

# 景德镇陶瓷学院科技艺术学院

## 本 科 生 毕 业 论 文（设 计）

### **Nb,Ta 复合掺杂 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 压电陶瓷的研究**

学 号： 201030451333

姓 名： 罗雨涵

所 在 系： 工程系

专业班级： 无机非金属材料工程（3）班

指导教师： 江向平 教授

完成日期： 2014 年 5 月

## 摘 要

铋层状结构化合物由于其独特的结构特性和较高的居里温度引起人们的重视，在铁电存储领域、高温高频领域、滤波器、能量转换器等方面具有广泛的应用前景。然而，由于其自发极化仅限制在  $a$ - $b$  二维平面内，使得这类陶瓷材料的压电活性很低。高价 B 位离子掺杂是有效改善材料电性能的方法之一，所以本文采用传统固相法制备  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$  压电陶瓷，研究了不同掺杂量的 Nb,Ta 对  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$  体系陶瓷结构和性能的影响，并对其物相结构、显微结构及压电性能进行研究。

实验结果表明：所有样品均为单一的  $m = 4$  的铋层状结构，随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的掺入，NBT 基陶瓷材料晶粒尺寸逐渐减小，并且晶粒沿直径方向的尺寸  $l$  远大于厚度方向的尺寸  $t$ 。适量 Nb,Ta 的掺入能明显降低  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  基陶瓷材料的  $\tan\delta$ ，改善其电性能。当  $x = 0.02$  时，样品综合性能最佳： $d_{33}=17 \text{ pC/N}$ ， $Q_m=3527$ ， $k_p=4.19\%$ ， $k_t=18.10\%$ 。

关键词：铋层状结构    压电陶瓷    电性能     $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

## Abstract

Bismuth layer-structured compounds possessing unique structural features and high Curie temperature  $T_C$ , have been given more attention and the wide application prospects in ferroelectric storage, high temperature and high frequency situations, filter, energy converter, and so on. However, the piezoelectric property of the ceramics is low because the rotation of the spontaneous polarization is restricted to the  $a$ - $b$  planar plane. To improve the piezoelectric activity, B-site doping modification is an effective method. so in the paper,  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$  system lead-free ceramics were prepared by solid state reaction. The effect of the different doping amount of Nb and Ta to  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$  system ceramics' structures and performance was studied. The piezoelectric properties and microstructures of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$  lead-free piezoelectric ceramics were also investigated in detail.

The results showed that all the ceramic samples were single-phase ferroelectrics ( $m=4$ ). With the increasing of the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  dosage, NBT-based ceramic materials's grain size decreases and grain size along the direction of diameter ( $l$ ) greater than the direction of thickness direction ( $t$ ). A moderate amount of Nb and Ta can obviously reduce the  $\tan\delta$  of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramic material, and improve its performance. When  $x = 0.02$ , sample's comprehensive performance is best,  $d_{33}=17$  pC/N,  $Q_m=3527$ ,  $k_p=4.19\%$ ,  $k_t=18.10\%$

**Keywords :** Bismuth layer-structured piezoelectric ceramics electrical properties  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
1 前 言.....	1
2 文献综述.....	2
2.1 压电材料的概述.....	2
2.1.1 压电材料及其分类.....	2
2.1.2 压电材料的应用.....	3
2.2 压电陶瓷材料的主要性能参数.....	4
2.3 压电陶瓷的概述.....	5
2.4 无铅压电陶瓷的研究背景及发展现状.....	6
2.4.1 无铅压电陶瓷的研究背景.....	6
2.4.2 无铅压电陶瓷的发展现状.....	7
2.5 课题解决的关键问题内容安排.....	9
3 实验部分.....	11
3.1 原料.....	11
3.1.1 实验主要原料.....	11
3.1.2 原料的性质.....	11
3.2 实验流程与步骤.....	13
3.3 实验仪器与设备.....	16
3.4 样品的表征.....	16
4 实验结果分析与讨论.....	18
4.1 微结构分析.....	18
4.1.1 物相结构分析.....	18
4.1.2 显微结构分析.....	18
4.2 介电性能分析.....	19
4.3 常温电性能分析.....	19
5 结 论.....	21
6 经济分析.....	21
6.1 原料的价格.....	22
6.2 能耗、水电设备折旧.....	22
6.3 税收与利润.....	22
7 致 谢.....	24
8 参考文献.....	25

## 1 前 言

功能材料作为新材料领域的中心,是国民经济、社会发展及国家安全建设的根基和前导。它的应用涉及到了社会生活的方方面面,用功能材料制作的各种功能元件被广泛应用于各类高科技领域<sup>[1]</sup>,如信息技术、能源技术、计算机技术、纳米技术、环保技术等高新技术领域。当然功能材料不单对高新技术领域的发展起着促进作用,还对其他传统技术领域的大跨步发展起着推进作用。

压电材料是功能材料的一种,它具有机电耦合效应,可以因机械变形产生电场、还可以因电场作用产生机械变形。压电陶瓷是压电材料的一个重要分支,因为其良好的性能和简单的生产工艺,被广泛应用于制作超声、水声、电声换能器,陶瓷滤波器、变压器、鉴频器,高压发生器,红外探测器,声表面波器件,光电装置,点火装置和压电陀螺等功能元器件。

目前,最广泛用于压电和铁电材料的是铅基钙钛矿型氧化物,如  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  PZT,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT),  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT)等,这些铅基陶瓷显示出了优异的压电和机电性能。但是,铅基陶瓷中含有60%-70%的铅,会给环境造成严重的铅污染。因此,研发环保的无铅压电材料是目前的一个研究重点。铋层状无铅压电陶瓷作为无铅压电陶瓷中的一个子类。具有居里温度高,低老化率,各向异性明显的特性,在压电设备中有广泛的应用,特别是在高温度和高频率下。铋层状无铅压电陶瓷的一般化学式是 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ ,其中 A 是一种适合12配位的+1、+2或+3离子或者是它们的复合离子, B 是一种适合于6配位的+3, +4, +5, +6价离子或者是它们的复合离子, m 是类钙钛矿层中氧八面体  $\text{BO}_6$ 的个数(m 通常为整数)。

本论文研究的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (简称NBT)作为一种典型铋层状结构铁电体材料,因其令人满意的高电阻率、高居里温度( $T_C \sim 655^\circ\text{C}$ )、良好的抗疲劳性等特点而备受关注,可作为一种制作高温加速器的材料。然而,纯NBT矫顽场 $E_c$ 较高,极化率和致密度较低,导致其电性能不佳<sup>[2]</sup>,阻碍了实际应用。高价B位离子掺杂是有效改善材料电性能的方法之一,它主要是通过高价离子来抑制 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的挥发,减少氧空位,减弱畴钉扎,从而来提高电性能<sup>[3,4]</sup>本文预采用Nb,Ta掺杂 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 体系陶瓷。通过改变 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 掺入的量获得性能较好的铋层状压电陶瓷,并研究Nb,Ta掺杂和掺杂量对压电陶瓷晶相、显微结构和电性能的影响。

## 2 文献综述

### 2.1 压电材料的概述

#### 2.1.1 压电材料及其分类

1880 年居里兄弟发现了石英具有压电效应,压电效应分为正压电效应和逆压电效应。所谓的正压电效应是指向压电材料上施加一个力,就会导致压电材料的表面出现电荷,产生电效应。相反,逆压电效应是指在压电材料上加压而使材料发生形变的效应<sup>[5]</sup>。压电效应的发现是压电学历史的开端,而压电应用历史的开端,是从第一次世界大战开始的,当时朗之万利用石英制作了水下的超声探测器,从而探测到了德国的潜水艇,从那时起压电材料就相继被应用于各个工业部门和高科技领域。

自从压电材料被发现以来,它逐步成为了新材料领域中的一个重要组成部分。一方面是因为它具有优异的性能,另一方面,由于压电材料也是一种环保节能材料,不会残留有毒有害的物质,满足当今社会可持续发展的要求。而伴随着导航、电子和生物等高新技术领域的不断进步,人们对压电材料的各种性能要求也愈来愈高。科研人员为了提高压电材料的性能进行了深入的研究,从材料的组织结构、材料的制备方法和工艺手段等多方面着手。采用了新工艺手段,不断提升压电材料的各项性能,从而满足了新要求。

在压电材料的内部结构中,晶格内原子间排列的方式比较特殊,这使其具有了压电效应,能够实现机械能与电能相互转换。根据材料的种类,压电材料可以分成压电单晶体、压电多晶体(压电陶瓷)、压电聚合物和压电复合材料四种<sup>[6]</sup>。

##### (一)压电晶体

压电晶体(压电单晶体)指的是按晶体空间点阵长程有序生长而成的晶体。它有很多种类,只有很少一部分是具有压电效应的晶体,如石英晶体、CdS、ZnO、AlN 晶体等,剩下的大部分是铁电或反铁电晶体。虽然压电晶体的压电性能比较差,介电常数比较低,受切型限制在尺寸上也有局限性,但是其具有高的机械品质因子,稳定性也好。因而被大量用于标准频率控制的振子、高选择性的滤波器以及高频的超声换能器等元器件的制作。

##### (二)压电陶瓷

压电陶瓷指的是压电多晶体,是由粉粒通过固相反应和烧结过程得到的微细晶

粒经过无规则集合而成的多晶体,实际上也是铁电陶瓷<sup>[7,8]</sup>。压电陶瓷的种类有很多,如:钛酸钡(BT),锆钛酸铅(PZT),改性锆钛酸铅,偏铌酸铅,铌酸铅钡锂,改性钛酸铅等。压电陶瓷材料的成功研制,加快了声换能器,压电传感器等各类压电器件性能的改进。与压电单晶相比,压电多晶体的压电性能更强、介电常数更高、能够加工成任意外形,因而适应大功率换能器和宽带滤波器等应用。但压电多晶体的机械品质因子比较低、电损耗比较大、稳定性差,因而不适应于高频、高稳定应用。压电陶瓷的主要应用有:水声换能器、滤波器、压电变压器、高压发生器、手提音频等设备。

### (三)压电聚合物

压电聚合物是指有机压电(薄膜)材料,如聚偏 1,1-二氟乙烯(PVDF)压电膜等。这类材料的材质十分柔韧,密度低,性能优越,所以发展很快。目前在水下声超声波测量,压力传感,引燃引爆及其他方面都有应用。压电聚合物的缺点是压电应变常数偏低,因而无法在有源发射换能器上应用。

### (四)复合压电材料

复合压电材料是指将片状、棒状、杆状、或粉末状压电材料嵌入有机聚合物基底材料中所构成的压电材料,如压电陶瓷(如 PZT 或钛酸铅)和聚合物(如聚偏氟乙烯或环氧树脂)共同构成的两相复合材料。由于压电复合材料具有压电材料和压电聚合物的优点,如优良的柔顺性、机械加工性、高压电常数和高机电耦合系数等,又克服了压电材料易脆和压电聚合物有温度限制的问题,所以被广泛应用于医疗、传感和计测等领域<sup>[9,10]</sup>。

## 2.1.2 压电材料的应用

压电材料制备技术的发展为其更广泛的应用提供了先决条件,目前压电材料在生物工程、军事、光电信息和能源领域上都有重要应用。

在生物工程领域上:生物仿生技术依靠生物压电陶瓷(由生物陶瓷和无铅压电陶瓷复合而成)得以实现;用来检测细胞健康状况的纳米发电机可以通过氧化锌纳米线把人体运动时产生的机械能转变为电能,然后提供给纳米器件<sup>[11]</sup>;超声成像测量器利用 PVDF 压电薄膜进行人体和动物器官的成像。

在军事领域上:水下的导航系统利用压电材料能够在水中发射和接受声波的特性完成超声探测;夜视装置、红外探测器利用 PZT 薄膜的热释电效应进行探测;飞机、潜艇的噪声自动控制利用压电陶瓷的智能功能,压力传感器利用压电复合材料检测机身外环境;卫星遥感探测装置上也有压电复合材料的应用。

在光电信息领域上:压电材料主要应用于各种分立滤波器和复合滤波器,雷达,震荡器等元器件。压电材料具有的压电效应和热释电效应还使其可以应用在机器人和其它的智能结构中,实现对信号的传输、处理和保存;利用 PVDF 压电材料制成的触觉传感器甚至能感觉到温度和压力。

在可再生能源上：利用压电材料的压电效应可以收集人力、风浪和车辆等产生的振动能量使机械能得到再利用，满足当今社会可持续发展的需要。Platt 等<sup>[12]</sup>通过多层压电振子实现小体积压电结构的高能量输出；海浪发电是利用海浪对压电材料冲击的增加和减少，使电子元件产生低频高压电流<sup>[13]</sup>；在风车中装上压电材料，时速 16 公里的风经过风车，就可以产生 7.5mW 的电<sup>[14]</sup>。在鞋子底部装上压电陶瓷，人在走路过程中脚对鞋底的冲击能使压电陶瓷发生变形，这平均能产生 250mW 的能量<sup>[15]</sup>。

## 2.2 压电陶瓷材料的主要性能参数

压电材料是研究压电元器件的基础，而生产任何一种压电元器件，都希望选择恰当元器件要求的优质压电材料，通常是通过一些能反应材料性能的参数来辨别材料的优劣性。对于压电材料而言，其除了具有介电特性和弹性特性外，还具有压电性质。因此，反应压电材料特性的参数就很多，例如：

介电性能方面有：介电常数  $\varepsilon$ 、介电损耗  $\tan\delta$ 、居里温度  $T_C$ 。

弹性性质方面有：弹性常数  $C$  和  $S$ 、机械品质因数  $Q_m$ 。

压电性能方面有：压电常数  $d$ 、 $g$ 、 $e$  和  $h$ 。

此外，还有频率常数  $N_p$  和  $N_t$ 、机电耦合系数  $k_p$  和  $k_t$ 、饱和极化强度( $P_{SA}$ )、剩余极化强度  $P_r$ 、矫顽场  $E_c$ 、电导率  $\sigma$ 、电阻率  $\rho$ 、弥散系数  $\gamma$ 、复阻抗  $Z$ 、老化性能和温度性能有关的参数等。

本论文中涉及的主要压电参数是  $\varepsilon$ 、 $\tan\delta$ 、 $T_C$ 、 $Q_m$ 、 $k_p$ 、 $k_t$  和  $d_{33}$ 。现分别介绍如下：

### (1) 介电常数 $\varepsilon$

介电常数  $\varepsilon$  也称为介电系数，一般用它来衡量介质内部电极化行为或者电介质存储电荷的能力。极化后的压电陶瓷内部产生了结构变化，从各向同性转变为一个各向异性的多晶体。配方和工艺条件对压电材料的介电常数有很大影响。因为各种有压电陶瓷应用的元件用途是不同的，所以各种元件对材料介电常数的要求也不一样，例如，陶瓷扬声器、送话器等要求材料的介电常数要大一些好；而高频的压电元件要求介电常数小一些好。

介电常数  $\varepsilon$  与元件的电容  $C$ ，电极面积  $A$  和电极间距离  $t$  之间的关系为：

$$\varepsilon = C t / A \quad (1-1);$$

在公式中，电容量  $C$  的单位是 F，电极面积  $A$  的单位是  $m^2$ ，电极间距  $t$  的单位是 m，介电常数  $\varepsilon$  的单位是 F/m。有时会使用相对介电常数  $\varepsilon_r$ （或  $\kappa$ ），它与绝对介电常数  $\varepsilon$  之间的关系为：

$$\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0 \quad (1-2);$$

式中， $\varepsilon_0$  为真空（或自由空间）的介电常数， $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  (F/m)，而  $\varepsilon_r$  则无单位，是一个数值。



## (2)机械品质因数 $Q_m$

机械品质因数是衡量压电材料性能的一个重要参数,指的是当元件振动时,储存的机械能和一个振动周期内元件因为克服摩擦而消耗的能量之比。 $Q_m$  越大表示压电材料消耗的能量越小,也就是机械损耗越小,  $Q_m$  越小表示压电材料消耗的能量越大,也就是机械损耗越大。

## (3)压电常数 $d_{33}$

压电常数作为压电材料所特有的一个参数,它反应的是材料“压力”与“电场”之间的耦合效应。对于不同压电材料的正逆压电效应,压电系数和它的表达是不同的。本实验采用 ZJ-3A 准静态  $d_{33}$ 测试仪测量获得的。

对于具有正压电效应的压电材料,它的压电常数表示为:

$$D_x = d_{xy} T_y \quad (1-1)$$

式中:  $D_x$  -电位移或电场的方向

$d_{xy}$  -压电应变常数  $x, y=1, 2, 3$

$T_y$  -施加的应力或应变的方向

在下标中,第一个足标表示电学量(电场或电位移)的方向,第二个足标表示力学量(应力或者应变)的方向。

$$d_{33} = \frac{Q_3}{F_3}$$

其中采用静态法测量压电系数  $d_{33}$ 。静态法指的是在样品上施加压力  $F_3$ ,同时测量样品上产生的电荷  $Q_3$ ,用下式可求出  $d_{33}$ 。

## (4)机电耦合系数 $k$

机电耦合系数  $k$  是实际生产中用得最多的一个参数,它表示压电材料的机电耦合效应,以此反映压电材料的性能。机电耦合系数  $k$  的定义如下:

$$k^2 = \frac{\text{通过正压电效应而转换的电能}}{\text{输入的机械能}}$$

$$\text{或} \quad k^2 = \frac{\text{通过逆压电效应而转换的机械能}}{\text{输入的电能}}$$

式中  $k$  是一个无量纲,其大小表示机械能和电能之间的转换效率。由于压电元器件的机械能与其形状和振动方式有着密切的关系,因而其机电耦合系数  $k$  也有所不同,在本文中常用的机电耦合系数  $k$  为平面机电耦合系数  $k_p$  和厚度机电耦合系数  $k_t$ 。

## 2.3 压电陶瓷的概述

压电陶瓷作为无机非金属材料是功能陶瓷的一种。它是指各种氧化物原料经过混合、高温烧结、固相反应之后再经直流高压极化处理使其具有压电效应的铁电陶

瓷。压电陶瓷历史的开端是 1880 年居里兄弟发现了压电效应,到 1942 年第一个压电陶瓷材料——钛酸钡先后在美国、前苏联和日本制得。然后经过五年的研究,第一个压电陶瓷元器件——钛酸钡拾音器才出现。50 年代初,另一种性能更为优异的压电陶瓷材料——锆钛酸铅被研制出来。60 年代到 70 年代,压电陶瓷不断发展,性能结构不断改进,出现了很多新的压电陶瓷材料,不仅有多种元素改性的锆钛酸铅二元系压电陶瓷,三元系和四元系压电陶瓷等新材料也相继出现。这些新材料具有性能优良,成本低,制造简单,应用广泛等特点。80 年代后期,科研人员研制出了弛豫铁电体陶瓷材料,继而成功的研制出了弛豫铁电体单晶材料。目前,人们已经把纳米技术应用于压电材料的制备工艺上,实现了新的突破。

目前应用广泛的压电陶瓷有钛酸钡、钛酸铅、锆钛酸铅等。除此之外,还有偏铌酸盐系压电陶瓷也比较常用,如偏铌酸钾钠( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ )和偏铌酸锶钡( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$ )等。它们都属于钙钛矿型结构,化学分子式都可以写为  $\text{ABO}_3$  的形式。其中: A 代表+2 或者+1 价的离子,如  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 。B 代表+4 或者+5 价的离子,如  $\text{Nb}^{5+}$ 等。

压电陶瓷的性能优越,应用广泛,应用产品目前已达到了数百种,遍布日常生活的每一个角落。在水声技术中的应用:利用压电陶瓷的正压电效应和逆压电效应,压电陶瓷水声换能器能够发射、接收声波完成水下观察、通信和探测工作,这就要求压电陶瓷材料的机电耦合系数、介电常数要大、老化速率要慢;在超声技术中的应用:像超声清洗器、超声马达、超声波探伤仪等仪器要求材料具有较高的机械强度、机电耦合系数等;在滤波器上的应用:像声体滤波器和声表面滤波器等仪器要求材料的频率稳定,受温度和时间的影响小,同时介电常数和机电耦合系数的调节范围宽,材料致密性好,可用于高频率条件下;在高电压发生装置上的应用:像压电陶瓷点火器、压电变压器等,则要求材料的压电常数大、机电耦合系数和介电常数大,稳定性好;在电声设备上的应用:用作电声器件的压电陶瓷材料被要求既要有平坦的频率响应,还要有高灵敏度,所以通常选用“软性”陶瓷材料。除了以上五大类应用,压电厚膜声合成器、遥控压电信号发生器、压电动力开关、压电陶瓷受话器等各式各样的应用都为人类的生活提供了便利。

## 2.4 无铅压电陶瓷的研究背景及发展现状

### 2.4.1 无铅压电陶瓷的研究背景

无铅压电陶瓷是不含铅的压电陶瓷,更确切的说法是指既具有优良的使用性能又对生活环境没有污染的压电陶瓷材料。无铅压电陶瓷不仅要求材料本身不含有会污染环境的物质,还要求材料在制备、使用过程中和废弃之后同样不会对人类和生态环境造成危害。

目前应用最广泛的压电和铁电材料是铅基钙钛矿型氧化物,如  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$  (PMN-PT),  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$  (PZN-PT)。该

种体系陶瓷的主要成分中氧化铅的含量占原料总量的 60% 以上,一方面,氧化铅是有毒物质,在原料高温烧结时就会大量挥发,所以铅基压电陶瓷在生产、使用过程中和废弃之后都会危害人类的健康并且产生铅污染;另一方面,烧结过程中氧化铅的挥发也会导致原料的化学计量比偏离,影响铅基压电陶瓷的制备,使产品的生产成本增加<sup>[16]</sup>。为此,很多国家颁布法令禁止再使用含铅的压电铁电材料。随着社会对无铅压电陶瓷需求的不断增加,研究和改进无铅压电材料变得越来越迫切,研制出可以代替铅基压电材料的无铅压电材料也成为了新材料领域的研究热点。

近年来,人们对环境保护和节能节源方面越来越重视<sup>[17]</sup>。欧洲在 2008 年就实施了关于电器和电子设备中限制有害物质的法令,含铅的压电铁电材料属于有害物质,因而被限制使用。我国于 2006 年 7 月 1 日实施执行的《污染防治管理办法》同样强调了无铅压电陶瓷材料的重要性。为此,许多国家已开始对无铅压电陶瓷进行研究和开发。因为关于无铅压电材料的研究基础还比较薄弱,支持力度也比较小,所以到目前为止,世界各地的研究人员都尚未研发出能够彻底代替铅基压电陶瓷的无铅压电陶瓷材料,无铅压电陶瓷的研制依然是压电材料中的研究重点。因此,研制出性能更优异的无铅压电陶瓷材料和产品是一个迫切需要解决的任务,直接关系到中国电子技术是否能可持续发展<sup>[18]</sup>。

#### 2.4.2 无铅压电陶瓷的发展现状

近年来,关于无铅压电陶瓷的研究不断增多,国内外材料学者在无铅压电陶瓷领域取得了显著的研究成果。2004 年 11 月日本的研究人员研制出了一种织构碱金属铌酸盐无铅压电陶瓷,它的性能很好,甚至可以和铅基压电陶瓷媲美,如压电常数  $d_{33}$  可以达到 416pC/N,机电耦合系数  $k_p=61\%$ <sup>[19]</sup>。这在无铅压电陶瓷领域是一个很大的突破,也让更多学者注意到无铅压电陶瓷是一个具有前景的研究重点。目前无铅压电陶瓷体系的种类主要有五个:

##### (一)BaTiO<sub>3</sub> 基压电陶瓷

压电陶瓷的发展是从钛酸钡压电陶瓷开始的,所以 BaTiO<sub>3</sub>(BT)基压电陶瓷的研究比较成熟。在室温时,其压电性能一般,但是压电常数( $d_{33}$  可达 190pC/N)比较高,BaTiO<sub>3</sub> 基压电陶瓷不能替代锆钛酸铅压电陶瓷(PZT)在压电铁电领域广泛应用的主要原因是:(1)居里点不高( $T_c=120^\circ\text{C}$ ),时间和温度稳定性也较差;(2)压电性能没有铅基压电陶瓷好,通过掺杂改性也难以大幅度地提高压电性能;(3)在室温时,会发生相变,压电、介电和弹性性能也会发生明显变化,因此适宜的工作温度范围窄;(4)较高的烧结温度,一般需要 1300~1350 $^\circ\text{C}$ ,而且在烧结过程中也有一些困难;(5)很难通过掺杂改性来满足不同的需求。

所以,纯的 BT 陶瓷很难完全替代铅基陶瓷在压电领域中广泛应用。目前对 BT 基压电陶瓷的探索主要是研究二元和三元系 BT 基陶瓷,其中有一些研究成功地制备出了性能良好的 BT 基二元和三元系陶瓷,如 Ba(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> 压电陶瓷,其烧结温

度较低,晶粒尺寸小,致密度好(相对密度能达到 95%),并且压电性能也大大提高, $d_{33}$  达到 340pC/N,  $k_{33}$  达到 65%。然而这与铅基压电陶瓷材料的性能相比还是存在着一定的差距,因此 BT 基陶瓷的总体性能还需进一步提升。

## (二) 铌酸盐系压电陶瓷

### (1) 碱金属铌酸盐陶瓷

$\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$  等化合物晶体的压电性较大,在早期主要作为光电材料受到重视。直到 1959 年,美国学者发现了  $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$  陶瓷具有压电性能,人们才开始了对碱金属铌酸盐陶瓷的研究,此后人们又相继使用传统工艺手段制备了  $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$  无铅压电陶瓷,其居里温度高达  $450^\circ\text{C}$ ,压电常数  $d_{33}$  高达 235pC/N。2004 年 11 月,日本丰田公司的研发部门开发了压电性能可以与铅基压电陶瓷媲美的碱金属铌酸盐陶瓷材料,他们通过把  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  和  $\text{LiTaO}_3$  按照一定比例混合,采用传统的陶瓷烧结方法,制备出了压电常数  $d_{33}$  高达 235pC/N 的多晶陶瓷。还有研究发现,采用活性模板技术制备的高织构无铅压电陶瓷,在加入少量的 Sb 掺杂改性后,可以得到压电常数  $d_{33}$  高达 416pC/N 的高织构无铅压电陶瓷,这种陶瓷压电性能几乎与商用 PZT 压电陶瓷相同,但由于其制备工艺复杂、成本太高,所以还没有大规模成产。目前,碱金属铌酸盐陶瓷的应用主要是用于制作高频厚度伸缩换能器<sup>[20]</sup>。

### (2) 钨青铜结构铌酸盐陶瓷

钨青铜结构化合物是次于(类)钙钛矿型化合物的第二类铁电体。这类陶瓷的特点是存在  $[\text{BO}_6]$  式氧八面体(B 为  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  或  $\text{W}^{6+}$  等离子),极化较大、居里温度较高、介电常数较低,所以主要应用在一些高频领域上。近年来,有研究发现稀土元素在 A 位取代能够改善钨青铜结构铌酸盐陶瓷的压电性能,这类陶瓷也因此得到了更多的关注研究。

### (三) BNT 基无铅压电陶瓷

BNT 基无铅压电陶瓷性能优异,其中  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  作为 BNT 基无铅压电陶瓷的代表,具有如下优点:相对介电常数较小(240~340),声学性能好,并且烧结温度低,一般在  $1200^\circ\text{C}$  以下,在超声方面的应用比 PZT 材料更为优越。它被认为是最有可能代替铅基压电陶瓷的无铅体系之一,但是其具有钙钛矿型结构,压电活性低,  $E_c$  大,为了进一步提高它的性能,很多学者做了大量工作,目前主要是通过添加多种钙钛矿结构掺杂物对 BNT 基无铅压电陶瓷进行改性。

制备 BNT 基无铅压电陶瓷可以采用传统的固相法烧结。传统固相法的原料价格比较便宜,工艺方法也比较简单,容易掌握。但是,采用传统固相法烧结的 BNT 基无铅压电陶瓷与铅系压电陶瓷相比还是有一些缺点,像烧结范围更窄,烧结不易致密,用机械方法将原料进行粉碎与混合时,在混合程度,均匀性和粉体粒度上都存在一定的难度,这些情况对 BNT 陶瓷的性能有很大影响。

目前,人们开始实验用溶胶—凝胶法和水热法来制备 BNT 基压电陶瓷。溶胶

—凝胶法是选用金属醇盐或者无机盐经过水解和缩合使溶液变为溶胶,而后将其溶胶凝胶化,经过热处理后形成纳米级的粉体,最后制备成无铅压电陶瓷。溶胶凝胶法具有自己的优点:热处理温度和烧结温度低,可以更好地抑制挥发性成分的挥发,保证化学成分不变,并且烧结出来的无铅压电陶瓷结构比较致密。

水热法是选用去离子水作为反应体系,把原料放入密闭的高压釜中(确保反应体系在高压环境中),将反应体系加热至临界温度或者接近临界温度,制备出无铅压电陶瓷。水热法的优点是:可以实现粉体的低温合成,降低了挥发量。

#### (四)铋层状结构压电陶瓷

铋层状结构的化合物在1949年由 Aurivillius 首次合成<sup>[17]</sup>。它的一般化学式是 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ ,其中 A 为适合12配位的一价、二价或三价离子(或它们的组合),B 是一种适合于6配位的+3, +4, +5, +6价离子或者是它们的复合离子, m 是类钙钛矿层中氧八面体  $\text{BO}_6$  的个数(m 通常为整数)。BLSFs 陶瓷具有高铁电居里温度  $T_c$ , 不仅显示高温压电行为,而且显示了相对较低的介电常数、低温度系数的介电和压电性能、低老化率、强各向异性机电耦合因素和低温度系数的共振频率<sup>[21]</sup>。但是铋层状结构的压电陶瓷具有压电活性低(压电常数一般小于20pC/N)、极化较困难的缺点,这些缺点也使该陶瓷的应用受到了限制。

通过工艺改性和掺杂改性这两种方法可以改善铋层状结构压电陶瓷的性能。由于传统制备方法制得的铋层状压电陶瓷压电性能低,所以采用新的烧结方法和新的极化技术制备此类压电陶瓷是目前研究工作的重点之一。如通过热压、热煅、热轧等热处理技术、化学共沉淀法、模板反应晶粒生长法和多层晶粒生长法制备定向排列的铋层状结构铁电体<sup>[22]</sup>。

除了工艺改性方法之外,掺杂改性同样是提高铋层状无铅压电陶瓷性能的有效方法之一。科研人员发现对铋层状陶瓷的 A、B 位同时进行掺杂改性,可以制备出高压电活性、较高居里温度的 BLSFs 陶瓷,应用在压电滤波器、压电振荡器、压电谐振器等部件上。

目前研究的铋层状陶瓷体系主要有<sup>[23,30]</sup>:

- (1) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  基无铅压电陶瓷;
- (2) $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  基无铅压电陶瓷;
- (3) $\text{MBi}_2\text{N}_2\text{O}_9$  基无铅压电陶瓷(M= Sr、Ca、Ba、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ ; N= Nb、Ta);
- (4) $\text{Bi}_3\text{TiNO}_9$  基无铅压电陶瓷(N= Nb、Ta);

## 2.5 课题解决的关键问题内容安排

本论文研究的  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (简称 NBT)作为一种典型铋层状结构铁电体材料,因其令人满意的高电阻率、高居里温度( $T_c \sim 655^\circ\text{C}$ )、良好的抗疲劳性等特点而备

受关注,同时也显示了相对较低的介电常数、低温度系数的介电和压电性能、低老化率、强各向异性机电耦合因素和低温度系数的共振频率。这些特性使得 NBT 陶瓷在无铅压电材料的发展领域具有吸引力<sup>[31]</sup>。

然而,纯 NBT 矫顽场  $E_c$  较高,极化率和致密度较低,导致其电性能不佳<sup>[2]</sup>,阻碍了实际应用。高价 B 位离子掺杂是有效改善材料电性能的方法之一,它主要是通过高价离子来抑制  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的挥发,减少氧空位,减弱畴钉扎,提高剩余极化强度<sup>[3, 4]</sup>,从而来提高电性能。本文预采用 Nb,Ta 掺杂  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  体系陶瓷。通过改变  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  掺入的量获得性能较好的铋层状压电陶瓷,并研究 Nb,Ta 掺杂和掺杂量对压电陶瓷晶相、显微结构和电性能的影响。

研究的主要内容:

(1) 通过 X 射线(XRD)、扫描电镜(SEM)、ZJ-3A 准静态  $d_{33}$  测试仪、Agilent 4294A 精密阻抗分析仪等现代化仪器对固相法制备的铋层状  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$  系列无铅压电陶瓷的显微结构和电性能进行表征。

(2) 研究  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$  陶瓷的结构、性能与掺杂量变化的关系,以获得性能优良,具有实用意义的配方。

### 3 实验部分

#### 3.1 原料

原料的选取是制备铌层状无铅压电陶瓷的基础,更是决定压电陶瓷性能的重要因素之一。对于原料有两个方面的要求:粒度和纯度。一方面为了达到化学平衡,要求原料的粒度要小。另一方面,所含的杂质不仅会影响陶瓷的介电性能和导电性能,还会影响活性,从而影响压电陶瓷的压电性能。因此本实验根据制备工艺,并同时兼顾经济因素选取实验所需的原料。

##### 3.1.1 实验主要原料

在本论文中,采用了传统固相法制备 NBT 基无铅压电陶瓷并对其进行掺杂改性,采用的主要原料都为分析纯的氧化物或碳酸盐。实验过程所采用的原料详细说明如表 3.1 所示。

表 3.1 NBT 基无铅压电材料的主要原料

Table 3.1 The main raw materials of NBT-based lead-free piezoelectric materials

原料	分子量	纯度(%)	产地
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	265.81	99.99	国药集团化学试剂有限公司
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	465.96	98.94	国药集团化学试剂有限公司
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105.99	99.0	国药集团化学试剂有限公司
$\text{TiO}_2$	79.87	99.0	上海久亿化学试剂有限公司
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	441.89	99.99	国药集团化学试剂有限公司
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.07	99.7	西陇化工股份有限公司
PVA	——	$\geq 95$	中国医药上海化学试剂公司

##### 3.1.2 原料的性质

###### (1) $\text{Nb}_2\text{O}_5$

白色粉末。相对密度  $4.47\text{g/cm}^3$ 。熔点为  $1485^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。不溶于水,难溶于酸,除硫酸和氢氟酸外,不溶于其它酸,能溶于熔融硫酸氢钾或碱金属的碳酸盐、氢氧化物中。五氧化二铌除了可以用作拉铌酸镍单晶,制特种光学玻璃、高频和低频电

容器及压电陶瓷元件外也可用于生产铌铁和特殊钢需要的各种铌合金, 及催化剂、耐火材料。

#### (2)氧化铋

化学式为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 氧化铋又称为三氧化二铋, 是黄色的粉末, 不溶于水, 溶于强酸生成铋盐。熔点 $824^\circ\text{C}$ , 沸点 $1890^\circ\text{C}$ 。可被碳和氢气还原, 由硝酸铋加热分解制得。用于制金属铋、催化剂及铋系氧化物超导体。虽然三氧化二铋可以从天然的铋华(一种矿物)取得, 但是它主要的来源通常是炼铜或铅时的副产物。

#### (3)氧化钛

化学式为  $\text{TiO}_2$ , 白色粉末。熔点 $1840^\circ\text{C}$ , 沸点 $2900^\circ\text{C}$ , 密度 $4.26\text{g/mL}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), 折射率2.61。常温常压下稳定。不溶于水, 不溶于盐酸、硝酸和稀硫酸。溶于热浓硫酸、氢氟酸。是重要的白色颜料和瓷器釉药, 还用于制金属钛、钛铁合金、硬质合金。橡胶、造纸用作填料; 在电机工业上用于制绝缘体、电瓷等。

#### (4)无水碳酸钠

化学式为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 白色粉末, 无气味, 有吸湿性。露置空气中逐渐吸收  $1\text{mol/L}$  水分(约 15%)。  $400^\circ\text{C}$  时开始失去二氧化碳。遇酸分解并泡腾。溶于水(室温时 3.5 份,  $35^\circ\text{C}$  时 2.2 份)和甘油, 不溶于醇。可用于测定铝、硫、铜、铅和锌, 检验尿液和全血葡萄糖。是分析水泥中二氧化硅的助熔剂, 金属金相分析中的分析试剂, 还用于制备钠盐、钠玻璃及影片印洗。

#### (5) $\text{Ta}_2\text{O}_5$

白色斜方晶体, 菱形柱状体。密度 $8.2\text{g/cm}^3$ , 熔点为 $1800^\circ\text{C}$ 。可溶于熔融硫酸氢钾和氢氟酸, 不溶于水和其他酸。是生产晶书钽的原料, 也用于电子工业, 供拉钽酸锂单晶和制造高折射低色散特种光学玻璃用, 化工中可作催化剂。

#### (6)无水乙醇

化学式为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 无色澄清液体, 有灼烧味。易流动。极易从空气中吸收水分, 能与水和氯仿、乙醚等多种有机溶剂以任意比例互溶。能与水形成共沸混合物(含水4.43%), 共沸点 $78.15^\circ\text{C}$ 。相对密度( $d_{20}^{20}$ )0.789。熔点 $-114.1^\circ\text{C}$ 。沸点 $78.5^\circ\text{C}$ 。折光率( $n_{20}^{20}$ )1.361。乙醇是重要的有机溶剂, 广泛用于医药、涂料、卫生用品、化妆品、油脂等各个方法, 占乙醇总耗量的50%左右。也是重要的基本化工原料, 用于制造乙醛、乙二烯、乙胺、乙酸乙酯、乙酸、氯乙烷等等, 并衍生出医药、染料、涂料、香料、合成橡胶、洗涤剂、农药等产品的许多中间体, 其制品多达300种以上。

#### (7)聚乙烯醇

PVA, 白色片状、絮状或粉末状固体, 无味。溶于水, 不溶于汽油、煤油、植物油、苯、甲苯、二氯乙烷、四氯化碳、丙酮、醋酸乙酯、甲醇、乙二醇等。微溶于二甲基亚砷。聚乙烯醇是重要的化工原料, 用于制造聚乙烯醇缩醛、耐汽油管道和维尼纶合成纤维、织物处理剂、乳化剂、纸张涂层、粘合剂等。



### 3.2 实验流程与步骤

压电陶瓷的制造过程包括配料、球磨、烘干、过筛、预烧、造粒、成型、烧结、精修、被银、极化、测试。具体的流程如图 3.2:

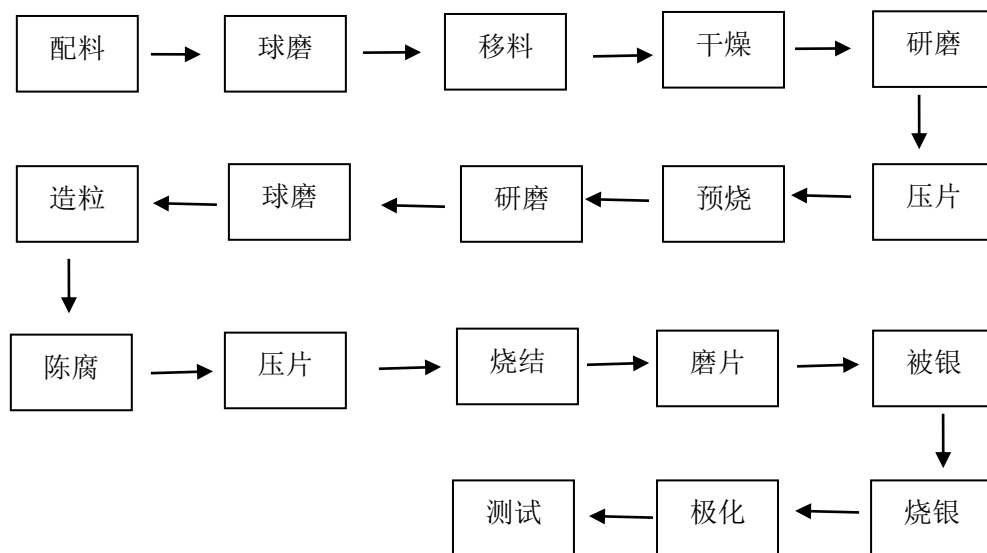


图 3.2 NBT 基陶瓷的工艺流程图

Fig.3.2 Preparation procedure of NBT-based ceramics

#### (1)配料

根据陶瓷样品的分子式  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$  ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 分别计算出各原料的质量。对于一些很容易潮解的原料如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，要在称量前做烘干处理。

配料是陶瓷制备的关键环节，由于铋层状压电陶瓷的配料涉及多种不同的氧化物，每种原料必须准确称量，特别是实验中某些原料的用量很少，所以要尽量减少由于称量所引起的实验误差。

#### (2)一次球磨

将称量好的原料放入洗好的球磨罐中，加入适量的无水乙醇(原料、二氧化锆球磨子、无水乙醇的质量约为 1:2:2)在球磨罐中混料球磨约 20 个小时左右，使各种原料混合均匀。

#### (3)移料

球磨后的原料用牛角勺经漏斗刮至洗好烘干的烧杯中，再向球磨罐中加入少量酒精，盖上球磨盖摇晃，将剩余的原料继续刮至烧杯中，重复两到三次，尽量将原料都移入烧杯中。

#### (4)干燥

在烧杯上盖上干净的纸盖，并做好标记，把原料放入烘箱中进行干燥 10 个小时左右直至原料完全干燥，无水分。

### (5)研磨

将干燥好的原料,用牛角勺刮入玛瑙研钵中进行研磨,研磨一段时间后,把原料倒在 80 目筛上(筛在垫好干净的白纸)。轻轻抖动筛子,直至没有原料能过筛,把原料倒回研钵继续研磨。重复步骤,直至所有的原料过筛。

### (6)压大片

将白纸上的粉料倒在纸上,包住后放入压力试验机,关闭气阀,加到 8-10Pa 的压力,然后保压 10s 后,打开气阀,脱模拿出。压片后再预烧的目的是使原料的接触更加紧密,从而使原子扩散比较容易,化学反应比较充分。

### (7)预烧

将压好大片的坯体放入升温速率约  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的炉内,炉温升至  $800^{\circ}\text{C}$  后保温 2 小时。然后随炉自然冷却。预烧的目的是为了进行化学反应,所以选择能充分进行化学反应的温度十分重要,如果预烧温度太低,就会导致化学反应不充分,主晶相不好。而温度太高,烧块变硬,不易粉碎。

预烧的作用:使机械混合的各个原料之间发生化学反应生成所需的物相,降低陶瓷坯体的烧结收缩。

### (8)研磨

将预烧后的大片放入研钵中,研磨一段时间后,把原料倒在 80 目筛上。轻轻抖动筛子,直至没有原料能过筛,把原料倒回研钵继续研磨。重复步骤,直至所有的原料过筛。

### (9)二次球磨

将研磨好的原料倒入洗好的球磨罐中,加入适量的无水乙醇,在球磨罐中混料球磨约 20 个小时左右。将二次球磨后的料移出,放入烘箱干燥 10 小时左右,直至料完全干燥。放入研钵进行研磨,同样研磨后要使粉料都通过 80 目筛,直至所有粉料都达到细度要求。

此次球磨的目的是将预烧过的压电陶瓷粉末均匀磨细:一是为成型创造了条件,二是使让粉料具有了较高的活性从而利于烧结。

### (10)造粒

将研磨好的粉料再次放回研钵,加入约 2mlPVA 溶液作为粘结剂,造粒时应使 PVA 较均匀地分布到粉料中,使粉料易于成型。PVA 加入量过少,则成型过程中坯体可能容易碎裂,不利于坯体的致密化;PVA 加入量过多,则成型过程中坯体压片时会有 PVA 渗出。再将造好粒后的粉料过 40 目筛,筛内的剩余粉料再倒入研钵中继续研磨,然后过 40 目筛,重复操作直至所有粉料粒度达到要求。

造粒的目的:陶瓷粉料的粒径很小,粉粒越细,表面活性越大,但表面吸附气体也越多,这就导致粉料的流动性不好。另一方面,比表面积大,粉粒的体积也大,干压成型不均匀地填充压片模具,会造成片有空洞,不致密甚至是分层。综上造粒的作用为一:提高流动性。二:增加颗粒间的结合力。三:提高机械强度。

### (11) 陈腐

将造粒后的粉料放入烘箱烘 5~10 分钟使表面干燥, 注意干燥时间不能太长, 然后将粉料从烘箱中拿出在室温下自然陈腐。造粒后的压制坯料陈腐一段时间, 可使坯料的水分更加均匀。

### (12) 干压成型

成型压力过小, 会导致坯体收缩率大, 体密度小。成型压力过大, 坯体则会出现裂纹、分层和脱模困难等现象。本论文选择成型压力为 18MPa, 称取约 1.15g 粉料压制成直径为 10mm, 厚度为 1mm 的圆片。

### (13) 烧结

因为升温阶段有水分的挥发, PVA 的排出, 还有晶相转变和大量气体的排出, 所以升温不能太快。烧结过程分为三个阶段: 第一阶段炉温至 500℃, 按 2℃/min; 第二阶段 500℃至 800℃, 按 2.5℃/min; 第三阶段 800℃至 1050℃, 按 3℃/min。烧结的保温时间也是成瓷主要阶段, 在保温阶段各组分进行充分的物理化学反应, 从而获得致密的瓷体。其中第一阶段保温 2 小时, 第二阶段保温 1 小时, 第三阶段保温 3 小时。 烧结的目的: 提高坯体的致密度。

### (14) 磨片

将烧好的瓷片取出, 用 1200 目磨砂纸进行细磨, 直至瓷片表面光滑平整。再将磨好的瓷片用蒸馏水超声振荡进行清洗。

### (15) 被银

将磨好的片放入烘箱烘干, 然后把烘干的陶瓷样品放在承烧皿上, 先用毛笔蘸涂高温银浆被在瓷片中央, 呈直径为 7.50mm 的圆, 再将瓷片放入烘箱中把刚刚涂上银浆烘干。然后将烘干的瓷片从烘箱中取出, 再涂一次, 每一面要涂三次, 总共涂六次。涂层即要均匀又不能太薄。

由于陶瓷是强绝缘体, 不能导电, 所以极化时要施加高压电场, 如果没有银薄膜作为电极就会导致极化不充分, 影响压电效应。所以要在陶瓷两面都涂上一层具有高导电率并且结合牢固的银薄膜做为电极。该电极具有两个功能: 一个是起到传递电荷的作用, 二是创造极化条件。

### (16) 烧银

将被好银电极的瓷片放入马弗炉中, 按 100~200℃/h 的升温速度升至 850℃后保温一个小时烧渗电极, 随炉自然冷却。

### (17) 极化

将瓷片放进硅油中, 打开加热器上的电压, 当温度为 180℃左右时, 施加极化电压。在极化电压小于 6kV 时以 0.2kV/min 的速度施加极化电压, 在极化电压大于 6kV 时以 0.1kV/min 的速度施加极化电压, 当漏电流达到 0.2mA 时停止施加极化电压, 保压 20 分钟后撤去电场, 取出样品。如果样品极化的过程中被击穿, 就按复位键关闭电压, 取出样品。

## (18) 测试

将极化后的样品擦干净,用 ZJ-3A 准静态  $d_{33}$  测量仪测量陶瓷的  $d_{33}$ ;、用游标卡尺测量瓷片的厚度、电极直径,记录相应的数据。利用公式计算机电耦合系数  $k_p$  和机械品质因子  $Q_m$ ,并记录下每一个样品的极化温度、极化电压、保压时间和烧成温度等。

## 3.3 实验仪器与设备

本论文所使用的主要仪器和设备如表 3.3 所示。

表 3.3 实验的主要仪器与设备列表

Table 3.3 Main apparatus and facilities for experiments

仪器名称	设备型号	生产厂家
超声波清洗仪	SK2200H	上海科学超声仪器有限公司
电子天平	BS-124S	北京赛多利斯仪器系统有限公司
行星球磨机	QM-1SP2L	南京大学仪器厂
烘箱	101A-2	上海实验仪器厂有限公司
电炉(烧片)	SX2-10-13	宜兴市前锦炉业设备有限公司
粉末压片机	769YP-24B	天津市科器高新技术公司
电阻炉(烧银)	SX2-4-40	宜兴市前锦炉业设备有限公司
准静态 $d_{33}$ 测试仪	ZJ-3A	中国科学院声学研究所
精密阻抗分析仪	Agilent 4294A	Agilent公司
XRD衍射仪	D8 Advance	德国BRUKER/AXS公司
SEM扫描电镜	JSM-6700F	JEOL公司

## 3.4 样品的表征

采用扫描 XRD(D8 Advance, Bruker axs)和电子探针显微镜(SEM, Model JSM-6700F, Japan)分析样品的表面微观形貌和物相结构;利用 ZJ-3A 型准静态  $d_{33}$  测量仪测出压电常数  $d_{33}$ ;用精密阻抗分析仪(Agilent 4294A)通过谐振和反谐振法测

量平面机电耦合系数( $k_p$ )、机械品质因数( $Q_m$ )、平面频率常数( $N_p$ )和厚度频率常数( $N_t$ )；采用用精密阻抗分析仪(Agilent 4294A)和西安交通大学的智能控制系统等测量介温曲线。

## 4 实验结果分析与讨论

### 4.1 微结构分析

#### 4.1.1 物相结构分析

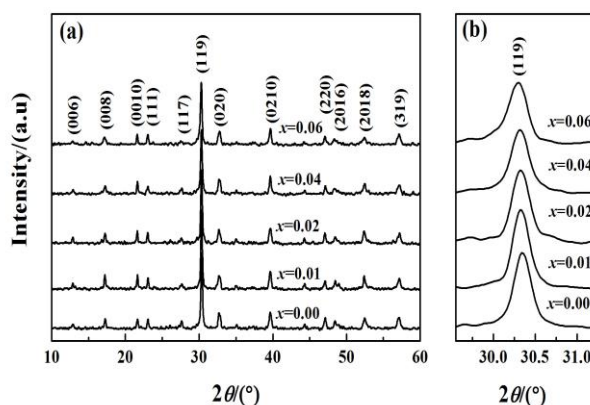


图 2.1 NBTNT- $x$  陶瓷的 XRD 图谱

Fig.2.1 XRD patterns of NBTNT- $x$  ceramic in the range of  $2\theta$ : (a)  $10^\circ \sim 60^\circ$ ; (b)  $29.55^\circ \sim 31.2^\circ$

图 2.1(a)、(b)为常温下 NBTNT- $x$  陶瓷的  $2\theta$  在  $10^\circ \sim 60^\circ$  和  $29.55^\circ \sim 31.2^\circ$  范围内的 XRD 图。从图 2.1(a)分析可知, 所有陶瓷样品均为  $m=4$  的铋层状结构, 其最强峰的晶面指数为(119), 这与铋层状结构无铅压电陶瓷最强峰的晶面指数(112 $m$ +1)一致<sup>[32,33]</sup>。随着掺杂量  $x$  的增加, XRD 图谱形状基本未发生改变, 没有产生其它杂相, 表明 Nb,Ta 的掺入并未改变 NBT 陶瓷的晶体结构。此外, 从图 2.1(b)可以看出, 随掺杂量  $x$  的增加, 样品(119)峰发生低角度偏移, 这说明样品晶面间距变大。这可能是因为  $\text{Nb}^{5+}$ (0.069 nm)和  $\text{Ta}^{5+}$ (0.064 nm)的离子半径比  $\text{Ti}^{4+}$ (0.0605 nm)的离子半径大, 引起一定的晶格畸变导致的。

#### 4.1.2 显微结构分析

图 2.2 为 NBTNT- $x$ ( $x = 0.00, 0.02$ )陶瓷样品热腐蚀表面的 SEM 照片。从图 2.2 可知, 所有陶瓷样品均呈现片状特征, 均为典型层状结构特点。这主要是由于铋层状材料具有各向异性, 使得烧结时晶粒沿沿  $a$ - $b$  面方向生长驱动力远大于  $c$  轴方向的, 导致晶粒沿直径方向尺寸  $l$  远大于沿厚度方向的尺寸  $t$ <sup>[34, 35]</sup>。同时适量 Nb,Ta 共掺杂后, 样品的晶粒尺寸均趋于均匀, 致密度增加, 晶粒尺寸减小, 这可能是因为 Nb,Ta 的掺入使得离子迁移活化能增加, 而烧结与晶粒生长都与离子迁移有关, 离子迁移活化能的增加, 将会抑制晶粒的生长, 使得晶粒尺寸减小。

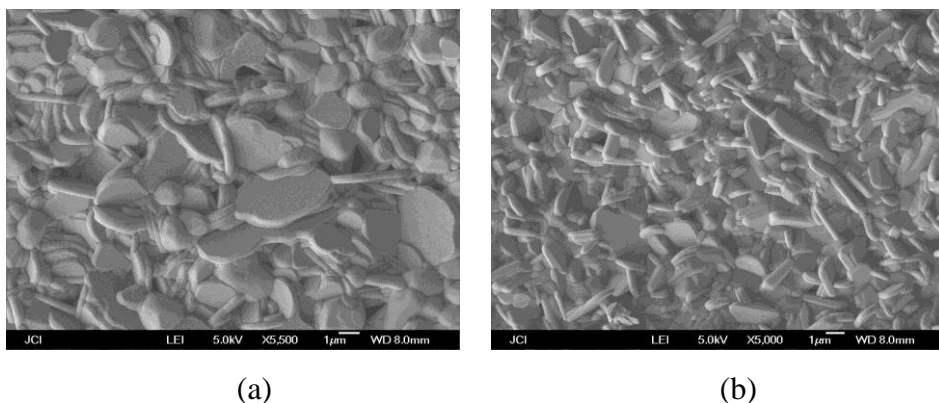


图 2.2 NBTNT- $x$  陶瓷热腐蚀表面的 SEM 照片

Fig.2.2 SEM images for polished and thermally etched surfaced of NBTNT- $x$  ceramics:(a)  $x=0.00$ , (b)  $x=0.02$

## 4.2 介电性能分析

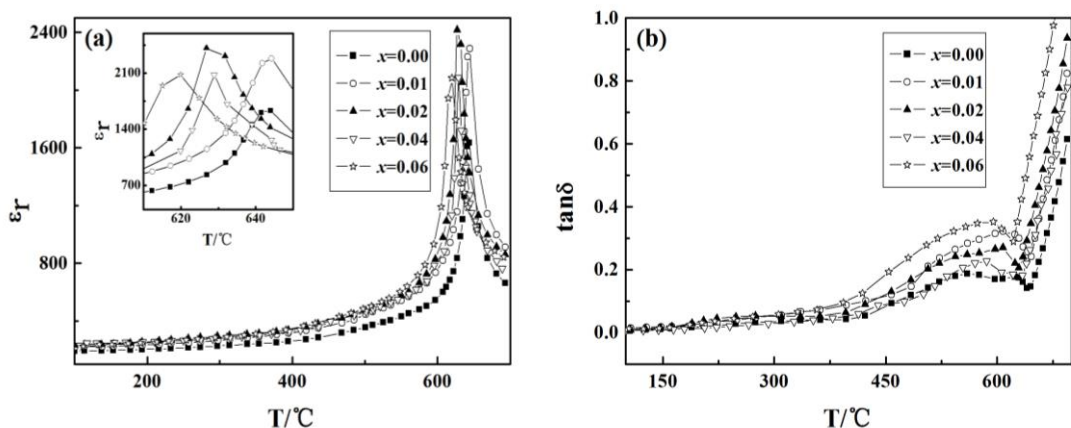


图 2.5(a)NBTNT- $x$  陶瓷的介温曲线; (b)介电损耗  $\tan\delta$  随温度的变化曲线

图 2.5The dielectric constnt  $\varepsilon_r$  (a) and loss tangent  $\tan\delta$  (b) of the NBTNT- $x$  ceramic.

图 2.5(a)为 NBTNT- $x$  陶瓷样品在 100 kHz 下介电常数  $\varepsilon_r$  随温度的变化关系图。由图可知,随着  $x$  的增加,居里温度  $T_C$  从 642 °C 逐渐降到 619 °C,这可能是由于空间电荷与离子运动所导致的。另外在温度  $T$  低于 500 °C 时,所有样品的  $\varepsilon_r$  随温度的变化不明显,这说明样品具有良好的热稳定性,适用于高温环境下器件的应用。图 2.5(b)为 NBTNT- $x$  样品在 100 kHz 下的介电损耗  $\tan\delta$  随温度变化关系图。由图可知,随着  $x$  的增加,样品的介电损耗峰朝低温方向移动,这可能与 Nb,Ta 的 B 位掺杂能有效降低氧空位有关。综上所述,Nb,Ta 的 B 位高价掺杂能有效的提高 NBT 基陶瓷样品的介电性能。

## 4.3 常温电性能分析

表 2.1 列出了 NBTNT- $x$  系列陶瓷在常温下的电性能。随着  $x$  的增加,  $T_C$  逐渐减

小，但仍保持在  $600^{\circ}\text{C}$  以上； $d_{33}$  随  $x$  的增加而呈现出先增后减的趋势，在  $x = 0.02$  时，达到最大值  $17 \text{ pC/N}$ 。据报道，致密的微观结构与较低的电导率  $\sigma$ ，将提高材料的压电性能，同时  $\varepsilon_r$  越大， $P_r$  越大， $d_{33}$  也将越大。从表 2.1 还可以看到掺杂对 NBTNT- $x$  陶瓷样品机电性能的影响。随着  $x$  的增加， $Q_m$  先增后减，当  $x=0.02$  时达到最大值 3527(高于纯 NBT 陶瓷的三倍)。此外， $k_p$ 、 $k_t$  在  $x=0.02$  时分别为 4.19%、18.10%， $k_p$  远小于  $k_t$ ，表现出明显的各向异性，显示出良好的机电性能。

表 2.1 NBTNT- $x$  系列陶瓷的电性能

$x$ mol%	$T_C$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\varepsilon_r$	$\tan\delta$ (%)	$d_{33}$ (pC/N)	$Q_m$	$k_p$ (%)	$k_t$ (%)
0.00	642	170	0.41	8	1126	3.64	10.10
0.01	641	185	0.28	16	2445	5.23	15.97
0.02	630	189	0.24	17	3527	4.19	18.10
0.04	628	200	0.30	15	1840	4.91	15.79
0.06	619	192	0.35	12	1201	4.15	11.49



## 5 结 论

(1)本文采用传统固相法制备了 NBTNT- $x$  ( $0.00 \leq x \leq 0.06$ ) 铋层状陶瓷材料, 研究发现 Nb,Ta 掺杂未引起杂相生成, 所有样品均为单一的  $m = 4$  的铋层状结构;

(2)随着 Nb,Ta 的掺入, NBT 基陶瓷材料晶粒尺寸逐渐减小, 并且晶粒沿直径方向尺寸  $l$  远大于厚度方向  $t$ ;

(3)适量 Nb,Ta 的掺入能明显降低 NBT 基陶瓷材料的  $\tan\delta$ , 改善其电性能。当  $x = 0.02$  时, 其综合性能最佳:  $d_{33}$ 、 $Q_m$ 、 $k_p$  和  $k_t$  分别为 17 pC/N、3527、4.19% 和 18.10%;

## 6 经济分析

## 6.1 原料的价格

本实验所用基本原料有：五氧化二铌、三氧化二铋、碳酸钠、二氧化钛、五氧化二钽。所用溶剂有：无水乙醇,黏结剂 PVA,其价格见表 6-1

表 6.1 原料成本

Table 6.1 Material cost

原料	规格	纯度 (%)	产地	价格 (元)
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	250g	99.99	国药集团化学试剂有限公司	120
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	500g	98.94	上海试剂化工厂	16
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	500g	99.0	国药集团化学试剂有限公司	17
$\text{TiO}_2$	500g	99.0	上海久亿化学试剂有限公司	13
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	250g	99.99	国药集团化学试剂有限公司	30
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	500ml	99.7	上海久亿化学试剂有限公司	5
PVA	100g	$\geq 99.0$	中国医药(集团)上海化学试剂公司	14

## 6.2 能耗、水电设备折旧

由于该产品仍在试验阶段，从实验到实际生产还需要一个长期的探索过程，一下是我把实验阶段的一些消耗成本做的一个简单统计，如表 6-2。这些数据虽然跟实际生产上有很多的不同，但也会为实际生产提供一些基础数据。

表 6.2 实验经费

Table 6.2 Experiment cost

消耗的种类	水	电	折旧	药品	合计
费用 (元/月)	10	100	100	230	440

## 6.3 税收与利润

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$  体系的无铅压电陶瓷是一种无铅的环境友好型的压电陶瓷产品。随着人们对环境保护意识的不断增加，它最终将成为压电陶瓷发展的主流方向。由于该产品仍在试验阶段，税收和利润无法计算。但是，我们可以预见不久的将来，该产品会有很大的发展前景和巨大的利润空间。它将会为人类的科技

发展、环境保护和社会进步作出它应有的贡献。

## 7 致 谢

通过四年的大学学习，我无论是在专业知识还是实验操作能力上都有了很大程度的提升，而毕业设计是对自己的一次综合考核，更是一个提高实践与理论能力的过程。

在本次实验和论文的撰写中，我得到了江向平老师的精心指导，不管是在选题、查找资料准备实验方案的过程中还是在实验结果的讨论分析上，江老师都一直耐心地给予我意见，指导我完成，使我在实验操作和论文撰写方面都有了较大的提升。江老师严谨细致、一丝不苟的作风一直是我学习的榜样，他循循善诱的教导和不拘一格的思路给予我无尽的启迪。在此我对江老师表示诚挚的感谢和真心的祝福。

不积跬步何以至千里，本设计能够顺利的完成，也归功于各位任课老师的认真负责，使我能够很好的掌握和运用专业知识，并在设计中得以体现。正是有了他们的悉心帮助和支持，才使我的毕业论文工作顺利完成，在此向景德镇陶瓷学院科技学院，工程系的全体老师表示由衷的谢意。感谢他们四年来的辛勤栽培。

最后，我要真诚的感谢答辩委员会的各位指导老师在百忙之中抽空为我们修改论文并提出宝贵的意见。在此祝各位老师身体健康，工作顺利！

## 8 参考文献

- [1] 杨亲民,赵安中.新材料与功能材料的战略地位、研发概况与发展趋势[J]. 功能材料,2004,35
- [2] 盖志刚,王矜奉,钛酸铋钠无铅压电陶瓷与高温铋层状无铅压电陶瓷探索[硕士论文].山东:山东大学.2008.
- [3] Y.Noguehi and M.Miyayama, Large remanent Polarization of Vanadium-doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , Appl.phys.Lett.,2001,78(13):1903-1905.
- [4] X.Wang and H.Ishiwara, Polarization enhancement and coercive field Reduction in W and Mo-doped  $\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin film, Appl.Phys.Lett ,2003.82(15):2479-2481.
- [5] 王社良,蒋险峰.压电类智能结构的力学特性及其工程应用.工业建筑. 2000,30(3):43 -46.
- [6] 张彦芳.压电发电技术的应用和发展趋势.科技资讯.2010,(3):102 -102.
- [7] 张福学, 压电学中册, 北京: 国防工业出版社,1985
- [8] 张沛霖, 钟维烈, 压电材料与器件物理[M] .济南 :山东科学技术出版 1994:1.
- [9] 贺连星, 李毅, 李广成等.无铅压电陶瓷材料研究进展[J].电子元件与材料.2004 11(23):52
- [10] Takahashi, M., Noguchi, M. Miyayama, Y., Electrical Conduction Mechanism in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Single Crystal[J].Japanese Journal of Applied Physics.2002, 41:7053-7056..
- [11] 林 玲,刘 辉. [J] .硅谷,2008, 14-120.
- [12] Platt S R, Farritor S,Haider H.[J].IEEE/ASME Transactions on Techtronic , 2005,10(2):240-252.
- [13] Taylor G W,Burns J R,Kammann S M.[J].IEEE Journal of Oceanic Engin Eering, 2001,26(4):539-547.
- [14] Chen C T,Islam R A,PriyaS.[J].IEEE Transactions on Ultrasonics,Ferroelectrics, and Frequency Control,2006,53(3):656-661.
- [15] Shenck N S,Paradiso J A.[J].IEEE Micro,2001, 21(3):30-42.Journal of Controlled Release,2008,132:e15-e16.
- [16] 廖梅松,陈文,徐庆等.NBT 基无铅压电陶瓷的研究进展.陶瓷学报,2003,24(4).
- [17] Juhyun Yoo,Dongon oh,Yeongho Jeong,Jaeil Hong,Moonyoung Jung, Dielectric and Piezoelectric characteristics of lead free  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.86}\text{K}_{0.14})_{0.5}\text{TiO}_3$  Ceramics substitution with Sr,materials Letters.2004,58:3831 — 3835.
- [18] 梁兴华.铋锆钽酸盐无铅压电陶瓷准同型相界的研究.山东:山东大学.2007.
- [19] 赁敦敏,郑莽估,伍晓春,徐成刚,毕剑,高道江.无铅压电陶瓷研究进展.四川师范大学学报:自然科学版. 2010,(1):117 -131

- [20] 王震平,李国祥,无铅压电陶瓷材料的研究现状.内蒙古石油化工, 2008,22,8-9
- [21] Tadashi Takenaka , Takahiro Gotoh , Sigeo Mutoh , et al. A new series of bismuth layer structured ferroelectrics. Jpn.J.Appl Phys ,1995 ,34 : 5384.
- [22] 晏海学,李承恩,周家光等.高  $T_c$  铋层状压电陶瓷结构与性能.无机材料学报.2000,15(2):209-220.
- [23] 杜红亮,张孟,苏晓磊,周万城,裴志斌,屈绍波.压电陶瓷晶粒取向生长技术的研究进展.无机材料学报.2008.(1):1-7
- [24] 黄宣武,李承恩,Ca-(Na,Ce)-Bi-Ti 系列高温压电陶瓷材料及其压电性能的研究,无机材料学报,1998,13(1):59-63.
- [25] V Gelfusom, Synthesis and structural.ferroelectric and piezoelectric of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics, J Am Ceram Soc, 1999, 82(9): 2368-2372.
- [26] T Tsuguto, T Toshihiko, Piezoelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric ceramics with a preferred orientation processed by the reactive templated grain growth method, Jpn J Appl Phys, 1999, 38(9B): 5553-5556.
- [27] Z B Jimene, O L Pard, A Castro, et al., Influence of the preparation on the microstructure and ferroelectricity of the  $(\text{SBN})_{1-x}(\text{BNT})_x$  ceramics, Ferroelectrics, 2000, 241: 279-286.
- [28] A Megriche, L Lebrun, Z M Trocca, et al., Materials of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  type for high temperature acoustic piezo-sensors, Sensors and Actuators, 1999, 78: 88-91.
- [29] O S Kazu, A Mizuka, O U Yasu, et al., Preparation and properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ceramics, Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 5273-5276.
- [30] H Yan, C Li, A-Sita(MCe) substitution effects on the structures and properties of  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics, Jpn J Appl Phys, 2000, 39(11): 6339-6342.
- [31] M S Narayana, Piezoelectric  $(\text{NaK})\text{NbO}_3$  ceramics for ultrasonic delay line applications, Ferroelectrics, 1994, 154: 171-176.
- [32] Wang C M, Wang J F.High Performance Aurivillius Phase Sodium-Potassium Bismuth Titanate Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Lithium and Cerium Modification (J). Applied Physics Letter, 2006, 89(20): 202905.
- [33] Wang C M, Wang J F, Zhang S J, et al. Electromechanical Properties of A-Site (Li Ce)Modified Sodium Bismuth Titanate  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15})$  Piezoelectric Ceramics at Elevated Temperature (J). Journal of Applied Physics, 2009, 105(9): 094110-5.
- [34] 顾大国,李国荣,郑嘹赢等. 锰对改善  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  高温压电陶瓷性能的研究. (J).无机材料学报.2008,23(3):626-630.
- [35] 张丽娜,李国荣,赵苏串等.Nb 掺杂  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  层状结构铁电陶瓷的电行为特性研究 (J). 无机材料学报,2005,20(6):1389-1395.