

# Ga<sup>3+</sup> 取代 Sc<sup>3+</sup> 对 BSPT64 高温压电陶瓷的性能影响

杨 振, 张武森, 王斌科, 田晓霞, 赵静波, 屈绍波

(空军工程大学 理学院, 陕西 西安 710051)

**摘 要:**基于 0.36BiScO<sub>3</sub>—0.64PbTiO<sub>3</sub> (BSPT64) 高温压电陶瓷体系, 引入 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 并通过传统固相反应法制备了 0.36 [ BiSc<sub>(1-x)</sub> Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ]—0.64PbTiO<sub>3</sub> ( $x = 0.001, 0.003, 0.005, 0.008, 0.01, 0.015, 0.02$ ) 系列压电陶瓷。X 射线衍射分析表明 Ga<sup>3+</sup> 取代 B 位的 Sc<sup>3+</sup> 不影响 BSPT64 体系的钙钛矿结构。通过对材料介电和压电性能的研究, 发现在取代量  $x = 0.01$  附近, BGSPT64<sub>x</sub> 陶瓷的各项性能表现最优。BGSPT64—0.01 陶瓷的压电常数  $d_{33}$ 、机电耦合系数  $k_p$  分别为 510 pC/N 和 61%, 剩余极化强度  $P_r$  和矫顽场  $E_c$  分别为 49  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和 21 kV/cm。研究表明, BGSPT64—0.01 陶瓷是一种优良的压电换能器和传感器材料。

**关键词:** BGSPT; 高居里温度; 压电陶瓷

**DOI:** 10.3969/j.issn.1009-3516.2009.06.019

**中图分类号:** TN384 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2009)06-0083-04

近年来随着人们对压电换能器工作温度要求越来越高, 高温压电材料的研究应用逐渐成为一个研究热点。例如, 在油井下使用的超声波测井换能器就需要工作在 200—300℃ 的温度环境中。传统的 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 压电陶瓷在这一温度下已发生铁电—顺电相变<sup>[1]</sup>, 而不能正常工作。

2001 年, Eitel 等人<sup>[2-3]</sup> 通过将 PbTiO<sub>3</sub> (PT) 同 BiScO<sub>3</sub> 复合, 第一次制备出居里温度高于 PZT 陶瓷且压电性能与 PZT 陶瓷相当的新型压电陶瓷 BiScO<sub>3</sub>—PbTiO<sub>3</sub> (BS—PT)。BS—PT 体系在准同型相界 (MPB) 处具有高居里温度 (约 450℃)、高的压电性能 ( $d_{33} = 460$  pC/N) 及良好的机电耦合性能 ( $k_p = 0.56$ )。由于 BS—PT 压电陶瓷的居里温度  $T_c$  比 PZT 陶瓷高将近 100℃, 因此 BS—PT 陶瓷可以比 PZT 陶瓷在更高的温度下使用。西安交通大学冯亚军等人<sup>[4]</sup> 研究了 BS—PT 体系一系列组成的陶瓷制备工艺和性能, 其中 0.355BiScO<sub>3</sub>—0.645PbTiO<sub>3</sub> 陶瓷压电常数  $d_{33}$  达到了 500 pC/N, 居里温度  $T_c$  达到了 438℃。Zhang Shujun 等人<sup>[5]</sup> 研究了 Mn 掺杂的 BS—66PT 压电陶瓷, 居里温度  $T_c$  达到了 468℃。Pongtip Winotai 等人<sup>[6]</sup> 研究了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 BS—64PT 压电陶瓷, 发现其压电性能和平面机电耦合系数  $k_p$  都有不同程度的增加。Chen Si 等人<sup>[7-8]</sup> 研究了 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂的 BSPT64 压电陶瓷, 研究了晶粒生长情况对陶瓷压电性能的影响。Wang Xiaohui 等<sup>[9-10]</sup> 研究了溶胶—凝胶法制备陶瓷粉体并采用两步烧结法, 获得了  $d_{33}$  达到 520 pC/N, 晶粒尺寸只有 200 nm 的高性能纳米压电陶瓷。Jinrong Cheng 等人<sup>[11-12]</sup> 研究了 Ga<sup>3+</sup> 掺杂对 BS—PT 压电陶瓷性能的影响, 发现其 MPB 出现在  $x = 0.6$ , 即降低了铅含量, 但压电性能也随之降低。本文在前人工作基础上, 以 Ga<sup>3+</sup> 少量取代 BSPT64 中 B 位 Sc<sup>3+</sup> 离子, 希望利用传统氧化物烧结工艺制备出压电介电性能优异、便于商业应用的高居里温度高压电性能陶瓷。采用传统的固相反应法制备了 0.36 [ BiSc<sub>(1-x)</sub> Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ]—0.64PbTiO<sub>3</sub> ( $x = 0.001, 0.003, 0.005, 0.008, 0.01, 0.015, 0.02$ ) 系列陶瓷。笔者利用 XRD 和 SEM 等分析技术, 研究了 BGSPT64<sub>x</sub> 陶瓷的结晶性能和显微结构, 测试了其介电、压电性能, 分析了样品的居里温度、压电性能与组分之间的关系, 探索了 Ga<sup>3+</sup> 取代量的多少对 BSPT64 高居里温度压电陶瓷性能影响的规律。

\* 收稿日期: 2009-04-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60871027)

作者简介: 杨 振 (1982-), 男, 辽宁阜新人, 硕士生, 主要从事电子材料与器件研究. E-mail: lovemeful@163.com

## 1 实验方法

按照化学计量比将  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99%)、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{PbO}$  (99.9%)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99.9%) 和  $\text{TiO}_2$  (99%) 混合,为弥补铅和铋的挥发,称量时  $\text{PbO}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  按质量百分比过量 1%。随后倒入装有氧化锆球的尼龙球磨罐中,加入适量的无水乙醇,以 150 r/min 的速度在行星式球磨机上逆时针球磨 4 h–6 h。将球磨后的粉料在 120 °C 快速烘干后压块,再在 750 °C 下煅烧 2 h。煅烧后的粉料二次球磨 4 h–6 h。得到的粉料烘干过筛后加入适量 5% 的 PVA 水溶液,快速搅拌、研磨,并过 80 目和 100 目筛网造粒,使颗粒尺寸大小介于 0.12 mm–0.18 mm 之间,24 h 自然风干成形。在 10 MPa 压强下,将造粒粉料压成直径为 10 mm,厚为 0.5 mm–1.2 mm 的薄圆片。将薄圆片在 550 °C 下保温 2 h,烧去 PVA。最后,将薄圆片放在氧化铝坩埚中,以造粒粉料做为气氛垫料,在 1100 °C 下保温烧结 2 h,自然冷却至室温。把烧结成瓷的薄圆片涂上高温银浆电极,在 850 °C 下保温 10 min,自然冷却后即得到所需的样品。

对烧结后的多晶陶瓷使用 Rigaku D/MAX—2400X 射线衍射仪 (Cu  $\text{K}\alpha$ ) 分析其物相结构。采用 JEOL QUANTA 200 (荷兰) 环境电子扫描显微镜观察样品的内部形貌。样品在 120 °C 硅油中用 3 kV/mm–4 kV/mm 的电压极化 10 min。用 TH2816 宽频 LRC 电桥连接高温炉,并用计算机控制数据采集,在 25 °C–550 °C 间测试样品的介电温谱。而极化强度随外电场变化的电滞特性使用 AIXACCT 公司生产的 TF2000FE 铁电分析仪进行测试。样品的平面机电耦合系数  $k_p$  采用谐振—反谐振法测量计算,所用仪器为 Agilent4294A 阻抗分析仪。用 ZJ-3A 型准静态  $d_{33}$  测量仪测试了样品的压电常数  $d_{33}$ 。

## 2 实验结果与讨论

图 1 为不同  $\text{Ga}^{3+}$  取代量 BGSPT64 $x$  陶瓷的 XRD 衍射图谱,可以看出样品均具有纯的钙钛矿结构。图中 (200)、(210) 和 (211) 等峰均已逐渐变宽并分裂,说明体系中三方相和四方相同时存在。所有组分均处于体系的三方–四方准同型相界 (MPB)。但是从图 1 可以看出在  $\text{Ga}^{3+}$  取代量为  $x=0.01$  时 (100)、(200)、(210) 和 (211) 等衍射峰宽化和分裂最为明显,说明该组分时三方和四方相共存度最高,应具备最优的压电和介电性能。

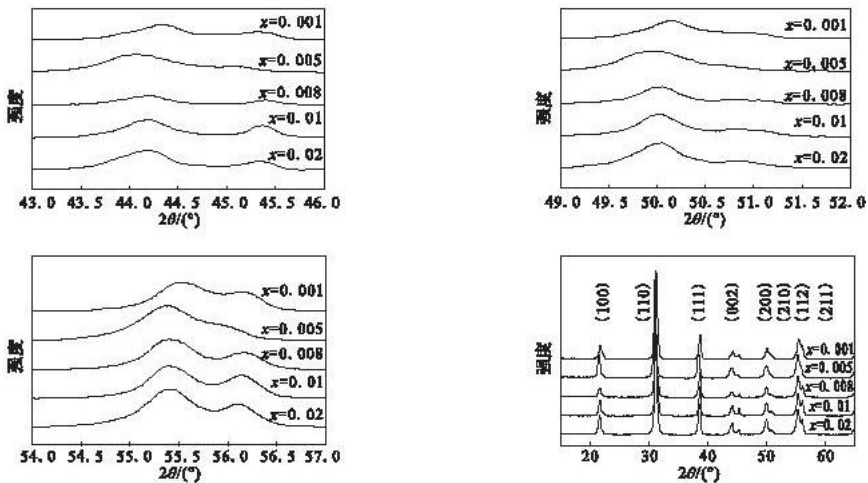


图 1 不同组分 BGSPT64 $x$  陶瓷的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of BGSPT64 $x$  ceramics for different composition

图 2 为不同  $\text{Ga}^{3+}$  取代量的 BGSPT64 $x$  陶瓷的介电常数和介电损耗的温度特性曲线,测试频率 1 kHz。在铁电相到顺电相的变化点上,介电常数达到最大值,其对应的温度被定为居里温度 ( $T_c$ )。由测试结果可以看出,在测试的组分中,由于  $\text{Ga}^{3+}$  取代量比较少, $T_c$  只有微弱的变化。同时,BGSPT64 $x$  陶瓷在较宽的温度范围表现出低的介电损耗。在温度低于 300 °C 时,BGSPT $x$  陶瓷的介电损耗均保持在 4% 以下 (1 kHz)。

BGSPT64 $x$  陶瓷在室温下具有良好的铁电性。从图 3 中可以看出  $\text{Ga}^{3+}$  取代可以略微增大剩余极化强

度。与 BSPT64 陶瓷相比较,在 Ga<sup>3+</sup> 取代量为 0.01 时,剩余极化强度  $P_r$  由 45  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  增加到 49  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,矫顽场  $E_c$  由 22 kV/cm 减为 21 kV/cm。图 4 为扫描电镜(SEM)下观察到的 BGSPT64—0.01 组分陶瓷样品的内部微观结构。陶瓷晶粒相对于 BSPT64 陶瓷有所细化,平均晶粒直径在 2  $\mu\text{m}$ —3  $\mu\text{m}$ ,并具有比较清晰的晶界。陶瓷致密性较好,没有明显的孔洞。经极化后的样品在室温下老化 72 h 后进行压电性能测试。如图 5 所示,在 Ga<sup>3+</sup> 取代量为 0.01 时其压电常数和机电耦合系数达到最大值, $d_{33}$  达到 510 pC/N, $k_p$  为 61%。Ga<sup>3+</sup> 的掺入主要取代了 Sc<sup>3+</sup>,也能少量进入 Ti<sup>4+</sup> 的位置产生一定量的氧空位,做为“硬性”添加物抑制了陶瓷晶粒的生长,提高了致密性,这样充分极化的 BGSPT64<sub>x</sub> 陶瓷的在高温环境中具有较高的压电性能较小的介电损耗,从而具有应用价值。

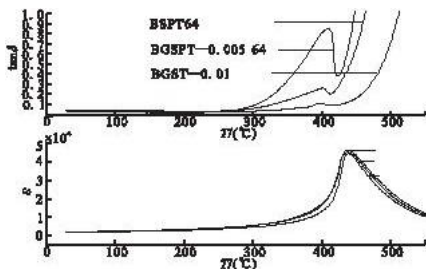


图 2 不同组分 BGSPT64<sub>x</sub> 陶瓷的介电温谱

Fig.2 Temperature dependence of dielectric properties for BGSPT64<sub>x</sub> ceramics with different compositions

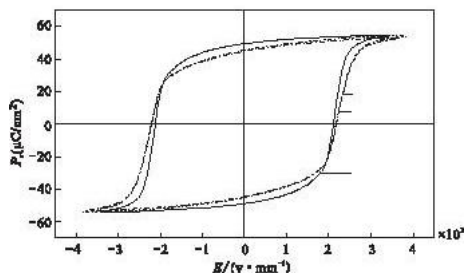


图 3 不同组分 BGSPT64<sub>x</sub> 陶瓷的电滞回线

Fig.3 Hysteresis loops for BGSPT64<sub>x</sub> ceramics with different compositions measured at room temperature

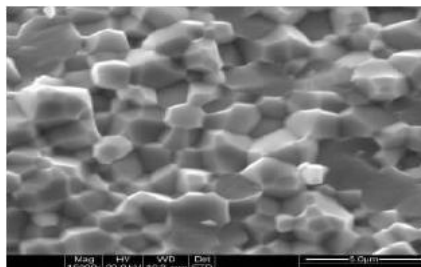


图 4 扫描电镜观察到的 BGSPT64—0.01 陶瓷断面显微组织结构

Fig.4 SEM photograph for BGSPT64—0.01 ceramic

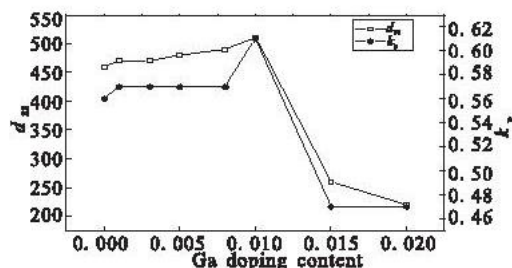


图 5 不同组分 BGSPT64<sub>x</sub> 陶瓷的  $d_{33}$  和  $k_p$

Fig.5 Compositional dependence of  $d_{33}$  and  $k_p$  for BGSPT64<sub>x</sub>

表 1 铋系压电陶瓷和商用压电陶瓷的  $T_c$  值及压电、介电性能比较

Tab.1  $T_c$ , piezoelectric and dielectric properties of Bi-based systems compared to commercial ceramics

材料	$T_c/^\circ\text{C}$	$d_{33}$ (pC/N)	$k_p$	$\epsilon_r$
PZT—5H	195	593	0.65	3 400
PZT—8	300	225	0.51	1 000
BSPT66—Mn <sup>[5]</sup>	468	270	0.48	1 250
BSPT64 <sup>[2]</sup>	450	460	0.56	2 010
BSPT64—Ga0.01 (本文)	438	510	0.61	1 400

### 3 结论

利用传统固相反应法合成了 BGSPT64<sub>x</sub> ( $x = 0.001, 0.003, 0.005, 0.008, 0.01, 0.015, 0.02$ ) 系列陶瓷。发现在 Ga<sup>3+</sup> 取代量为 0.01 时陶瓷的各项性能改善明显。居里温度可达到 438  $^\circ\text{C}$ , 压电常数  $d_{33}$  和机电耦合系数  $k_p$  分别为 510 pC/N 和 61.0%。剩余极化强度  $P_r$  和矫顽场  $E_c$  分别为 49  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和 21 kV/cm。BGSPT64<sub>x</sub> 陶瓷在高温压电器件市场有着广阔的应用前景。

## 参考文献:

- [ 1 ] 陈江丽,王斌科. PbO 对  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  压电陶瓷性能的影响[J]. 空军工程大学学报:自然科学版,2008,9(4):91-94.  
CHEN Jiangli, WANG Binke. The Effect of PbO on Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Ceramics[J]. Journal of Air Force Engineering University: Natural Science Edition, 2008, 9(4): 91-94. (in Chinese)
- [ 2 ] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, et al. Preparation and Characterization of High Temperature Perovskite Ferroelectrics in the Solid - Solution  $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$  [J]. Japanese Journal Applied Physics, 2002, 41: 2099-2103.
- [ 3 ] Eitel R E, Ransall C A, Shrout T R, et al. New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on  $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  Ceramics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2001, 40: 5999-6002.
- [ 4 ] FENG Yajun, XU Zhuo, LI Zhenrong, et al. High Temperature Piezoelectric Ceramics  $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$  near The Morphotropic Phase Boundary (MPB) [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(5): 1127-1131.
- [ 5 ] ZHANG Shujun, Eite R E. Manganese Modified  $\text{BiScO}_3-\text{PbTiO}_3$  Piezoelectric Ceramic for High Temperature Shear Mode Sensor[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 262904.
- [ 6 ] Pongtip Winotai, Nitinai Udomkanb. Piezoelectric Properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped  $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$  Ceramics[J]. Sensors and Actuators A, 2005, 122: 257-263.
- [ 7 ] CHEN Si, DONG Xianlin. Thermal Stability of  $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$  Piezoelectric Ceramics for High - Temperature Sensor Applications[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(10): 3270-3272.
- [ 8 ] CHEN Si, DONG Xianlin. Effects of Niobium Doping on the Microstructure and Electrical Properties of  $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$  Ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(2): 477-482.
- [ 9 ] ZHAO Wei, WANG Xiaohui. Preparation and Characterization of Nanocrystalline  $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$  Powder[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(4): 1200-1204.
- [ 10 ] WEN Hai, WANG Xiaohui. Fabrication and Properties of Sol - Gel - Derived  $\text{BiScO}_3-\text{PbTiO}_3$  Thin Films[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(7): 2345-2347.
- [ 11 ] CHENG Jinrong, ZHU Wenyi. Fabrication and Characterization of  $x\text{BiGaO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ : A High Temperature Reduced Pb - content Piezoelectric Ceramic[J]. Materials Letters, 2003, 57: 2090-2094.
- [ 12 ] CHENG Jinrong, MENG Zhongyan. High - field and High -  $T_c$  Piezoelectric Ceramics Based on  $\text{Bi}(\text{Ga}, \text{Fe})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  Crystalline Solutions[J]. J Appl Phys, 2005, 98: 084102.

(编辑:徐楠楠)

## The Effect of $\text{Ga}^{3+}$ Replacing $\text{Sc}^{3+}$ on Properties of BSPT64 High Temperature Piezoelectric Ceramics

YANG Zhen, ZHANG Wu - sen, WANG Bin - ke, TIAN Xiao - xia, ZHAO Jing - bo, QU Shao - bo  
(Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

**Abstract:** Ceramics of  $0.36[\text{BiSc}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{O}_3]-0.64\text{PbTiO}_3$  ( $x = 0.001, 0.003, 0.005, 0.008, 0.01, 0.015, 0.02$ ) are prepared by conventional solid state reactions when  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  is doped into  $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$  (BSPT64) system. The analysis results of X - ray diffraction reveal that  $\text{Ga}^{3+}$  replacing  $\text{Sc}^{3+}$  does not change the perovskite structure of BSPT64. The dielectric and piezoelectric properties are investigated. The results show that BGSPT64 - 0.01 has an optimized characterization, i. e. its piezoelectric coefficient  $d_{33}$ , planar coupling coefficient  $k_p$ , remnant polarization  $P_r$  and coercive field  $E_c$  are respectively 510 pC/N, 61%, 49  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and 21 kV/cm. The research results show that the BGSPT64 - 0.01 ceramics is a good candidate material for the piezoelectric actuator and transducers.

**Key words:** BGSPT; high Curie temperature; piezoelectric ceramics

(本卷终)