中国科学: 化学 2011 年 第 41 卷 第 11 期: 1706 ~ 1711
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

超高温压电陶瓷 $CaBi_2Nb_2O_9$ 的定向生长及性能

田晓霞*, 屈绍波, 王斌科, 张武森, 赵建峰

空军工程大学理学院, 西安 710051
*通讯作者, E-mail: xiaoxiatian@126.com

收稿日期: 2011-02-25; 接受日期: 2011-05-31; 网络版发表日期: 2011-07-12
doi: 10.1007/s11426-011-4342-7

摘要 将熔盐法制备的片状 $CaBi_2Nb_2O_9$(CBNO)前驱体在 1050 ℃烧结成陶瓷, 对陶瓷晶粒取向和形貌进行了分析和表征, 研究了其介电、铁电和压电性能. 与传统固相法制备的样品相比较, 新工艺制备出的 $CaBi_2Nb_2O_9$ 陶瓷, 烧结温度降低, 晶粒定向生长, 具有明显织构特征, 室温时极化变得容易, 介电损耗减小, 压电系数明显提高.

关键词
$CaBi_2Nb_2O_9$
超高温
定向生长
性能

1 引言

压电陶瓷是一类实现机械能与电能相互转换的功能材料, 广泛应用于机械、电子、通讯、军事等领域, 尤其在信息检测、转化、处理和储存等技术领域起着极其重要的作用[1~4]. 随着现代科学技术的发展, 原子能、能源、航空航天、冶金、石油化工等许多领域迫切需要能够在更高温度下工作的电子设备[5, 6], 但研制超高温压电性能的压电器件十分困难, 主要原因一是高居里点(T_c > 700 ℃)的压电材料很少, 超高温居里点(T_c > 900 ℃)的压电材料更是十分稀少; 二是材料的高居里点与高压电性能通常难以兼备, 高居里点的压电材料其压电性能大都很低[7~9].

铋层状结构材料具有居里温度高、介电常数低、老化速率小等特点, 特别适用于高温高频工作环境, 但此类材料因自发极化转向受空间二维结构限制, 存在矫顽场强 E_c 高、难于极化、材料压电活性低等缺点[7~10]. 近年来, 国内外学者在开发铋层状结构压电陶瓷方面作了大量研究[5~15], 国外具有代表性的有英国 Queen Mary University of London 的 Yan 等、美国 The Pennsylvania State University 的 Zhang 等、日本 Waseda University 的 Tsuzuki 等、瑞士 EPFL Lab 的 Damjanovic 等; 国内也有不少研究机构, 上海硅酸盐研究所、山东大学、四川大学、浙江大学、扬州大学等科研院所. 对铋层状材料的改性一般采用掺杂改性和工艺改进两条途径, 其中掺杂改性虽然能有效提高材料压电性能, 但同时降低了其居里温度[7~10]; 工艺改进是采取晶粒定向技术, 实现陶瓷织构化, 使陶瓷具有类似单晶的各向异性, 一般采用等离子火花烧结技术(SPS)、热锻(hot-forging, 简称 HF)、热压(hot-pressing, 简称 HP)、模板(templated grain growth, 简称 TGG)及反应模板晶粒生长法(reactive templated grain growth, 简称 RTGG)等[11~15]. 但这些方法成本高、工艺复杂, 不适合于大规模生产, 且模板工艺过程中由于添加黏合剂, 在烧结过程因排放气体而造成陶瓷中气孔增加、致密性差. 目前, 铋层状超高温压电陶瓷的研究还没有取得突破性结果.

为了寻求制备超高温压电陶瓷新途径, 提高该类材料性能以达到实用化要求, 我们试图找到一种全新的晶粒定向方法, 既能得到高的取向度, 又不需要制备模板晶粒. 根据铋层状结构材料生长习性, 我们选择居里温度超过 900 ℃的 $CaBi_2Nb_2O_9$ (CBNO), 首先采用熔盐法制备各向异性明显的 CBNO 前驱粉体, 再将这种取向明显的前驱粉体进

行烧结, 实现陶瓷织构化. 这种陶瓷制备工艺既可以实现陶瓷晶粒生长的定向性, 提高其性能, 又能克服模板工艺过程中添加的黏合剂在烧结过程排放气体而造成陶瓷气孔增加、致密性差的缺点, 工艺简单, 适合大规模生产.

2 实验

2.1 CBNO 粉体的制备

以分析纯 Bi_2O_3 (99%)、$CaCO_3$(99%)和 Nb_2O_5(99.5%)为原料, 按化学计量比混和, 加入一定量的 NaC1(99.8%)-KC1(99%)作为熔盐, 以乙醇为介质, 二氧化锆球球磨 24 h, 混合均匀后于 80 ℃烘箱中烘干除去乙醇, 干燥后的粉体放在密闭的氧化铝坩埚中, 在 800~1000 ℃热处理. 得到的粉体用热的去离子水反复超声清洗, 以除掉其中的 NaC1 和 KC1, 直到滤液用硝酸银试剂检测不到 Cl^-为止, 最后在乙醇中超声洗涤几次, 低温烘干后即得到 CBNO 粉体, 具体过程详见文献[16]. 使用相同的原料, 采用传统固相法在 950 ℃预烧结合成 CBNO 陶瓷前驱粉体作为比较.

2.2 CBNO 陶瓷的制备

分别向两种不同方法制备的粉体中加入一定量的聚乙烯醇(PVA)进行造粒, 在压片机上利用模具将造好粒的粉体压制成直径 10 mm、厚度 0.8 mm 左右的圆片, 将成形的样品置于马弗炉中, 控制升温速率, 在一定的热处理温度下烧结成陶瓷.

2.3 样品相结构、微观形貌及性能测试

采用 Rigaku D/max 2500V PCX 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的相结构; 陶瓷样品经表面抛光及超声波清洗处理后, 在低于烧结温度 75 ℃的温度下热腐蚀 30 min 后快速冷却, 将热腐蚀后的样品表面进行喷金, 使用 JEOL 6700F 型环境扫描电子显微镜观察其晶粒形貌; 样品打磨到厚度 0.5 mm 左右后继续抛光至 0.3 mm, 用超声波清洗, 涂上电极, 采用 RT 6000HVS 铁电测试系统测量样品的电滞回线, 测试频率为 10 Hz; 部分陶瓷上下表面涂导电铂浆, 采用 HP4192A 型阻抗分析仪测量样品的介电性能; 采用中国科学院声学研究所生产的 ZJ-2A 型压电测试仪测量压电陶瓷的压电常数 d_{33}.

3 结果与分析

3.1 CBNO 粉体的形貌与成份

在一定条件下分别采用固相法、熔盐法制备纯相 CBNO 粉体, 具体结果详见文献[16]. 图 1 是两种不同方法合成的 CBNO 粉体 SEM 照片. 图 1(a)是采用固相法经 950 ℃热处理后得到的样品, 该粉体中, 晶体颗粒接近球形, 呈现各向同性. 图 1(b)是在熔盐与原料的质量比为 1∶1、热处理温度为 900 ℃时, 采用熔盐法合成的 CBNO 粉体, 样品中晶粒结晶完全, 大小均匀, 沿一定方向生长、呈片状、各向异性明显.

为了进一步判断样品中是否含有未清洗干净的 Na、K 元素, 并分析样品所包含的元素种类及组成, 以氩气为保护气, 在样品表面喷射少量金, 以增强其导电性, 用扫描电镜自带的电子能谱对熔盐法制备的样品进行原位元素分析, 得到样品的电子能谱(EDS)图, 如图 2 所示. 表中数据显示, 样品中除喷射的 Au 元素外, 包含 Ca、Bi、Nb 和 O 四种元素, 其原子个数比约为 1∶2∶2∶9, 表明样品的组成为 $CaBi_2Nb_2O_9$, 没有出

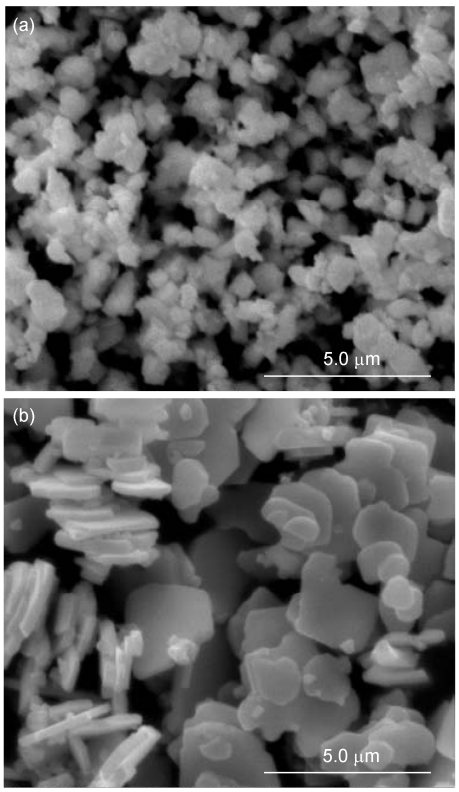


图 1 固相法 950 ℃(a)和熔盐法 900 ℃(b)制备的 CBNO 粉体 SEM 照片

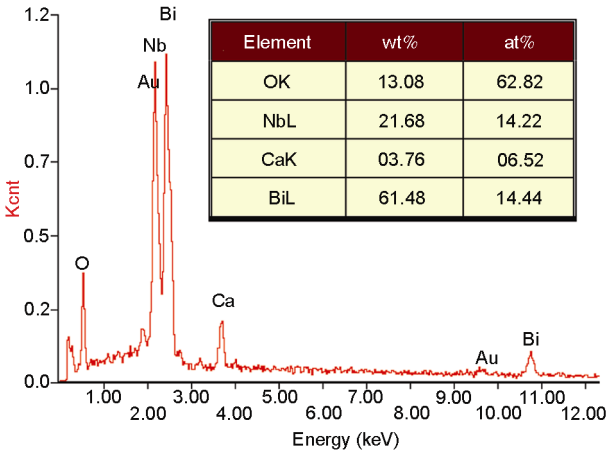


图 2 熔盐法制备 CBNO 粉体的 EDS 图谱

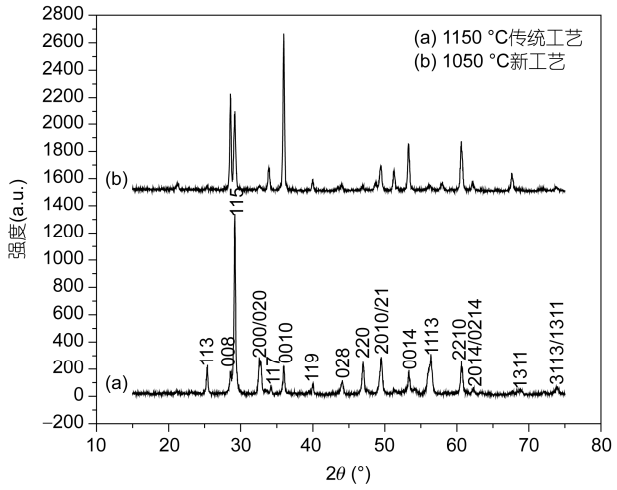


图 3 CBNO 陶瓷的 XRD 图谱

现 Na、K 元素等其它杂质.

3.2 CBNO 陶瓷的结构与形貌

图 3 是不同方法制备的 CBNO 陶瓷的 XRD 谱图. 其中图 3(a)为采用固相法在 1150 ℃热处理 2 h 后得到的样品图谱, 图 3(b)为采用新工艺在 1050 ℃热处理 1 h 后得到的样品图谱. 由 XRD 谱可以看出, 样品均为纯 CBNO 相, 没有任何杂质相的特征峰出现. 对于自由取向的固相法制备的陶瓷样品, 其 XRD 图谱中, 相对强度最强的峰对应晶面为(115), 熔盐法制备的样品图谱中所有(00*l*)的峰相对强度明显增强, (115)峰相对强度减弱, (200)等峰几乎消失, 这些都显现出晶粒沿晶轴 *c* 方向择优生长. 陶瓷中晶粒排列的定向程度, 可以通过对 XRD 图谱中各衍射峰强度的测量和计算来确定, 以取向度 Lotgering 因子 *f* 来表示[11], *f* 被定义为:

$$f=\frac{P-P_0}{1-P_0} \qquad P=\sum I_{(00l)}\Big/\sum I_{(hkl)}$$

式中: *f* 为取向度; $\sum I_{(00l)}$ 为图谱中所有(00*l*)晶面的衍射峰强度之和; $\sum I_{(hkl)}$ 为包括(00*l*)在内的所有衍射峰强度之和. P_0 对应于无取向材料的 *p* 值, 对于晶粒取向完全随机分布的样品, 有 $P = P_0$, $f = 0$; 而对于晶粒完全定向排列的样品, 则有 $P = 1$, $f = 1$. 因此, 根据陶瓷中晶粒定向排列的程度不同, *f* 的值在 0 到 1 之间, *f* 越大, 表明陶瓷的定向程度越高[10~17]. 通过计算得到新工艺制得的陶瓷的取向度大约达到了 43%, 这说明陶瓷中晶粒生长沿一定取向形成了织构陶瓷.

图 4 是分别用两种不同工艺制备的样品经表面抛光、热腐蚀后及断面的扫描电子显微镜照片. 图 4(a)和(b)是采用固相法在 1150 ℃热处理 2 h 得到的样品表面和断面形貌; 图 4(c)和(d)是采用新工艺在 1050 ℃热处理 1 h 得到的样品表面和断面形貌; 图 4(e)、4(f)是采用新工艺在 1080 ℃热处理 1 h 得到的样品表面和断面形貌. 观察图 4(a)和(b)可以看出, 传统工艺制备的 CBNO 陶瓷晶粒随机生长, 排布杂乱无章; 从 4(c)中可观察到, 晶粒形貌呈片状, 径向比大, 晶粒取向生长, 这是由于晶粒生长速率在 *A*-*B* 平面内和沿 *C* 轴方向上相异, 片状晶的厚度方向为 *C* 轴方向, 这和陶瓷的 XRD 图谱显示样品(00*l*)峰的相对强度最大相一致; 从图 4(d)中可看到, 陶瓷晶粒形成了具有明显织构特征的形貌; 从图 4(e)和(f)中可看出, 随着热处理温度的升高, 晶粒不断长大, 当热处理温度为 1080 ℃时, 晶粒中出现了大块的板条状形貌, 径向尺寸可达近 10 μm, 晶粒、晶界之间有相互黏连现象, 并伴随有少量析出物. 陶瓷表面研磨抛光后采用阿基米德法测定表观密度, 传统固相法在 1150 ℃和新工艺在 1050 及 1080 ℃制备的样品密度分别达到了理论值的 92%、98%和 96%(理论密度为 7.038 g cm^{-3}, JCPDS 卡片, 编号为 49-0608), 说明新工艺制备的陶瓷致密性明显优于传统工艺制备的陶瓷. 由于物质在熔盐中的迁移速率远高于其在固相中的迁移速率, 所以熔盐法可显著降低反应温度和缩短反应时间; 同时, 熔盐法还可有效地控制晶粒尺寸和形

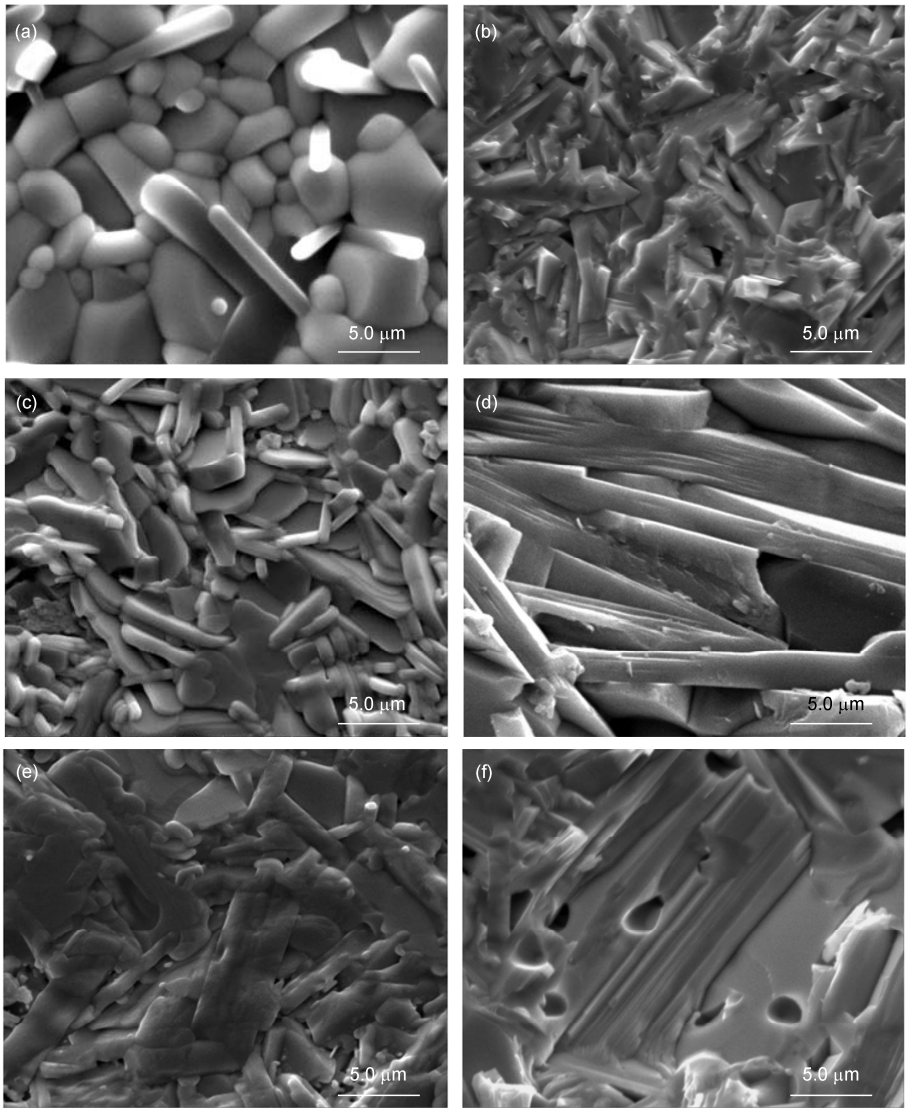


图 4　固相法 1150 ℃样品表面(a)及断面(b); 新工艺 1050 ℃样品表面(c)及断面(d); 新工艺 1080 ℃样品表面(e)及断面(f)

状, 合成具有特定形貌的粉体[5, 13~16], 而这些粉体在干压成型过程中由于压力梯度的存在使得粉体的排布具有初步的择优取向, 在随后的烧结过程中, 以片状粉体的径向(00*l*)面为生长核心, 形成具有织构化特征的陶瓷.

3.3　不同工艺制备的 CBNO 陶瓷性能

3.3.1　介电性能

图5是不同工艺制备的CBNO陶瓷样品在1 MHz频率下, 相对介电常数随温度变化的曲线. 两种方法制备的样品均在940 ℃左右, 相对介电常数出现最大值, 对应着铁电-顺电的相变温度, 呈正常铁电体特征. 从图谱上可以看到, 使用传统工艺制备的CBNO陶瓷在温度高于400 ℃, 其介电曲线已明显开始呈上升趋势, 说明传统工艺陶瓷样品在温度高于400 ℃, 其热电导效应已占主导地位[12]; 使用新工艺制备的CBNO陶瓷从室温到600 ℃左右, 介电曲线平坦, 相对介电常数无明显变化, 说明在600 ℃以前, 样品具有很好的温度稳定性. 新工艺制备的陶瓷最大相对介电常数ε_r = 350, 传统工艺制备样品的最大ε_r = 225, 由于二者均为CBNO相, 因此这种相对介电常数的差别可能与二者的显微结构不同有关. 图中显示的是不同样品的介电损耗图谱, 可以看出, 与传统法制备

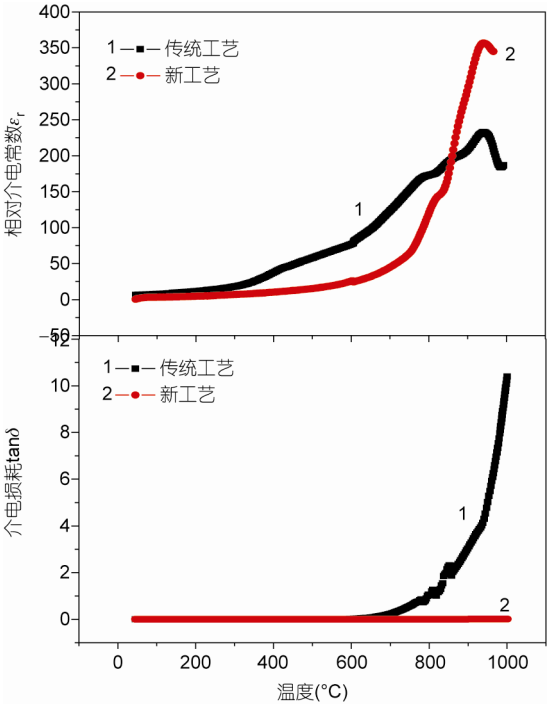


图 5 不同工艺制备样品的介电温谱

的样品介电损耗相比较, 新工艺制备的样品介电损耗有明显降低.

3.3.2 铁电和压电性能

图 6 是两种不同工艺制备的样品电滞回线 *P-E* 图谱. 最大电场强度为 E_m = 100 kV cm^{-1}时, 新工艺制备的样品剩余极化(2 P_r)为 0.8 μC cm^{-2}, 矫顽场(2 E_r)为 48.6 kV cm^{-1}. 而传统工艺制备的样品在同样的条件下得到的曲线呈圈形, 样品的损耗较大[6, 9]. 采用新工艺制备的样品, 致密性增强, 晶体定向生长, 使

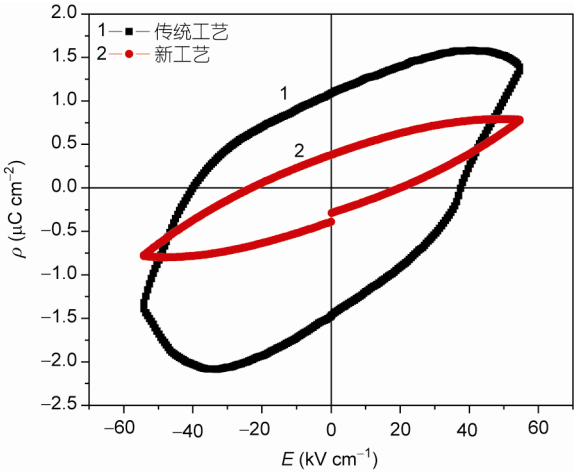


图 6 不同工艺制备样品的电滞回线

得畴的反转变得容易, 所以室温下极化也就变得容易[5~8, 11~15]. 将样品置于 140 ℃的硅油中, 在 120 kV cm^{-1} 的直流电下极化 30 min 测其压电性能, 得到新工艺制备的样品压电常数 d_{33} 为 10~12 pC/N, 而传统固相法制备的 CBNO 陶瓷 d_{33} 为 5 pC/N 左右[10, 11], 可见织构化陶瓷压电性能比自由取向陶瓷大大提高.

4 结论

以 $CaCO_3$ 和金属氧化物为原料, 采用熔盐法制备了各向异性明显的片状 CBNO 粉体, 经压片、排粘后, 在 1050 和 1080 ℃热处理烧结成陶瓷. 与传统固相法制备的样品相比较, 新工艺制备的 CBNO 陶瓷, 晶粒沿(00*l*)面定向生长, 形成具有织构化特征陶瓷. 烧结温度低, 表观密度增大, 室温时陶瓷极化变得容易, 介电损耗减小, 压电系数明显提高.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(50632030 & 10804130)资助, 特此致谢.

参考文献

1 Damjanovic D. Materials for high temperature piezoelectric transducers. *Solid State Mater Sci*, 1998, 3: 469–473
2 Korzunova L. Piezoelectric ceramics for high-temperature transducers. *Ferroelectrics*, 1922, 134: 175–180
3 Zhang SJ, Eitel RE, Randall CA, Shrout TR, Alberta EF. Manganese-modified $BiScO_3$-$PbTiO_3$ piezoelectric ceramic for high temperature shear mode sensor. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 2629–2632
4 吕应刚, 戴哗, 王春雷, 王洪超. K, Na 比对 KNNT 陶瓷性能的影响, 中国科学 G 辑: 物理 力学 天文学, 2009, 39: 1454–1458
5 Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices1. The structure type of $CaNb_2Bi_2O_9$. *Ark Kemi,* 1949, 1: 463–480
6 Wang CM, Shrout TR, Wang JF, Zhang SJ. Piezoelectric and electromechanical properties of ultrahigh temperature $CaBi_2Nb_2O_9$ ceramic. *Phys. Status Solidi RRL*, 2009, 3: 49–51

7 Sugawara T, Nomura Y, Kimura T, Tani T. Fabraction of [111] oriented $BaTiO_3$ bulk ceramics by reactive-templated grain growth. *J Ceram Soc Jpn*, 2001, 109: 881–884
8 Matsuda H, Iijima T, Uchida H, Okada I, Watanabe T, Funakubo H, Osada M, Kakihana M. Synthesis and electrical properties of Sr- and Nb-cosubstituted $Bi_{4-x}SrxTi_{3-x}Nb_xO_{12}$ polycrystalline thin films. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: 949–952
9 Jing XZ, Li YX, Yang QB, Zeng JT, Yin QG. Influence of different templates on the textured $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics by the reactive templated grain growth process. *Ceram Int*, 2004, 30: 1889–1893
10 Yan HX, Zhang HT, Ubic R, Reece MJ, Liu J, Shen ZJ, Zhang Z. A lead-free high-curie-point ferroelectric ceramic $CaBi_2Nb_2O_9$. *Adv Mater,* 2005, 17:1261–1265
11 Yan HX, Zhang HT, Reece, MJ, Dong XL. Thermal depoling of high T_c Aurivillius phase ferroelectric ceramics. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 082911–082914
12 Zhou DX, Hui L, Gong SP, Hu YX, Han K. Preparation of lead-free piezoelectric ceramic by aqueous gelcasting. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91: 2792–2796
13 Zhang HT, Yan HX, Michael JR. Microstructure and electrical properties of Aurivillius phase $(CaBi_2Nb_2O_9)_{(1-x)}(BaBi_2Nb_2O_9)_x$ solid solution. *J Appl Phys*, 2010, 108: 014109
14 Kan YM, Jin XH, Wang PL, Li YX, Cheng YB, Yan DS. Anisotropic grain growth of $Bi_4Ti_3O_{12}$ in molten salt fluxes. *Mater Res Bull*, 2003, 38: 567–576
15 Tadashi T, Koiohiro S. Grain orientation and electrical properties of hat-forged $Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics. *Jpn J Appl Phys,* 1980, 19: 31–39
16 田晓霞, 屈绍波, 裴志斌. 熔盐法合成 $CaBi_2Nb_2O_9$ 粉体. 硅酸盐学报, 2010, 38: 70–74
17 陈全亮, 陈茂龙, 毛少瑜, 等柠檬酸法制备复氧化物材料的配位结构化学. 中国科学: 化学, 2011, 41: 645–653

Grain oriented growth and properties of ultra-high temperature $CaBi_2Nb_2O_9$ piezoelectric ceramics

TIAN XiaoXia, QU ShaoBo, WANG BinKe, ZHANG WuSen & ZHAO JianFeng

College of Science, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China

Abstract: $CaBi_2Nb_2O_9$(CBNO) ceramics were prepared at 1050 °C using regular flake-like CBNO powders as the precursor, synthesized by the molten salts synthesis method. The tropism degree and microstructure of the ceramics were analyzed, and the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties were characterized. Compared with conventional methods, the properties of CBNO ceramics by the new preparation method were found to be better. As the sinter temperature decreases, the grain growth becomes regular with textured features. The polarization process becomes easy to be realized at room temperature. Moreover, the dielectric loss decreases and the piezoelectric constant increases significantly.

Keywords: $CaBi_2Nb_2O_9$, ultra-high temperature, grain oriented growth, performance