

空气淬火和氧气烧结下 $0.68\text{Bi}_{1.02}\text{FeO}_3-0.32\text{BaZr}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$ 无铅压电陶瓷的结构与电性能研究

杨明宇 聂鑫*

景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 中国·江西 景德镇 333403

摘要: 本文采用传统固相法制备 $0.68\text{Bi}_{1.02}\text{FeO}_3-0.32\text{BaZr}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$ 无铅压电陶瓷, 并通过空气淬火和氧气烧结方式对陶瓷样品进行工艺优化, 系统研究两种方式对陶瓷样品的结构与电性能的影响。通过 X 射线衍射表征了陶瓷的晶体结构; 扫描电子显微镜显示了陶瓷的显微形貌; 以及阻抗分析仪、铁电仪和准静态 d_{33} 测试仪等设备对陶瓷的介电、铁电和压电等进行测试。实验结果表明: 空气淬火能够有效改善陶瓷的电性能, 将压电常数 d_{33} 从 150 pC/N 提升到 169 pC/N; 居里温度 T_c 从 442°C 提升到 453°C。而氧气烧结使陶瓷晶粒尺寸减小, 恶化了陶瓷的电性能, 压电常数 d_{33} 从 150 pC/N 降低到 110 pC/N; 居里温度 T_c 从 442°C 降低到 422°C。本研究对高性能的无铅压电陶瓷研发提供了一个新的思路 and 方案。

关键词: 无铅压电陶瓷; 工艺优化; 空气淬火; 氧气烧结

Effects of Air Quenching and Oxygen Sintering on the Structural and Electrical Properties of $0.68\text{Bi}_{1.02}\text{FeO}_3-0.32\text{BaZr}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics

Yang Mingyu, Nie Xin*

Department of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, China Jiangxi Jingdezhen 333403

Abstract: In this work, $0.68\text{Bi}_{1.02}\text{FeO}_3-0.32\text{BaZr}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics were prepared by a conventional solid-state method. The ceramic samples were then subjected to process optimization via air quenching and oxygen sintering, and the effects of the two methods on the structure and electrical properties of the ceramic samples were systematically investigated. The crystal structure was characterized by XRD, the microstructure by SEM, and the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties by an impedance analyzer, a ferroelectric tester, and a quasi-static d_{33} meter, respectively. Air quenching effectively improves the ceramic electrical properties, increasing d_{33} from 150 pC/N to 169 pC/N and T_c from 442°C to 453°C, as shown by experimental results. Oxygen sintering, on the other hand, reduces the ceramic grain size and deteriorates the electrical performance: d_{33} decreases from 150 pC/N to 110 pC/N, and T_c decreases from 442°C to 422°C. This research offers a new idea and solution for the fabrication of high-performance lead-free piezoelectric ceramics.

Keywords: Lead-free piezoelectric ceramics; Process optimization; Air quenching; Oxygen sintering

0 引言

压电陶瓷是一类重要的功能性材料, 在一定的外界条件作用下, 能够实现机械能和电能的相互转化, 其应用十分广泛, 在传感器、制动器、能量收集器和储存器等方面的应用尤为突出, 这些器件是航空航天、新能源、石油化工和勘探等工业领域不可或缺的功能材料。由于锆钛酸铅 ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, PZT) 具有优异的压电性能, 被广泛应用于各种商业领域中。然而, 铅基材料中铅元素易挥发, 对环境和人的身体健康造成不可逆的伤害, 不满足绿色发展的生活理念^[1], 促使人们开始致力于对无铅压电陶瓷的研究。

在无铅压电陶瓷材料的研究中, ABO_3 钙钛矿结构氧化物具有较大的自发极化特性, 是所有材料中研究的最广泛。其中铁酸铋-钛酸钡 ($\text{BiFeO}_3-\text{BaTiO}_3$, BF-BT) 基压电陶瓷, 与传统的 PZT 压电陶瓷存在相似的准同型相界 (MPB), 使其拥有优异的压电性能, 其自身具有较高的居里温度, 这些特点让它在中高温领域脱颖而出。然而, 在高温下 BF-BT 的 Bi^{3+} 会以 Bi_2O_3 氧化物的形式挥发并易产生第二相, 同时 Fe^{3+} 的变价 ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) 也导致大量缺陷产生, 漏电流严重, 使 BF-BT 基材料无法在高温和高电场下充分极化, 造成电畴的取向和性能较差。为了提高压电性能和避免杂相的产生, 可以采用同价阳离

子掺杂,通过取代降低漏电流来提高压电性能。如 Khan 等人^[2]通过在 BF-BT 体系中引入 Ga 元素,成功制备了 $0.65\text{Bi}_{1.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3-0.35\text{BaTiO}_3$ 固溶体。当 $x=0.02$ 时,该材料获得了最优的压电性能 ($d_{33}=145\text{ pC/N}$) 和高达 $452\text{ }^\circ\text{C}$ 的居里温度。Huang 等人^[3]的研究表明,在 $0.7\text{BF}-0.3\text{BT}$ 陶瓷中引入微量 Co_2O_3 ,能够有效抑制 Fe^{3+} 的变价现象。当掺杂量为 0.003 mol 时,材料的电阻率与压电性能均得到优化,其压电系数 d_{33} 提升至 151 pC/N 。本文前期工作在 $0.68\text{Bi}_{1.02}\text{FeO}_3-0.32\text{BaTiO}_3$ 基体上利用 Zr^{4+} 取代 Ti^{4+} ,制备 $0.68\text{Bi}_{1.02}\text{FeO}_3-0.32\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 陶瓷样品,在 $x=0.005$ 时,陶瓷样品获得了最优的压电性能 ($d_{33}=150\text{ pC/N}$) 和居里温度 ($T_c=442\text{ }^\circ\text{C}$)。

除了等价离子掺杂外,优化工艺可以使 BF-BT 基压电陶瓷的电性能得到进一步的提升,通过空气淬火或水淬火制备的陶瓷样品其压电性能和介电性能均有显著提高。Zheng 等人^[4]探索了淬火工艺对 $0.67\text{Bi}_{1.05}\text{FeO}_3-0.33\text{BaTiO}_3$ 陶瓷微观结构与电学性能的影响规律。结果表明,通过工艺优化可获得性能显著提升的陶瓷材料,其居里温度达 $457\text{ }^\circ\text{C}$,压电系数 d_{33} 为 170 pC/N 。在 Lee 等人^[5]的研究中,通过水淬法制备的 Ga^{3+} 掺杂 $0.67\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3-0.33\text{BaTiO}_3$ 陶瓷展现出优异的性能, d_{33} 达 402 pC/N , T_c 为 $454\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此本实验在前期工作的基础上选取 $0.68\text{Bi}_{1.02}\text{FeO}_3-0.32\text{BaZr}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$ 组分进行空气淬火,以期获得更加优异的性能表现。除此之外,陶瓷样品在烧结过程中通入氧气,探究氧气烧结对陶瓷样品电性能的影响。

1 实验过程

在本实验中,采用传统固相法制备出无铅压电陶瓷样品 $0.68\text{BiFeO}_3-0.32\text{BaZr}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$ (缩写为 BF-32BZ_{0.005}T)。所有原料均为高纯度氧化物或碳酸盐,并按化学计量比称取原料 Bi_2O_3 (>99%)、 Fe_2O_3 (>98%)、 BaCO_3 (>99%)、 TiO_2 (>99%)、 ZrO_2 (>99%)。在陶瓷样品中多加入了 $2\text{ mol\%}$ 的 Bi_2O_3 补偿在烧结过程中的挥发,用 ZrO_2 球在无水乙醇中充分混合 24 小时后移出浆料,在烘箱中于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,将干燥好的粉料在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下煅烧 4 小时。将煅烧后的粉料研磨成细粉后再次球磨 24 小时,然后移料、干燥、研磨,加入 $5\text{ wt\%}$ 的聚乙烯醇,用 18 Mpa 的压力压制成小圆片。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 小时烧除聚乙烯醇。然后将小圆片在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下烧结 4 小时后自然冷却。空气淬火是在烧结完成后直接把陶瓷样品从炉子里拿出快速冷却;氧气烧结是在烧结过程中全程通入氧气,直至自然冷却到室温。最后,砂纸将烧结好的

片打磨光滑,然后涂抹银浆,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 20 min 制备样品。将带有电极的陶瓷样品在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下通上 $45-50\text{ kV/cm}$ 的直流电场下极化 20 min ,然后取出静置 24 小时后用准静态 d_{33} 测试仪直接测量压电常数 d_{33} 。将极化后的陶瓷样品进行非原位退极化处理,具体操作为样品从室温加热到居里温度附近保温 30 min ,每 50 或 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 为一个温度点测量 d_{33} 。

利用 X 射线衍射仪分析了 BF-32BZ_{0.005}T 样品的物相结构;利用扫描电子显微镜观察陶瓷样品的表面形貌;利用高分辨率显微拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试,研究陶瓷样品的局部结构变化;利用精密阻抗分析仪测量陶瓷样品的居里温度 (T_c)、介电常数 (ϵ_r)、介电损耗 ($\tan\delta$);使用铁电测试仪测试了样品的电滞回线 $P-E$ 和电流-电场 $I-E$ 曲线。

2 结果与讨论

图 1 (a) 为不同工艺下 BF-32BZ_{0.005}T 陶瓷样品在 2θ 角为 $20^\circ-70^\circ$ 范围下的 XRD 图谱。由图所示:所有陶瓷样品都具有典型的钙钛矿结构,没有二次相生成,说明 Zr^{4+} 完全与基体固溶,由图 1 (b) 特征峰 (110) 得知, (110) 峰出现了轻微的偏移,表明工艺优化导致晶体结构的变化,进而影响特征峰 (110) 的变化。由图 1 (d) 得知,特征峰 (200) 都为不对称的单峰,而空气淬火的显示出特征峰 (111) 有双峰的现象,说明相对于自然冷却样品,空气淬火样品三方相有增加的趋势,而氧气烧结的陶瓷样品并没有明显的变化。

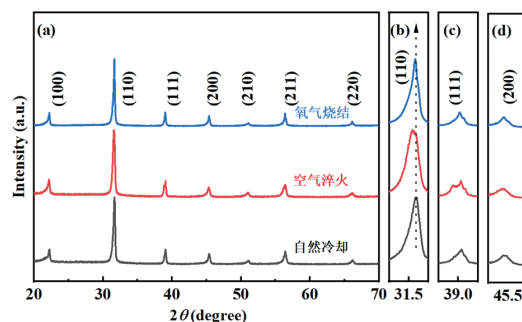


图 1 不同工艺下 BF-32BZ_{0.005}T 的 XRD 图谱

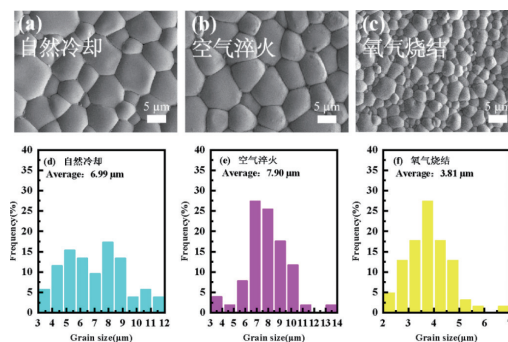


图 2 (a-f) 不同工艺下 BF-32BZ_{0.005}T 陶瓷 SEM 图和晶粒分布

图 2 (a-f) 为不同工艺下的 BF-32BZ_{0.005}T 陶瓷的 SEM 图和晶粒分布, 由图可知所有的陶瓷样品表面光滑, 烧结比较致密, 晶界、晶粒无孔洞存在。但可以看出 (b) 空气淬火样品与 (a) 自然冷却样品的晶粒尺寸相近, 而 (c) 氧气烧结下的陶瓷样品的晶粒尺寸明显减小了很多。为了定量分析晶粒尺寸的相对大小, 利用 Nano Measure 软件对所有组分中的晶粒尺寸进行统计, 由 (d-f) 可以看出, 自然冷却下的陶瓷样品平均晶粒尺寸为 6.99 μm , 而空气淬火下陶瓷样品的平均晶粒尺寸为 7.90 μm , 尺寸会比自然冷却的略大一些; 氧气烧结下陶瓷样品的平均晶粒尺寸则是明显缩小到 3.81 μm , 氧空位是烧结进行物质扩散的载体之一, 但在氧气气氛下烧结会抑制氧空位的生成, 使得晶粒尺寸变小。

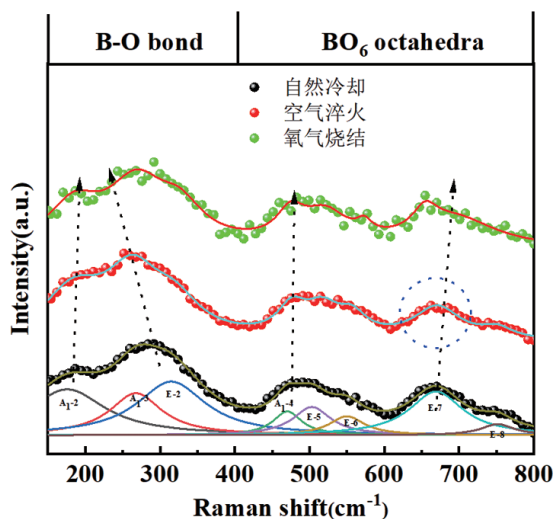


图3 为不同工艺下BF-32BZ_{0.005}T陶瓷的拉曼光谱

为了分析不同工艺下 BF-32BZ_{0.005}T 陶瓷样品的局部结构变化, 利用拉曼光谱对样品进行分析。图 3 是 150–800 cm^{-1} 波数范围内不同工艺下的 BF-32BZ_{0.005}T 陶瓷样品的拉曼光谱。BiFeO₃ 在室温下的 R 相理论上 有 13 种拉曼活性模式: $\Gamma \text{ Raman} = 4A_1 + 9E (R3c, C_{3v}, Z = 2)$ [6–7]。实际上 BF-BT 会同时存在 R 相和 T 相两相, 导致一些微弱和重叠的模出现, 因此在本研究中仅检测出 8 个拉曼激活模^[8]。在 150~400 cm^{-1} 波数范围内的拉曼峰变化主要与 B–O 键的强度有关。空气淬火中 A₁–2 拉曼活性模轻微蓝移和由 300 cm^{-1} 附近 A₁–3 和 E–2 拉曼活性模组成的拉曼峰变得尖锐, 表明 B 位阳离子振动增强, 铁电有序性增强而氧气烧结下 A₁–3 和 E–2 拉曼活性模组成的拉曼峰又变得平缓, 表明 B 位阳离子振动减弱, 铁电有序性降低^[9–10]。在 400~800 cm^{-1} 高波数范围内, 拉曼峰变化主要受到 BO₆ 八

面体的振动畸变影响。由图可以看出 A₁–4 模轻微红移, 而 E–7 模先红移后蓝移, 表明空气淬火能增强 BO₆ 八面体的畸变, 从而提高材料的性能, 而氧气烧结减弱了 BO₆ 八面体的畸变, 降低了材料的性能, 分析结果与 XRD 显示的一致。并且发现在 680 cm^{-1} 处, 空气淬火陶瓷样品的拉曼峰分裂成两个峰, 说明晶体结构的改变, 意味着空气淬火导致相结构变化。

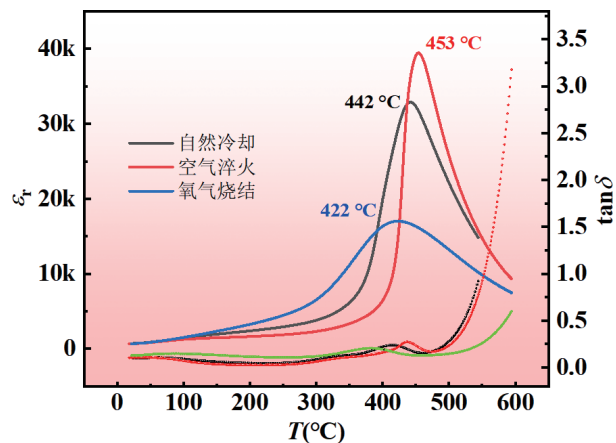


图4 不同工艺下BF-32BZ_{0.005}T在100 kHz下的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan \delta$ 以及居里温度 T_c

图 4 是不同工艺下 BF-32BZ_{0.005}T 在 100 kHz 下的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan \delta$ 以及居里温度 T_c 。由图可知, 空气淬火的陶瓷样品与自然冷却样品相比不仅居里温度 T_c 提升了, 由 442 $^{\circ}\text{C}$ 提升到了 453 $^{\circ}\text{C}$, 并且介电常数 ϵ_r 也有明显的提高, 介电峰变窄, 说明空气淬火能够有效提高介电性能; 而氧气烧结的陶瓷样品不仅居里温度 T_c 下降, 由 442 $^{\circ}\text{C}$ 降低到了 422 $^{\circ}\text{C}$, 并且介电常数 ϵ_r 有明显的降低, 介电峰变宽, 表明相变弥散性增强, 这与氧气烧结导致的晶粒尺寸减小有关。

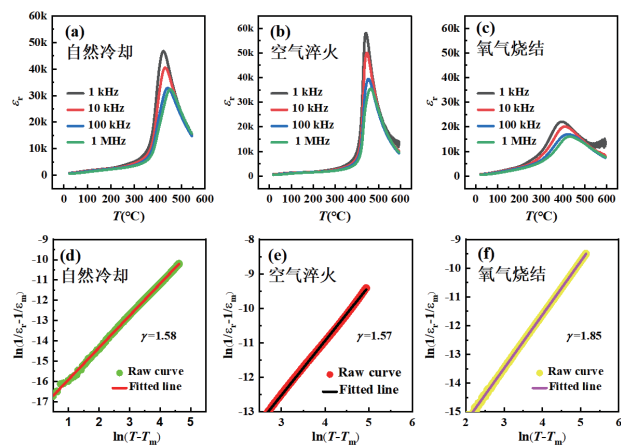


图5 (a-c) 不同工艺下BF-32BZ_{0.005}T在不同频率下的介电常数 ϵ_r 图; (d-f) 在100 kHz下的Curie-Weiss拟合图

为了进一步分析不同工艺对于 BF-32BZ_{0.005}T 陶瓷样品相变的弛豫特性,采用修正的 Curie-Weiss 公式计算了弥散系数 (γ)。公式如下所示:

$$1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^\gamma / C' \quad (1)$$

其中, ε_m 为 ε_r 的最大值, T_m 为相变温度, γ 和 C' 分别为弥散系数和居里常数。从图 5 (a-c) 中为不同工艺的陶瓷样品在不同频率下的介电谱,上述也提到,空气淬火的陶瓷样品的介电峰变窄,而氧气烧结的介电峰变宽。图 5 (d-f) 为 γ 拟合图,从图中可以定量分析陶瓷样品的弛豫情况,空气淬火下的 γ 值为 1.57,比自然烧结的低,说明在向正常铁电体靠近。而氧气烧结下的 γ 值为 1.85,比自然烧结的高,说明在向弛豫铁电体靠近。

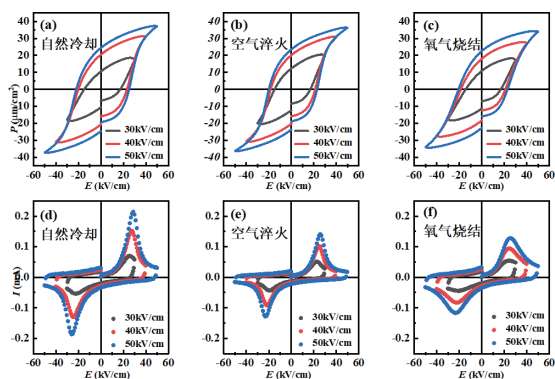


图6 不同工艺下BF-32BZ_{0.005}T室温不同电场下的电滞回线 (P - E) 与电流回线 (I - E) 图

图 6 (a-f) 不同工艺下 BF-32BZ_{0.005}T 室温下不同电场下的电滞回线 (P - E) 与电流回线 (I - E) 图。所有陶瓷样品的电滞回线都达到饱和,表现出典型的铁电特征。电滞回线在不同工艺下没有明显改变,自然冷却、空气淬火和氧气烧结样品的剩余极化强度 P_r 分别为 24.76 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、23.06 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 22.60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; 矫顽场 E_c 分别为 25.02 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、22.93 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 22.88 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。与自然冷却样品相比,空气淬火和氧气烧结的剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 都有减小。值得注意的是氧气烧结的陶瓷样品电流峰变宽,与晶粒尺寸变小和弥散相变有关。

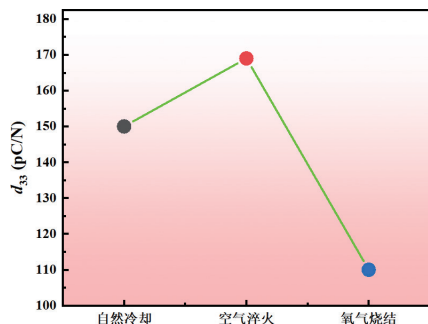


图7 不同工艺下BF-32BZ_{0.005}T的压电常数 (d_{33})

图 7 为不同工艺下 BF-32BZ_{0.005}T 的压电常数 d_{33} ,自然冷却的压电常数 d_{33} 为 150 pC/N,空气淬火的压电常数 d_{33} 为 169 pC/N,而氧气烧结的压电常数 d_{33} 为 110 pC/N,主要原因是空气淬火改变了陶瓷样品的相结构,进而降低了极化势垒,有利于压电性能的提升;氧气烧结氧分压升高,使得氧空位浓度减少,晶粒尺寸减小,弥散相变增强,压电性能降低。

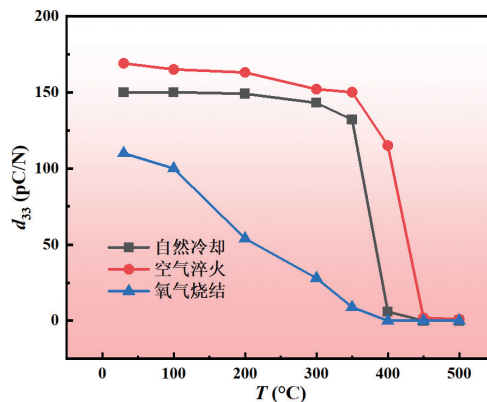


图8 为不同工艺下BF-32BZ_{0.005}T非原位退极化曲线

图 8 为不同工艺下 BF-32BZ_{0.005}T 的非原位极化曲线,主要为了探究 BF-32BZ_{0.005}T 的温度稳定性。将极化后陶瓷样品在不同温度下保温 30 min,然后降温到室温进行 d_{33} 测试。可以看出,空气淬火的陶瓷样品比自然冷却样品退极化温度要高,表明空气淬火能增强压电性能的温度稳定性。而氧气烧结的陶瓷样品不仅室温下的压电常数低,而且在温度升高的过程中,压电常数 d_{33} 变化也极其不稳定,表现出很差的温度稳定性,这是因为氧空位减少导致晶粒尺寸的细化,随温度升高过程中下更容易发生退极化,进一步恶化 d_{33} 的温度稳定性。

3 结语

选取具有良好性能的 BF-32BZ_{0.005}T 陶瓷样品为基体,探究了不同工艺对其结构与性能的影响。结果表明:空气淬火的陶瓷样品与自然冷却样品相比,不仅压电性能得到提高(从 150 pC/N 提高到 169 pC/N),并且介电性能也提升,尤其是居里温度增加(从 442 $^{\circ}\text{C}$ 提升到 453 $^{\circ}\text{C}$),陶瓷样品的弛豫性降低,表明向正常铁电体靠近。而且空气淬火的陶瓷样品退极化温度高于自然冷却的陶瓷样品;氧气烧结的陶瓷样品与自然冷却样品相比,压电性能大幅降低(从 150 pC/N 降低到 110 pC/N),并且介电性能也降低,尤其是居里温度降低(从 442 $^{\circ}\text{C}$ 提升到 422 $^{\circ}\text{C}$),陶瓷样品的弛豫性增加,表明向弛豫铁电体靠近。氧气烧结的样品的晶粒尺寸得到细化,晶粒尺寸是导致了性能差异的原因之一。

参考文献:

- [1] A. Moure, A. Castro, L. Pardo, Aurivillius-type ceramics, a class of high temperature piezoelectric materials: Drawbacks, advantages and trends, Prog. Solid State Chem. 37 (1) (2009) 15-39.
- [2] S.A. Khan, R.A. Malik, F. Akram, et al., Synthesis and electrical properties of $0.65\text{Bi}_{1.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3-0.35\text{BaTiO}_3$ piezoceramics by air quenching process, J. Electroceram. 41 (1) (2018) 60-66.
- [3] S. Huang, Q. Li, L. Yang, et al., Enhanced piezoelectric properties by reducing leakage current in Co modified $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{BaTiO}_3$ ceramics, Ceram. Int. 44 (8) (2018) 8955-8962.
- [4] T. Zheng, J. Wu, Quenched bismuth ferrite-barium titanate lead-free piezoelectric ceramics, J. Alloy. Compd. 676 (2016) 505-512.
- [5] M.H. Lee, D.J. Kim, H.I. Choi, et al., Thermal quenching effects on the ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{BiFeO}_3-\text{BaTiO}_3$ ceramics, ACS Appl. Electron. Mater. 1 (9) (2019) 1772-1780.
- [6] H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, et al., Raman scattering study of multiferroic BiFeO_3 single crystal, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2) (2007) e367-e369.
- [7] R. Palai, R. Katiyar, H. Schmid, et al., β phase and $\gamma-\beta$ metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 , Phys. Rev. B. 77 (1) (2008) 014110.
- [8] L.-F. Zhu, B.-P. Zhang, S. Li, et al., Enhanced piezoelectric properties of $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ modified $\text{BiFeO}_3-\text{BaTiO}_3$ ceramics near the morphotropic phase boundary, J. Alloy. Compd. 664 (2016) 602-608.
- [9] J.-Z. Huang, Y. Shen, M. Li, et al., Structural transitions and enhanced ferroelectricity in Ca and Mn co-doped BiFeO_3 thin films, J. Appl. Phys. 110 (9) (2011).
- [10] C. Li, T. Zheng, J. Wu, Competitive mechanism of temperature-dependent electrical properties in $\text{BiFeO}_3-\text{BaTiO}_3$ ferroelectrics controlled by domain evolution, Acta Mater. 206 (2021) 116601.

作者简介: 第一作者: 杨明宇 (1999.02.06), 男, 汉族, 河南省沈丘县, 在读研究生, 研究方向: 铁电压电陶瓷材料。

* 通讯作者: 聂鑫 (1991.01-), 男, 汉族, 江西省景德镇市, 博士研究生, 讲师, 研究方向: 铁电压电陶瓷。