

相界附近结构演化及淬火对 $\text{BiFeO}_3\text{--BaTiO}_3$ 压电陶瓷结构与电学性能的影响

杨 利, 陈 超, 江向平, 黄泉坤, 聂 鑫, 饶汉文

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 江西 景德镇 333000)

摘 要: 采用传统固相法制备了 $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{BaTiO}_3$ ($\text{BF-}x\text{BT}$, $x=0.28, 0.29, 0.30, 0.31$) 压电陶瓷, 研究了其在相界附近的相结构演化与介电、铁电性能和压电性能的变化关系。结果表明, 所有样品均呈现出钙钛矿相结构且无任何杂相, 且均位于三方-立方相相界附近, 表现出三方、立方两相共存状态。随着 x 的增加, 相结构中立方相含量逐渐增加, 而三方相含量逐渐减少, 当 $x=0.30$ 时, 样品的三方相与立方相含量趋于相近, 表现出最佳的电性能: 压电系数 $d_{33}=165\text{ pC/N}$, 剩余极化强度 $P_r=26.80\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, Curie 温度 $T_C=465\text{ }^\circ\text{C}$ 。另外, 淬火后样品的 Raman 振动模与弥散指数的显著变化表明淬火工艺能有效提高样品的长程有序度和铁电相的温度稳定性, 致使 $\text{BF-}x\text{BT}$ 体系陶瓷的 Curie 温度得到进一步提升。特别是对于 $\text{BF-}0.30\text{BT}$ 陶瓷样品, 由于更合适的三方-立方相比例和淬火工艺, 介电和铁电性能均得到增强。本工作揭示了 $\text{BF-}x\text{BT}$ 陶瓷样品相结构演化与压电性能的关系, 并通过淬火工艺进一步优化 $\text{BF-}x\text{BT}$ 陶瓷的电性能, 从而为拓宽 BF-BT 体系材料的应用温度范围提供依据。

关键词: 铁酸铋-钛酸钡; 相结构; 淬火工艺; 压电陶瓷

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1533-09

网络出版时间: 2022-05-30



Effects of Structure Evolution and Quenching on Structure and Electrical Properties of $\text{BiFeO}_3\text{--BaTiO}_3$ Piezoelectric Ceramics Near Phase Boundary

YANG Li, CHEN Chao, JIANG Xiangping, HUANG Xiaokun, NIE Xin, RAO Hanwen

(Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333000, Jiangxi, China)

Abstract: $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{BaTiO}_3$ ($\text{BF-}x\text{BT}$, $x=0.28, 0.29, 0.30, 0.31$) piezoelectric ceramics were prepared by a conventional sintering technology. The relationship between the phase structure and dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the ceramics near the phase boundary was investigated. Based on the results by X-ray diffraction, all the samples present a pure perovskite phase structure without any impurity phase, and all the ceramics are located around the rhombohedral-pseudocubic phase boundary. The phase structure gradually transforms from rhombohedral to pseudocubic phase as x increases, and the content of R and pC phase tends to be equal when $x=0.30$, showing the optimum electrical properties (*i.e.*, piezoelectric coefficient (d_{33}) = 165 pC/N, remanent polarization (P_r) = 26.80 $\mu\text{C/cm}^2$, and the Curie temperature (T_C) = 465 $^\circ\text{C}$). In addition, the changes of Raman vibration mode and diffuseness factor of the samples after quenching indicate that the quenching process can effectively improve the long range order degree and the temperature stability of ferroelectric phase of the samples, resulting in a further increase in the Curie temperature of $\text{BF-}x\text{BT}$ ceramics. For a ceramic $\text{BF-}0.30\text{BT}$, the enhanced dielectric and ferroelectric properties are obtained due to its more proper

收稿日期: 2021-09-30。 修订日期: 2021-10-25。

基金项目: 国家自然科学基金(52162003, 51862016, 52062018, 51762024);
江西省自然科学基金(20212ACB214007, 20192BAB212002,
20192BAB206008), 江西省教育厅科技项目(GJJ190699)

第一作者: 杨 利(1995—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 陈 超(1983—), 男, 博士, 教授;

江向平(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-09-30. Revised date: 2021-10-25.

First author: YANG Li (1995—), female, Master candidate.

E-mail: yanli5799@163.com

Correspondent author: CHEN Chao (1983—), male, Ph.D., Professor;

JIANG Xiangping (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cc2762@163.com;

jiangxp64@163.com

R/pC phase ratio and quenching process. Also, the relationship between the phase structure evolution and piezoelectric properties of BF-xBT ceramics was revealed, and the electrical properties of BF-xBT ceramics were further optimized by quenching process, so as to provide a reference for broadening the application temperature range of the BF-BT system materials.

Keywords: bismuth ferrite-barium titanate; phase structure; quenching process; piezoelectric ceramics

目前, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)钙钛矿陶瓷由于其准同形相界(MPB)处具有优异的电性能而备受关注, 广泛用于制作换能器、驱动器、传感器、谐振器等元器件^[1]。然而, 传统的 PZT 陶瓷中含有高达 70%的 PbO , 对生态环境和人类健康将造成危害, 因此, 迫切需要无铅且性能优异的环境友好型压电陶瓷。研究表明^[2], 铅基压电陶瓷高压电活性来源于 Pb 元素的 $6s^2$ 孤对电子, 而元素 Bi 与 Pb 相邻且具有相似的孤对电子特性, 故 Bi 基钙钛矿压电陶瓷被认为是最具潜力的无铅候选材料之一。近年来, 环境友好型 Bi 基钙钛矿压电材料, 如 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), BiFeO_3 (BF)等, 因其 Curie 温度高、剩余极化强度大而受到广泛关注^[3-4]。

虽然 BF 的 Curie 温度 T_C 高达 $1\ 103\ \text{K}$ ^[5], 但在其制备过程中常伴随有 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 等杂相的产生, 从而严重影响材料的电性能。同时元素 Bi 易挥发且 Fe 离子存在变价, 易产生缺陷并引起较大漏电流, 导致材料在高电场下无法极化。研究表明^[6], 引入第二组元 BaTiO_3 (BT)与 BF 形成固溶体可以有效稳定其结构并抑制杂相的产生, 降低该体系材料的漏导。不仅如此, BF-BT 固溶体存在与 PZT 钙钛矿陶瓷类似的准同形相界(MPB), 在相界附近材料表现出优异的压电性能。

为了获得高性能的 BF-BT 体系压电材料, 国内外学者针对其 MPB 组分陶瓷开展了大量研究。如 Lee 等^[7]指出 BF-BT 体系陶瓷的压电性能在三方-四方相组成的 MPB 处达到最佳。然而 Gotardo 等^[8]根据 X 射线衍射精修结果提出 BF-BT 体系的 MPB 是由三方与单斜相所构成。Kim 等^[9]则认为该体系 MPB 为三方-赝立方相相界。Wei 等^[10]结合 X 射线衍射和铁电压电性能测试结果提出该体系的压电系数、介电常数以及剩余极化强度在三方-赝立方相相界达到最大值, 而在四方-赝立方相相界有所降低。另一方面, 淬火工艺可使材料的结构与性能发生明显的改变, 如 Calisir 等^[11]采用空气淬灭可以使得相结构从赝立方($Pm\bar{3}m$)结构转变为三方相($R3c$)结构, 显著提高了其铁电性能。Kim 等^[12]采用不同的降温速率有效调控畴结构以及中间相的对称性, 并发现快速降温的样品具有更高的极化强度与更好的温度稳定性。而 Lee^[7]等则发现高温淬火急冷工艺可以显

著增加材料晶格的畸变量, 从而实现 BF-BT 陶瓷准静态压电性能的大幅度提升。关于 BF-BT 体系陶瓷的相界组分以及淬火对其性能提升的本质原因仍存在一定的争议。因此, 有必要进一步研究 MPB 附近的物相组成与淬火工艺对其介电、铁电以及压电性能的影响。

本工作分析了相界附近相结构演化及其对压电性能的影响, 选取性能最佳的组分施以淬火工艺, 并同时实现了其压电性能与温度稳定性的提升。通过 XRD 精修、原位变温 Raman 以及谐振-反谐振阻抗谱等测试手段系统研究了其物相结构、相含量比、晶格振动与电性能之间的关系, 对于获得性能优异的 BF-BT 体系陶瓷具有重要意义。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统方法制备了 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BF-xBT, $x=0.28, 0.29, 0.30, 0.31$)陶瓷样品, 以化学纯 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 BaCO_3 、 TiO_2 (不小于 99%)为原料按照化学计量比精确称量质量后, 以无水乙醇为介质球磨 24 h, 移料烘干过筛后得到粉末, 在 $800\ ^\circ\text{C}$ 预烧 4 h 合成所需物料, 物料再次过筛后球磨 24 h 后烘干, 加入 5%浓度的 PVA 造粒, 陈腐后在约 360 Mpa 压力下压制成厚度约为 1 mm, 直径约为 13 mm 的小圆片, 于 $600\ ^\circ\text{C}$ 保温 2 h 排掉 PVA。最后所有样品放置于坩埚上并在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 烧结 3 h, 为防止在烧结过程中 Bi 过多挥发, 将坩埚盖住样品, 并在边缘覆盖氧化铝粉以尽量密封。淬火样品则是在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 烧结 3 h 完成以后, 直接将样品取出冷却至室温(缩写为 0.28Q, 0.29Q, 0.30Q, 0.31Q)。最后, 用砂纸打磨样品表面至平整并被上电极, 在 $600\ ^\circ\text{C}$ 烧银 30 min, 放置于 $100\ ^\circ\text{C}$ 硅油中在 $4\sim 5\ \text{kV/mm}$ 的直流电场下极化 10 min, 放置 24 h 后测试其各项性能。

1.2 样品表征

采用 XRD (D8 Advanced, BRUKER/AXS)分析陶瓷样品的物相结构, 并使用 GASA 软件对其 XRD 衍射数据进行 Rietveld 精修。采用 JEOL 公司 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)测试表面形貌。使用法国 Horiba Jobin Yvon 公司的 Lab

RAM HR800 高分辨显微 Raman 光谱仪测试样品在不同温度下的拉曼光谱。压电常数 d_{33} 由准静态压电系数测量仪(中国科学院声学所 ZJ-3A 型)测得。电滞回线使用美国 aix ACCCT 公司 TF analyzer 2000 综合测试系统测试。介电温谱使用精密阻抗分析仪(Agilent 4294A)在 100 Hz-1 MHz 频率下测试。另外,机械品质因子 Q_m 和平面机电耦合系数 k_p 也都是由该精密阻抗分析仪测试并计算获得。

2 结果与讨论

2.1 物相和显微结构分析

图 1 为室温下 BF- x BT 陶瓷的 XRD 谱(2θ 范围在 $20^\circ \sim 70^\circ$ 之间)。由图 1a 可知,所有样品均为纯

钙钛矿结构,没有杂相生成,说明 BF 与 BT 形成了新的固溶体。图 1b~图 1c 分别为特征峰(110)和(111)的放大图,从该图中可以发现,当 $x=0.28$ 时,陶瓷样品的(110)和(111)衍射峰均呈现出劈裂的特征,表明此时样品主要表现出三方(R)相特征^[13];随着 BT 含量的增加,(110)特征衍射峰分裂程度逐渐降低,说明三方相逐渐向赝立方(pC)相相结构转变。当 $x=0.30$ 时,(110)转变为单峰,而(111)峰仍呈现劈裂特征,表明 $x=0.30$ 组分处于三方与赝立方相两相共存状态。随着 BT 含量进一步增加,即 $x=0.31$ 时,(111)衍射峰逐渐融合成单峰,呈现宽化的单峰特征,说明此时相结构仍处于 2 相共存状态,但以赝立方相为主。

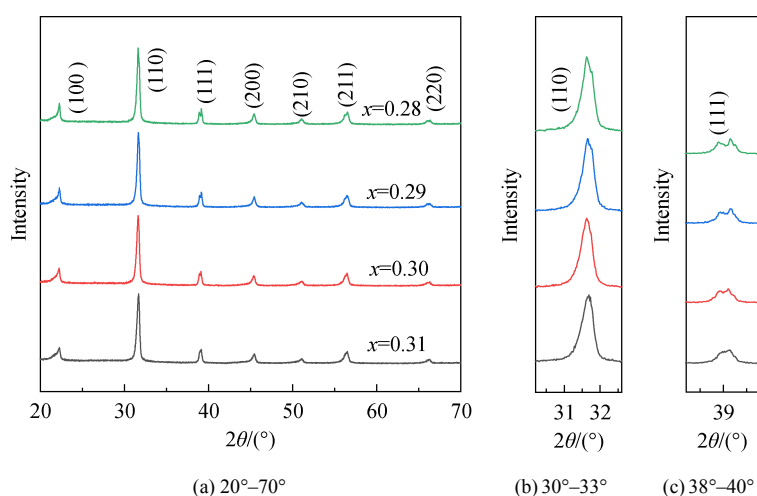


图 1 BF- x BT 陶瓷 XRD 谱及局部放大图
Fig. 1 XRD patterns and partial enlarged XRD patterns of BF- x BT samples

为进一步研究 MPB 具体物相组成,采用 GSAS-EXPGUI 软件对其 XRD 进行 Rietveld 精修拟合,其中 $x=0.30$ 样品的 XRD 精修图谱如图 2 所示,所有样品精修晶胞参数拟合结果列于表 1。从表 1 可以看出,可信度因子 R_{wp} 位于 8.13%~10.32%之间,表明其拟合结果可靠。由拟合结果可知,所有样品的相结构均为 R 和 pC 两相共存;当 $x=0.28$ 时,样品以 R 相为主,含量高达 87%,当 $x=0.30$ 时, C_R/C_{pC} 值最接近 1,说明三方和赝立方相的相含量接近;当 x 继续增加至 0.31 时,样品相组成以赝立方相为主,其含量达到 61%。这些结果表明,BT 含量对该系列陶瓷 R/pC 相含量比有重要的影响。

图 3 为 BF- x BT 陶瓷样品的表面 SEM 照片。由图 3 可知,所有陶瓷样品呈现致密的微观结构,未发现明显的孔隙,且晶粒尺寸均一,未见异常长大晶粒。随 BT 含量的增加,平均晶粒尺寸逐渐减小,

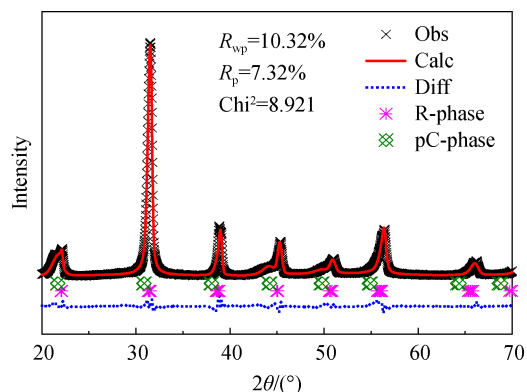


图 2 $x=0.30$ 陶瓷样品的 XRD 精修谱
Fig. 2 Rietveld refinement pattern of $x=0.30$ ceramic samples

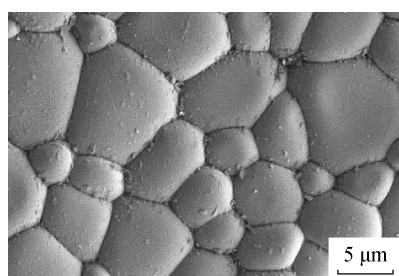
如从 $x=0.28$ 组分的 $9.42 \mu\text{m}$ 减小至 $x=0.31$ 组分的 $4.65 \mu\text{m}$ 。各组分陶瓷样品的相对密度如图 3e 所示,随着 BT 含量的增加,陶瓷样品的相对密度先增加后减小,当 $x=0.30$ 时,陶瓷样品的相对密度达到最

大值 96.89%，表明适中的晶粒大小有利于提高陶瓷的相对密度，类似现象在其它钙钛矿结构中也有报道^[14]；同时，较合适的晶粒尺寸和致密的结构有利于

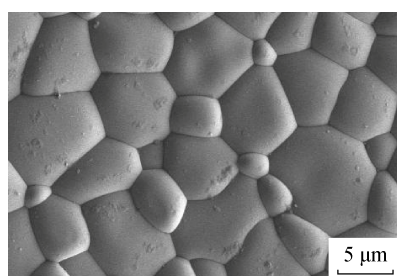
于消除陶瓷自发极化产生的内应力，从而使得陶瓷在极化过程中畴壁更加容易运动和偏转，有利于其铁电电压电性能的提升^[15]。

表 1 BF-xBT 陶瓷样品的精修晶胞参数
Table 1 Rietveld refined lattice parameters of BF-xBT ceramic samples

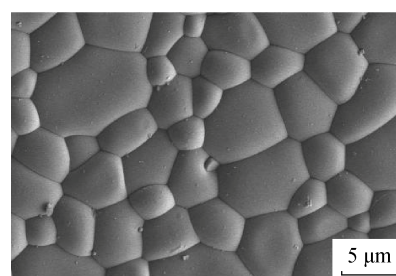
x/mol	Phase structure	Lattice parameters		Reliability factor $R_{\text{wp}}/\%$	$\frac{C_{\text{R}}}{C_{\text{PC}}}/\%$	V/nm^3
		$a=b=c/\text{nm}$	$\alpha=\beta=\gamma(^{\circ})$			
0.28	R	0.401 5	89.825	9.64	87/13	0.064 7
0.28	pC	0.405 5	90.000			0.066 7
0.29	R	0.399 7	89.771	9.52	59/41	0.063 9
0.29	pC	0.402 4	90.000			0.065 2
0.30	R	0.400 1	89.784	10.32	57/43	0.064 1
0.30	pC	0.403 1	90.000			0.065 2
0.31	R	0.399 7	90.100	8.13	39/61	0.063 8
0.31	pC	0.402 0	90.000			0.065 0



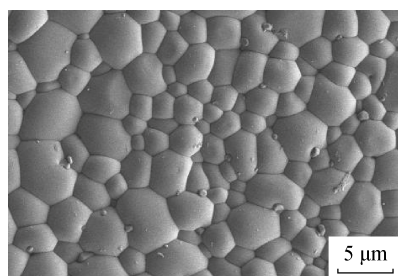
(a) $x=0.28$



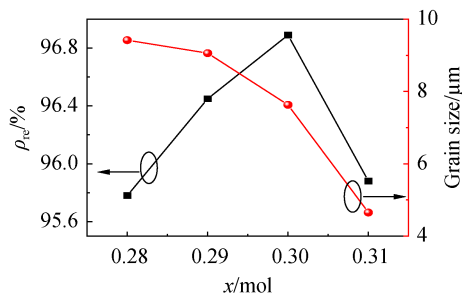
(b) $x=0.29$



(c) $x=0.30$



(d) $x=0.31$



(e) Relative density and average grain size

图 3 BF-xBT 陶瓷表面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of BF-xBT ceramics

2.2 介电性能

图 4a 为 BF-xBT 陶瓷样品在 100 kHz 频率下测得的介电常数 ϵ_r 与介电损耗 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线。当温度低于 300 °C 时，所有组分的陶瓷样品的 ϵ_r 变化缓慢，表现出良好的介电性能稳定性。当温度高于 300 °C 时， ϵ_r 逐渐增大，并在 450 °C 附近达到最大值，该对应温度称为 T_C 。与此同时，所有陶瓷样品的 $\tan\delta$ 随温度的变化趋势与 ϵ_r 随温度的变化趋势相似，且在 T_C 附近同样出现一个介电损耗异常峰。当温度高于 T_C 时，BF 基陶瓷的高电导率导致介电损耗值急剧增大^[16]。BF-xBT 陶瓷样品的 T_C 随 BT 含量的变化关系如图 4a 插图所示，随着 x 的增加，陶瓷样品的 T_C 从 488 °C ($x=0.28$) 逐渐降低至

437 °C ($x=0.31$)。这主要是由于 T_C 与 A 位离子电负性有关^[17]，且 T_C 随着离子电负性减小而降低， Bi^{3+} 与 Ba^{2+} 的电负性分别为 2.02 与 0.90。因此，当电负性较小的 Ba^{2+} 取代 A 位的 Bi^{3+} 时， T_C 呈现下降趋势。另一方面，纯 BF 的 T_C 为 837 °C，而第二组元 BT 的 T_C 为 120 °C，故随着 BT 含量的增加，居里温度逐渐降低。

图 4b 为淬火后样品的 ϵ_r 与 $\tan\delta$ 随温度变化的关系曲线，与未淬火的样品对比可以发现淬火陶瓷具有如下 2 个明显特征：1) 淬火陶瓷样品的 ϵ_r 与 $\tan\delta$ 在室温 (RT) ~ 300 °C 范围内变化更加平缓，表明其具有更好的介电温度稳定性；2) 淬火后样品的介电峰变得更尖锐，表现出从弛豫铁电体向正常铁电体

的转变趋势。这是由于高温淬火可有效减少缺陷^[18], 提高铁电体的长程有序度, 促使淬火后样品的 Curie 温度得到明显提升(如图 4b 插图所示)。

图 5 为不同频率下组分为 $x=0.30$ 未淬火和淬火样品的介电常数 ϵ_r 随温度的变化曲线。对于 $x=0.30$ 样品, 如图 5a 所示, T_C 随着频率的增加而升高, 相应的 ϵ_r 随着频率的增加而减小, 表现出明显的弛豫现象。这主要归因于 BF-BT 固溶体中多种离子与

缺陷的存在及相互作用^[11], 导致材料在纳米尺度上的成分不均匀性, 类似现象在其他钙钛矿材料中也有报道^[19]。然而, $x=0.30Q$ 淬火样品在低于 T_C 的频率色散明显降低, 且介电峰从宽化的状态变为尖锐的峰型, 表现出正常铁电体特征。为进一步分析介电弛豫现象, 通过修正的 Curie-Weiss 公式计算表征弛豫度, 如式(1)所示:

$$1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m = (T - T_0)^{\gamma} / C' \quad (1)$$

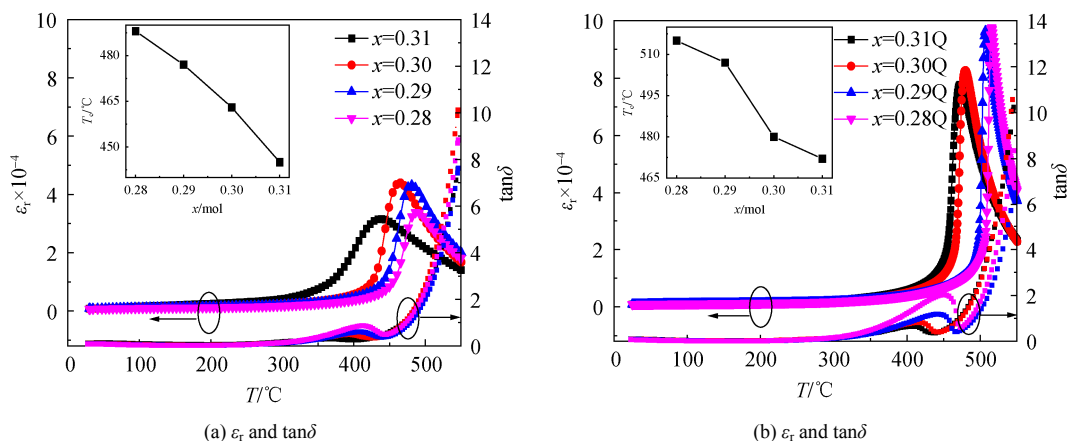


图 4 100 kHz 频率下 BF- x BT 的介电常数 ϵ_r 和损耗 $\tan \delta$
Fig. 4 Dielectric constant ϵ_r and dielectric loss $\tan \delta$ of BF- x BT samples at 100 kHz

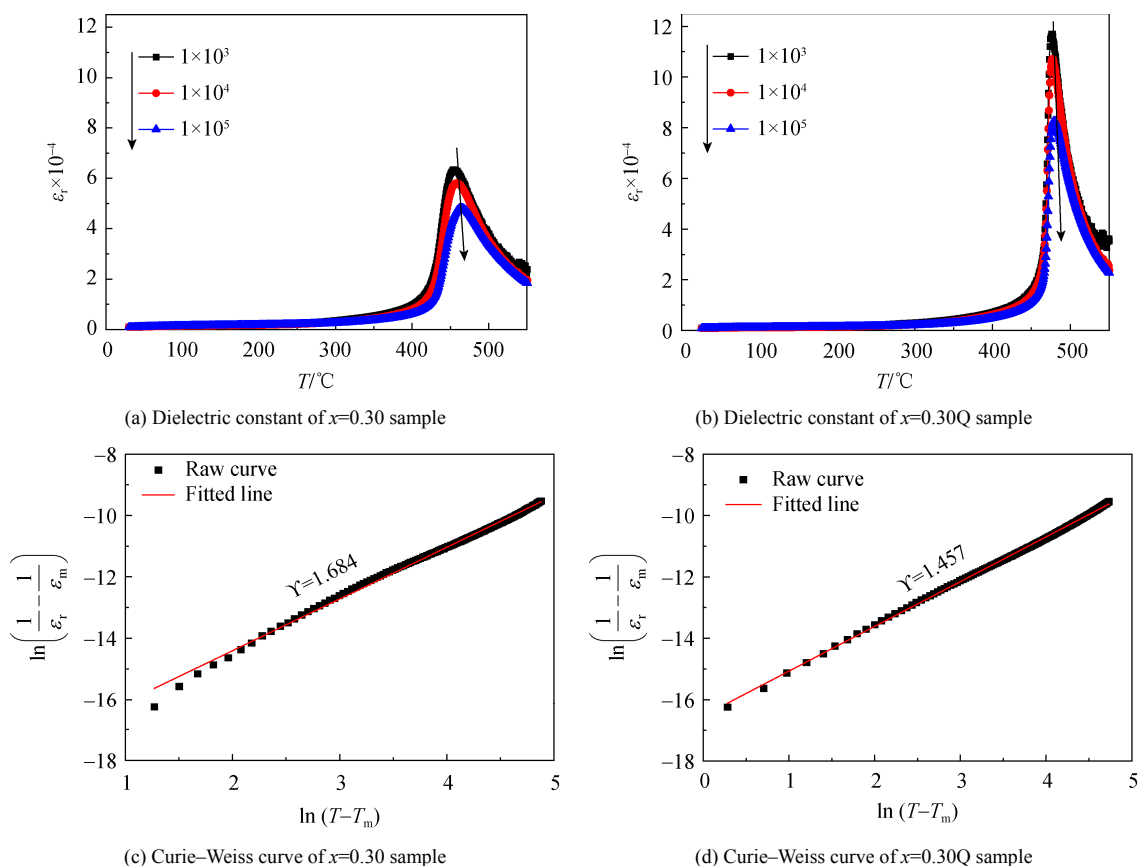


图 5 $x=0.30$ 和 $x=0.30Q$ 样品在不同频率下的介电常数及在 100 kHz 频率下的 Curie-Weiss 拟合曲线
Fig. 5 Dielectric constant at different frequencies and the Curie-Weiss curves of $x=0.30$ and $x=0.30Q$ samples at 100 kHz

其中: γ 为弥散系数; C' 为 Curie 常数。 γ 值越大, 则对应的介电弛豫度越强。对于正常铁电体, γ 值为 1, 理想弛豫铁电体 γ 值为 2^[20]。不同热处理工艺的 Curie-Weiss 计算结果如图 5c~图 5d 所示, γ 值从 1.684 降到 1.457, 弥散系数的降低表明了样品从弛豫铁电体向正常铁电体转变。

2.3 Raman 光谱分析

图 6a~图 6b 为 RT~500 °C 范围内 $x=0.30$ 未淬火和 $x=0.30Q$ 淬火样品的 Raman 光谱。根据群论分析可知, 室温下三方相的 BiFeO₃ 具有 18 个光学声子模: $4A_1+5A_2+9E$ ^[21], 其中: A_1 和 E 振动模同时具有 Raman 活性和红外活性, 而 A_2 振动模则不具有

Raman 和红外活性。因此, 室温下三方相的 BiFeO₃ 陶瓷出现 13 个 Raman 振动模^[23]。如图 6a 所示, 对于 $x=0.30$ 样品, Raman 峰呈现相对宽化特征, 归因于钙钛矿结构中 A 、 B 位离子的无序度^[24-25]。通过对样品 Raman 光谱进行 Lorentz 函数拟合, 可得到 9 个独立的 Raman 振动峰(ν_1 – ν_9), 波数分别为 183、263、323、379、483、549、647、687 cm⁻¹ 和 768 cm⁻¹。可以发现, BF-BT 陶瓷的 Raman 振动峰个数要低于纯的 BiFeO₃, 这主要是由于引入 BaTiO₃ 组元后体系发生三方-赝立方相相变, 赝立方相的出现导致 Raman 峰个数的下降, 类似的现象同样出现在 BiFeO₃-BaTiO₃-Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 体系中^[23]。

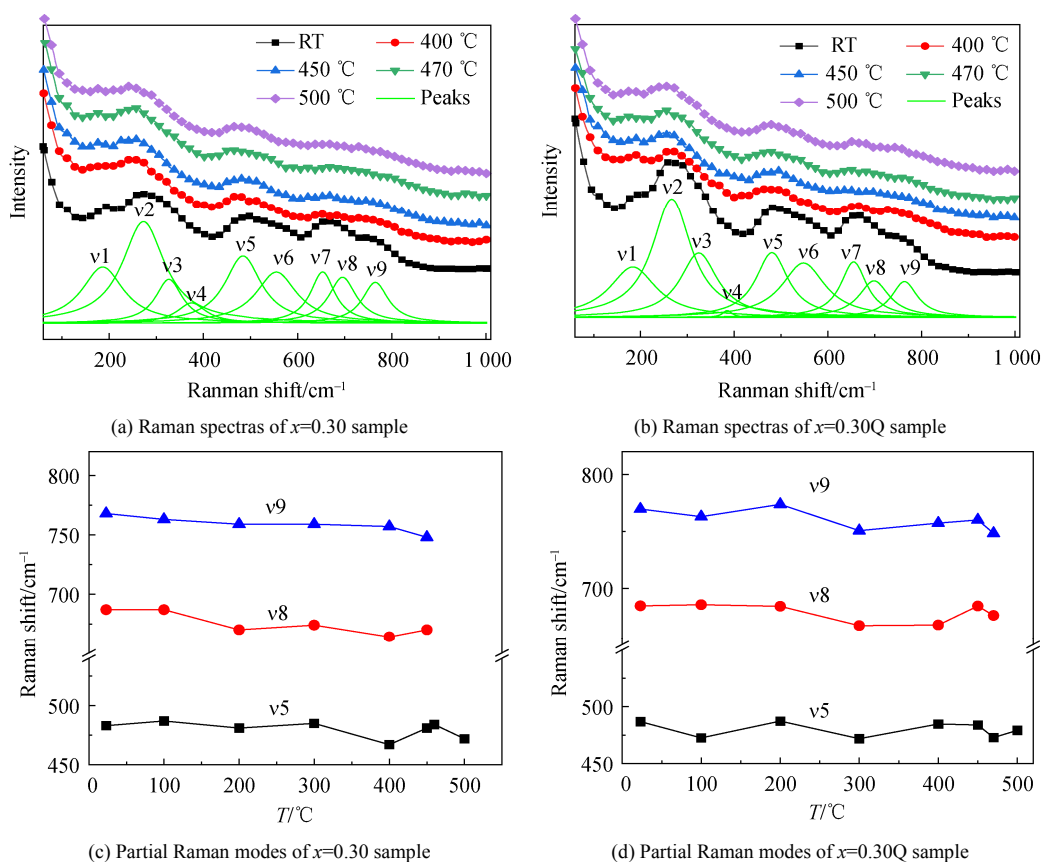


图 6 BF- x BT 陶瓷样品变温 Raman 图谱及部分 Raman 模与温度变化关系曲线

Fig. 6 Variable temperature Raman spectras and the partial Raman modes change with temperature of BF- x BT ceramic samples

图 6b 为 $x=0.30Q$ 淬火后样品的变温 Raman 光谱。由图 6b 可以看出, 与未淬火样品相比(图 6a), 室温下淬火后样品的 Raman 峰出现强度增加的现象, 尤其是位于 263 cm⁻¹ 和 379 cm⁻¹ 的 Raman 峰(ν_2 、 ν_4)。对于 BaTiO₃ 基铁电陶瓷, 尖锐且高强度的 Raman 峰是长程有序铁电体的显著特征^[26-27]。因此, 淬火后样品的 ν_2 、 ν_4 Raman 峰的显著变化, 即半峰宽的降低和峰强的增加, 表明了淬火能有效提升 BF-BT 铁电陶瓷的长程有序度。

图 6c~图 6d 为位于 483、687 cm⁻¹ 和 768 cm⁻¹ (ν_5 、 ν_8 和 ν_9) Raman 峰的波数随温度的变化关系曲线。如图 6c 所示, 对于组分 $x=0.30$ 样品, 室温下拟合 Raman 峰个数为 9。随着温度的升高, Raman 峰的强度逐渐变弱, 当温度接近 $T_c \sim 465$ °C 时, Raman 峰 ν_8 和 ν_9 逐渐变得平缓直至消失。当温度达到 500 °C 时, Raman 峰的个数减少至 6 个, 这是由于 T_c 处样品发生铁电-顺电相相变, 而高温下的立方顺电相具有高的对称性将导致 Raman 振动模

个数的下降。如图 6d 所示, $x=0.30Q$ 淬火样品的 Raman 峰呈现出与 $x=0.30$ 样品相似的变化趋势。淬火后样品的 Raman 峰 ν_8 和 ν_9 一直维持到 475 °C 仍然存在, 表明淬火能有效提高 BF-BT 陶瓷铁电相相结构的温度稳定性, 使其需要更高的温度才能发生铁电至立方顺电相变, 这与上述介电温谱的测试结果相吻合。

2.4 铁电、压电性能分析

图 7a~图 7b 分别为室温下 BF- x BT 和 $x=0.30$ 未淬火与淬火的陶瓷样品在 80 kV/cm 电场下的电滞回线(P - E)与电流回线(I - E)关系曲线。由图 7a 看出, 所有样品的电滞回线呈现良好的饱和形状, 表现了典型的铁电行为。在组分 $x=0.30$ 时, P_r 达到最大值为 26.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。这与样品中三方和赝立方相的相比比例有关^[28], 当 $x=0.30$ 时, 两相含量接近, 相界附近热力学能量转换势垒变的平缓, 促使电畴在外部电场下更容易翻转和定向, 具有更高的极化强度^[29], 通过调控优化 MPB, 获得较高压电性能的方法 WANG 等也有报道^[30]。图 7b 为 $x=0.30$ 淬火与未淬火样品的电滞回线与电流曲线, 淬火后剩余极化强度 P_r 值从 26.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($x=0.30$) 上升到 27.78 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($x=0.30Q$)。结果表明: 淬火有利于提升样品的铁电性能, 其原因是, 淬火缩短了高温环境下 Bi 元素的挥发时间, 有利于减少陶瓷内部缺陷, 降低了其漏电流^[31-32]。另外, 从 I - E 曲线可以看出, $x=0.30Q$ 淬火样品具有更高的电流峰值, 这也证实了淬火能有效降低了样品的漏电流, 提高了铁电畴在外电场下的翻转能力, 从而增强了其铁电与压电性能^[33]。

表 2 为 BF- x BT 陶瓷的 d_{33} 、 k_p 、 Q_m 等主要性能。随着 x 的增加, d_{33} 先增大后减小, 且 d_{33} 与 P_r 、 ε_r

同时增加, 可通过唯象理论式(2)解释:

$$d_{33} = 2\varepsilon_0\varepsilon_r Q_{11} P_s \quad (2)$$

其中: ε_0 为真空介电常数; ε_r 为相对介电常数; Q_{11} 为电致伸缩系数; P_s 近似于 P_r 、为自发极化强度。由式(2)可以看出 d_{33} 与 P_r 、 ε_r 成正比, 当 $x=0.30$ 时, 材料综合性能达到最佳: $d_{33}=165$ pC/N、 $P_r=26.8$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\varepsilon_r=818$ 。淬火后的 $x=0.30Q$ 样品也有类似规律。

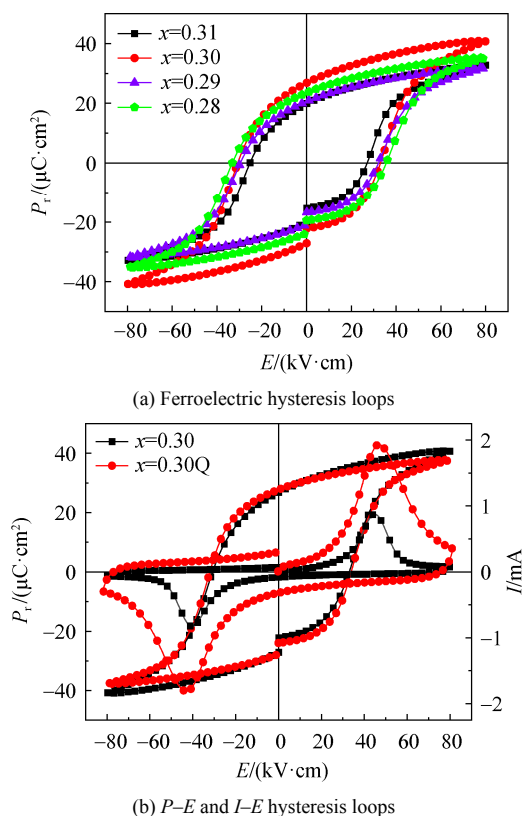


图 7 BF- x BT 陶瓷样品和的室温电滞回线和电流曲线
Fig. 7 Ferroelectric hysteresis loops and I - E loops of BF- x BT ceramics at room temperature

表 2 BF- x BT 陶瓷样品的主要性能
Table 2 Main performances of BF- x BT ceramic samples

x/mol	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\tan\delta/\text{kHz}$	ε_r/kHz	$P_r/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^2)$	$E_C/(\text{kV}\cdot\text{cm})$	$k_p/\%$	Q_m	Reference
0.28	153	488	0.044	789	23.58	33.14	32.64	38	This work
0.29	160	481	0.049	884	20.64	29.53	33.56	37	This work
0.30	165	463	0.047	818	26.80	30.77	34.61	35	This work
0.31	145	437	0.051	1070	19.87	25.00	30.61	36	This work
0.30Q	188	480	0.041	1030	27.78	31.71	36.52	32	This work
BBFT-AQ	165	410			20.00	25.00			[34]

2.5 温度稳定性分析

图 8a 与图 8b 分别为 $x=0.30$ 和 0.30Q 陶瓷样品从 RT~450 °C 下的阻抗模量随频率的函数。从图 8a 与图 8b 可以看出, 在 150~240 kHz 附近出现了谐

振峰, 且随着温度升高, 谐振峰向低频移动且模振幅渐渐变小。当 $x=0.30$ 和 $x=0.30Q$ 分别在超过 430 °C 和 450 °C 后, 谐振峰消失, 压电性能大幅度降低, 说明铁电相逐渐转变为顺电相^[35]。

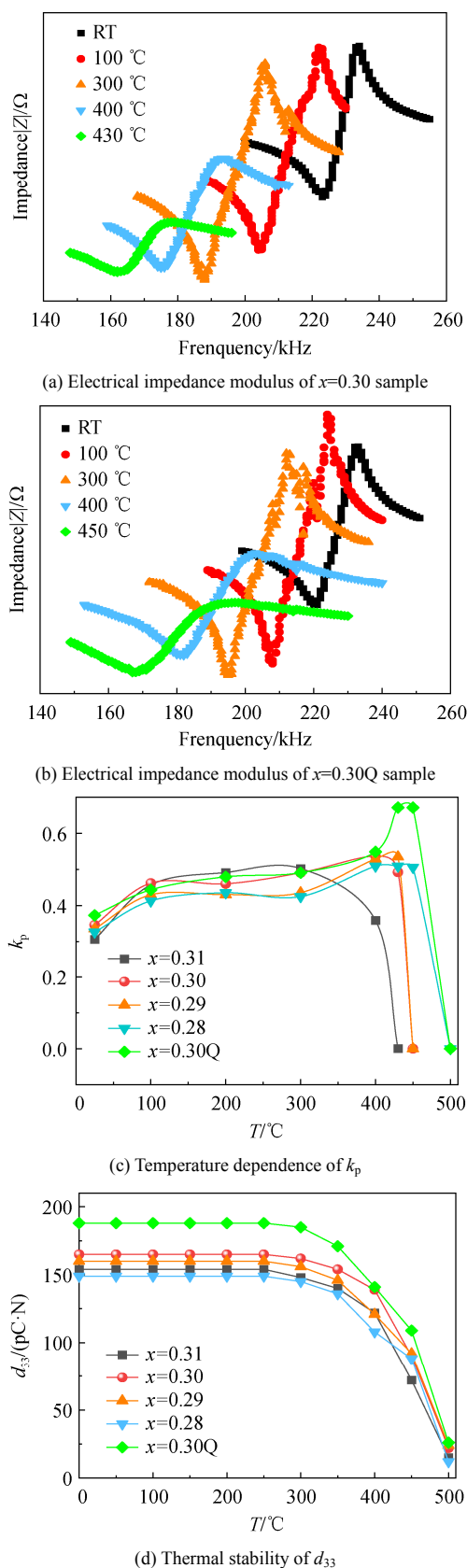


图 8 BF-xBT 陶瓷样品在不同温度下的电阻抗模量和平面机电耦合因子 k_p 以及 d_{33} 的热稳定性

Fig. 8 Electrical impedance modulus, plane electromechanical coupling factor k_p at different temperatures and thermal stability of d_{33} of BF-xBT ceramic samples

图 8c 为 RT~500 °C 范围内的与温度相关的平面机电耦合因子 k_p 。由图 8c 可见,随着温度升高 k_p 先增加后减小,可分为 3 个阶段:第 1 阶段呈现明显上升趋势;第 2 阶段基本平缓或有小幅度降低;第 3 阶段出现明显跳跃上升,这与 Lee 等^[36]报道的一致。在接近 400 °C 时, BF-BT 陶瓷 k_p 上升是由于高温热激活极化引起的畴重新定向。最后,当接近于 T_C 时, k_p 又迅速减小,这一温度称之为退极化温度, $x=0.30$ 和 $x=0.30Q$ 的退极化温度分别接近 430 °C 和 450 °C,表明淬火有利于提升退极化温度,长程有序结构具有更好的温度稳定性,这与 Raman 光谱和介电光谱测试结果相一致。

图 8d 为 BF-xBT 陶瓷的 d_{33} 随退火温度变化曲线,样品在每个温度点保温 30 min 后再冷却至室温测试其 d_{33} 。由图 8d 可以看出,随着热处理温度升高, d_{33} 逐步降低:1) 当温度在 350 °C 时, $x=0.30$ 和 $x=0.30Q$ 下降幅度 10% 以内;2) 当温度接近 T_C 时压电性能大幅度下降。高温时,极化诱导的电畴定向区域恢复到原始状态^[37],从而导致了压电性能大幅度降低,这表明,该系列陶瓷具有较好的压电性能温度稳定性,在高温领域具有良好的应用前景。

3 结论

1) 采用传统固相法制备了 $(1-x)$ BiFeO₃- x BaTiO₃ ($x=0.28, 0.29, 0.30, 0.31$) 无铅压电陶瓷。XRD 结果表明所有陶瓷均位于 MPB 附近即 R/pC 两相共存状态。

2) 合适的相比比例有利于提高陶瓷压电性能。当 $x=0.30$ 时, C_R/C_{pC} 值为 57/43, 最接近 1, 说明三方和赝立方相的相含量最接近, 陶瓷获得最佳综合性能, 压电常数 $d_{33}=165$ pC/N, $T_C=463$ °C。

3) 高温淬火对 BF-0.30BT 陶瓷结构和电性能有重要的影响, 淬火后陶瓷发生弛豫铁电体向正常铁电体转变, 长程有序度得到提高, 获得了更优异的压电性能和更高的居里温度, 即淬火后样品的 $d_{33}=188$ pC/N, $T_C=480$ °C, 表明 BF-BT 陶瓷是一种极具潜力的中高温无铅压电材料。

参考文献:

- [1] ZHANG S, LI F, JIANG X, et al. Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers—A review[J]. Prog Mater Sci, 2015, 68(4): 1–66.
- [2] COHEN R E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides[J]. Nat, 1992, 358(6382): 136–138.
- [3] SU C Y, JIANG X P, CHEN C, et al. Structural and depolarization temperature of $0.94\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$: TiO₂ lead free

- composite ceramics[J]. *J Inorg Mater*, 2019, 34(10): 1085–1090.
- [4] SUCHOMEL M R, DAVIES P K. Predicting the position of the morphotropic phase boundary in high temperature PbTiO₃-Bi(B'B'')O₃ based dielectric ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2004, 96(8): 4405–4410.
 - [5] KACZMAREK W, PAJAK Z, POLOMSKA M. Differential thermal analysis of phase transitions in (Bi_{1-x}La_x)FeO₃ solid solution[J]. *Solid State Commun*, 1975, 17(7): 807–810.
 - [6] GHEORGHIU F P, IANCULESCU A, POSTOLACHE P, et al. Preparation and properties of (1-x) BiFeO₃-xBaTiO₃ multiferroic ceramics[J]. *J Alloy Compd*, 2010, 506(12): 862–867.
 - [7] LEE M H, KIM D J, et al. High-performance lead-free piezoceramics with high curie temperatures[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(43): 6976–6982.
 - [8] GOTARDO R A M, VIANA D S F, OLZON-BIONYSIO M, et al. Ferroic states and phase coexistence in BiFeO₃-BaTiO₃ solid solutions[J]. *J Appl Phys*, 2012, 112(10): 104112.
 - [9] KIM S, KHANAL G, NAM H, et al. Revealing the role of heat treatment in enhancement of electrical properties of lead-free piezoelectric ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2017, 122(1): 014103.
 - [10] WEI Y, JIN C, ZENG Y, et al. Polar order evolutions near the rhombohedral to pseudocubic and tetragonal to pseudocubic phase boundaries of the BiFeO₃-BaTiO₃ system[J]. *Mater*, 2015, 8(12): 8355–8365.
 - [11] CALISIR I, AMIROV A A, KLEPPE A K, et al. Optimisation of functional properties in lead-free BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics through La³⁺ substitution strategy[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(13): 5378–5397.
 - [12] KIM D S, CHAE II CHEON, LEE S S, et al. Effect of cooling rate on phase transitions and ferroelectric properties in 0.75BiFeO₃-0.25BaTiO₃ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 109(20): 202902.
 - [13] KUMAR M M, SRINIVAS A, SURYAN S V. Structure property relations in BiFeO₃/BaTiO₃ solid solutions[J]. *J Appl Phys*, 2000, 87(2): 855–862.
 - [14] JIANG X P, LI L, CHEN C, et al. Structure and properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1-x}Sn_x)O₃ lead-free ceramics with high piezoelectric constant[J]. *J Inorg Mater*, 2014, 29(01): 33–37.
 - [15] CAO W, RANDALL C A. Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials[J]. *J Phys Chem Solids*, 1996, 57(10): 1499–1505.
 - [16] BEHERA C, CHOUDHARY R N P, DAS P R. Structural and electrical properties of La-modified BiFeO₃-BaTiO₃ composites[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2014, 25(5): 2086–2095.
 - [17] 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[J]. *无机材料学报*, 2000, 15(2): 209–220.
YAN Haixue, LI Chengen, ZHOU Jianguang, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2000, 15(2): 209–220.
 - [18] LI Q, WEI J, TU T, et al. Remarkable piezoelectricity and stable high-temperature dielectric properties of quenched BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(12): 5573–5583.
 - [19] 范学敏, 付鹏, 杜鹃, 等. (100)择优取向对0.935Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-0.065BaTiO₃-0.01Al₆Bi₂O₁₂无铅压电薄膜的结构和性能影响[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(2): 155–160.
FAN Xuemin, FU Peng, DU Juan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(2): 155–160.
 - [20] LIAN H L, SHAO X J, CHEN X M. Structure and electrical properties of Ca²⁺-doped (Na_{0.47}Bi_{0.47}Ba_{0.06})TiO₃ lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(10): 1132.
 - [21] SINGH M K, JANG H M, RYU S, et al. Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO₃ epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(4): 042907.
 - [22] DEEPTI, KOTHARI, et al. Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric BiFeO₃[J]. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320(3–4): 548–552.
 - [23] ZHU L F, ZHANG B P, LI S, et al. Enhanced piezoelectric properties of Bi (Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ modified BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics near the morphotropic phase boundary[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 664: 602–608.
 - [24] MAURYA D, PRAMANICK A, FEY GENSON M, et al. Effect of poling on nanodomains and nanoscale structure in A-site disordered lead-free piezoelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(39): 8423–8431.
 - [25] LI F, CHEN G R, LIU X, et al. Phase-composition and temperature dependence of electrocaloric effect in lead-free Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-(Sr_{0.7}Bi_{0.3})TiO₃ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 15(37): 4732–4740.
 - [26] DELUCA M, AL-JLAHAWI Z G, REICHMANN K, et al. Remarkable impact of low BiYbO₃ doping levels on the local structure and phase transitions of BaTiO₃[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(13): 5443–5451.
 - [27] BAD APANDA T, SENTHIL V, PANIGRAHI S, et al. Diffuse phase transition behavior of dysprosium doped barium titanate ceramic[J]. *J Electroceram*, 2013, 31(1–2): 55–60.
 - [28] MA J, ZHANG B P, CHEN J Y. Excess Bi and cooling method on phase structure and electrical properties of BiFeO₃-BaTiO₃ lead-free Ceramics[J]. *J Inorg Mater*, 2017, 32(10): 1035–1041.
 - [29] CLIVE A, RANDALL. et al. Intrinsic and extrinsic size effects in fine grained morphotropic phase boundary lead zirconate titanate ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 81(3): 677–688.
 - [30] 王俊, 江向平, 陈超, 等. Cu²⁺调控MPB对NBT基陶瓷压电性能的影响(英文)[J]. *陶瓷学报*, 2021, 42(1): 69–76.
WANG Jun, JIANG Xiangping, CHEN Chao, et al. Effect of Cu²⁺ regulated MPB on piezoelectric properties of NBT based ceramics. *J Ceram*, 2021, 42(1): 69–76.
 - [31] XIAO B, REN. Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching[J]. *Nat*, 2004, 3(2): 91–94.
 - [32] ZHANG L X, REN X. *In situ* observation of reversible domain switching in aged Mn-doped BaTiO₃ single crystals[J]. *Phys Rev B*, 2005, 71(17): 4108.
 - [33] HUANG S G, et al. Enhanced piezoelectric properties by reducing leakage current in Co modified 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(8): 8955–8962.
 - [34] AKRAM F, HAIB M, BAE J, et al. Effect of heat-treatment mechanism on structural and electromechanical properties of eco-friendly (Bi, Ba)(Fe, Ti)O₃ piezoceramics[J]. *J Mater sci*, 2021, 56(23): 13198–13214.
 - [35] WANG Q, WANG C M, WANG J F, et al. High performance Aurivillius-type bismuth titanate niobate (Bi₃TiNbO₉) piezoelectric ceramics for high temperature applications[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(6): 6993–7000.
 - [36] LEE M H, KIM D J, CHOI H I, et al. Thermal quenching effects on the ferroelectric and piezoelectric properties of BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2019, 1(9): 1772–1780.
 - [37] DAMJANOVIC D, A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97 (6): 2906.