

# $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ( $x=0-0.05$ ) 压电陶瓷的制备及其电学性能研究<sup>①</sup>

陈维鑫 孙力 牛键 刘青梅 陶玲玲 付鹏

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘要** 采用固相合成法制备了  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x=0-0.05$ ) 压电陶瓷, 通过 XRD、SEM 和电学性能测试方法研究了不同含量  $\text{ZrO}_2$  对陶瓷样品结构和性能的影响. XRD 分析发现,  $\text{ZrO}_2$  的掺杂没有改变陶瓷的钙钛矿结构, 但 Zr 元素的掺杂使得晶胞参数减小; SEM 图片显示, 随着  $\text{ZrO}_2$  的加入, 样品平均晶粒尺寸减小, 且晶粒尺寸分布更加均匀;  $\text{ZrO}_2$  的加入显著影响了样品的电学性能, 随着  $\text{ZrO}_2$  的加入, 室温剩余极化强度 ( $P_r$ )、矫顽场 ( $E_c$ ) 和压电常数 ( $d_{33}$ ) 都先增加后减小, 当  $x=0.01$  时  $P_r$  和  $E_c$  分别达到最大值  $35.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $4.72 \text{kV}/\text{mm}$ , 当  $x=0.03$  时  $d_{33}$  达到最大值  $144 \text{pC}/\text{N}$ ; 随着  $\text{ZrO}_2$  的加入, 陶瓷样品常温介电常数增大, 退极化温度  $T_d$  逐渐下降, 且各样品都具有典型的弛豫特性.

**关键词**  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  压电陶瓷; 结构; 压电性能; 铁电性能; 介电性能

**中图分类号** O646.5

**文献标识码** A

## 0 引言

压电陶瓷是一类具有机械能和电能可以互相转换的功能材料, 广泛应用于各类的电子设备中. 目前广泛使用的压电陶瓷是以  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  为主的含铅陶瓷, 但此类材料在制备和使用过程中容易产生污染, 对人体健康不利, 世界很多国家都制定了相关政策限制或禁止生产和使用含铅压电陶瓷<sup>[1-3]</sup>. 因此, 无铅压电陶瓷已成为目前此压电陶瓷领域研究的热点, 不但可满足环保要求, 还可满足对压电陶瓷的不同需求, 具有较大的意义.

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) 基无铅压电陶瓷由于具有较大的剩余极化强度和较高的居里温度而备受关注, 但由于 BNT 陶瓷矫顽场和电导率大, 不容易极化, 从而难以实现高性能<sup>[4-6]</sup>. 为改善极化性能, 通过 BNT 与  $\text{BaTiO}_3$  的复合<sup>[7-10]</sup>, 可形成具有准同型相界 (MPB) 结构的  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (BNBT6) 陶瓷, 由于在 MPB 附近, 有较大的极化活性, 极化时电畴容易转向, 可大大提高其饱和及剩余极化强度, 因此 BNBT6 陶瓷具有良好的介电、铁电和压电性能, 具有较好的应用前景. 我们在前期的研究中发现<sup>[11-14]</sup>, 通过添加稀土氧化物进行 A 位 (Na、Bi 位) 掺杂改性可明显改善 BNBT6 陶瓷的电学性能. 但在 BNBT6 陶瓷的研究中, 对 B 位 (Ti 位) 掺杂的研究较少, 由于  $\text{Ti}^{4+}$  (0.060 5 nm) 和  $\text{Zr}^{4+}$  (0.072 nm) 离子半径相差不大, 理论上可实现置换固溶, 因此我们采用 Zr 元素 (以  $\text{ZrO}_2$  形式加入) 对 BNBT6 陶瓷的 B 位掺杂方法, 制备了  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (BNBTZ) 无铅压电陶瓷, 并研究了 Zr 元素掺杂对 BNBTZ 陶瓷的结构和电学性能的影响.

① 收稿日期: 2018-08-26

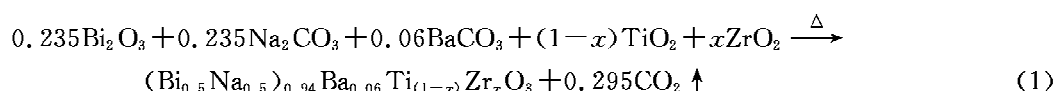
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51502127); 山东省高等学校科研计划项目 (J17KA005); 中国博士后科学基金 (2017M622196); 中国科学院无机功能材料古器件重点实验室开放课题项目 (KLIFMD201705); 聊城大学大学生科技文化创新基金 (26312171927); 大学生创新创业训练计划项目基金 (CXCY2018090) 资助

通讯作者: 付鹏, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 功能陶瓷材料, E-mail: fupeng@lcu.edu.cn.

## 1 实验过程

### 1.1 材料制备及加工

所用原料为:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (国药集团化学试剂有限公司, 纯度: 99.0%)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (国药集团化学试剂有限公司, 纯度: 99.8%)、 $\text{BaCO}_3$  (国药集团化学试剂有限公司, 纯度: 99.0%)、 $\text{TiO}_2$  (国药集团化学试剂有限公司, 纯度: 98.0%) 和  $\text{ZrO}_2$  (国药集团化学试剂有限公司, 纯度: 99.0%)。根据 BNBTZ 化合物的化学计量比进行配比, 准确称量后, 以无水乙醇为球磨介质球磨 16 h, 球磨转速为 150 转/min; 把得到的料浆放入烘箱干燥后, 把烘干后的粉体压成圆块后在  $850^\circ\text{C}$  下保温 2 h, 通过式(1)所示的固相反应合成 BNBTZ 化合物



烧结后的 BNBTZ 化合物经研磨后, 再在水乙醇介质中球磨 16 h, 球磨转速为 150 转/min, 把球磨后得到的料浆烘干后加入质量分数 8% 的 PVA (聚乙烯醇) 溶液作为粘结剂, 然后造粒, 用等静压成型法在 200 MPa 压力下压制成直径 12 mm、厚 1 mm 左右的圆片, 放入窑炉中以  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $610^\circ\text{C}$  保温 6 h 排除粘结剂 PVA, 然后以  $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $1150^\circ\text{C}$  保温 2 h 烧结得到 BNBTZ 陶瓷。陶瓷样品两面敷银浆, 以  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $650^\circ\text{C}$  保温 20 min 烧成电极。在常温硅油中进行极化, 极化场强为 6-7 kV/mm。

### 1.2 结构和性能测试

分别采用 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV, Rigaku, Japan) 测试陶瓷物相的 XRD 图谱; 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Zeiss, merlin compact, Germany) 观察样品表面微观形貌; 铁电分析仪 (TF2000, Germany) 测试电滞回线和电致应变曲线。准静态  $d_{33}$  测量仪 (YE2730, 中国科学院声学研究所) 测量压电常数  $d_{33}$ , 采用精密阻抗分析仪 (Agilent 4192A, America) 测试陶瓷样品的介电常数随温度的变化曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为 BNBTZ 陶瓷的 XRD 图谱, 从图 1 可以看出: Zr 元素的加入没有改变 BNBT6 陶瓷的钙钛矿结构, 说明  $\text{ZrO}_2$  掺杂量不大于 0.05 时 Zr 会完全固溶进入 BNBT6 晶格形成单一固溶体; 但从图 1(B) 中放大的 XRD 图谱中还可以看出, Zr 元素的掺杂会使得衍射峰左移, 根据布拉格方程

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2)$$

其中  $d$  为晶面间距,  $\theta$  为布拉格角,  $\lambda$  为 X 射线波长, 为一常数。可知, 其衍射峰左移意味着晶胞参数增大, 这是由于  $\text{Zr}^{4+}$  半径 (0.072 nm) 大于  $\text{Ti}^{4+}$  (0.060 5 nm), 当  $\text{Zr}^{4+}$  替代  $\text{Ti}^{4+}$  时, 会出现晶格畸变, 增大了晶面间距。

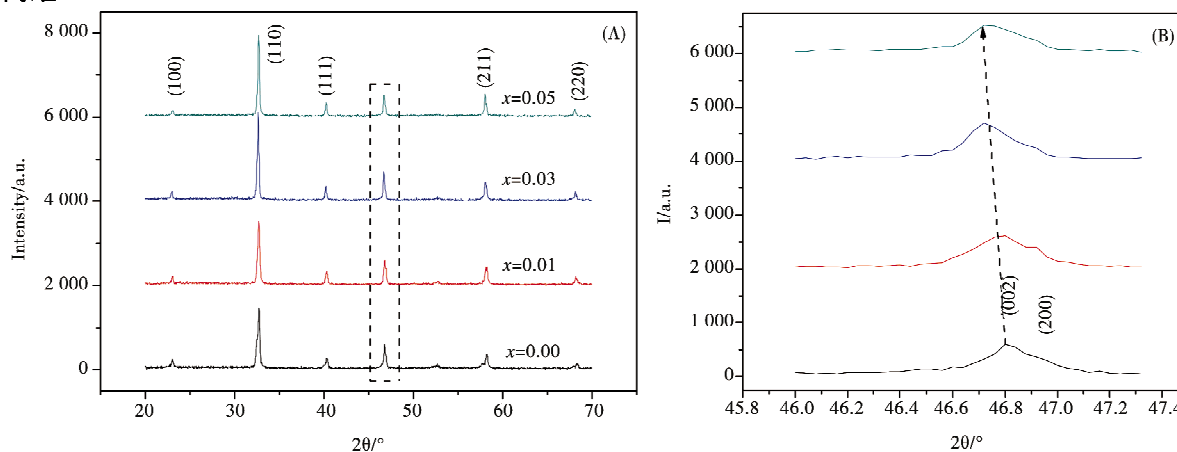


图 1 BNBTZ 陶瓷 XRD 图谱 (其中(B)为(A)中方框放大)

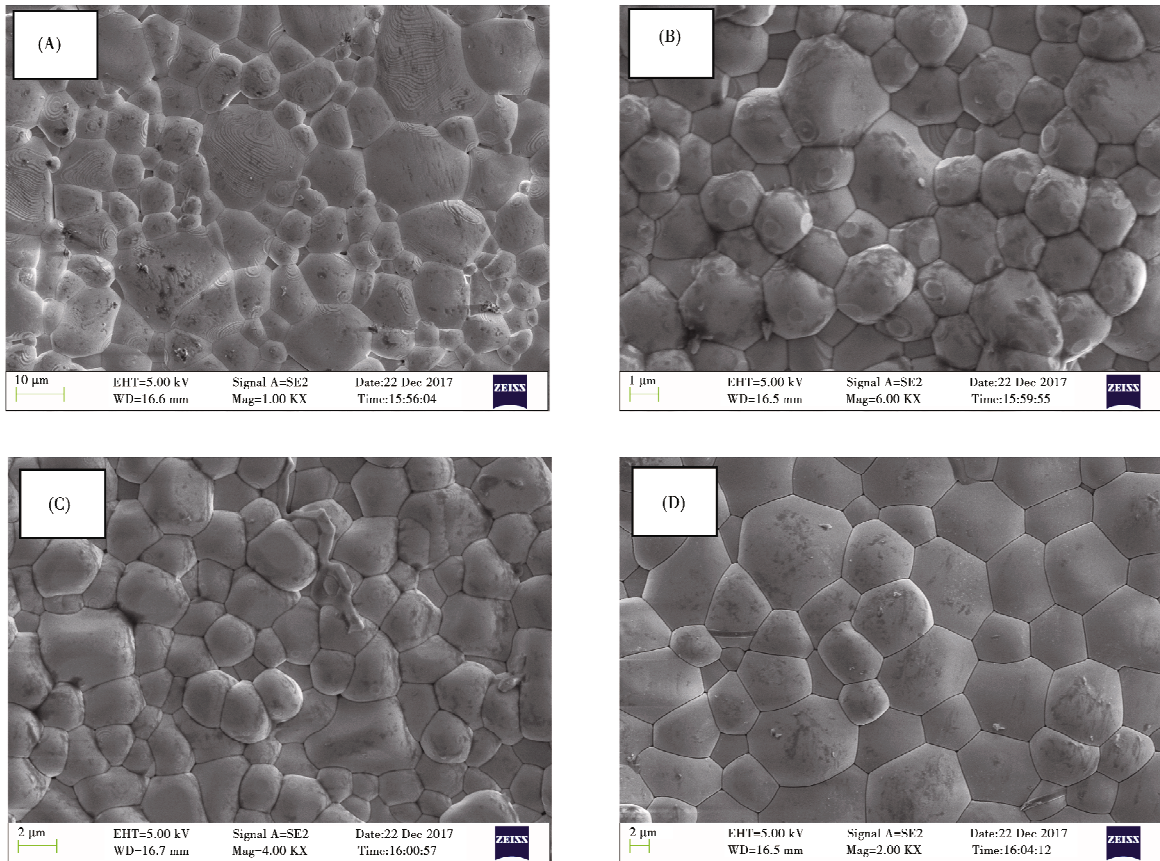


图 2 BNBTZ 陶瓷表面的 SEM 图:(A)  $x=0.00$ ; (B)  $x=0.01$ ; (C)  $x=0.03$ ; (D)  $x=0.05$

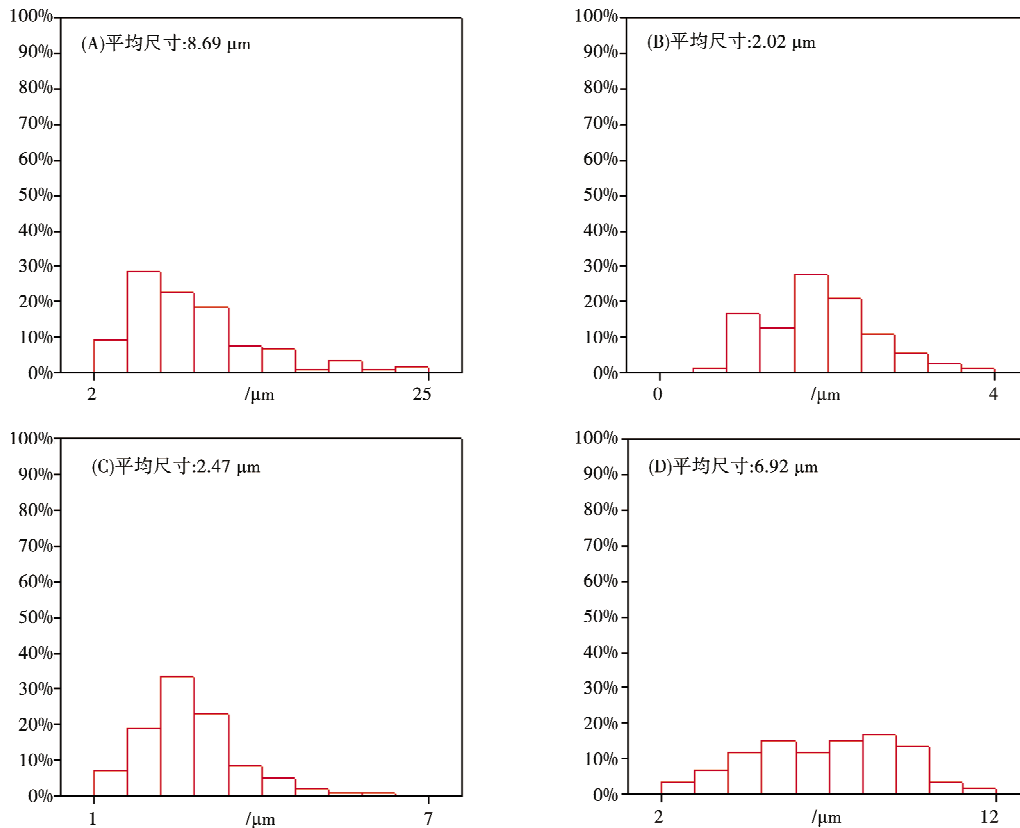


图 3 BNBTZ 陶瓷晶粒尺寸分布图

### 2.3 电性能分析

#### 2.2 SEM 分析

图 2 为 BNBTZ 陶瓷表面的 SEM 图,从图 2 可以看出,1500℃ 烧结的 BNBTZ 陶瓷晶粒结晶良好,气孔率低,结构致密.图 3 是根据图 2 的 SEM 图采用 Nano measurer 软件分析所得的 BNBTZ 陶瓷晶粒尺寸分布图,从图 3 可知,随着  $ZrO_2$  的加入,陶瓷平均晶粒尺寸整体下降,且随着  $ZrO_2$  含量的增加,平均晶粒尺寸呈先减小后增加的趋势.在陶瓷烧结中,一方面, $ZrO_2$  会偏聚在晶界处,抑制晶粒的生长;另一方面,不同离子的置换造成的晶格畸变,有利于固相传质的发生会促进陶瓷烧结,使得晶粒长大<sup>[15]</sup>.本实验范围内的陶瓷晶粒变化应受二者的共同作用,而加入  $ZrO_2$  后 BNBTZ 陶瓷晶粒平均尺寸的下降应是前者的作用更为显著,而后期的晶粒长大则是后者作用增大的结果.另外,与纯 BNBT6 陶瓷的晶粒分布相比,添加  $ZrO_2$  后陶瓷样品的晶粒尺寸分布更加均匀,晶粒尺寸分布范围更窄.

图 4 是 BNBTZ 陶瓷样品的电滞回线,图 5 是从电滞回线分析得到的剩余极化强度( $P_r$ )和矫顽场( $E_c$ )随 Zr 含量的变化曲线,从两图中都可以看出, $ZrO_2$  的加入明显改变了陶瓷样品的铁电性能,剩余极化强度和矫顽场都是先增加后减小,在  $x=0.01$  时, $P_r$  和  $E_c$  分别达到最大值  $35.7 \mu C/cm^2$  和  $4.72 kV/mm$ ,但当  $ZrO_2$  添加量达到 0.05 时,电滞回线急剧收缩,铁电性大幅下降,出现了束腰现象,呈现弛豫相特征,表明 Zr 元素的掺杂促使陶瓷由铁电相向弛豫相的转变.

图 6 是  $d_{33}$  随  $ZrO_2$  含量的变化曲线,从图中可以看出,随  $x$  增加, $d_{33}$  先增大后减小, $d_{33}$  在  $x=0.03$  时达到最大值  $144 pC/N$ ,说明 Zr 的掺杂改善了 BNBT6 陶瓷的压电性能,从以上结构分析得知,Zr 元素的加入可引起晶格畸变,使得晶体结构对称性变差,可使得陶瓷样品在充分极化后压电性能提高,但过多的 Zr 元素掺入时,畸变过大,会使得样品极化困难,压电性能降低.

$d_{33}$  会受多因素影响,可由公式(3)表示<sup>[12]</sup>

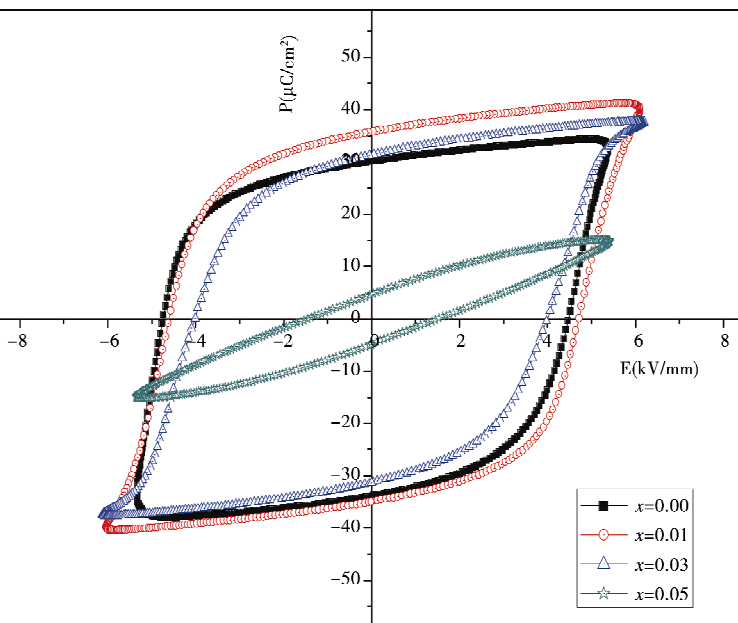


图 4 室温下 10Hz 频率下测试的 BNBTZ 陶瓷电滞回线

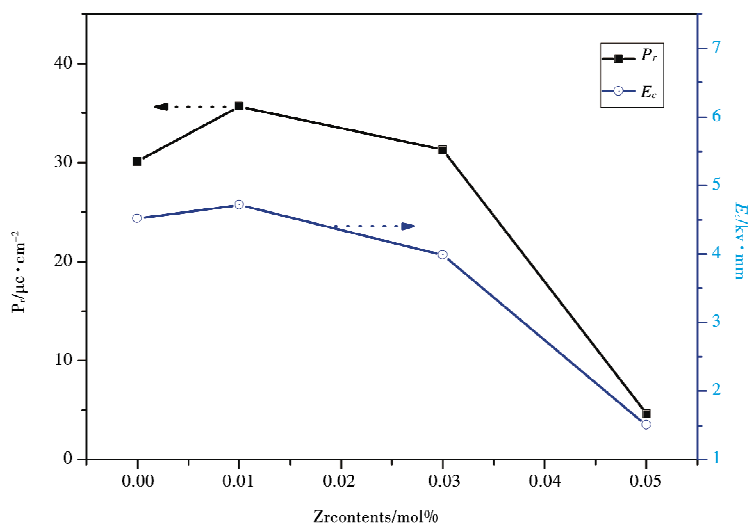


图 5 BNBTZ 陶瓷  $P_r$  和  $E_c$  随 Zr 含量的变化曲线

其中  $Q_{11}$  为电致伸缩系数, $\epsilon_0$  和  $\epsilon_r$  分别为真空介电常数和相对介电常数, $P_s$  为饱和极化强度,由于样品  $P_s$  和  $P_r$  较为接近, $P_s$  可由  $P_r$  代替.从式(3)可知, $d_{33}$  主要受剩余极化强度和介电常数影响,由图 4 可知,Zr 含量不高于 0.03 时, $P_r$  都具有较大的值,同时相对介电常数也具有较大值(在后面的介电性能会有讨论),因此  $d_{33}$  也都具有较大的值;但当  $ZrO_2$  含量达到 0.05 时, $P_r$  明显下降,因此  $d_{33}$  值也有明显下降.

图 7 是 BNBTZ 陶瓷室温下 10 Hz 频率下的双向应变曲线,从图 7 可以看出,在  $\text{ZrO}_2$  含量不大于 0.03 时,各样品具有典型铁电体所具有的“蝴蝶状”的双向应变曲线,具有相对明显的负向应变;随着  $\text{ZrO}_2$  含量的增加,最大应变先增加后减小,但变化幅度不大,最大应变都在 0.10% 附近. 但当  $\text{ZrO}_2$  含量达到 0.05 时,双向应变曲线变为“牛角”型,负向应变消失,此时的电致应变主要来自陶瓷外部畴壁运动的贡献<sup>[16]</sup>. 室温下 10 Hz 频率下 BNBTZ 陶瓷单向应变曲线如图 8 所示,从中得到的最大应变量 ( $S_{\max}$ ) 和压电应变参数  $d_{33}^*$  ( $d_{33}^* = S_{\max}/E_{\max}$ ) 随  $\text{ZrO}_2$  含量的变化曲线如图 9 所示. 从图 9 可以看出,随着  $\text{ZrO}_2$  含量的增加,  $S_{\max}$  先增大后减小,而  $d_{33}^*$  是先减小后增大,在  $\text{ZrO}_2$  含量为 0.05 时,达到最大值 158 pm/V. 当  $\text{ZrO}_2$  含量达到 0.05 时,会破坏陶瓷的铁电相,促进了向弛豫相的转变,铁电相和弛豫相共存,会导致较高电致应变的产生,这和图 4 的分析结果一致.

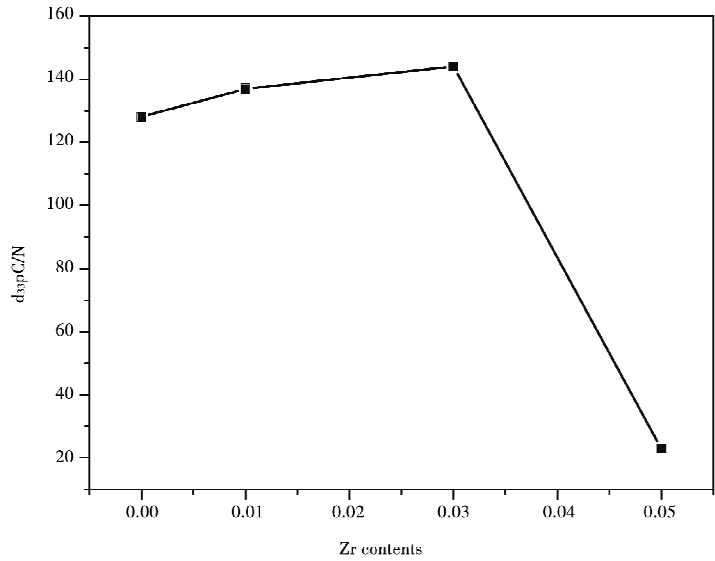


图 6 BNBTZ 陶瓷的压电常数  $d_{33}$  随 Zr 含量的变化曲线

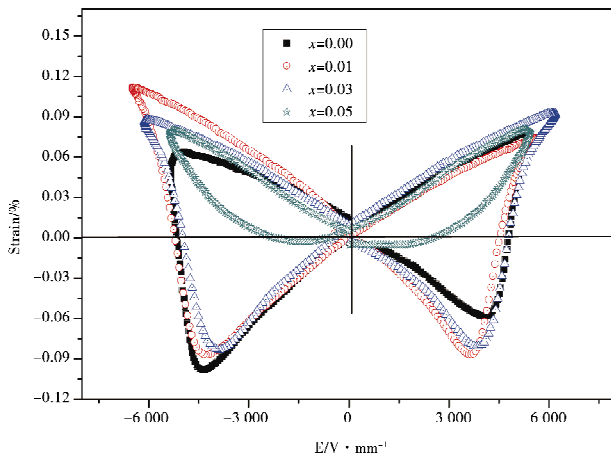


图 7 BNBTZ 陶瓷室温下 10 Hz 频率下的双向应变

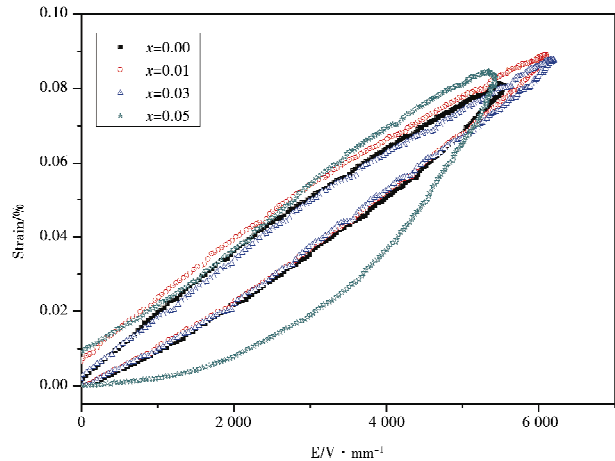


图 8 室温下 10 Hz 频率下 BNBTZ 陶瓷单向应变曲线

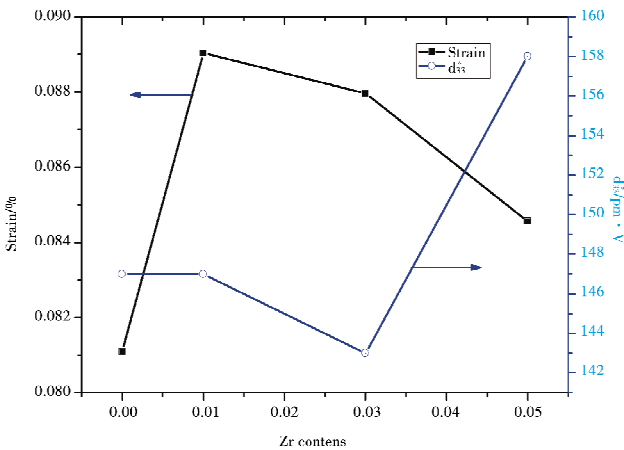


图 9 BNBTZ 陶瓷的最大应变和压电应变参数  $d_{33}^*$  随 Zr 含量的变化曲线

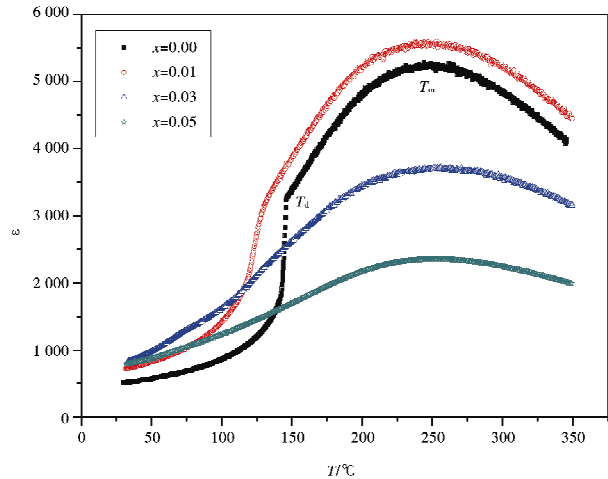


图 10 在 100 kHz 频率下测得的 BNBTZ 陶瓷的介电常数随温度的变化曲线

图 10 是在 100 KHz 频率下测得的 BNBTZ 陶瓷的介电常数随温度的变化曲线,图中  $T_d$  为退极化温度,对应着铁电相向弛豫相的转变温度, $T_m$  为介电常数最大值对应的点,对应的是弛豫相向顺电相的转变温度,通常也可近似作为居里温度<sup>[17]</sup>。

从图 10 可以发现,随着  $ZrO_2$  的加入,BNBTZ 陶瓷的室温介电常数变大,在  $x=0.03$  时室温介电常数达到最大值 826;介电常数随着温度的提升先增大后减小,各样品随  $ZrO_2$  含量的增大, $T_m$  基本保持不变,而  $T_d$  则逐渐下降,到  $x$  为 0.05 时, $T_d$  已下降到室温附近。

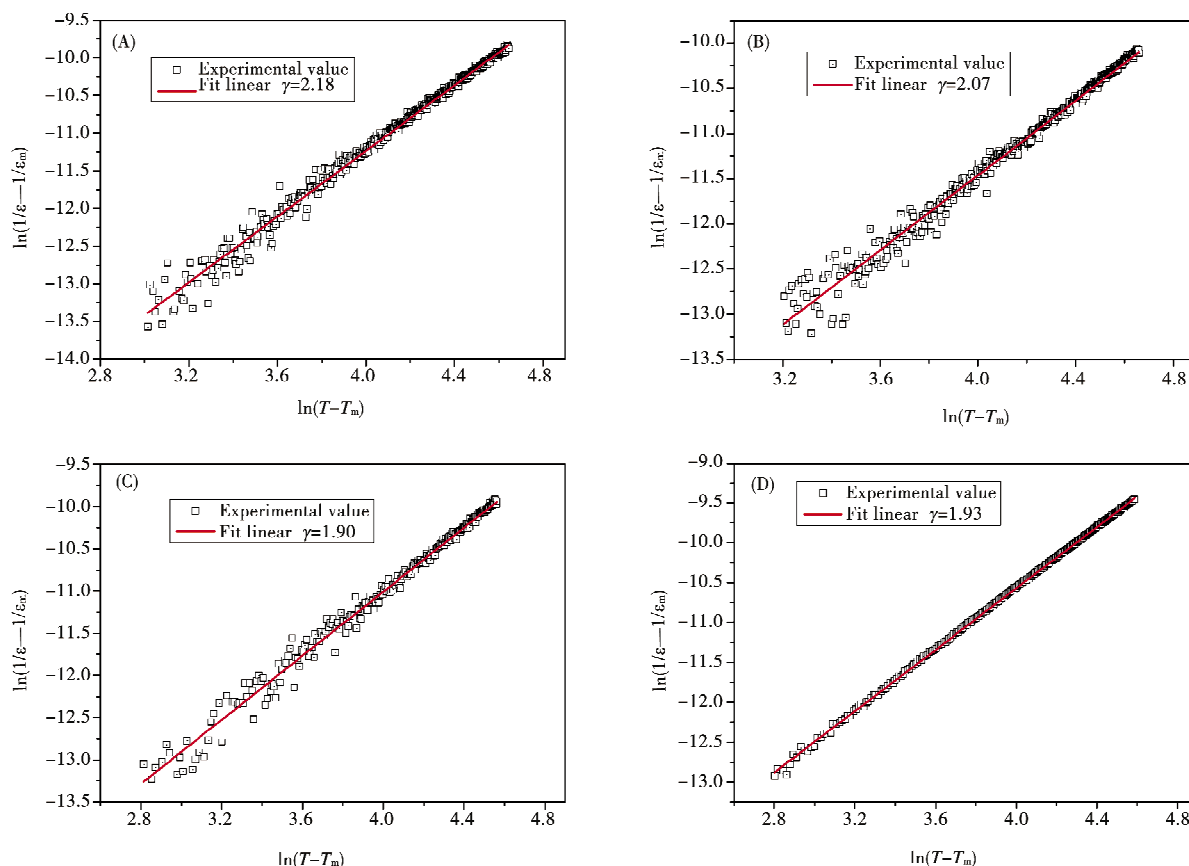


图 11 BNBTZ 陶瓷  $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$  随  $\ln(1/T - 1/T_m)$  的变化曲线: (A)  $x=0.00$ ; (B)  $x=0.01$ ; (C)  $x=0.03$ ; (D)  $x=0.05$

图 10 还可以看出,BNBTZ 陶瓷样品具有明显的弛豫特征,为描述样品的介电弛豫和相变扩散,可用改进后的居里-外斯定律来描述<sup>[12]</sup>

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}, \quad (4)$$

其中  $T_m$  为介温曲线中最高温度点, $\epsilon_m$  为介电常数最大值, $\gamma$  为松弛度, $C$  为常数。

通过方程(4)两边取对数进行线性拟合可得到松弛度  $\gamma$  的值,通常  $\gamma$  值在 1 和 2 之间, $\gamma$  值等于 1 说明是理想铁电体, $\gamma$  值等于 2 说明是完全的弛豫铁电体<sup>[12]</sup>。图 11 显示了 BNBTZ 陶瓷  $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$  随  $\ln(T - T_m)$  的变化曲线和拟合后得到的  $\gamma$  值。从图 11 可以看出,拟合后得到的  $\gamma$  值都在 2 附近,说明 BNBTZ 陶瓷都具有明显的弛豫特性。

### 3 结论

采用固相合成法制备了  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}Ti_{1-x}Zr_xO_3$  ( $x=0-0.05$ ) 无铅压电陶瓷,通过 XRD、SEM 和电学性能测试方法研究了不同含量  $ZrO_2$  对陶瓷样品结构和性能的影响,研究发现:Zr 元素的掺杂没有改变陶瓷的钙钛矿结构, $ZrO_2$  的加入使得晶胞参数减小;随着  $ZrO_2$  的加入使得样品晶粒平均尺寸减小,尺寸分布更加均匀;随着  $ZrO_2$  的加入,剩余极化强度和矫顽场都先增加后减小,当  $x=0.01$  时,剩余极化强度和矫顽场分别达到最大值  $35.7 \mu C/cm^2$  和  $4.72 kV/mm$ ;压电常数  $d_{33}$  先增加后减小,当  $x$  为 0.03 时  $d_{33}$  达到最大值  $144 pC/N$ ;随着  $ZrO_2$  的加入,常温介电常数增大,退极化温度  $T_d$  逐渐下降,当  $x=0.05$  时,

$T_d$  降到室温附近,且各样品都具有典型的弛豫特性.

### 参 考 文 献

- [1] Zheng T, Wu J G, Xiao D Q, et al. Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials [J]. Progress in Materials Science, 2018, 98: 552-624.
- [2] Andrew J Bell, Otmar Deubzer. Lead-free piezoelectrics-The environmental and regulatory issues [J]. MRS Bulletin, 2018, 43(8): 581-58.
- [3] 晁雯娜, 张小峰, 张培玉.  $\text{LaAlO}_3$  掺杂的  $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})\text{NbO}_3$  无铅压电陶瓷电学性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2013, 26(3): 40-43.
- [4] Yin J, Zhao C L, Zhang Y X, et al. Ultrahigh strain in site engineering independent  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  based relaxor ferroelectrics [J]. Acta Materialia, 2018, 147: 70-77.
- [5] 张燕杰, 初瑞清, 徐志军, 等. BNT 基无铅压电陶瓷研究进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2010, 23(4): 63-67.
- [6] Jo S, Hong C H, Kim D S, et al. Phase transition behavior and mechanical properties of  $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2017, 258: 201-207.
- [7] Wu F M, Lin W P, Wang J J, et al. The dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of  $\text{LaAlO}_3$ -doped  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics [J]. Integrated Ferroelectrics, 2018, 190: 85-90.
- [8] Kim M, Kim R I, Khanal G P, et al. Fabrication of lead-free piezoelectric  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  ceramics using electrophoretic deposition [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(4): 2396-2404.
- [9] Zhang H, Zheng D Y, Hu S M, et al. Structural and electrical properties of  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$  lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28: 67-74.
- [10] Fu P, Xu Z J, Chu R Q, et al. Structure and electrical properties of  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3-x\text{SmAlO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26: 122-127.
- [11] Fu P, Xu Z J, Chu R Q, et al. Piezoelectric ferroelectric and dielectric properties of  $\text{La}_2\text{O}_3$ -doped  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics [J]. Materials & Design, 2010, 31: 796-801.
- [12] Fu P, Xu Z J, Chu R Q, et al. Effect of  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  on the structure and electrical properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508: 546-553.
- [13] Fu P, Xu Z J, Chu R Q, et al. Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -doped  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics [J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 167: 161-166.
- [14] Fu P, Xu Z J, Chu R Q, et al. Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 124 (2-3): 1065-1070.
- [15] 安迪, 罗旭东, 刘鹏程, 等.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂对  $\text{CaTiO}_3$  陶瓷烧结性能和微观结构的影响[J]. 机械工程材料, 2018, 42 (4): 53-57.
- [16] Cheng R F, Xu Z J, Chu R Q, et al. Electric field-induced ultrahigh strain and large piezoelectric effect in  $\text{BiNaTiO}_3$ -based lead-free piezoceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(3): 489-496.
- [17] Liu X, Zhai J W, Feng B S, et al. Electric-field-temperature phase diagram and electromechanical properties in lead-free  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based incipient piezoelectric ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(4): 1437-1447.

## Preparation and Electrical Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ( $x=0-0.05$ ) Piezoelectric Ceramics

CHEN Wei-xin SUN Li NIU Jian LIU Qing-mei TAO Ling-ling FU Peng

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract**  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x=0-0.05$ ) piezoelectric ceramics were prepared by the solid-phase reaction method. The effects of  $\text{ZrO}_2$  on the structure and electrical properties of the specimens were studied by the methods of XRD, SEM and the electrical properties measurements. XRD analysis showed that the addition of  $\text{ZrO}_2$  did not change the perovskite structure of the ceramics, but decreased the lattice parameters. SEM investigations indicated that the average grain sizes decreased, and the grain size distribution got more uniform after  $\text{ZrO}_2$  were added. The electrical properties were also affected with the dopant of  $\text{ZrO}_2$ , the remnant polarization ( $P_r$ ), coercive field ( $E_c$ ) and the piezoelectric coefficients ( $d_{33}$ ) at room temperature increased firstly and then decreased with the increase of  $x$ ,  $P_r$  and  $E_c$  attained the maximum values of  $35.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  and  $4.72 \text{ kV}/\text{mm}$  at  $x=0.01$ , and  $d_{33}$  obtained the highest value of  $144 \text{ pC}/\text{N}$  at  $x=0.03$ ; the relative dielectric constants of BNBTZ ceramics at room temperature increased while the depolarization temperature  $T_d$  decreased with the addition of  $\text{ZrO}_2$ , and all BNBTZ ceramics exhibited the typical relaxor behavior.

**Key words**  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  piezoelectric ceramics; structure; dielectric properties; piezoelectric properties; ferroelectric properties