

文章编号: 2096-1618(2020)03-0283-06

一类压电陶瓷的复阻抗谱分析

刘 林

(成都信息工程大学应用数学学院, 四川 成都 610225)

摘要:采用传统固相法制备了 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.6}(\text{Bi}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TiO}_3$ 压电陶瓷(记为NBBST- y),利用复阻抗谱分析了电性能,探究了陶瓷中微观组成与电性能的关联。对于NBBST- y 压电陶瓷,其晶粒电阻具有典型负温度系数的电阻-温度特性,根据Arrhenius Law拟合计算得到激活能 $0.574\text{ eV} < E_a < 0.980\text{ eV}$,表现为电子导电特征。

关键词: $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 压电陶瓷; Sr^{2+} ; 复阻抗谱

中图分类号: TM22

文献标志码: A

doi: 10.16836/j.cnki.jcuit.2020.03.007

0 引言

以往主要研究压电陶瓷的介电、压电和铁电性能,目前其导电性能也渐渐受到关注,特别是高温条件的电导特性^[1-4]。陶瓷是典型的多晶体,材料内部微区多样,包括晶粒、晶界和电极界面。通常伴随温度的改变,陶瓷电导会发生变化,直流电导测试可以分析陶瓷的宏观导电特性。但还需进一步分析陶瓷的导电机制,即3种微区对宏观电导的贡献。对压电陶瓷导电机制的研究,有助于掌握陶瓷制备工艺及条件,如退火、晶粒生长等,进而寻求改进压电陶瓷的性能的有效途径^[5-6]。

利用复阻抗谱分析陶瓷微观晶粒、晶界和电极界面对电导性能的影响,衡量它们对陶瓷宏观电性能的贡献^[7-9]。表征多晶体的电性能时,通过采用一系列并联 RC 元件的等效电路,使晶界(粒间)和晶粒(粒内)阻抗得以分离和识别。简单的“理想固体电介质”的等效电路包含一个 RC 单元;阻抗谱 $Z'' \sim f$ 和模量谱 $M'' \sim f$ 存在简单的“德拜”峰,峰最大值一致且对应一个角频率 $\omega_{\max} = (\tau_{\sigma})^{-1}$,其中 τ_{σ} 是电导弛豫时间。而对于实际固体材料,通常有一个弛豫时间的分布;此时,阻抗谱 $Z'' \sim f$ 和模量谱 $M'' \sim f$ 的最大值不再重合^[9-11]。

通常复阻抗谱数据中可以提取复阻抗 Z^* 、复电模量 M^* 、复介电常数 ε^* 和复电导 Y^* 4个主要电学参量,它们之间存在的关系如下:

$$Z^* = \frac{1}{Y^*} \quad (1)$$

$$M^* = j\omega C_0 Z^* \quad (2)$$

$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} \quad (3)$$

$$Y^* = j\omega C_0 \varepsilon^* \quad (4)$$

其中: $j = \sqrt{-1}$, ω ($\omega = 2\pi f$) 为角频率, C_0 为真空电容。不同电学参量之间的转换及通过不同方法对数据进行分析,是研究复阻抗谱过程中的重点。例如,利用复阻抗 Z^* 实部(Z') vs. 虚部($-Z''$)的Nyquist图可直接分析阻抗特性,但不易体现电容特性。此外,利用 $\log|Z|$ (及相角 θ) vs. $\log f$ 的Bode图则更易于分析频率的影响。

对于多晶陶瓷材料而言,常可从复电模量 M^* 的虚部 M'' 和复阻抗 Z^* 的虚部 Z'' 获得有用的信息。当 $\omega = (RC)^{-1}$ 时, M'' 和 Z'' 的最大值为

$$Z''_{\max} = \frac{R}{2} \quad (5)$$

$$M''_{\max} = \frac{C_0}{2C} = \frac{1}{2\varepsilon_r} \quad (6)$$

其中 R 、 C 为电阻和电容。显然 M''_{\max} 是由 C 值最小的区域所决定,通常是晶粒;而 Z''_{\max} 则由 R 值最大的区域控制,通常是晶界。

钙钛矿结构的钛酸铋钠 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (即BNT)是一类被广泛研究的环境友好型无铅压电陶瓷^[12-16]。通常在室温条件下, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 压电陶瓷具有三方铁电相;当温度升高时,陶瓷将经历复杂的相变过程。利用 Sr^{2+} 改性 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 压电陶瓷,通过固相法制备 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.6}(\text{Bi}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TiO}_3$ 压电陶瓷,借助复阻抗谱来分析压电陶瓷中微观组成与电性能的关联。

1 实验及理论模型

对于并联 RC 元件的等效电路以 Na_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 和 SrCO_3 为原料,经过固相法合成 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.6}(\text{Bi}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TiO}_3$ 压电陶瓷,即 $\text{NBBST}-y$ 。根据化学计量比称量,经过球磨混合(6 ~ 8 h),预烧(850 ℃, 4 h),造粒压片(10 MPa),排胶后获得陶瓷坯体。再经高温1150 ℃烧结2 h制成所需压电陶瓷圆片。最后700 ℃烧渗银电极,以便于电学性能测试。采用英国WK-6500P 阻抗分析仪和普斯特 GWM 高温介电测试系统测试 6BNT-4BST-9 陶瓷样品的阻抗特性。

通常,并联 RC 的电路的阻抗为

$$Z^* = \frac{R}{1+j\omega RC} = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \tag{7}$$

其中,可以得到复阻抗 Z^* 的实部 (Z') 和虚部 (Z''), (7)式可以整理为圆的方程:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \tag{8}$$

如果有两个并联 RC 元件串联一起,则电路的总阻抗为(9)式,对其进行数学拟合分析可以获得电阻、

电容和特征频率等关键参数。

$$Z^* = \left[\frac{R_1}{1+(\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2}{1+(\omega R_2 C_2)^2} \right] - j \left[\frac{\omega R_1^2 C_1}{1+(\omega R_1 C_1)^2} + \frac{\omega R_2^2 C_2}{1+(\omega R_2 C_2)^2} \right] \tag{9}$$

在研究中发现,由于存在弥散效应,单纯电容 C 并适用于分析固体电介质材料的阻抗,提出了用常相位角元件 CPE 替代电容 C 的模型。

2 结果与讨论

图 1 为 $\text{NBBST}-y$ 陶瓷在不同温度(300 ℃ ~ 500 ℃)下复阻抗实部和虚部的关系图,即 Nyquist 图。在进行阻抗分析时,通常先根据阻抗谱的形状判断陶瓷材料的等效电路,用并联的 RC 电路来做等效处理^[8,17],一个 RC 电路代表了材料中晶粒或晶界的作用,其等效的复阻抗、实部与虚部满足关系式(7)和式(8),其描述了经过原点的半圆($R>0$)方程,有时也被称为 Cole-Cole 圆。但是通过 Nyquist 图,观察到圆心实际是在实轴的下方,存在明显的非德拜型弛豫现象。所以采用图 1(a)所示的等效电路进行拟合,反映出晶粒和晶界对材料阻抗的贡献,与交流阻抗谱对应。

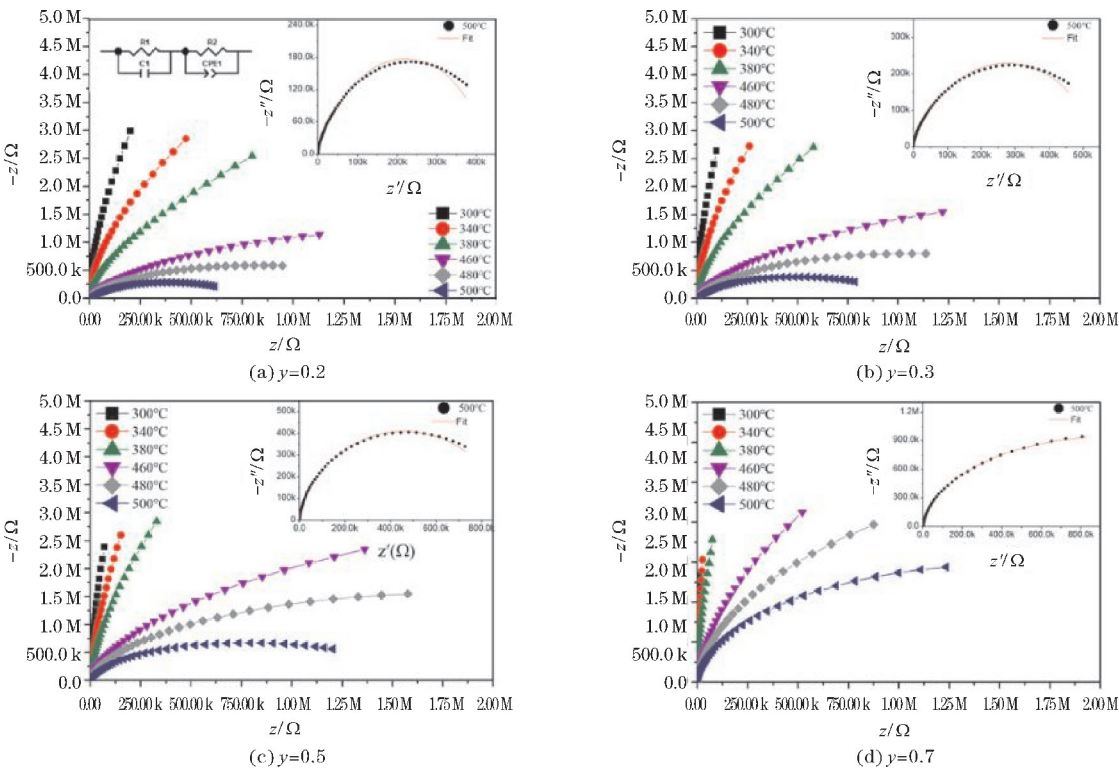


图 1 不同温度下 NBBST-y 陶瓷的交流阻抗图

从图 1 中描绘的交流阻抗图看出,随着温度的上升,半圆的曲率半径减小,体现出负温度系数特征,在

NBBST-y 体系的所有样品中,均只观察到低频处的一个半圆,在体系中晶界对材料的阻抗起到主要贡献。伴随

y 值增大,介电弛豫影响明显增大,材料的电阻变大,随着钛酸锶组分的变化,引起的不同相的不均匀性增大,结构变得的松散,空间电荷极化带来的损耗增大。

表 1 是通过拟合得到的晶界电阻(R_{gb})电容(C_{gb})和晶粒电阻(R_g)电容(C_g)。从表 1 中可以看到,NBBST- y 陶瓷的随着温度升高,晶粒电阻减小,这源于温度增加导致晶粒内热振动增强,电导率增大;但是,晶粒电容无太大变化。然而,晶界电阻随温度增大而

增大;晶界电容明显减小,体现了随温度升高空间电荷极化减小,介电性减小。此外,随着 Sr^{2+} 含量增加,NBBST- y 陶瓷的晶粒电阻明显增大,晶界电阻明显减小。闫婷等^[18]指出,当 y 值增大到约为0.7时, BST 晶体结构变为 PC7 的单斜晶系,晶胞体积快速减少 20%;则此时晶粒细化,晶界增多,因而 NBBST- y 陶瓷($y=0.7$)晶界和晶粒电阻呈现出异常的变化。

表 1 NBBST- y 陶瓷的晶界电阻(R_{gb})和电容(C_{gb})以及晶粒电阻(R_g)和电容(C_g)的拟合值					
	$T/^{\circ}C$	$R_g/M\Omega$	C_g/nF	$R_{gb}/M\Omega$	C_{gb}/nF
$y=0.2$	300	32.25	0.8729	0.024	36.32
	320	21.31	0.8909	0.044	22.67
	340	15.04	0.9221	0.118	10.00
	360	10.72	0.9683	0.190	5.389
	400	5.672	1.0640	0.220	2.747
$y=0.3$	320	33.650	1.027	0.022	44.94
	340	21.880	1.004	0.041	25.51
	360	15.860	1.003	0.101	11.61
	400	8.548	1.051	0.196	4.135
	500	0.407	1.473	0.480	1.592
$y=0.5$	340	35.63	1.008	0.022	33.50
	360	25.64	0.9576	0.031	23.63
	380	19.18	0.9141	0.046	16.50
	400	12.17	0.8850	0.077	10.42
	440	6.154	0.9085	0.018	5.102
$y=0.7$	340	0.069	170.30	99.47	1.608
	360	0.053	71.92	76.85	1.606
	380	0.022	46.88	47.87	1.395
	420	0.029	21.36	19.50	1.239
	440	0.031	15.21	11.72	1.179

由 Arrhenius Law 可以分析热激活过程中电导率与温度的关系:

$$\sigma=\sigma_0\exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

(8)

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, E_a 为激活能^[19]。

图 2 是 NBBST- y 陶瓷晶粒的 $\ln\sigma$ 和 $\ln(1000/T)$ 的关系图,通过线性拟合得到所需斜率值(见表 2)。利用斜率计算获得激活能 E_a ,结果与文献中报道的 BNT 陶瓷的激活能 E_a 相近,表明陶瓷为本征电导特征^[4]。随着 y 的增大,激活能 E_a 逐渐增大。

表 2 NBBST- y 陶瓷的 $\ln\sigma$ 和 $\ln(1000/T)$ 的线性拟合结果				
组分	$y=0.2$	$y=0.3$	$y=0.5$	$y=0.7$
线性拟合 $y=a+bx$				
斜率 b	-6.66341	-6.76501	-7.76092	-11.37026
(偏差)	(0.05488)	(0.20777)	(0.3976)	(3.76319)
R^2	0.99973	0.99906	0.98958	0.80255

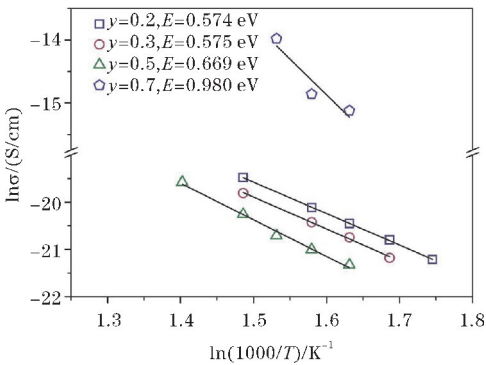


图 2 NBBST- y 陶瓷的电导率和温度倒数的关系

图 3 为不同温度下 NBBST- y 陶瓷的复阻抗实部与频率($Z' \sim f$)的关系。在 100 Hz ~ 1 MHz 的测试频率,同一组分的不同温度的 $Z' \sim f$ 曲线都在一定的特征频率汇聚,随着 Sr^{2+} 含量的增加,汇聚的特征频率向低频移动。这明显体现空间电荷极化的特征, Sr 的组分增加,不同微区形成的相界增多,空间电荷极化特征

更加明显,所以特征频率向低频移动。

图 4 为不同温度下 NBBST- γ 陶瓷的复阻抗虚部与频率($-Z'' \sim f$)的关系,同实部一样也 $-Z'' \sim f$ 曲线也汇聚于某一特征频率。随着温度升高,虚部 $-Z''$ 的峰

值展宽;随着 Sr^{2+} 含量的增加,特征频率向低频移动。 Sr^{2+} 的掺入使结构上的不均匀性增加,空间电荷极化现象更加明显。

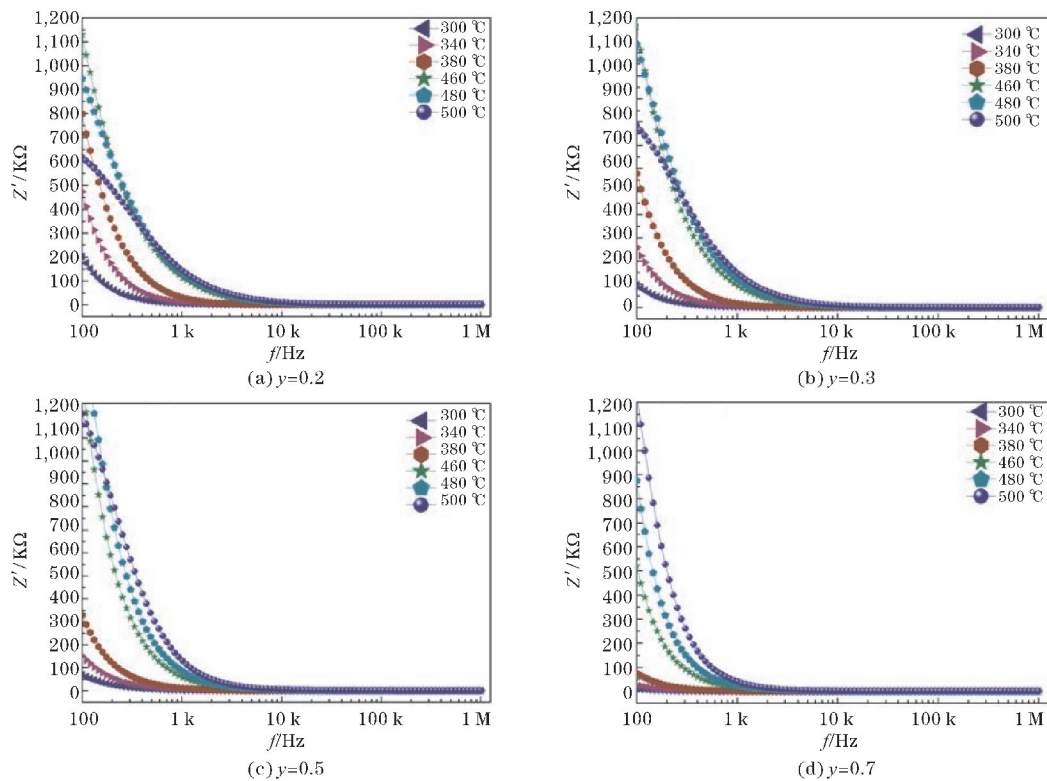


图 3 不同温度下 NBBST- γ 陶瓷的复阻抗实部与频率($Z' \sim f$)的关系

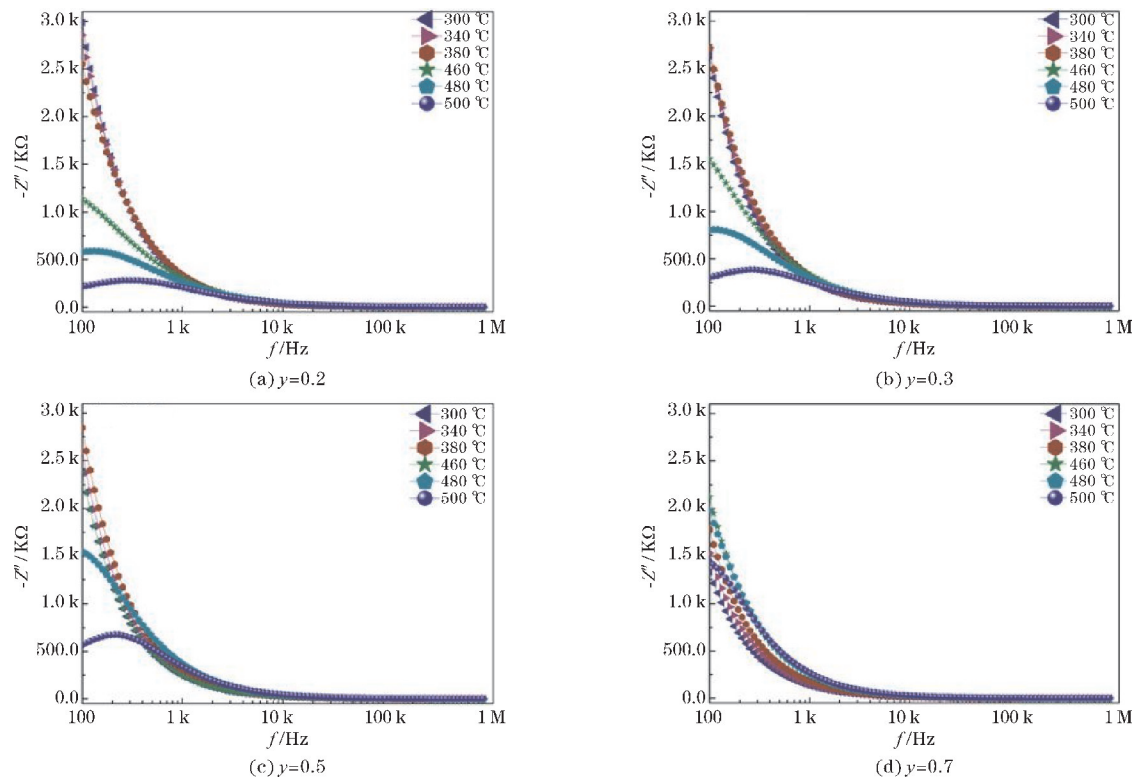


图 4 不同温度下 NBBST- γ 陶瓷的复阻抗虚部与频率($-Z'' \sim f$)的关系

3 结束语

利用复阻抗谱分析了 Sr^{2+} 取代 BNT 压电陶瓷, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.6}(\text{Bi}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TiO}_3$ (即 NBBST- y) 的电学特性, 研究结果表明: NBBST- y 压电陶瓷 ($y < 0.7$) 内部的晶粒电阻远大于晶界电阻, 而当 Sr^{2+} 含量高时 ($y = 0.7$), 晶界电阻陡然增大, 这源于晶体结构变化引起的内部微观结构改变。温度升高时, NBBST- y 压电陶瓷的晶粒电阻逐渐减小, 表现为典型的负温度系数的电阻-温度特性, 经拟合计算得到激活能 E_a , 表明陶瓷具有本征电导特征; 且 Sr^{2+} 含量升高时, 激活能 E_a 逐渐增大。此外, 陶瓷的晶界电阻随温度变化较为复杂, 这也与晶界处聚集的空间电荷有关。

参考文献:

- [1] Zheng T, Wu J, Xiao D, et al. Recent Development in Lead-Free Perovskite Piezoelectric Bulk Materials [J]. Progress in Materials Science, 2018, 98 (1): 552–624.
- [2] Shrout T R, Zhang S. Lead-free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT [J]. Journal of Electroceramics, 2007, 19(1): 185–185.
- [3] Mcquade R R, Dolgos M R. A Review of the Structure-property Relationships in Lead-Free Piezoelectric $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2016, 242(2): 140–147.
- [4] Zhao S, Li G, Ding A, et al. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Lead Free Ceramics [J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2006, 39(10): 2277–2281.
- [5] Zang J, Li M, Sinclair D C, et al. Impedance Spectroscopy of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ Based High-Temperature Dielectrics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(9): 2825–2831.
- [6] Xu Q, Lanagan M T, Luo W, et al. Electrical properties and relaxation behavior of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$, ceramics modified with NaNbO_3 [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36 (10): 2469–2477.
- [7] Xu Q, Lanagan M T, Huang X, et al. Dielectric behavior and impedance spectroscopy in lead-free BNT-BT-NBN perovskite ceramics for energy storage [J]. Ceramics International, 2016, 42 (8): 9728–9736.
- [8] 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
- [9] Chen P, Chu B. Improvement of dielectric and energy storage properties in $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -modified $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$, ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36 (1): 81–88.
- [10] 顾大国, 李国荣, 郑嘹赢, 等. 锰掺杂 CBT 压电陶瓷的交流阻抗谱研究 [J]. 特种功能无机非金属材料, 2007, 26(10): 18–20.
- [11] 翟学良, 赵海燕, 贾密英. 稀土掺杂钛酸钡系电子陶瓷的交流阻抗谱研究 [J]. 功能材料, 2004 (增1): 1271–1274.
- [12] Cao W, Li W, Zhang T, et al. High-Energy Storage Density and Efficiency of $(1-x) [0.94\text{NBT}-0.06\text{BT}]\text{-xST}$ Lead-Free Ceramics [J]. Energy Technology, 2016, 3(12): 1198–1204.
- [13] Xu Q, Liu H, Song Z, et al. A new energy-storage ceramic system based on $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, ternary solid solution [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2016, 27(1): 322–329.
- [14] Zhao Y, Xu J, Zhou C, et al. High energy storage properties and dielectric behavior of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$ lead-free ferroelectric ceramics [J]. Ceramics International, 2016, 42(2): 2221–2226.
- [15] Zhao J, Cao M, Wang Z, et al. Enhancement of energy-storage properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, lead-free ceramics [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2016, 27(1): 466–473.
- [16] 何俊峰, 梁山, 谢帅, 等. $(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3$ 取代 BNT 基无铅陶瓷的相变及储能特性 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46(10): 1965–1970.
- [17] West A R, Sinclair D C, Hirose N. Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy [J]. Journal of Electroceramics, 1997, 1(1): 65–71.

[18] 闫婷,张海珠. $\text{Bi}_x\text{Sr}_{1-1.5x}\text{TiO}_3$ 系列陶瓷的物相、结构与晶粒尺寸的 X 射线衍射研究[J],伊犁师范学院报(自然科学版),2011(2):29-33.

[19] Rafiq M A, Rasheed M, Muhammad Q K, et al. Structural and high temperature conduction studies of $(\text{Na}_{0.46}\text{Bi}_{0.46}\text{Ba}_{0.08})(\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3)\text{-CuO}$ lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics,2017, 28(20):15009-15020.

Complex Impedance Spectrum Analysis for a Class of Piezoelectric Ceramics

LIU Lin

(College of Applied Mathematics , Chengdu University of Information Technology , Chengdu 610225 , China)

Abstract: $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.6}(\text{Bi}_{1-y}\text{Sry})_{0.4}\text{TiO}_3$ (NBBST- y for short) piezoelectric ceramics were prepared by a traditional solid-state synthesis method, the electrical properties were analyzed through complex impedance spectroscopy, and the relationship between microscopic composition and electrical properties was investigated. For NBBST- y piezoelectric ceramics, resistance characteristic for grain shows a typical negative temperature coefficient of the resistance-temperature characteristics. The activation energy ($0.574\text{ eV}<E_a<0.980\text{ eV}$) for NBBST- y piezoelectric ceramics calculated according to the Arrhenius Law, it has the characteristic of electron conduction.

Keywords: $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics; Sr^{2+} ; complex impedance spectroscopy