

# 钛酸铋钠基无铅压电陶瓷的极化性能 热稳定性研究进展

任鹏荣, 王家乐

(西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 钛酸铋钠( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , 简称 BNT)陶瓷是一种 A 位复合钙钛矿无铅压电材料, 其具有高居里温度、大电致应变、良好的弛豫特性和机电耦合性能等特点, 特别是其机械品质因数随温度升高和振动速率的增加保持稳定, 相对于商用的铅基压电陶瓷  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 具有一定的优势, 有望应用于致动器、滤波器、超声换能器等领域。但是, 较低的退极化温度( $T_d$ )限制了 BNT 基材料的实际应用, 因此, 研究出具有高  $T_d$  的无铅压电陶瓷具有重要意义。综述了 BNT 基陶瓷的退极化行为与改善极化性能热稳定性的 3 种方法: 元素掺杂、第二相复合及淬火处理, 介绍了这 3 种方法的最新研究进展, 并对每一种方法的改性机理相关研究进行了阐述, 提出了亟待解决的问题, 为后续进一步提高 BNT 及其他无铅压电陶瓷的  $T_d$  提供参考。

**关键词:** 钛酸铋钠; 退极化温度; 掺杂; 复合; 淬火

**中图分类号:** TM282 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)08-0587-09

## Research Progress on Thermal Stability of Polarization Performance in Bismuth Sodium Titanate-Based Lead-Free Ceramics

REN Pengrong, WANG Jiale

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:**  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) is a lead-free piezoelectric material with A-site complex perovskite structure. It exhibits high Curie temperature, large electric field induced strain, special relaxor properties and large thickness mode electromechanical coupling factors. Specifically, it shows stable mechanical quality factor with the variance of temperature and vibration velocity in comparison with  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT). Thus, BNT based ceramics are expected to be applied in actuators, filters, ultrasonic transducers and other fields. However, they still have some problems, for example, low depolarization temperature ( $T_d$ ) making the operational temperature range of devices narrow, which limits the practical application of BNT-based materials. Therefore, the research of lead-free piezoelectric ceramics with high  $T_d$  has great prospects in future. This article has reviewed depolarization behavior of BNT-based ceramic materials and three methods of increasing  $T_d$ : elemental doping, composites with the second phase and quenching heat treatment, introduced the latest research progress of these methods and their mechanisms, and finally put forward several problems to be solved urgently. This review may provide a reference for further improvement of  $T_d$  of BNT and other lead-free piezoelectric ceramics.

**Key words:**  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; depolarization temperature; doping; composites; quenching

## 1 前言

随着社会的进步和发展, 工业及日常生活信息化程度有了巨大的提升, 这加速了电子功能陶瓷材料的研究

和发展。如今电子功能陶瓷已经被广泛应用于电子、光、热、声学等重要领域, 成为国防工业、民用工业以及日常生活中重要的功能材料。压电陶瓷能够实现电能和机械能的相互转化, 一方面, 在应力作用下压电材料能产生电荷; 另一方面, 在电场作用下, 压电材料能发生变形。在日常生活中, 压电材料被广泛应用于致动器、滤波器等微电子器件及医用超声、潜艇声纳等领域。目前商用的压电材料基本都是铅基压电材料, 例如  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  (PZT)<sup>[1]</sup>。但是铅有毒且在烧结过程中容易挥发,

收稿日期: 2021-06-01 修回日期: 2021-06-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51972265)

第一作者: 任鹏荣, 男, 1986 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: prren@xaut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202106001

回收处理也比较困难,随着环境保护和可持续发展的理念深入人心,各个国家都先后出台了限制铅在电子元器件中使用的法律法规。因此开发新型无铅压电陶瓷材料在各个国家获得提倡和支持,研究高性能无铅压电陶瓷也成为了压电材料领域的重要课题。

目前,无铅压电材料主要可分为以下 4 种体系:钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ , 简称 BT)基、铌酸钾钠( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ , 简称 KNN)基、钛酸铋钠( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , 简称 BNT)基和铁酸铋( $\text{BiFeO}_3$ , 简称 BFO)基。其中, BNT 基陶瓷因为具有较高的居里温度、对烧结气氛和环境湿度不敏感、制备工艺重复性好等一系列独特优势而被广泛关注。研究发现,弛豫态 BNT 基陶瓷具有较大的电致应变、较高的机械品质因数等优异性能,特别是其在高功率器件中具有独特的优势<sup>[2]</sup>。但是, BNT 基陶瓷自身的缺陷限制了其应用,如  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$  容易挥发,漏电流较大,矫顽场较大,难以极化;再者 BNT 基陶瓷的压电常数( $d_{33}$ )相对较小。针对 BNT 基陶瓷的缺陷,研究者们做了大量的工作来提升 BNT 基陶瓷的性能。例如通过在 BNT 中引入四方相结构的组元构成  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  (BNT-BT)、 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT-BKT) 等固溶体,可以有效减小 BNT 基陶瓷的矫顽场,提升其压电常数<sup>[3]</sup>,但同时又会导致 BNT 基陶瓷的退极化温度( $T_d$ )降低。研究人员进而通过引入非化学计量比缺陷、化学掺杂、构建 0-3 或 1-3 复合及淬火等方式来提升 BNT 基陶瓷的  $T_d$ <sup>[4-9]</sup>。

本文首先介绍了 BNT 基陶瓷材料的结构、性能及其退极化行为,然后总结了提高 BNT 基压电陶瓷  $T_d$  的方法,列出了一些通过组分设计、热处理工艺等途径提高  $T_d$  的实例,阐述了每一种方法的作用机理,为开发设计高  $T_d$  无铅压电陶瓷提供一定的参考,并推动其在实际中的应用。

## 2 钛酸铋钠基陶瓷材料的结构与性能

由于纯 BNT 具有高矫顽场而较难极化,早期的研究者通过 A 位或 B 位离子取代来提高压电常数<sup>[10]</sup>,但提升效果非常有限。众所周知,构筑准同型相界(morphotropic phase boundary, MPB)对提升材料的压电性能非常有效,这在铅基压电材料中得到了很好的应用<sup>[1]</sup>。学者在 BNT 基陶瓷中也采用了构筑 MPB 的办法,其中 Takenaka 等<sup>[3]</sup>于 1991 年报道了  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  (BNT-BT) 二元陶瓷,当  $x=0.06\sim0.07$  时在陶瓷中构筑了三方-四方(R-T)相界,从而获得了高压电常数( $d_{33}=125\text{ pC/N}$ )。BNT-BT 陶瓷随 BT 含量及温度变化呈现的相界如图 1 所示,以此相图为基础,研究人员展开了广泛的研究。随后, Sasaki 等<sup>[11]</sup>于 1999 年报道了另一种二元体系  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT-BKT),当

$x=0.18\sim0.20$  时在 BNT-BKT 中同样构筑了 R-T 相界,其  $d_{33}$  值和  $T_d$  均高于 BNT-BT (见表 1)。三元 BNT 基陶瓷  $(0.94-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT-BT-KNN) 最早由 Zhang 等<sup>[13]</sup>于 2007 年报道,其具有较大的电致应变( $S=0.45\%$ )。研究发现, BNT-BT-KNN 的大电致应变主要来源于外加电场引起的弛豫-铁电相变而导致的晶格畸变的贡献,然而外加电场引起可逆的极性-非极性相变也被认为是高应变的一种原因<sup>[13-15]</sup>。目前,一般认为 BNT 基陶瓷材料存在两种不同的相界,可分为同时包含铁电态 R 相和 T 相的 MPB(I)和具有弛豫(无极性)-铁电(极性)相变的 MPB(II)。MPB(I)可获得较大的压电系数,如 BNT-BT 和 BNT-BKT; MPB(II)则可获得大电致应变,如 BNT-BT-KNN。

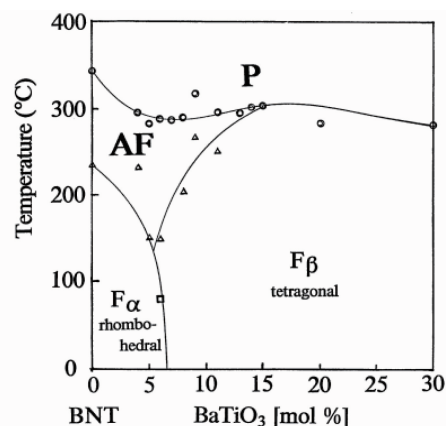


图 1 BNT-BT 陶瓷材料的相图<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Phase diagram of BNT-BT ceramics<sup>[3]</sup>

## 3 钛酸铋钠基陶瓷材料的退极化行为

经过电场极化的样品在升温过程中,除了材料宏观性能产生变化之外,也会伴随着微观形貌——即电畴的变化<sup>[16]</sup>。未经极化的 BNT 样品微观结构为大量方向随机的极性纳米微区(polar nano regions, PNRs)组成的无极性母相。在对样品施加一个单向电场并保持一段时间后,样品被极化,本来无序的极性纳米微区在电场作用下转为与极化方向同向,并且形成了长程有序的铁电相,当外界温度升高时,电畴失去了定向性,有序的极性纳米微区再次转变为无序状态,即发生退极化。

BNT 陶瓷的退极化现象在宏观上表现为,当温度上升到某一个值时, BNT 材料宏观的极化强度显著降低(图 2),这直接决定了 BNT 基陶瓷的最高工作温度。BNT 陶瓷中的退极化现象主要归因于 BNT 陶瓷在 200 °C 附近发生的相变<sup>[17]</sup>,这一特征可以从介电温谱图中明显看出,在  $T_d$  点之前,极化的 BNT 陶瓷呈现铁电态,此时压电常数  $d_{33}$  较高;在  $T_d$  点之后, BNT 陶瓷呈现出弛豫态,发生频率

色散, 而且  $d_{33}$  急剧下降。也有学者利用其他方法确定 BNT 陶瓷的  $T_d$ , 如观察 BNT 电滞回线随温度的变化, 当剩余极化强度 ( $P_r$ ) 有明显下降时的温度确定为  $T_d$ 。Wu 等<sup>[18]</sup> 提出将压电系数  $d_{33}$  突然下降时的温度确定为  $T_d$ ; 或者采用热刺激电流 (TSDC) 峰值处的温度作为  $T_d$ , 当 BNT 陶瓷出现退极化现象时, 定向的偶极子极化方向发生转变, 转变为无序化, 此时会出现退电流, 相应地在 TSDC 曲线上会明显出现一个峰值<sup>[19]</sup>。Anton 等<sup>[20]</sup> 对以上几种确定 BNT 陶瓷  $T_d$  的方法做了比较, 发现  $d_{33}$  急剧下降时对应的温度和 TSDC 曲线峰值对应的温度基本一致。

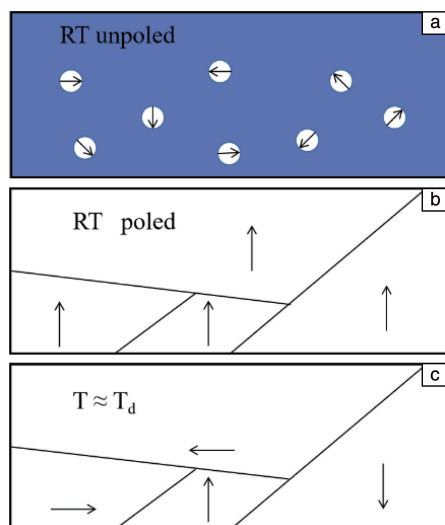


图 2 退极化过程的主要步骤图解

Fig. 2 Illustration of key stages in the depolarization mechanism

## 4 提高钛酸铋钠基陶瓷退极化温度的方法

### 4.1 掺杂

对于 BNT 基压电陶瓷来说, 其压电常数可以通过构筑 MPB(I) 来提高, 但由于不可避免地同时构筑了 MPB(II) 使其  $T_d$  较低, 导致其使用温度范围较窄, 如图 3 所示, 这一特性是这种材料实际应用的一大阻碍<sup>[21, 22]</sup>。

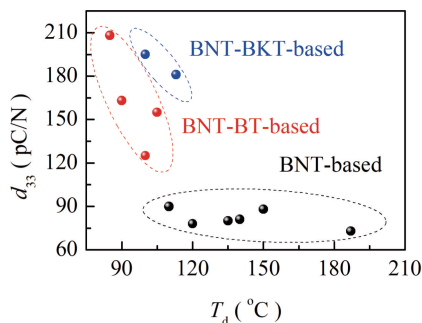


图 3 不同材料的退极化温度 ( $T_d$ ) 与压电常数 ( $d_{33}$ ) 的关系

Fig. 3 Relationship between depolarization temperature ( $T_d$ ) and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) of different type materials

元素掺杂是改善 BNT 基陶瓷压电性能重要的方法之一。Takenaka 等<sup>[23]</sup> 在研究中发现, 选取离子半径较小的元素可以减缓  $T_d$  的下降程度, 并且设计了  $x\text{BNT}-y(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{TiO}_3-z\text{BKT}(x+y+z=1)$  陶瓷体系, 研究发现该体系的晶格畸变和  $T_d$  随成分的变化趋势保持高度一致, 因此提出 BNT 基陶瓷的  $T_d$  是由晶格畸变程度决定的。Lei 等<sup>[24, 25]</sup> 在 BNT-BKT-BT 陶瓷中掺杂  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 发现  $T_d$  随着四方相的含量增加而提高, 而且 A 位金属碱金属元素的挥发会导致陶瓷中四方相含量减少, 随之,  $T_d$  降低。表 1 列举了近年来元素掺杂对 BNT 基陶瓷  $T_d$  的影响的一些研究进展。从表中可以看出, Mn 元素的掺杂使 BNT-BT 陶瓷的  $T_d$  由 107 °C 增加至 150 °C, 对  $T_d$  的影响较为明显。

表 1 元素掺杂对 BNT 基陶瓷退极化温度  $T_d$  的影响

Table 1 The effect of doping on the depolarization temperature of BNT-based ceramics

Ceramics	Doping element	$d_{33}/(\text{pC/N})$	$T_d/^\circ\text{C}$	Ref.
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$		91	185	[2]
$0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$		125	107	[3]
$0.8\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.2\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$		157	174	[12]
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.02}\text{TiO}_3$	Li		199	[26]
$(\text{Bi}_{0.97}\text{La}_{0.03})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	La		220	[27]
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}(\text{Ti}_{0.97}\text{Sc}_{0.03})\text{O}_3$	Sc		220	[27]
$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}(\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$	Nb		130	[28]
$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}(\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})\text{O}_3$	Mn		150	[28]
$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$	Fe		130	[28]
$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}(\text{Ti}_{0.99}\text{Cu}_{0.01})\text{O}_3$	Cu		135	[28]
$(\text{Bi}_{0.985}\text{Sm}_{0.015})_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$	Sm	190	60	[29]
$0.925\text{BNT}-0.065\text{BT}-0.01\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})\text{O}_3$	Zn/Ce	190	48	[30]

### 4.2 复合

2015 年 Zhang 等<sup>[31]</sup> 通过将 BNT-6BT 和极性半导体 ZnO 进行复合, 构建了  $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3 : x\text{ZnO}$  (BNT-6BT :  $x\text{ZnO}$ ) 3-0 型复合陶瓷, 研究发现 ZnO 能够抑制 BNT-6BT 的退极化行为, 当  $x=0.3$  时, 退极化现象消失, 这是因为 ZnO 复合后分布在 BNT-6BT 的晶界, 利用 ZnO 极性半导体的性质提供电荷来补偿部分极化电场的退极化, 从而提高了退极化温度, 甚至使退极化现象消失 (图 4)。

通过复合 ZnO 提高 BNT 基陶瓷的退极化温度, 这为 BNT 基陶瓷的改性提供了新的研究思路, 学者围绕 BNT 基复合陶瓷的压电性能展开了广泛的研究, 并提出了不

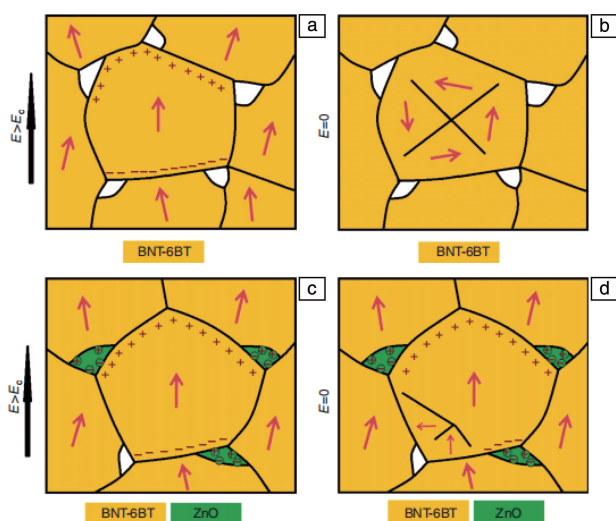


图 4 BNT-6BT 陶瓷退极化行为示意图和 BNT-6BT:ZnO 复合陶瓷抑制退极化行为示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 4 Schematics of depolarization in BNT-6BT ceramics and suppressed depolarization in BNT-6BT:ZnO composite<sup>[31]</sup>

同的改性机制。Zhai 等<sup>[32]</sup>将 ZnO 与 BNT-7BT 进行复合, 研究发现部分  $\text{Zn}^{2+}$  固溶到了基体晶格中, 导致退极化温度升高; 随后 Yan 等<sup>[33]</sup>也证实了来自 ZnO 的  $\text{Zn}^{2+}$  会扩散到基体的晶格点阵中稳定铁电相。Lukas 等<sup>[34]</sup>通过压电力显微镜 (piezoelectric force microscopy, PFM) 和核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 证明了 BNT-6BT 陶瓷复合 ZnO 后, 由于基体和 ZnO 的热膨胀系数 (coefficient of thermal expansion, CTE) 不同所产生的内应力引起了弛豫态向铁电态的转变, 诱导了铁电态的长程有序, 从而提高了退极化温度, 复合陶瓷的退极化机理如图 5 所示。Zhang 等<sup>[35]</sup>通过原位透射电镜技术揭示了 BNT-6BT:0.3ZnO 复合材料的退极化机理,  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂进 BNT-6BT 晶格中, 产生了大量的微米级铁电畴, 原位加热 TEM 表明, 复合材料中的退极化行为不仅仅是简单的  $T_d$  转移到更高的温度, 而是逐渐扩散到一个较宽的温区; 此外残余应力对 ZnO 颗粒周围的纳米畴产生钉扎效应, 而 BNT-6BT 晶粒中形成的微米畴也会被 ZnO 自发极化产生的电荷所束缚 (图 6)。

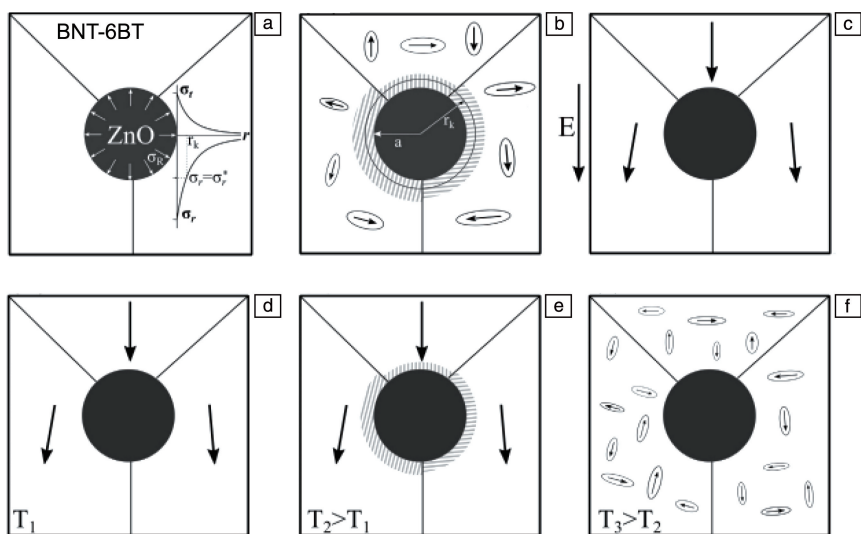


图 5 BNT-6BT: $x$ ZnO (3-0) 型复合材料的退极化机理: (a) 由于 ZnO 颗粒和 BNT-6BT 的热膨胀系数不匹配而产生应力场, (b) 应力在  $r_k$  内诱导铁电长程有序并导致应力增加, 其余材料处于非遍历弛豫状态; (c) 外加电场对复合材料进行极化, (d) 温度升至  $T_1$  时极化后的复合材料, (e) 随着温度升高, ZnO 颗粒附近逐渐发生退极化, (f) 进一步升温导致铁电体转变为弛豫体<sup>[34]</sup>

Fig. 5 Mechanism of thermal depolarization in (3-0)-type BNT-6BT: $x$ ZnO composites: (a) A stress field occurs due to the mismatch of the thermal expansion coefficients of a ZnO sphere and the BNT-6BT matrix; Here  $a$  is the particle radius,  $r$  is the distance of a point to the center of the sphere,  $\sigma_R$  is the stress at the particle-matrix interface,  $\sigma_r$  and  $\sigma_t$  are the radial and the tangential component of the stress field in the matrix, respectively,  $\sigma_{r*}$  is the critical transformation stress and  $r_k$  the critical radius of transformation, (b) stress induces a ferroelectric long range order within  $r_k$  leading to a growth process in the stress field, the remaining material is in the nonergodic relaxor state; (c) electric poling leads to a polarized composite, (d) the polarized composite when the temperature increases to  $T_1$ , (e) with increasing temperature, the local polarization switching in the vicinity of the ZnO sphere causes stepwise depolarization, (f) further heating leads to the ultimate depolarization due to the ferroelectric-relaxor transition<sup>[34]</sup>



ZnO 属于极性半导体, 自身也拥有压电特性, 可以提供补偿电荷。但是, 大多数氧化物并不属于压电半导体, 因此, 选取除 ZnO 之外的其他氧化物与 BNT 基陶瓷构建复合型材料是否也可以提高  $T_d$ ? Wu 等<sup>[36]</sup> 发现复合

$\text{Al}_2\text{O}_3$  可以将 BNT-BKT 陶瓷的  $T_d$  由  $116^\circ\text{C}$  ( $x=0$ ) 提高至  $227^\circ\text{C}$  ( $x=0.15$ ), 并且  $x=0.15$  的样品在高温下 ( $210^\circ\text{C}$ ) 仍可以保持稳定的压电系数 ( $d_{33}>60\text{ pC/N}$ ) (图 7), 并提出了 BNT 基材料复合 ZnO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等氧化物后  $T_d$  升高的

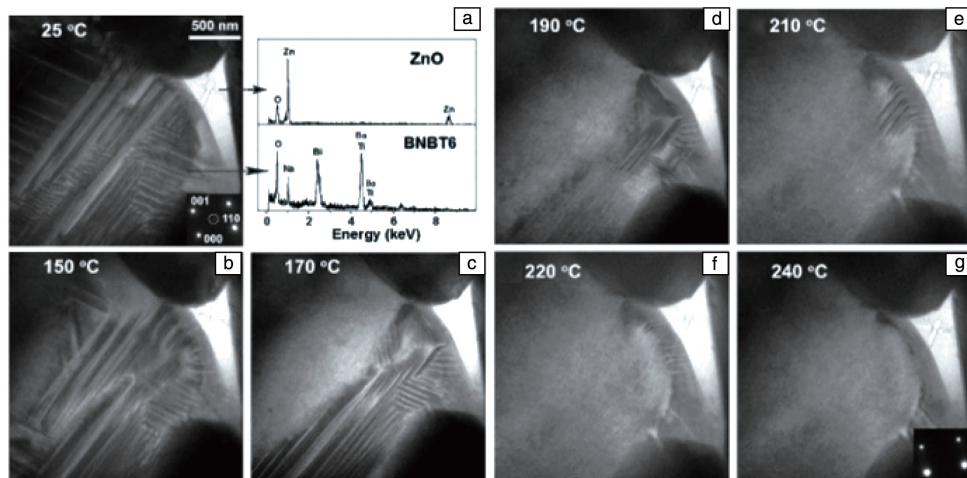


图 6 BNBT6 : 0.3ZnO 复合材料原位 TEM 照片: 图 6a 的能谱仪 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 分析结果显示了不同区域的元素组成, (a)  $25^\circ\text{C}$ , (b)  $150^\circ\text{C}$ , (c)  $170^\circ\text{C}$ , (d)  $190^\circ\text{C}$ , (e)  $210^\circ\text{C}$ , (f)  $220^\circ\text{C}$ , (g)  $240^\circ\text{C}$  时在  $[110]$  方向的 ZnO 周围 BNBT6 晶粒中的畴形貌明场照片, 图 6a 和 6g 的插图选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 图谱, 图 6a 中标出的白色的圈为  $1/2\{000\}$  超晶格点<sup>[35]</sup>

Fig. 6 *In-situ* TEM observation of the diffused thermal depolarization in the BNBT6 : 0.3ZnO composite: the composition is verified with EDS analysis, bright field images of the domain morphology in a  $[110]$  aligned BNBT6 grain around a ZnO particle at (a)  $25^\circ\text{C}$ , (b)  $150^\circ\text{C}$ , (c)  $170^\circ\text{C}$ , (d)  $190^\circ\text{C}$ , (e)  $210^\circ\text{C}$ , (f)  $220^\circ\text{C}$ , and (g)  $240^\circ\text{C}$ , the SAED patterns are displayed as insets in Fig. 6a and Fig. 6g, the  $1/2\{000\}$  superlattice spot is highlighted with the bright circle in Fig. 6a<sup>[35]</sup>

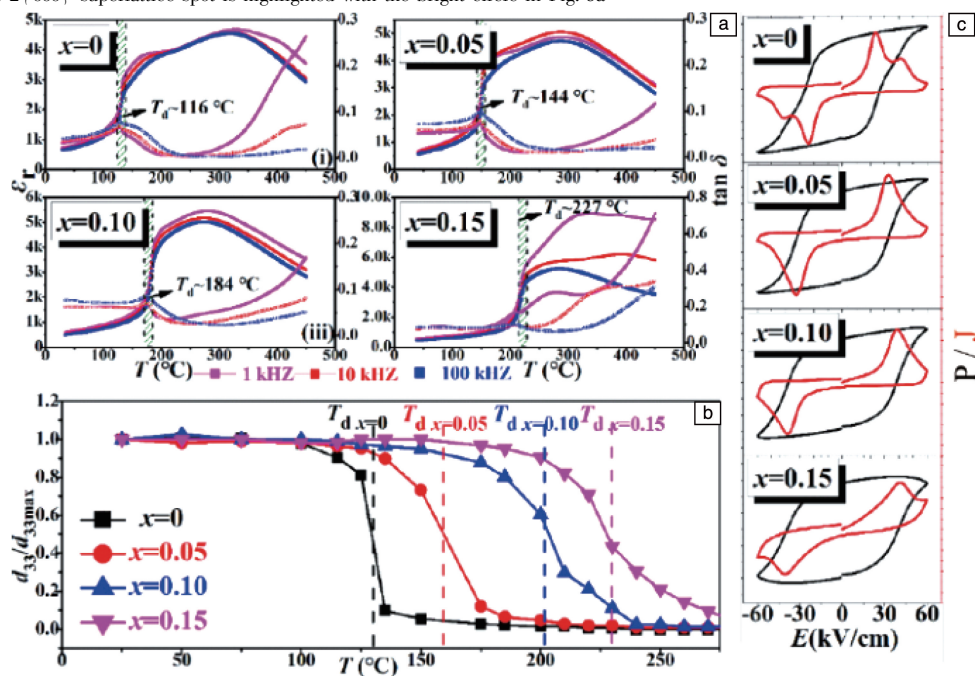


图 7 极化的 BNT-BKT :  $x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0\sim0.15$ ) 复合陶瓷在 1, 10 及 100 kHz 的介电温谱 (a), 极化的 BNT-BKT :  $x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0\sim0.15$ ) 陶瓷的  $d_{33}$  随温度的变化曲线 (b), BNT-BKT :  $x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0\sim0.15$ ) 的极化强度与电流密度随电场的变化曲线 (c)<sup>[36]</sup>

Fig. 7 Temperature-dependent dielectric constant ( $\varepsilon_r$ ) and loss tangent ( $\tan \delta$ ) of poled BNT-BKT :  $x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0\sim0.15$ ) composites (1, 10, 100 kHz) (a), the relatively retained  $d_{33}$  of poled BNT-BKT :  $x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0\sim0.15$ ) as a function of annealing temperatures (b), polarization and current density against electric field for BNT-BKT :  $x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0\sim0.15$ ) (c)<sup>[36]</sup>

驱动力可能为: ① 退极化场的部分补偿力; ② BNT 基体与氧化物之间的热应力; ③ 由离子扩散引起的稳定铁电相的作用力; ④ 由离子扩散和电荷紊乱引起的不稳定作用, 推迟了退极化过程, 而稳定力的作用则会促进退极化过程。

### 4.3 淬火

热处理工艺也是提高 BNT 基陶瓷材料退极化温度的一种重要手段。2013 年 Zang 等<sup>[37]</sup>通过研究不同淬火温度下 BNT-6BT 陶瓷介电峰的变化, 提出了 BNT-BT 陶瓷中存在两种不同类型的纳米极性微区。2016 年 Nagata

等<sup>[8]</sup>首先提出了通过淬火可以提高 BNT 基陶瓷的  $T_d$ , 将 BNT 基陶瓷在 1100 °C 淬火后其  $T_d$  提高了近 50 °C, 并且陶瓷的铁电和压电性能没有降低(图 8)。2017 年 Nagata 等<sup>[9]</sup>发现对于 Li 掺杂 BNT 陶瓷(BNLT), 经 1100 °C 淬火的样品的  $T_d$  相比未淬火的样品提高了约 60 °C; 而且无论是对 BNT 陶瓷(三方相), 还是对室温下处于 MPB 的组分(BNT-6BT), 淬火都可以提高其  $T_d$ , 这说明这种方法具有一定的普适性。此外, 对 BNT 基陶瓷的研究均表明淬火可以引起材料晶格畸变的增加(图 8 和图 9)<sup>[8, 9]</sup>。

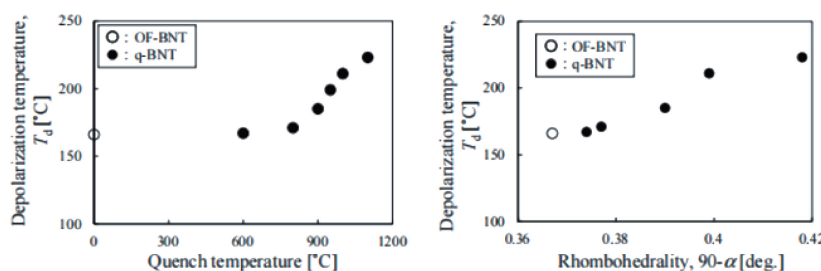


图 8 BNT 陶瓷在炉冷和淬火下的退极化温度与淬火温度和晶格畸变的关系<sup>[8]</sup>

Fig. 8 Relationship between the depolarization temperature ( $T_d$ ) and quenching temperature and rhombohedral distortion ( $90-\alpha$ ) of ordinary furnace (OF)-cooled and quenched (q) BNT ceramics<sup>[8]</sup>

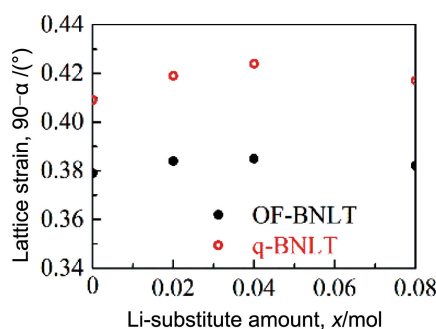


图 9 不同 Li 掺杂量的 BNT 样品淬火前后晶格畸变的变化<sup>[9]</sup>

Fig. 9 Rhombohedral distortion ( $90-\alpha$ ) of OF- BNLT and q-BNLT with different Li content<sup>[9]</sup>

Cheng 等<sup>[38]</sup>研究了淬火后 BNT-6BT 陶瓷的  $T_d$ , 并且发现对淬火的样品在氧气气氛下退火,  $T_d$  可以恢复到淬火前的温度, 进一步通过 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)证实淬火后的样品存在的氧空位(见图 10), 由此推测淬火后样品  $T_d$  升高的原因可能来源于氧空位对畴壁的钉扎效应。

Lalitha 等<sup>[39]</sup>研究了不同 BT 含量的 BNT-BT 陶瓷淬火后的结构及电学性能, 发现淬火可以引起三方相和四方相晶格畸变度的增加, 淬火后 BNT-9BT 的  $T_d$  达到了 200 °C (图 11), 对其极化与应变曲线研究发现, 具有更高四方度的 BNT-9BT 陶瓷淬火后有自发地由弛豫态向铁

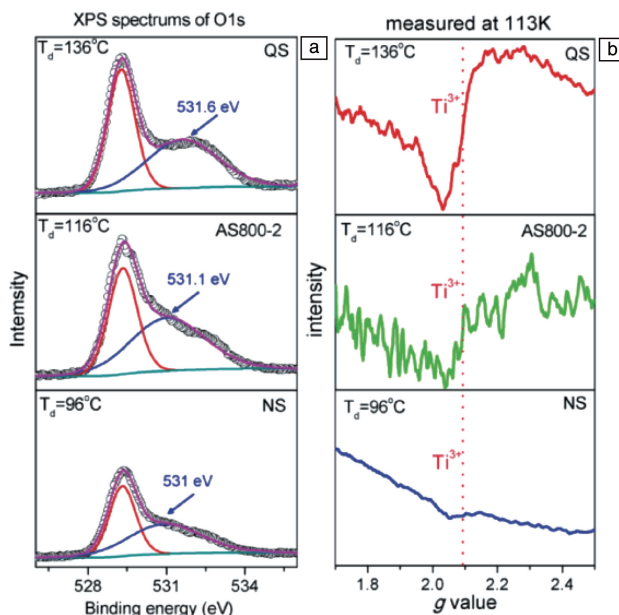


图 10 BNT-6BT 陶瓷中 O 1s 的 X 射线光电子谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)图谱(a)及  $Ti^{4+}$  的电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)谱(b)<sup>[38]</sup>

Fig. 10 XPS spectra of BNT-6BT with different depolarization temperature: O 1s (a) and EPR of  $Ti^{4+}$  in BNT-6BT with different depolarization temperature (measured at 113 K) (b)<sup>[38]</sup> (QS: quenching, AS800-2: annealing in  $O_2$  at 800 °C for 2 h, NS: cooling in furnace)

电态转变的趋势, 并且对淬火的样品于氧气气氛下退火后,  $T_d$  可以恢复到淬火前的温度。

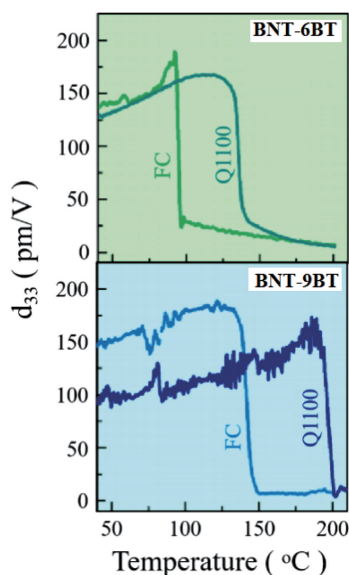


图 11 BNT- $x$ BT 材料淬火前后  $d_{33}$  随温度变化关系曲线<sup>[39]</sup>

Fig. 11 Temperature dependent  $d_{33}$  in BNT- $x$ BT ceramics (FC denotes a furnace-cooled sample, and Q1100 denotes a sample quenched at 1100 °C)<sup>[39]</sup>

Ren 等<sup>[40]</sup>将淬火后的 BNT-6BT 陶瓷分别于氧气和氮气气氛退火,发现两种气氛退火后样品的铁电弛豫转变温度( $T_{F-R}$ )都恢复到原来的温度,结合阻抗测试结果推测淬火后 BNT-6BT 陶瓷  $T_d$  升高的主要原因不是来自氧空位的贡献,而是淬火后引入的内应力。XRD 衍射峰的半高宽可以间接地反应微观应力,如图 12 所示,不同热处理状态的样品的  $T_d$  与  $\{200\}_{pc}$  衍射峰的半高宽具有很好的对应关系。

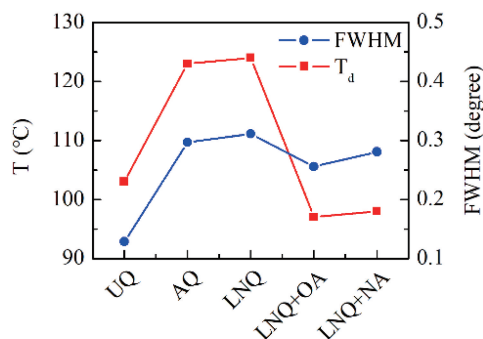


图 12 不同热处理状态的 BNT-6BT 陶瓷的  $T_d$  与  $\{200\}_{pc}$  衍射峰的半高宽(full width at half maxima, FWHM)<sup>[40]</sup>

Fig. 12  $T_d$  and FWHM of different heat-treated BNT-6BT. FWHM is calculated based on  $\{200\}_{pc}$  peak<sup>[40]</sup>. UQ: unquenching, AQ: air quenching, LNQ: liquid nitrogen quenching, LNQ + OA: liquid nitrogen quenching with following annealing in  $O_2$ , LNQ + NA: liquid nitrogen quenching with following annealing in  $N_2$

Nagata 等<sup>[41]</sup>通过同步辐射 X 射线衍射研究了  $Li^+$  掺杂的 BNT 陶瓷淬火后的晶体结构。对分布函数(pair distribution function, PDF)衍射图谱证实未淬火样品中沿  $[111]$  方向的 Bi 离子周围具有无序结构,淬火后样品则更具有序结构;并且随炉冷却的  $Li^+$  掺杂 BNT(BNLT8)样品中  $Bi^+$  与  $Na^+$  沿  $\langle 111 \rangle$  方向的距离为 0.9048 nm,而淬火后距离增大至 1.386 nm(图 13)。这一研究定量地给出了淬火所引起的 BNT 陶瓷的结构变化。

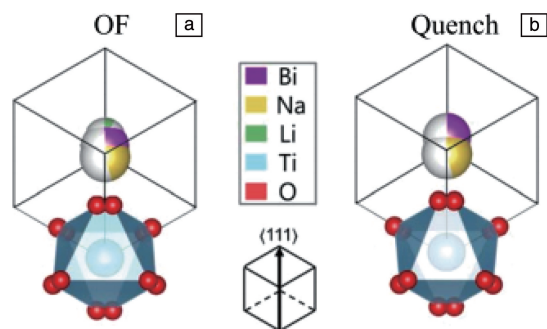


图 13 使用可视化电子与结构分析(visualization for electronic and structural analysis, VESTA)软件获得的炉冷(OF)和淬火(Quench)后  $Li^+$  掺杂 BNT(BNLT8)样品的结构模型<sup>[41]</sup>

Fig. 13 Schematic illustration of structure of OF and quenched  $Li^+$  doped BNT obtained by using the program VESTA<sup>[41]</sup>

上述实验均证实了淬火后 BNT 陶瓷的  $T_d$  得到了显著提升,而且  $d_{33}$  没有明显的下降。但是和金属样品一样,对陶瓷淬火也会造成样品中产生微裂纹,甚至开裂。因此研究淬火后 BNT 基陶瓷的力学性能对于该项技术的应用十分关键。Takagi 等<sup>[42]</sup>研究了不同淬火速率对  $0.96(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.04(Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO_3$ (BNLT4)陶瓷  $T_d$  和力学强度的影响,研究发现,在淬火速率为  $3.85\text{ }^\circ\text{C/s}$  时,BNLT4 陶瓷的  $T_d$  增高至  $211\text{ }^\circ\text{C}$ ,力学强度( $\sigma_A = 235\text{ MPa}$ )与未淬火的样品( $\sigma_A = 227\text{ MPa}$ )相近,表明淬火可以在保持陶瓷力学强度和  $d_{33}$  的同时提高样品的  $T_d$ <sup>[7]</sup>;在不同介质(水、硅油和空气)中淬火,发现在水和硅油中淬火会导致样品机械破碎,而在空气中淬火陶瓷可以完整得保存下来(图 14)。

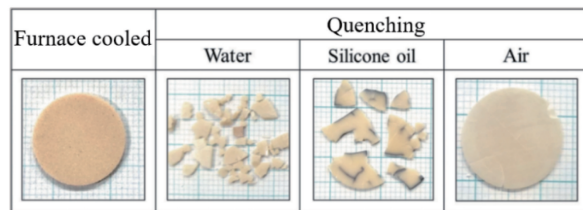


图 14 炉冷和在不同介质中淬火后 BNT 陶瓷的照片<sup>[42]</sup>

Fig. 14 Photographs of furnace cooled BNT and BNT quenched in three different medias: water, silicone oil and air<sup>[42]</sup>



同样, Ren 等<sup>[40]</sup>对 BNT-6BT 陶瓷在不同介质(空气和液氮)中淬火,发现在液氮中淬火会导致样品出现微裂纹,于氧气和氮气气氛退火后,微裂纹依然存在(图 15),而在空气中淬火不会破坏陶瓷样品。因此可以推断,较低的淬火速率并不会破坏样品的力学性能。Lalitha 等<sup>[43]</sup>以对流和辐射热交换作为边界条件模拟了淬火后样品中

热应力梯度随时间和厚度的变化(图 16),淬火样品在 2 s 后,表面的拉应力最大,为 15 MPa,而中心位置的压应力最大,为 8 MPa,由于热应力大大低于产生裂纹扩展所需应力阈值(大约为阈值的 1/4),因此在空气中淬火的 BNT 基陶瓷样品中没有产生裂纹。这说明,对于小尺寸的 BNT 基陶瓷样品可以用淬火提高其  $T_d$ 。

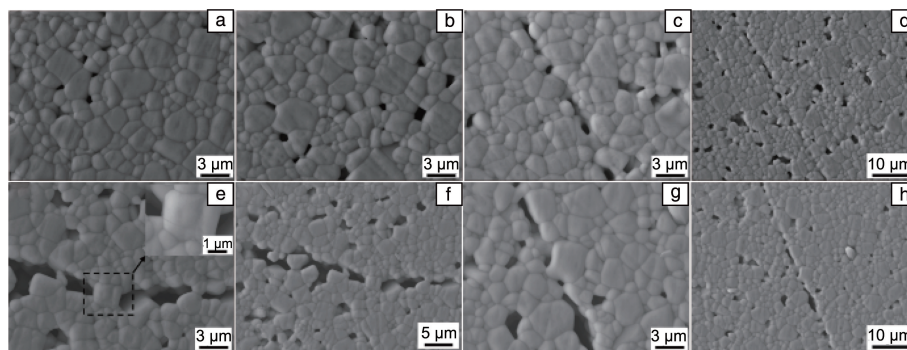


图 15 不同工艺热处理后的 BNT-6BT 陶瓷的 SEM 照片<sup>[40]</sup>

Fig. 15 SEM images of BNT-6BT ceramics: (a) unquenched, (b) air quenched, (c, d) liquid nitrogen quenched, (e, f) liquid nitrogen quenching followed by oxygen annealing, (g, h) liquid nitrogen quenching followed by nitrogen annealing. The inset of Fig. 15e is the enlarged SEM image of the labeled region<sup>[40]</sup>

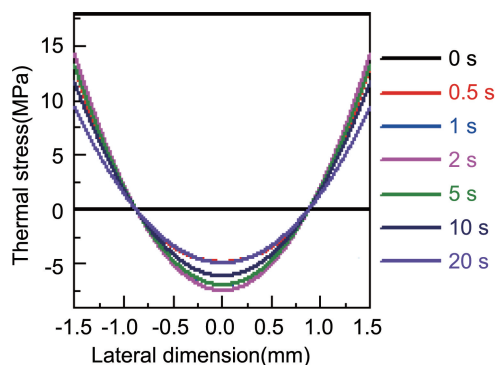


图 16 模拟的淬火后 BNT-6BT 陶瓷静置不同时间后热应力在样品厚度方向的分布图<sup>[43]</sup>

Fig. 16 Thermal stress distribution of quenched BNT-6BT ceramics within different time derived from the full thermal gradient<sup>[43]</sup>

近年来,许多学者提出了通过淬火提高 BNT 基陶瓷  $T_d$  的物理机制,但是目前尚不统一,主要有以下 3 种观点:① 淬火会引起陶瓷样品中氧空位的增加,过多的氧空位会钉扎电畴,抑制了高温下电畴的转向,从而提高  $T_d$ ;② 淬火后样品中存在内应力,引起了弛豫-铁电相变的发生,稳定了铁电相,提高了  $T_d$ ;③ 淬火导致 BNT 中偏离中心位置的  $\text{Bi}^{3+}$  保持至室温,增加了晶格畸变,而且体系的有序度增大,铁电性增强,提高了 BNT 基陶瓷的  $T_d$ 。

## 5 结 语

本文分析了钛酸铋钠 ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , 简称 BNT) 基

陶瓷的退极化行为,综述了提高 BNT 基陶瓷退极化温度的方法:掺杂、复合和淬火。这些方法拓宽了 BNT 基陶瓷的工作温度范围,推动了 BNT 基无铅压电陶瓷的实际应用。但是,通过这些方法提高 BNT 基陶瓷退极化温度的机理尚不明确,仍然需要进一步的研究。对于掺杂方法,需要探究掺杂元素对 BNT 基陶瓷晶体结构的影响规律,明确掺杂引起 BNT 基陶瓷  $T_d$  提高的普适性机理。对于复合方法,仍需寻找新的与 BNT 基陶瓷不反应且固溶度低的氧化物与 BNT 基陶瓷进行复合,进一步探究 BNT 基陶瓷复合氧化物后退极化温度提高的机理。对于淬火方法,需要控制淬火后的冷却速率,精确测试淬火后陶瓷中存在的残余应力,原位表征淬火所引起的  $\text{Bi}^{3+}$  离子的偏心行为,并研究其它铋基陶瓷淬火后的退极化行为。

## 参考文献 References

- [1] JAFFE B, ROTH R S, MARZULLO S. Journal of Applied Physics [J], 1954, 25(6): 809-810.
- [2] HIRUMA Y, WATANABE T, NAGATA H, *et al.* Japanese Journal of Applied Physics [J], 2008, 47(9): 7659-7663.
- [3] TAKENAKA T, MARUYAMA K, SAKATA K. Japanese Journal of Applied Physics [J], 1991, 30: 2236-2239.
- [4] MISHRA A, KHATUA D K, DE A, *et al.* Acta Materialia [J], 2019, 164: 761-775.
- [5] LI H D, FENG C D, YAO W L. Materials Letters [J], 2004, 58(7/8): 1194-1198.
- [6] LI L, ZHU M K, ZHOU K L, *et al.* Journal of Applied Physics



- [J], 2017, 122: 204104.
- [7] PRASERTPALICHAT S, SCHMIDT W, CANN D P. *Journal of Advanced Dielectrics*[J], 2016, 6(2): 1650012.
- [8] MURAMATSU H, NAGATA H, TAKENAKA T. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2016, 55(10S): 10TB07.
- [9] MIURA T, NAGATA H, TAKENAKA T. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2017, 56(10S): 10PD05.
- [10] HERABUT A, SAFARI A. *Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*[C]. East Brunswick: USA IEEE, 1996: 775-778.
- [11] SASAKI A, CHIBA T, MAMIYA Y, *et al.* *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 1999, 38(9): 5564-5567.
- [12] HIRUMA Y, NAGATA H, TAKENAKA T. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2006, 45(12): 4493-4496.
- [13] ZHANG S, KOUNGA A B, AULBACH E, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(11): 112906.
- [14] ZHANG S, KOUNGA A B, AULBACH E, *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103(3): 34107.
- [15] JO W, GRANZOW T, AULBACH E, *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2009, 105(9): 94102.
- [16] WOODWARD D I, DITTMER R, JO W, *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2014, 115(11): 114109.
- [17] HIRUMA Y, NAGATA H, TAKENAKA T. *Journal of Applied Physics*[J], 2009, 105(8): 084112.
- [18] WU J G, XIAO D Q, WANG Y Y, *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2008, 41(12): 125405.
- [19] 初宝进, 李国荣, 殷庆瑞, 等. *物理学报*[J], 2001, 50(10): 2012-2016.
- CHU B J, LI G R, YIN Q R, *et al.* *Acta Physica Sinica*[J], 2001, 50(10): 2012-2016.
- [20] ANTON E M, JO W, DAMJANOVIC D, *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2011, 110(9): 094108.
- [21] SAPPER E, SCHAAB S, JO W. *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 111(1): 014105.
- [22] CHU B J, CHEN D R, LI G R, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22: 2115-2121.
- [23] HIRUMA Y, NAGATA H, TAKENAKA T. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics & Frequency Control*[J], 2007, 54(12): 2493-2499.
- [24] LEI N, ZHU M K, YANG P, *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(5): 054102.
- [25] ZHU M K, HU H C, LEI N, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(18): 182901.
- [26] HIRUMA Y, YOSHII K, NAGATA H, *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103(8): 084121.
- [27] VERMA R, ROUT S K. *Journal of Applied Physics*[J], 2019, 126(9): 094103.
- [28] LIU W H, MA X, REN S K, *et al.* *Applied Physics A: Materials Science & Processing*[J], 2020, 126(4): 269.
- [29] DENG A P, WU J G. *Journal of Materiomics*[J], 2020, 6(2): 286-292.
- [30] KHAN N U, ULLAHA A, ULLAH A, *et al.* *Sensors and Actuators A: Physical*[J], 2019, 291: 156-166.
- [31] ZHANG J, PAN Z, GUO F, *et al.* *Nature Communication*[J], 2015, 6: 6615.
- [32] BAI W F, ZHENG P, WEN F, *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2017, 46(44): 15340-15353.
- [33] MAHAJAN A, ZHANG H F, WU J Y, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2017, 121(10): 5709-5718.
- [34] LUKAS M R, LALITHA K V, JIANG X J, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 136: 271-280.
- [35] FAN Z G, ZHOU L, KIM T H, *et al.* *Physical Review Materials*[J], 2019, 3(2): 024402.
- [36] YIN J, WANG Y M, ZHANG Y X, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 158: 269-277.
- [37] ZANG J D, JO W, RÖDEL J. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 102(3): 032901.
- [38] LI Z T, LIU H, CHENG H, *et al.* *Advanced Electronic Materials*[J], 2018, 3(5): 1800756.
- [39] LALITHA K V, KORUZA J, RÖDEL J. *Applied Physics Letters*[J], 2018, 113(25): 252902.
- [40] REN P R, WANG J L, WANG Y K, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40: 2964-2969.
- [41] NAGATA H, TAKAGI Y, YONEDA Y, *et al.* *Applied Physics Express*[J], 2020, 13: 061002.
- [42] TAKAGI Y, NAGATA H, TAKENAKA T. *Journal of Asian Ceramic Societies*[J], 2020, 8: 277-283.
- [43] ZHANG M H, BRECKNER P, FRÖMLING T, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2020, 116(26): 262902.

(编辑 惠 琼)