

文章编号: CN31-1363(2000)02-0209-12

高 T_c 铋层状压电陶瓷结构与性能

晏海学, 李承恩, 周家光, 朱为民

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 综述了铋层状压电陶瓷的结构特点及性能研究. 铋层状压电陶瓷的结构由 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和钙钛矿层 $(A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 按一定规则共生排列而成. 此处 A 为适合于 12 配位的离子; B 为适合于八面体配位的离子, m 为一整数, 其值一般为 1~5. 与钛酸钡 (BaTiO_3) 或锆钛酸铅 (PZT) 陶瓷相比, 铋层状压电陶瓷具有以下特点: 低介电常数、高 T_c 、机电耦合系数各向异性明显、低老化率、高电阻率等.

先前研究证明, 居里温度不仅与极化原子位移、自发极化强度、 A 位 Bi 含量有关, 而且还与取代离子的特性诸如离子半径、电负性、核外电子排布有关. 压电活性低是铋层状陶瓷的本质缺点, 通常发展该材料的途径为化学取代或晶粒取向技术. 研究材料结构与性能之间的关系有助于发展铋层状压电陶瓷材料.

关键词: 铋层状结构; 性能; 居里点

中图分类号: TM 282 **文献标识码:** A

1 引言

自 1949 年 Aurivillius 发现铋层状结构化合物以来, 其有趣的结构特性及高居里温度引起了人们广泛的注意. 关于晶体学和介电特性方面, 已有人做了详细研究^[1~7], 相比较而言, 关于铁电压电特性方面的研究相对较少.

Aurivillius 较深入地研究了 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 化合物并确定了其晶体结构, 如图 1 所示. 这种结构被称为样板结构 (“母” 结构) (prototype, parent structure). 铋层状结构陶瓷的化学通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 它由 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和钙钛矿层 $(A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 按一定规则共生排列而成. 此处 A 为适合于 12 配位的 1、2、3、4 价离子或它们的复合, 如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ln^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Y^{3+} 、 U^{4+} 、 Th^{4+} 等; B 为适合于八面体配位的离子或它们的复合, 如: Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Mo^{6+} 、 W^{6+} 等^[1], m 为一整数, 对应钙钛矿层 $(A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 内的八面体层数, 其值一般为 1~5. 这种铁电陶瓷具有以下特点^[1,8]: 低介电常数、高 T_c 、机电耦合系数各向异性明显、低老化率、高电阻率、大的介电击穿强度、低烧结温度. 基于以上原因, 铋层状陶瓷特别适合于做高温、高频场合使用的压电材料. 如以 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为基的铋层状陶瓷可用于 400°C 的高温加速度计^[1], $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 有令人满意的压电系数、高电阻、高 T_c 也是一种可用于高温加速度计的材料^[9]. 然而这类陶瓷有两个缺点^[8,10]: 一是压电活

收稿日期: 1999-04-08, 收到修改稿日期: 1999-05-21

作者简介: 晏海学, 男, 1973 年生, 博士研究生, 助理工程师

性低,这是由其晶体结构特性决定其自发极化转向受二维限制所致.二是 E_c 高,不利于极化,这通常通过高温极化来解决.

本文对铋层状陶瓷的结构特点与性能研究进行综述.

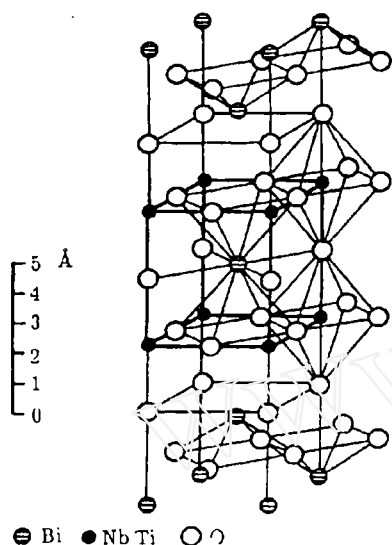


图 1 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 结构示意图

Fig. 1 One-half of the pseudo-tetragonal unit cell of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ from $z=0.25$ to $z=0.75$

2 铋层状结构

2.1 铋层状陶瓷的晶体结构

在铁电相变温度 T_c 以上,铋层状结构铁电体 (BLSF) 对应样板结构 (“母”结构) 高度对称的四方结构顺电相,空间群为 $I4/mmm$, $a_p=b_p$ (p =钙钛矿). 目前所有已知的铋层状结构都以一个加倍的正交单胞 (伪四方, $a=a_p+b_p, b=a_p+b_p$) 来描述,于是空间群符号由 $I4/mmm$ 转变为 $Fmmm$, 这种结构是非极性的^[1]. 在 T_c 温度以下, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为单斜相^[4], 而绝大多数的铋层状化合物则为正交相. 对于正交相而言有两类不同的情况: m 为偶数的化合物 ($m=2,4$), 常有两个相变点, 另一个相变点位于 T_c 以下约 200°C 处. m 为奇数的化合物 ($m=1,3,5$) 则只有一个相变点 T_c ^[5,7]. 由于含有孤对电子的 Bi^{3+} 正离子的各向异性行为, 铋层状化合物的结构相对于样板结构 (“母”结构) 发生了畸变. 以 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 为例^[5,11], 室温下可以看到畸变后的结构如图 2, 该图表明在 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 中存在两种类型的原子运动^[1].

(1) 平行于 (001) 面的原子运动: Nb、Ti 原子沿着极轴 a 轴偏离氧八面体中心, 同时氧八面体绕着 c 轴旋转, 这些运动导致 a, b 轴参数减小, 且正交畸变 $b < a$.

(2) 平行于 (100) 面的原子运动: 由于 $\text{Bi}(1)-\text{O}(1)$ 键非常短, 则氧八面体绕着 a 轴旋转,

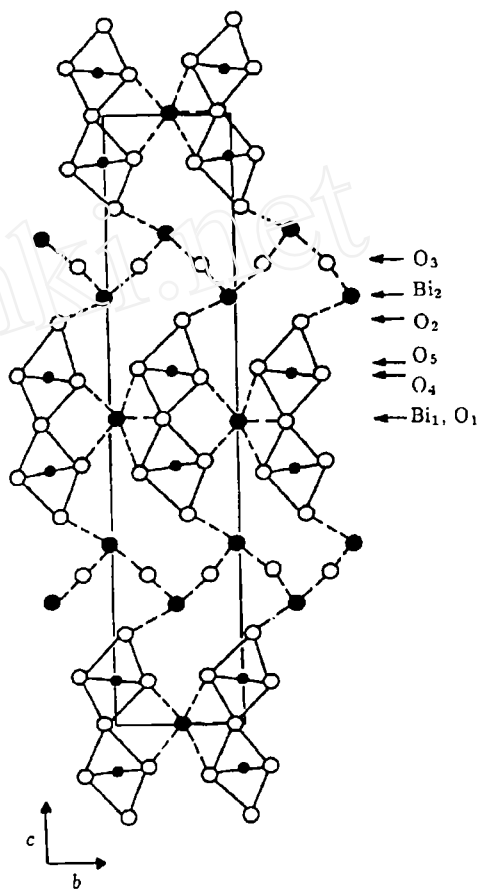


图 2 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 沿 $\langle 100 \rangle$ 方向投影图

Fig. 2 Projection of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ along $\langle 100 \rangle$ (slightly idealized)

由于 Bi(2) 原子和八面体顶角上的 O(2) 原子成键, 这个旋转又被 Bi(2)-O(2) 键的形成所加强, 同时 (Nb,Ti)-O(1) 强烈增长, 这导致八面体沿 c 轴变长, 尽管八面体有向 a 方向的倾斜, 但仍使得钙钛矿层厚度增加, 进而使得 c 参数增大。

关于原子相对于样板结构的畸变, 有人利用键价的方法给予解释^[3]。一般多用离子半径来研究晶体中的键长, 但利用离子半径研究键长常伴随着一些严重的困难, 而利用键价的方法可以克服这些困难。在键价方法中, 键长 (r_{ij}) 和化合价 (S_{ij}) 的关系如下: $S_{ij} = \exp[(r_0^{ij} - r_{ij})/B]$, 此处 r_0^{ij} 和 B 为经验参数。Brow 等人^[12] 已对 750 对原子对的 r_0^{ij} 及 B 参数进行了研究, 已得到 141 种最准确的 r_0^{ij} , B 可看作一个常数 0.37 Å。原子 i 对应的表观价态为 i 原子周围所有键价的和 $V_i' = \sum_j S_{ij}$ 。通过对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中各原子样板结构和精细结构 (后来经过进一步研究确定的结构) 对应的表观价态比较观察到, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的 Fmmm 结构对应着位于 A 位的 Bi(1) 离子和 O(3) 离子的欠键 (underbonding), 同时位于 B 位的 Ti 离子 Ti(1)、Ti(2) 离子为强烈超键 (overbonding), 而 O(1)、O(5)、O(6) 正好满足键价要求^[3]。

在 Fmmm 对称的限制下所有原子的键价要求不能同时满足。Bi(1) 原子沿 a 方向偏离八面体链, 和位于 B 位的 Ti 离子沿 $-a$ 方向偏离八面体中心可以改善 Bi(1) 原子及 O(3) 原子的欠键。八面体沿 a 轴旋转既可以减小 Ti 原子的超键, 又可以增大 Bi 原子的欠键。八面体沿着 c 轴旋转可以改善 Ti 原子的超键, 这都导致晶格畸变。键价的方法也被用于重新确定其他铋层状化合物的精确结构, 并取得了合理结果。

1949 年, Aurivillius 发现了 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, 并正确决定了其样板结构如图 1。他也注意到了正交畸变, 但由于他未观察到弱的超结构反射, 因此导致了错误的空间群 Fmmm^[5]。直到 1962 年 Subbarao^[7] 在 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的单晶中观察到了畴的存在, 这种材料才被认为是一种可能的铁电体。二次谐波实验和介电实验证明 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 是非中心对称的, 并且在 c 方向无铁电性。X-ray 研究证明, 所有的强反射都服从 Aurivillius 所报道的面心条件, 但大量的弱反射则不服从。X-ray 研究、二次谐波实验及介电测量证明, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 属于空间群 $A2_1am$ ^[5]。在 $A2_1am$ 内有 2 类等效位置: 一般位置 8b 与镜面位置 4a。8b 位置即 $x, y, z; x, y+1/2, z+1/2; x, y, -z; x, y+1/2, 1/2-z; 1/2+x, -y, -z; 1/2+x, 1/2-y, 1/2-z; 1/2+x, -y, z; 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; 镜面位置 4a 为 $x, y, 0; x, 1/2+y, 1/2; 1/2+x, -y, 0; 1/2+x, 1/2-y, 1/2$ 。具体分配为 Bi(1) 与 O(1) 占 4a 位置, 其余占 8b 位置, Nb,Ti 随机分配于八面体中心, 每个单胞包含 4 个分子式单元。

相比较而言, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的室温结构比较独特, 许多有趣的性能源于沿着 c 方向的自发极化 P_c (除 P_a 外), 且 P_c 对应着一个独立于主极化 P_a 的矫顽场 E_c 。到目前为止仅从原子结构并不能解释 P_c 的成因。尽管电子构型图象是重要的, 但晶体学家通常是根据离子运动来描述极化的, 因为相对于键的变化而言, 借助于衍射方法可以观测到原子偏离中心的位置。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 在 T_c 以下有一些相当反常的铁电行为, 其 P_c 和矫顽场 E_c 不同于大多数铁电体, 均随温度降低而减少^[4]。由于利用添加量为 1%~2% 稀土元素置换 Bi, 则会破坏 c 方向 P_c , 于是有人认为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的单斜畸变是由相邻 Bi(1) 离子的孤对电子的电子耦合作用造成的。R.L.Withers 等人^[3] 认为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的空间群为 $B1a1$, 其中 P_c 方向的自发极化是由于小振幅的 Fmm2 位移模式作用的结果。

2.2 自发极化

J.F.Dorrian 等人^[4,5]认为, 位于八面体中心的 B 原子相对于八面体中心的位移, 是自发极化的主要成因. 而 R.L.Withers 等人^[3]通过对 Bi_2WO_6 、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的进一步研究, 认为铋层状化合物宏观自发极化的主要成因, 是位于 A 位的 Bi 原子相对于八面体链沿 a 方向的位移. 如表 1, 表中 P_x 利用下式计算: $P_x = \sum_i (q_i \Delta x) / v$, q_i 为点电荷量 ($q_i = +3$ 对应 Bi , $+4.5 \sim \text{TiNb}$, $+6 \sim \text{W}$, $-2 \sim \text{O}$), 此处 \sum 表示 $Fmmm$ “母” 结构体积为 V 的所有离子之和, Δx 为这些离子沿 a 方向位移. Bi_2WO_6 由于没有位于 A 位的 Bi 原子, 其自发极化显示出特殊性. R.L.Withers 等人^[3]认为 A 位欠键是自发极化的主要成因.

表 1 沿 a 方向三种 $F2mm$ 模式对应的自发极化计算值^[3]($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Table 1 Relative contribution to the calculated spontaneous polarization($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) of the three types of $F2mm$ motion along c direction

Compounds	oct ^a	B ^b	O _c ^c
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	22.1	11.7	3.2
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	14.7	9.7	2.5
Bi_2WO_6	11.4	25.1	9.7

a: The contribution due to the averaged shift along a of the $B_m\text{O}_{3m+1}$ part of the perovskite slabs.

b: The contribution due to the average motion back in the opposite direction of the perovskite B cation with respect to its surrounding oxygen octahedral framework.

c: The contribution due to the averaged motion along a direction of the oxygen ions within Bi_2O_2 layers.

2.3 容限因子及稳定性

在纯钙钛矿结构中, A 、 B 离子相关尺寸取决于容限因子 $t = (r_a + 0.140) / 2^{1/2}(r_b + 0.140)$, t 的范围 (0.77~1.01), 对于铋层状而言, 由于 Bi_2O_2 层和钙钛矿层的共生, 要求满足同样的侧向尺寸, 则公差范围变小. Subbarao 注意到对铋层状钙钛矿层容限因子范围为 0.81~0.93, 比纯钙钛矿对应范围要窄^[1], 同样 Ismailzade 等人计算出了铋层状结构的公差范围为 $0.87 < t < 0.99$. 以 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为基, 利用不同离子来检测 A 、 B 位置的固溶限, Armstrong and Newnham^[1] 注意到:

< 1 > 对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 而言, 其点阵常数 a 为 0.383nm, 正好位于不受限制的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 钙钛矿层和 Bi_2O_2 层对应的估计值 0.389nm 和 0.380nm 之间.

< 2 > 置换 A 位 Bi 原子的原子半径应在 0.134nm~0.161nm($\text{Ca}^{2+} \sim \text{Ba}^{2+}$) 置换 B 位原子的原子半径应在 0.059(W^{6+}) ~0.065(Fe^{3+})nm 之间, 而对于钙钛矿结构对应的氧八面体, 可位于其中的离子半径为 0.0535(Al^{3+}) ~0.087(Ce^{4+})nm.

< 3 > 在以上两种情况下, 置换离子半径的下限取决于钙钛矿层的稳定性, 上限取决于 Bi_2O_2 层和钙钛矿层的失配 (mismatch).

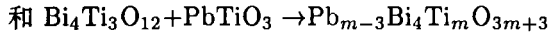
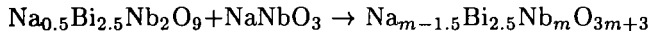
尽管 A 位可以被一些大离子置取代, 但 Bi_2O_2 层中 Bi 则不能被任何对称离子置换, 除非象 La^{3+} 这样也可以形成 La_2O_2 层 (在 La_2MoO_6 中) 的离子之外^[11]. 根据 Armstrong and Newnham^[1] 等人结果, 对 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 而言 x 上限为 2.8, 所以 La 不仅可以取代 A 位原子, 还可以取代 Bi_2O_2 层中 Bi 原子.

2.4 八面体层数 m 的讨论

理论上讲, 从 $m=1$ 到 $m=\infty$ (纯钙钛矿结构) 都是可能的, 都满足离子堆积的几何规则,

也都满足两层之间的引力连接^[1]. 对于 $m \leq 5$ 的物质的存在已有大量电子衍射和高分辨电镜实验证明, 但对于其他情况仍存在疑问, 尤其对于 $m > 5$ 的化合物报道极少^[1].

Kikuchi 等人曾试图在 Pb 系和 Na 系分别合成层数 $m > 7$ 和 $m > 5$ 的化合物, 但没有成功^[13]. 他们以下面两个体系为研究对象



以上两个系统中 m 的最大值不同, 在 Na 系中 $m \geq 6$ 时样品粉末衍射呈无序状态, 在 Pb 系中 $m \geq 8$ 时则会有不确定混合相出现. 合成 $m > 5$ 的反应非常慢, 常需反复煅烧、研磨. 他们在弹性模式^[13]的基础上对铋层状铁电体的稳定性进行了研究. 在铋层状陶瓷中 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层与钙钛矿层之间不仅受短程力作用, 还受长程力作用. R.A. Armstrong 等人认为应力主要位于垂直于 c 轴的平面内, 层数 m 的增加, 导致钙钛矿层侧向尺寸增加, 进而导致应力能增加. 根据热力学理论, 化合物的稳定性取决于其自由能的高低, 应力能增加导致焓的增加, 这有可能导致生成其他化合物的反应发生, 即化合物的稳定性受限于应力能. 定义容限因子为 $t = (R_a + R_o)/(R_b + R_o)^{2/3}$, 其中 R_a 、 R_b 分别代表标准钙钛矿 ABO_3 中 A 位、B 位和 O 离子半径, 对于钙钛矿结构 $0.80 \leq t \leq 1.02$. 对于铋层状化合物而言, 它对应的公差范围要比钙钛矿的窄, 当 m 值分别为 2、4、5 时, t 值的范围分别为 (0.81~0.93)、(0.85~0.89)、(0.86~0.89), 则随着 m 增大, 公差范围变小, 从而形成 $m > 5$ 的 BLSF 是困难的^[14].

2.5 混合层状化合物

合成 $m > 5$ 的化合物时, 利用高分辨电镜在有限区域内, 可以看到对应不同 m 值的共生^[1], 这说明在特定系统中, 利用合适的热处理工艺, 有可能得到对应于不同 m 值的规则有序的共生相.

关于 m 层和 $m + 1$ 层所对应的共生相的合成已有报道^[15], T. Kikuchi 利用高纯度的 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 的化合物在 1100°C 的空气中, 加热合成了 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 及 $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{O}_{18}$. 直接加热由 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 按 mol 比混合的混合物, 得到 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$. 加热由 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 与 Bi_2WO_6 按 mol 比混合的混合物, 可得到 $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{O}_{18}$. 对合成的物质做 X-ray 粉末衍射, 无属于其他相的峰存在.

3 材料改性研究

为了改善铋层状陶瓷的压电活性, 常用两种方法: 一是工艺改性, 一是掺杂取代改性.

3.1 工艺改性

工艺改性包含热处理技术和粉体制备技术.

3.1.1 热处理技术改性

按一般的陶瓷制作工艺制作的铋层状结构陶瓷, 其压电活性很低, 人们希望通过新的制作工艺, 来较好地控制这类陶瓷的晶粒取向, 使晶粒取向择优排列, 以便材料在某一方向具有所需的最佳性能. 热处理技术是利用高温下晶粒内位错的运动和晶粒间界的滑移使陶瓷晶粒实现定向排列^[10]. 热锻、热压、热轧和超塑变形等均属于热处理技术. 其中热锻 (H.F.) 改性效果明显.

热锻陶瓷的形变程度常用面积比 γ ($\gamma = S_f/S_i$) 和厚度压缩比 λ ($\lambda = (h_i - h_f)/h_i$) 来表

示, 式中 S_i 、 S_f 为预烧和热锻压样品的横截面积, h_i 和 h_f 为预烧和热锻压样品的厚度^[8]. 晶粒取向率 f 表示热锻样品相对于正常烧结样品的晶粒取向程度: $f = (P - P_0)/(1 - P_0)$, 式中 P 为在 2θ 的 $10^\circ \sim 84^\circ$ 范围内, 计算 (001) 反射的总强度 $I_{(001)}$, 与包含 (001) 在内的 (hkl) 的总强度 $I_{(hkl)}$ 之比, 即 $P = \sum_L I_{(001)} / \sum_{hkl} I_{(hkl)}$, P_0 为无序状态, 即正常烧结 (O.F.) 对应值, I 为晶面反射强度. f 用来衡量晶粒取向率, f 值从 0 (完全无序) 到 1 (完全取向).

图 3 是 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [BIT] 热锻样品的 SEM 照片, 从它可了解热锻样品的晶粒取向和显微结构, 晶粒沿锻轴呈薄片状堆积, 陶瓷内晶粒取向度高, 类似结果在 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (PBN) 的研究中也已观察到^[16].

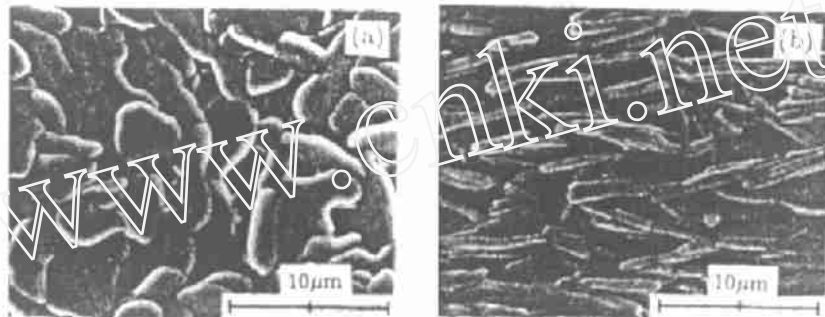


图 3 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 热锻样品 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of hot-forged BIT ceramics, of (a) the perpendicular plane and (b) the parallel plane to the forging axes

3.1.1.1 热锻样品的介电性能与电阻率

H.F. 样品电性能的各向异性分别用 $[\perp]$ 和 $[\parallel]$ 于锻轴的电场来测量. 对于 H.F.BIT 和 O.F.BIT 的介电性能测试结果见图 4. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的介电性能各向异性是十分显著的^[10]. 同样的现象也在研究 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [PBN], $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [NBT], $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [PBT] 和 $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5.4}\text{O}_{18}$ [P₂BT] 时被观察到^[17], 它们的 $\epsilon_{s[\perp]}/\epsilon_{s[\parallel]}$ 的值随温度升高而变大, 在 T_c 时分别达到最大值: 12.3[PBN], 4.4[BIT], 10.7[NBT], 3.9[PBT], 7.6[P₂BT]. 在 [PBN] 中添加 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (PG) 做液相剂, 利用液相烧结法制备热锻样品 [PBN]+ $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, 当 $\text{PG} \leq 10\%$ 时, T_c 处 $\epsilon_{s[\perp]}/\epsilon_{s[\parallel]} = 8.5$ 小于 PBN 所对应的 12.3^[18].

热锻样品的电阻也呈显著各向异性, 对 $\text{Pb}_{1-x}(\text{Na,Ce})_{x/2}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 而言^[8], 虽然 $[\perp]$ 、 $[\parallel]$ 、[O.F.] 三种情况下电阻率 ρ 随温度升高而下降, 但始终有 $\rho_{[\perp]} < \rho_{[\text{O.F.}]} < \rho_{[\parallel]}$. 对于 H.F. 样品击穿强度 E_b 实验研究表明, H.F. BIT 样品的 $E_{b[\parallel]} > E_{b[\perp]}$, E_b 为击穿场强, 且 $E_{b[\parallel]}/E_{b[\perp]}$ 随取向率 f 增大而增大, E_b 与密度密切相关, 热锻样品密度可高达 95%, 因而可以通过热锻来提高击穿强度 E_b ^[19].

3.1.1.2 电滞回线

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的室温电滞回线^[10] 如图 5, 显然对于 BIT 陶瓷而言 H.F. 样品的 E_c 和 P_r 各向异性明显, 并和 O.F. 样品有显著差别. 在对 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [NBT] 的研究中也观察到类似结果^[16]. 加 La 改性的 BIT, 其 E_c 和 P_r 将随 La 加入量的不同, 并非总有 $E_{c[\perp]} > E_{c[\parallel]}$, 却总有 $P_{r[\perp]} > P_{r[\parallel]}$, 见图 6^[17,20].

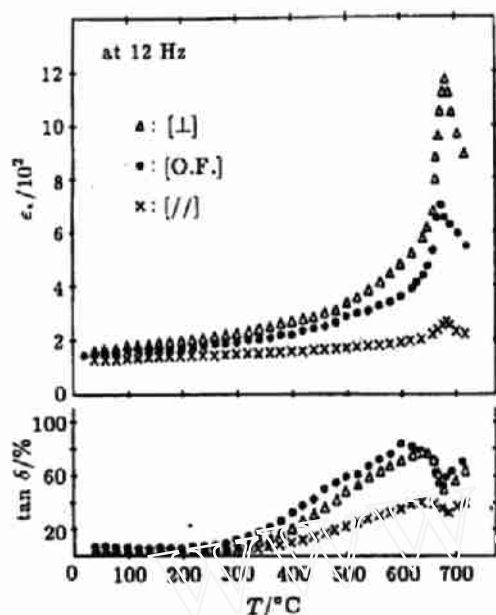


图 4 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 热锻样品与正常烧结样品的 ϵ_s 和 $\tan\delta/\%$ 分别与温度关系

Fig. 4 Temperature dependences of ϵ_s and $\tan\delta$ for the hot-forged BIT ceramics together with ordinarily fired ones (at 12MHz)
O.F.=Ordinarily-Fired, H.F.=Hot-Forged

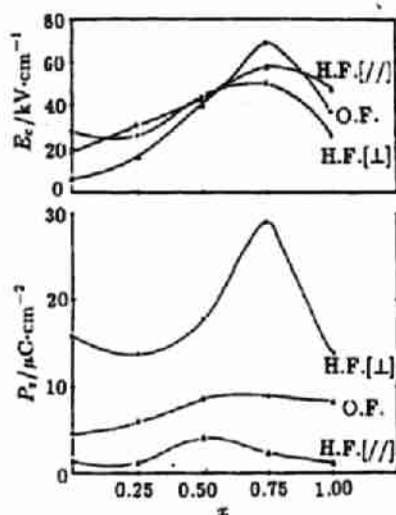


图 6 $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 系中 E_c 和 P_r 分别与 La 含量 x 的关系

Fig. 6 Coercive field E_c and remanent polarization P_r as a function of La concentration x in $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ system

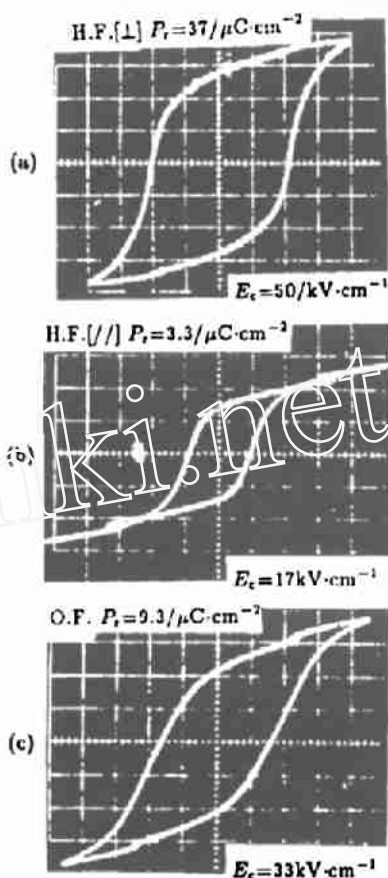


图 5 BIT 的室温电滞回线图

Fig. 5 Typical hysteresis loops of H.F. and O.F. ceramics at room temperature (at 50 Hz)

(a) The perpendicular $[\perp]$, (b) The parallel $[\parallel]$, (c) O.F.

3.1.1.3 压电性能

热锻 $\text{Pb}_{1-x}(\text{Na,Ce})_{x/2}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (PNC-100x) 陶瓷研究表明, 在垂直于锻轴方向耦合系数 K_{33} 、压电常数 d_{33} 及 g_{33} 均比 O.F. 样品有改善, 且 K_{33} 、 K_{31} 和 d_{33} 之间的各向异性也比 O.F. 样品有提高^[8], 如表 2 所示。

3.1.2 粉体制备技术改性

利用局部规整反应也可以制得晶粒取向度高的陶瓷, 它是以材料粉体的颗粒形貌为基础的。Michael 等人利用熔盐合成法制得片状晶粒, 烧成后, 陶瓷的各向异性明显^[21]。

3.2 掺杂改性研究

对于 BLSF 的掺杂改性主要为 A 位、B 位掺杂, 以及 A、B 位同时掺杂置换改性. 合适的添加剂种类和加入量可以有效改性, 如在 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 中加入适量 CeO_2 , 可以提高材料电阻 [8]. 在 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 中, 加入适量 Cr_2O_3 、 MoO_3 等添加剂, 可以显著改善高温压电性能 [22].

表 2 PNC-2 系统的压电性能

Table 2 Piezoelectric properties of the PNC-2 system (O.F.=ordinarily fired, H.F.=hot forged)

	$K_{33}/\%$	$K_{31}/\%$	$d_{33}/\text{PC}\cdot\text{N}^{-1}$	$d_{31}/\text{PC}\cdot\text{N}^{-1}$	$g_{33}/\text{mV}\cdot\text{m}\cdot\text{N}^{-1}$	$g_{31}/\text{mV}\cdot\text{m}\cdot\text{N}^{-1}$
H.F.	20.5	2.8	24.0	15.3	3.09	1.97
O.F.	8.69	...	9.24	7.1

在过去的研究中, 已对 A 位、B 位置换取代作了大量实验, 最显著的变化是由 La 取代 A 位 Bi 原子时观察到的, 因它会导致 T_c 强烈减小, 另外还对单胞参数有显著影响 [11], 如图 7. 当 B 位 Nb 被 Ti 和 W 取代时 ($1\text{Nb}^{5+}=0.5\text{Ti}^{4+}+0.5\text{W}^{6+}$), 也会导致晶格常数变化和 T_c 的减小, 如图 8. 但随着 B 位取代量增大, 晶格常数变化幅度低于 A 位取代的情况. 原因是 B 位离子半径相差不大, 则 B 位取代改性没有 A 位取代改性明显. 基于上述原因, ϵ 随 A、B 位离子取代量的变化, A 位取代改性的效果远比 B 位取代改性的效果明显.

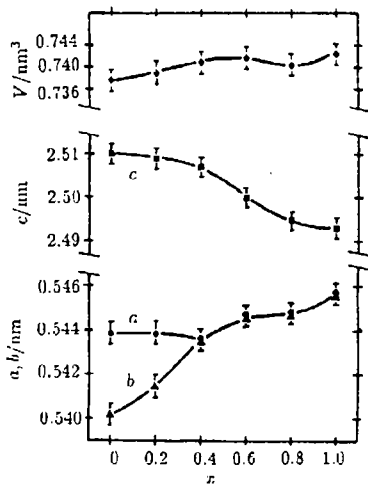


图 7 $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{TiNbO}_9$ 的点阵常数与 x 关系
Fig. 7 $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{TiNbO}_9$: Lattice parameters vs x

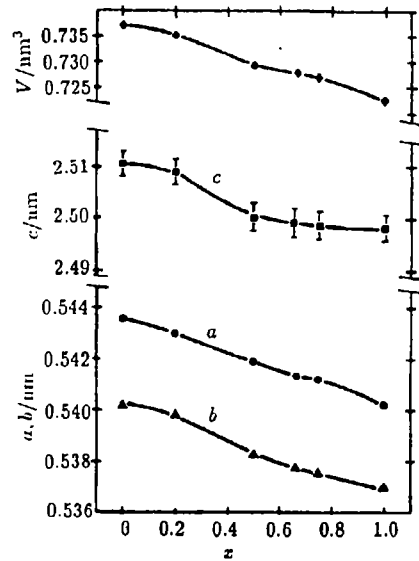


图 8 $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1+x/2}\text{W}_{x/2}\text{O}_9$ 的点阵常数与 x 关系
Fig. 8 $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1+x/2}\text{W}_{x/2}\text{O}_9$: Lattices Parameters vs x

在对混合层状化合物 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的改性研究中, 仍然利用 La 在 A 位取代 Bi, 利用 Ti+W 取代 B 位 Nb, 这两种取代都会引起晶胞参数的变化. 已知 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 在 675°C 和 830°C 有二个介电异常峰, 随 A 位 La 量增大, 则这两个介电峰向低温方向移动, 且介电常

数最大值显著下降, 并伴随着双峰跨度的变大. B 位取代时则可以看到随取代量增大两个介电峰仍就尖锐, 并且取代量变化仅对高温峰有影响^[23], 如图 9,10.

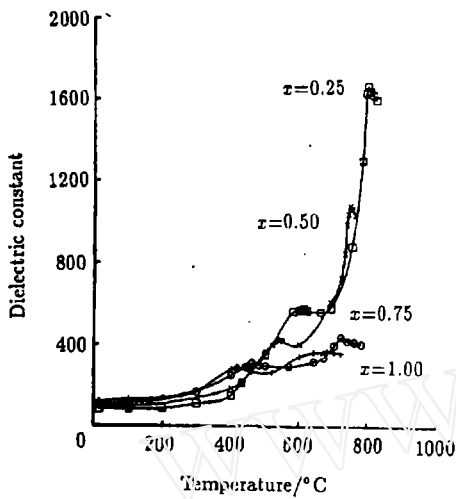


图 9 $\text{Bi}_{7-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的介电常数与温度关系

Fig. 9 $\text{Bi}_{7-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$: Dielectric constant vs temperature (10kHz)

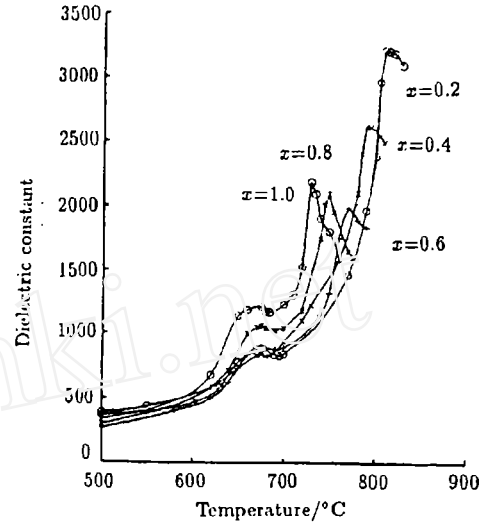


图 10 $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x/2}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{21}$ 的介电常数与温度关系

Fig. 10 $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x/2}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{21}$: Dielectric constant vs temperature (10kHz)

有人通过对铋层状陶瓷的 A 、 B 位同时掺杂改性, 得到了高压电活性和较高 T_c 的材料. 如对 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($T_c=940^\circ\text{C}$, $d_{33}=5\text{PC/N}$) 进行 A 、 B 位复合掺杂置换: 利用 2:1 的 Ti^{4+} 和 W^{6+} 取代 B 位 Nb^{5+} , 利用 K^+ 取代 1/6 的 Bi^{3+} 而获得 $\text{Bi}_2\text{K}_{1/6}\text{Bi}_{5/6}\text{Ti}_{4/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_9$ ($d_{33}=18\text{PC/N}$, $T_c=750^\circ\text{C}$). 同理可得到 $\text{Bi}_2\text{K}_{1/6}\text{Bi}_{5/6}\text{TiTa}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_9$, ($d_{33}=24\text{PC/N}$, $T_c=745^\circ\text{C}$). X 射线衍射证明以上两物质均为正交结构, 并与 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的结构相类同^[24].

复合取代置换的研究较少, 利用 Na,Ce 复合置换 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 中 A 位的 Ca , 改性效果明显^[25]. 使 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($T_c=790^\circ\text{C}$, $d_{33}=4.4\text{PC/N}$) 变为 $\text{Ca}_{0.92}(\text{Na,Ce})_{0.04}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($T_c=774^\circ\text{C}$, $d_{33}=17\text{PC/N}$). 另外利用 Na,Ce 复合取代 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 中的 Pb , 可使 T_c 由 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 对应的 560°C 提高到 $\text{Pb}_{0.98}(\text{Na,Ce})_{0.01}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 对应的 $T_c=567^\circ\text{C}$, d_{33} 由 19.8PC/N 升高到 24.0PC/N ^[8].

4 影响 T_c 的因素

T_c 是相变温度, 与材料的晶体结构有关, 凡影响结构的因素都会影响 T_c . 热锻和液相烧结对材料 T_c 几乎没有影响. 掺杂改性往往引起 T_c 的变化, 对 $\text{MBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{MBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 而言 T_c 和 A 位离子半径有关^[7], 其中 M 为 Ca 、 Sr 、 Ba . 随着 M 半径依次增大, T_c 依次减小, 这也与我们的实验结果相一致. 有人研究认为, 与其说 T_c 与取代离子本质有关, 不如说与被取代的 Bi 含量有关^[11], 被取代的 Bi 含量越多则 T_c 越低. 我们在实验中观测到, 烧结失 Bi 会使 T_c 下降. $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的 T_c 与热处理有关, 尤其和冷却速

度有关,材料从 1100°C 开始冷却,当冷速为 150°C/h 时, $T_c=595^{\circ}\text{C}$,当冷速为 30°C/h 时, $T_c=550^{\circ}\text{C}$ ^[7]. T_c 还与 A 位离子电负性有关^[7], Pb、Sr、Ba 的电负性依次为 1.6、1.0、0.9,在 $\text{MeBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{MeBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 及 $\text{MeBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 三个系统中, Me 依次用 Pb、Sr、Ba 取代,则在这三个系统中都有随 Me 电负性减小而 T_c 减小的规律. T_c 还与 B 位离子电负性有关, B 位离子电负性越大则 T_c 越高. 参见表 3.

表 3 具有不同 B 位离子电负性的化合物的 T_c

Table 3 T_c of some compounds with different B-site electronegativity values
(Electronegativity values for Ta:1.5 and Nb:1.6)

Compounds	$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
m	2	2	2	2	2	2
$T_c/^{\circ}\text{C}$	440	335	209	110	560	430

在 A 位引入适量空位也会使 T_c 升高,我们在 $\text{Ca}_{1-x}(\text{Na,Ce})_{x/2}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}(x < 1)(T_c=774^{\circ}\text{C}, d_{33}=17\text{PC/N})$ 中引入 A 空位,当 A 空位量为某一合适值时,则对应材料的 $T_c=866^{\circ}\text{C}, d_{33}=20\text{PC/N}$. 单一化合物铁电材料 T_c 的高低,反映了其自发极化离子定向的稳定程度,或者表征极化离子在某一参考温度下,所处自由能的高低状态,自由能越低越稳定,它由阴阳离子间相互作用能的大小来决定,而相互作用能的大小又取决于离子间距及化学键的特性^[26]. 对于某些铋层状铁电体, T_c 随层数 m 升高而降低^[27],如表 4.

表 4 一些化合物的 T_c 和 m 值

Table 4 T_c and m values of some compounds

Compounds	$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	$\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	$\text{BaBi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$
$T_c/^{\circ}\text{C}$	570	310	540	285	395	330
m	4	5	4	5	4	5

Abrahams 等人认为, T_c 与极化离子位移 ΔZ 有关^[28],有类似下式存在: $T_c = K(\Delta Z)^2$,并利用点阵振动能与铁电态位移能等价来解释此式,即低温下由 ΔZ 所对应位移能等于 T_c 时的热能. Samara 在实验基础上证明 K 并不是一个常数,有强烈的体积依赖性^[29],他建议 K 值因晶体结构而异. K.Singh 等人^[29]对 T_c 与 ΔZ 关系,按晶体结构进行分类讨论,认为对 $(\text{Sr,Ba})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 Bi_2WO_6 、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 这四种铋层状陶瓷而言有下式存在: $T_c=1.66\times 10^3(\Delta Z)^{0.364}(K/A)$,利用 K.Singh 的公式计算值与实验值吻合的相当好. 另外 K.Singh 还认为自发应变 S (自发应变 S 是指铁电相偏离立方相结构的程度,对于四方相而言 $S = c/a - 1$,正交相 $S = b/a - 1$)也与 T_c 有关, S 增大, T_c 也增大. T_c 还与 P_s 有关^[30], K.Singh 等人对六种 BLSF 铁电体的 T_c 与 P_s 进行数学处理,提出 $T_c(K)=526.33+8.25P_s(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$. 从上述可见, T_c 与其它参数之间的关系仍存在争论,凡是和结构有关的因素基本上都与 T_c 有关. 对材料结构的研究会有助于更合理的解释 T_c 与其它参数间的关系.

5 研究展望

材料的结构是决定材料性能的重要因素,为了进一步认识铋层状结构陶瓷并对其掺杂

改性, 首先应对其晶体结构进行深入研究, 尤其应对自发极化的主要成因, 及层数 m 值要有更深入了解。

从研究铋层状陶瓷中 A 、 B 位的原子的半径、电负性、价态、核外电子分布等特性对材料晶体结构的影响入手, 进而研究 A 、 B 位原子及结构对材料性能的影响。对那些在掺杂改性后改性明显的材料, 应进一步研究其掺杂前后结构的变化, 以及晶格畸变对材料自发极化和相变温度 T_c 的影响。掺杂改性许多情况下会导致 T_c 下降, 但目前来看 A 、 B 位同时混合掺杂和 A 位复合取代掺杂仍可在保持相当高 T_c 的前提下改性。在取代改性中考虑加入合适的添加剂也是改善使用性能的有效措施。

压电陶瓷的主要性能一方面取决于其单畴晶体的性质, 另一方面取决于其畴结构。从而对畴结构的研究也有助于从理论上解释材料改性的原因。

在保持高 T_c 和铋层状陶瓷其他优点的同时, 应对其电阻、压电、介电性能的高温温度稳定性进行研究, 以满足高温使用需要。

晶粒取向改性技术目前主要为热锻以及利用熔盐合成法制备具有择优取向的晶粒的粉体, 这两种方法虽然改性效果明显, 但目前尚不能适合工业化生产需要, 工艺方面有待继续研究。

参考文献:

- [1] Frit B, Mercurio J P. *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, **188**: 27-53.
- [2] Cummins S E, Cross L E. *Applied Physics Letters*, 1967, **10**: 14-16.
- [3] Withers R L, Thompson J G, Rae A D. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, **94**: 404-417.
- [4] Dorrian J F, Newnham R E, Smith D K. *Ferroelectrics*, 1971, **3**: 17-27.
- [5] Woife R W, Newnham R E, Smith D K. *Ferroelectrics*, 1971, **3**: 1-7.
- [6] Rae A David, et al. *Acta Cryst.*, 1990, **46**: 474-487.
- [7] Subbarao E C. *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, **23**: 665-676.
- [8] Takenaka Tadashi, Sakata Koiohiro. *J. Appl. Phys.*, 1984, **55** (4): 1092-1099.
- [9] Turner R C, Fuiever P A, Newnham R E, et al. *Applied Acoustics*, 1994, **41**: 299-324.
- [10] Takenaka Tadashi, Sakata Koiohiro. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1980, **19** (1): 31-39.
- [11] Mercurio J P, Souirti A, Manier M, et al. *Mat. Res. Bull.*, 1992, **27**: 123-128.
- [12] Brown I D, Alttermatl D. *Acta Crystallor*, 1985, **B41**: 244-247.
- [13] Kikuchi T. *Mat. Res. Bull.*, 1979, **14**: 1561-1569.
- [14] Takenaka Tadashi, Gotoh Takahiro, Mutoh Sigeo, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, part 1, 1995, **34** (9B): 5384-5388.
- [15] Kikuchi T. *Journal of the Less-Common Metal*, 1976, **48**: 319-323.
- [16] Sakata K, Takenaka T, Shoji K. *Ferroelectric*, 1978, **22**: 825-826.
- [17] Takenaka Tadashi, Sakata Koichiro. *Japanese Journal of Applied Physics, Supplement* 20-3, 1981, **20**: 161-163.
- [18] Takenaka Tadashi, Sakata Koiohiro. *Japanese Journal of Applied Physics, Supplement* 20-4, 1981, **20**: 189-192.
- [19] Shoji Kazuo, Uehara Yasuo. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 1992, **31** (9B): 3265-3268.
- [20] Takenaka Tadashi, Sakata Koichiro. *Ferroelectrics*, 1981, **38**: 769-772.

- [21] Holmes Michael, Newnham Robert E, Cross Leslie E. *American Ceramic Society Bulletin*, 1979, **58**: 872.
- [22] Korzunova L. *Ferroelectrics*, 1992, **134**: 175-180.
- [23] Souirti A, Manier M, Mercurio J P, *et al. Silicates Industriels*, 1993, **58**: 99-102.
- [24] Korzunova L V, Shebanov L A. *Ferroelectric*, 1989, **93**: 111-115.
- [25] 黄宣威, 李承恩 (HUAN Xuan-Wei, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (1): 59-64.
- [26] 董敦灼, 陈旭明. 电子元件与材料, 1988, **7** (5): 20-23.
- [27] Shoji Kazao, Uenara Yasuo, Sakta Koichiro. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 1996, **35** (9B): 5126-5128.
- [28] Abrahams S C, Kurtz S K, Jamieson P B. *Physical Review*, 1968, **172** (2): 551-552.
- [29] Singh K, Bopardikar D K. *Ferroelectrics*, 1984, **61**: 281-291.
- [30] Singh K, Bopardikar D K, Atkare D V. *Ferroelectrics*, 1988, **82**: 55-67.

Structures and Properties of Bismuth Layer-structured Piezoelectric Ceramics with High T_c

YAN Hai-Xue, LI Cheng-En, ZHOU Jia-Guang, ZHU Wei-Min

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: This paper reviewed the structures and properties of bismuth layer-structured piezoelectric ceramics. The structures of bismuth layer-structured piezoelectric ceramics are built up by the regular intergrowth of $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layers and perovskite $(A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ slabs where A is a combination of cations adequate for 12-coordinated interstices, B is a combination of cations well suited to octahedral coordinated, and m is an integer usually lying to the range 1-5. By comparison with barium titanate (BaTiO_3) or lead zirconate titanate (PZT) ceramics, the bismuth layer-structured piezoelectric ceramics are characterized by: (1) lower dielectric constant; (2) higher Curie temperature; (3) stronger anisotropy in electromechanical coupling factors; (4) lower ageing rate; (5) higher resistivity; ...etc..

Previous studies showed that Curie temperature depends on atomic displacement of polarization cations, spontaneous polarization, bismuth content in the cubooctahedral cavities, and the nature of the substituting cations such as ionic radius, electronegativities and electronic configuration. An essentially weak point of bismuth layer-structured piezoelectric ceramics is low piezoelectric activity which can be solved by chemical substitution or fabrication methods for orientating the grains in ceramics. It is necessary to study the relationships between structures and properties of bismuth layer-structured piezoelectric ceramics in order to develop the materials.

Key words bismuth layer-structured; properties; curie temperature