PT 陶瓷材料,在 $30 \sim 300^\circ\text{C}$ 的较宽温度范围内,材料的压电常数随温度的升高而呈近似线性

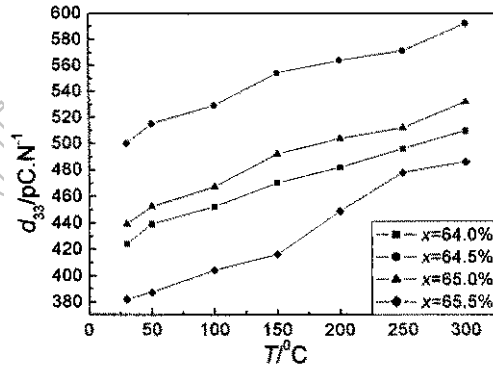


图 8 压电常数与温度的关系

Fig. 8 Relationship between piezoelectric constant and temperature

增大. 对于相界附近的 $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ 陶瓷, 当组分为 $x=64.5\%$ 时, 压电常数 d_{33} 出现最大值, 室温下其值可达到 500pC/N , 这要高于国外报道的数值 (460pC/N) 约 $10\%^{[1]}$. 准同型相界附近的 BS-PT 陶瓷材料具有良好的铁电性. 图 9 为钛酸铅的含量分别为 64.5% 、 65.0% 、 65.5% 的样品在室温下测试得到的单周电滞回线. 从图中可以看出极化样品的剩余极化强度随钛酸铅含量的增大而减小, 矫顽场强随钛酸铅含量的增大而增大. 当 $x=64.5\%$ 时, 剩余极化强度可达 $44\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强为 $26\text{kV}/\text{cm}$. 同一样品的应变与电场的关系遵从经典的双极铁电开关特性, 表现出如图 10 所示的对称“蝴蝶”曲线. 此时材料的电致应变达到了 3.5% , 高于国外报道约 1.5% ^[1].

表 2 BS-PT 陶瓷的压电性能与 PZT 及其他几种商用高温压电陶瓷的对比 ^[1]

Table 2 Comparison of piezoelectric properties between BS-PT and PZT and other several commercial high-temperature piezoelectric ceramics

Composition	Phase	$T_c/^\circ\text{C}$	K_{33}^T	d_{33}	k_p	k_t
USA Navy type II(PZT)	Perovskite	365	1700	374	0.60	0.52
Pb(Zr, Ti)O ₃ undoped	Perovskite	386	730	223	0.53	0.37
(Ba,Pb)Nb ₂ O ₆	Tungsten bronze	400	300	85	0.38	0.40
Na _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅	Bismuth-layer	~600	140	18	0.02	0.56
LiNbO ₃	Corundum	1150	25	6	—	0.49
BiScO ₃ PbTiO ₃ ($x=64.0\%$) ^[1]	Perovskite(MPB)	450	2010	460	0.56	
Our Study						
BiScO ₃ PbTiO ₃ ($x=64.0\%$)	Perovskite(MPB)	433	1320	424	0.56	0.69
BiScO ₃ PbTiO ₃ ($x=64.5\%$)	Perovskite(MPB)	438	1740	500	0.59	0.70
BiScO ₃ PbTiO ₃ ($x=65.0\%$)	Perovskite(tetragonal)	439	1670	439	0.56	0.71
BiScO ₃ PbTiO ₃ ($x=65.5\%$)	Perovskite(tetragonal)	441	1540	382	0.51	0.69

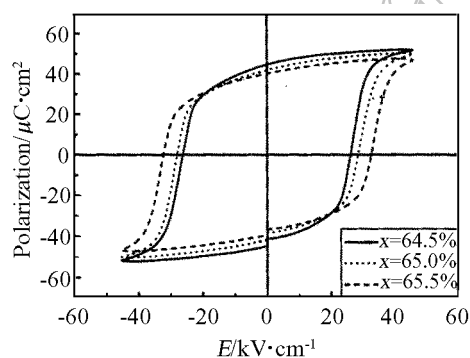


图 9 不同组分样品在室温下的单周电滞回线
Fig. 9 Single hysteresis loop of different samples under room temperature

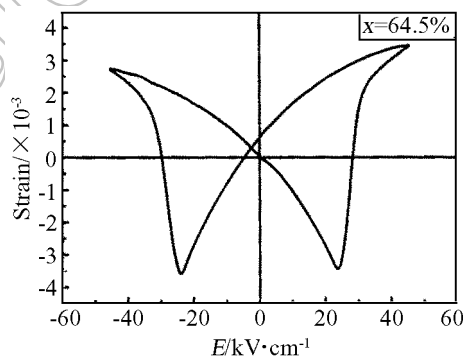


图 10 $x=64.5\%$ 样品的电致应变曲线
Fig. 10 Electric-reduced strain loop where $x=64.5\%$

采用谐振 - 反谐振法测试计算了极化样品的平行机电耦合系数 k_p 和 k_t , 结果见表 2. 表中同时列出了 BS-PT 压电陶瓷的其他几项主要性能参数, 并与几种商用压电陶瓷及国外对

BS-PT 压电陶瓷的研究进展相比较. 可以看出, 几种商用压电陶瓷的介电电压性能随着材料居里温度的升高而降低, 而 BS-PT 陶瓷在高温条件下仍表现出良好的介电电压性能.

4 结论

利用固相反应法合成了准同型相界附近的 $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ 陶瓷, 研究了 $x=64.0\%$ 的相界附近 BS-PT 陶瓷材料的各项性能, 发现该材料在 PbTiO_3 含量为 $64.5\text{mol}\%$ 时能达到最高的压电性能, 其室温下的压电常数 d_{33} 可达 500pC/N , 超过国外报道数值约 10% . 在准同型相界条件下材料的相变温度可达 440°C 左右. 作为压电材料它的各项性能参数也都达到或超过目前市场上的同类材料如商用 PZT 陶瓷等. 作为一种新型高温压电陶瓷材料, BS-PT 陶瓷有着广阔的应用前景.

参考文献

- [1] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**: 2099–2104.
- [2] Shimojo Y, Wang R, Sekiya T, *et al.* *Ferroelectrics*, 2003, **284**: 121–128.
- [3] Eitel R E, Zhang Shujun, Shrout T R, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2004, **96** (5): 2828–2831.
- [4] Randall C A, Eitel R E, Shrout T R. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93** (11): 9271–9274.
- [5] Eitel R E, Randall C A. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83** (8): 1605–1607.
- [6] 万向红, 张绪礼, 王筱珍. 压电与声光, 1996, **18** (2): 126–135.

High Temperature Piezoelectric Ceramics $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ Near the Morphotropic Phase Boundary (MPB)

FENG Ya-Jun, XU Zhuo, LI Zhen-Rong, ZHANG Lin, YAO Xi

(Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (BS-PT) ceramics exhibits excellent dielectric and piezoelectric properties in the vicinity of the morphotropic phase boundary ($x=64.0\%$ mol fraction PbTiO_3), which separates the rhombohedral phase from tetragonal phase. In our study, the pure perovskite BS-PT ceramics was obtained with compositions near the MPB for x varying from 64.0% to 65.5% using traditional solid state reaction. The perovskite phase formation process and microstructure were investigated and also the dielectric and piezoelectric properties were studied. The results show that BS-PT ceramics with $x=64.5\%$ has an optimized piezoelectric characterization, its piezoelectric coefficient d_{33} can reach to as high as 500pC/N at room temperature, the Curie temperature (T_c) can reach to 438°C , with the remnant polarization $P_r=44\mu\text{C}/\text{cm}^2$, electrical field reduced strain 3.5% . Our research results show that the BS-PT ceramics with the compositions near the morphotropic phase boundary is a good candidate material for the piezoelectric actuator and transducers.

Key words BS-PT; morphotropic phase boundary; high Curie temperature; piezoelectric ceramics