

Ce³⁺掺杂 Na_{0.5}Bi_{8.5}Ti₇O₂₇ 铋层状陶瓷的结构与电性能研究

胡 浩, 江向平, 陈 超, 聂 鑫, 黄泉坤, 苏春阳

(景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333001)

摘 要: 采用固相法制备了 Ce³⁺掺杂的 Na_{0.5}Bi_{8.5-x}Ce_xTi₇O₂₇(NBT-BIT-xCe, 0≤x≤0.1)共生铋层状无铅压电陶瓷, 研究了 NBT-BIT-xCe 陶瓷的结构和电学性能。研究结果表明所有陶瓷样品均为单一的铋层状结构, 随 Ce³⁺掺杂量的增加, 样品的畸变程度呈现上升趋势, 同时陶瓷晶粒的平均尺寸不断减小, 介电谱和差热分析结果表明样品的介电双峰均对应于陶瓷内部结构的铁电相变。Ce³⁺掺杂可以显著减少陶瓷内部的氧空位浓度以及降低陶瓷的介电损耗, 提升陶瓷的压电常数(*d*₃₃), 当 x=0.06 时, 陶瓷的综合电性能最佳: 压电常数(*d*₃₃)达到 27.5 pC/N, 居里温度(*T*_C)达到 658.2 °C, 介电损耗(tanδ)为 0.39%。

关 键 词: 压电陶瓷; Na_{0.5}Bi_{8.5}Ti₇O₂₇; 氧空位; 激活能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Influence of Ce³⁺ Substitution on the Structure and Electrical Characteristics of Bismuth-layer Na_{0.5}Bi_{8.5}Ti₇O₂₇ Ceramics

HU Hao, JIANG Xiang-Ping, CHEN Chao, NIE Xin, HUANG Xiao-Kun, SU Chun-Yang

(Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: The structure and electrical properties of Ce³⁺-doped intergrowth bismuth layer-structured piezoelectric ceramics Na_{0.5}Bi_{8.5-x}Ce_xTi₇O₂₇ (NBT-BIT-xCe, 0≤x≤0.1) prepared by conventional solid-state reaction process were systematically studied. In this study, all the ceramic samples were found to possess a single bismuth layer structure, and with the increase of x content, there is an increasing trend towards the lattice distortion of the sample, while the average grain size decreased. As demonstrated by dielectric spectrum and DSC method, two dielectric anomalies of the samples occur, which corresponds to ferroelectric phase transitions of the ceramics. And Ce³⁺ doping significantly reduces concentration of oxygen vacancy and dielectric loss in materials, improving piezoelectric constant (*d*₃₃) of ceramic samples. The resultant ceramics with x=0.06 reached the optimal performance, possessing a *d*₃₃ up to 27.5 pC/N with the Curie temperature of 658.2 °C and tanδ=0.39%.

Key words: piezoelectric ceramics; Na_{0.5}Bi_{8.5}Ti₇O₂₇; oxygen vacancy; activation energy

在 1976 年, Kikuchi 等^[1]首次发现了共生铋层状结构化合物(IBLSFs), 该化合物具有良好的抗疲劳

性能和较高的居里温度^[2-3], 在高温压电陶瓷器件中具有潜在应用价值^[4-5], 因而引起了研究者们

收稿日期: 2018-11-26; 收到修改稿日期: 2019-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(51562014, 51602135, 51862016, 51762024); 江西省自然科学基金(20171BAB216012); 江西省教育厅科技项目(GJJ170789, GJJ170794, GJJ170804)

National Natural Science Foundation of China (51562014, 51602135, 51862016, 51762024); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20171BAB216012); Foundation of Jiangxi Provincial Education Department (GJJ170789, GJJ170794, GJJ170804)

作者简介: 胡 浩(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1980988765@qq.com

通讯作者: 江向平, 教授. E-mail: jiangxp64@163.com

广泛关注。共生铋层状压电材料是由两种类钙钛矿层数不同的铋层状铁电化合物(m 和 n , $m-n=1$)沿 c 轴方向交替排列组成, 其结构通式为 $[(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}][(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}'_{n-1}\text{B}'_n\text{O}_{3n+1})^{2-}]$, 式中 A 位多适合于 12 配位离子或它们的复合离子, B 位多适合于 6 配位离子或它们的复合离子。其中 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (NBT-BIT)是一种典型共生铋层状结构陶瓷材料, 其结构是由 3 层的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)铋层状晶格和 4 层的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NBT)铋层状晶格沿 c 轴交替排列而成, 其居里温度(T_c)约为 650 °C。但由于 NBT-BIT 陶瓷的压电常数较低(10 pC/N)和在高温下具有较高的介电损耗, 难以满足实际需求^[5]。

对于 BLSFs 材料的高温压电性能, 电学性能和居里温度是其重要的两个指标。为了提高 BLSFs 材料的电学性能, 许多研究者采用离子掺杂的方法对陶瓷进行优化改性, 如 Jiang 等^[6]通过 La^{3+} 掺杂提升了 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ 陶瓷的压电和介电性能, 但降低了居里温度; Sarah 等^[7]通过 Ho^{3+} 掺杂提升了 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷居里温度的同时改善陶瓷的压电性能; Wang 等^[8]报道了 Ce^{3+} 掺杂 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铋层状结构陶瓷体系不仅降低了陶瓷的介电损耗, 还将压电常数由 21 pC/N 提升至 28 pC/N; Zhao 等^[9]报道了 Ce^{3+} 掺杂 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铋层状结构陶瓷体系并且提升了压电常数(由 17 pC/N 提升至 28 pC/N)。Donaji 等^[10]研究表明, 居里温度与材料的容忍因子 t 有关, t 值越小, 居里温度越高。因此既能提高陶瓷的居里温度又能提升其压电和介电性能的关键问题在于如何增加陶瓷畸变程度的同时又能减少氧空位浓度。同时, Ce^{3+} (0.114 nm, 12 CN) 与 Bi^{3+} (0.117 nm, 12 CN)半径接近^[11], 可以使得 t 略微减小的同时又不会严重破坏铋层状结构。所以本实验采用不同掺杂量的 Ce^{3+} 改性 NBT-BIT 压电陶瓷, 研究了其微观结构、压电和介电性能。发现 Ce^{3+} 掺杂有效降低了样品的氧空位浓度, 得到了具有较高居里温度(658.2 °C)、高压电常数(27.5 pC/N)、低介电损耗(0.39%)的无铅压电陶瓷。

1 实验方法

采用固相法制备了 Ce^{3+} 掺杂的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (NBT-BIT- $x\text{Ce}$, $0 \leq x \leq 0.1$)共生铋层状压电陶瓷。实验中以分析纯 Bi_2O_3 (99.999%)、 TiO_2 (99.99%)、 Na_2CO_3 (99.8%)和 CeO_2 (99.95%)为原料, 根据化学计量比准确称量各原料, 用无水乙醇和 ZrO_2 球磨子作为介质球磨 24 h, 烘干后在 800 °C 空气中预烧 2 h, 预烧后的粉料用 5wt%的

PVA 进行造粒, 然后在 20 MPa 下压成直径为 12 mm, 厚度为 1.4 mm 的小圆片, 最后在 1000~1040 °C 下煅烧 4 h。对于电学性能测试, 样品表面抛光并被银电极, 并在 800 °C 下烧银 10 min。

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advanced, Bruker, Germany)对陶瓷样品进行物相分析, 通过拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HR800, Horiba Jobin Yvon, Lyon, France)在 532 nm 激发波长下对陶瓷样品进行结构分析, 使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher Scientific, America)分析陶瓷样品的表面氧空位, 运用场发射扫描电镜(SEM, SU8010, Japan)观察陶瓷样品中晶粒形貌, 使用差热分析仪(DSC, Netzsch STA 449C, Germany)对陶瓷样品进行热分析, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物, 升温速率为 10 °C/min, 采用 Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪在 100 Hz~1 MHz 下测试陶瓷样品的介电温谱和阻抗谱, 其中阻抗测试条件在 480~580 °C, 并使用 Z-view 软件对阻抗数据进行等效电路拟合; 通过压电常数测量仪(ZJ-3A, Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China)测量陶瓷样品的压电常数 d_{33} 。

2 结果与讨论

图 1 为 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) 陶瓷样品的室温 XRD 图谱。由图可知, 所有陶瓷样品的衍射峰与标准 PDF 卡片 #32-1044 [$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$]相匹配, 且最强峰晶面指数为(118), 表明所有陶瓷样品均生成了单一的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ 铋层状结构, 同时没有观测到其它相的杂峰, 表明 Ce^{3+} 离子完全固溶于 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ 晶格中。

图 2 为 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的室温拉曼衍射谱图。由图可知, 所有陶瓷样品的拉曼谱图分为 9 个独立的拉曼峰, 分别位于 61、117、152、235、271、349、537、568、和 854 cm^{-1} 处。通常对于铋层状结

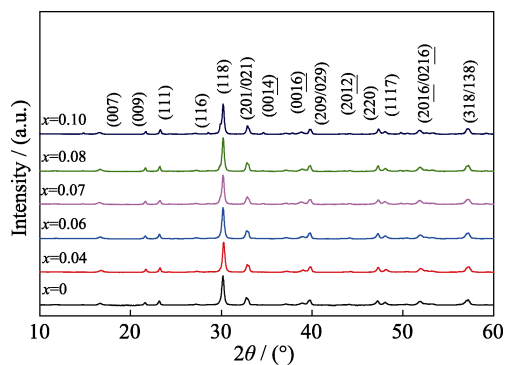
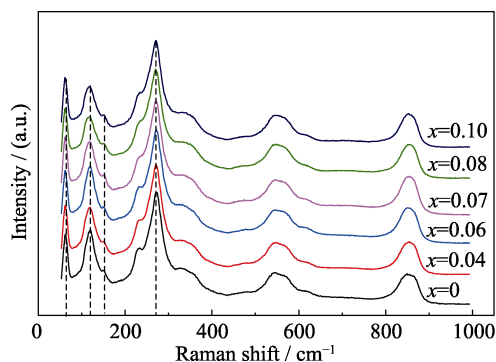


图 1 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的室温 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of NBT-BIT- $x\text{Ce}$ ceramics

图2 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的 Raman 谱图Fig. 2 Raman spectra of NBT-BIT- $x\text{Ce}$ ceramics

构陶瓷而言, 低频振动模($<200\text{ cm}^{-1}$)主要归于 A 位离子的振动, 其中 61 cm^{-1} 处主要归于铋氧层 (Bi_2O_2) $^{2+}$ 中 Bi^{3+} 的振动, 117 和 152 cm^{-1} 处主要归于钙钛矿中 A 位离子的振动; 高频振动模($>200\text{ cm}^{-1}$)主要源于 TiO_6 八面体的扭转弯曲振动和离子运动引起的晶格转换^[12-13]。随着 Ce^{3+} 掺杂量的增加, 所有陶瓷样品的拉曼峰未出现偏移, 这可能是因为 Ce^{3+} (0.114 nm , 12 CN) 与 Bi^{3+} (0.117 nm , 12 CN) 的离子半径相近^[11], 当 Ce^{3+} 取代 Bi^{3+} 时, 晶格常数变化不大, 导致拉曼峰未出现偏移, 此类现象在压电材料中已有报道^[14-15]。另外, 拉曼峰的弱化和劈裂与正交畸变有关^[16-17], 而所有陶瓷样品的拉曼峰未出现弱化和劈裂的现象, 这可能是掺杂量较少的 Ce^{3+} 对陶瓷结构的正交畸变程度影响不大。

为进一步研究不同掺杂量的 Ce^{3+} 对陶瓷畸变程度的影响, 通过 GSAS 软件对 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的 XRD 数据进行 Rietveld 精修拟合, 空间群采用正交相的 $I2\text{ cm}$ 。图 3 为 NBT-BIT 样品的精修拟合结果, 实验数据和精修拟合数据相吻合。表 1 列出了 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的精修晶胞参数和正交畸变程度随 Ce^{3+} 掺杂量 x 的变化关系。其中正交畸变程度由 $2(a-b)/(a+b)$ 的计算值来判断, 其值越大表示类钙钛矿层的畸变程度越大^[18]。从精修结果可知, 随着 Ce^{3+} 掺杂量增加, NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷结构的正交畸变程度呈现增大趋势, 该结果也很好验证了上

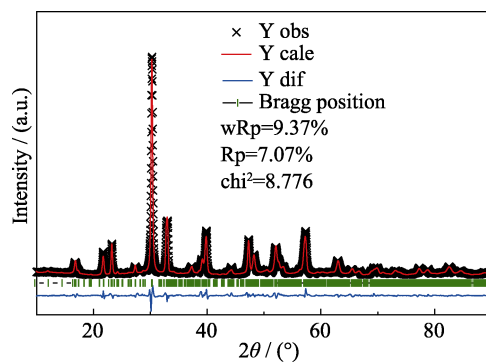


图3 NBT-BIT 陶瓷 XRD 图谱 Rietveld 精修结果

Fig. 3 Rietveld refinements for NBT-BIT ceramics

述拉曼峰未出现弱化和劈裂现象的原因。

在陶瓷表面通常存在三种 OH 基团: 1) 普通的物理吸附; 2) 破坏的化学键吸附; 3) 陶瓷表面氧空位形成类似于氢键的吸附。示意图如图 4(a)所示, 其中图 4(a:i)表示样品表面的 M-OH (M 表示金属阳离子); 图 4(a:ii)表示 M-OH 是由破坏的 M-O 形成的; 图 4(a:iii)表示由表面氧空位形成的 $\text{V}_\text{o}-\text{OH}$ 。目前通过测试手段直接检测陶瓷表面氧空位浓度十分困难, 因此通过表面 OH 基团的含量间接表示氧空位含量。图 4(b)为 NBT-BIT 和 NBT-BIT-0.06Ce 陶瓷样品的 $\text{O}1\text{s}$ 窄扫高分辨 XPS 图谱, 所有光谱均呈现出不对称峰。通过 Advantage 软件对其分峰拟合得到 2 个独立峰, 分别表示晶格氧(O_L)和表面吸附 OH 基团(O_V), OH 基团间接表示氧空位含量, 因此 $\text{O}_\text{V}/\text{O}_\text{L}$ 比值可以简单表示氧空位的相对浓度^[19-20]。表 2 列出了 O_V 和 O_L 含量参数, 纯 NBT-BIT 陶瓷的 $\text{O}_\text{V}/\text{O}_\text{L}$ 比值为 3.18, NBT-BIT-0.06Ce 陶瓷的 $\text{O}_\text{V}/\text{O}_\text{L}$ 比值减小到 1.15, 由此表明 Ce^{3+} 掺杂可以明显降低陶瓷表面的氧空位浓度。

图 5 为 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的扫描电镜照片及晶粒尺寸分布图。所有陶瓷样品均呈现出铋层状结构特有的片状晶粒, 这是由于铋层状结构中铋氧层 (Bi_2O_2) $^{2+}$ 的存在使晶粒在 a - b 面的生长速度远大于垂直的 c 轴方向。从图中可以看出, 随 Ce^{3+} 掺杂量的不断增加, 陶瓷样品的平均晶粒尺寸由 $1.70\text{ }\mu\text{m}$

表 1 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的晶胞参数Table 1 Lattice parameters of NBT-BIT- $x\text{Ce}$ ceramics

Compound	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	Orthorhombicity
NBT-BIT	0.5421138	0.5449559	7.3766121	2.179259	0.005230
NBT-BIT-0.04Ce	0.5422069	0.5450802	7.3880188	2.183502	0.005290
NBT-BIT-0.06Ce	0.5420991	0.5451425	7.3788872	2.180618	0.005600
NBT-BIT-0.07Ce	0.5420621	0.5451272	7.3959427	2.185448	0.005640
NBT-BIT-0.08Ce	0.5425093	0.5456971	7.3701042	2.181888	0.005858
NBT-BIT-0.10Ce	0.5421451	0.5453683	7.3819908	2.182624	0.005930

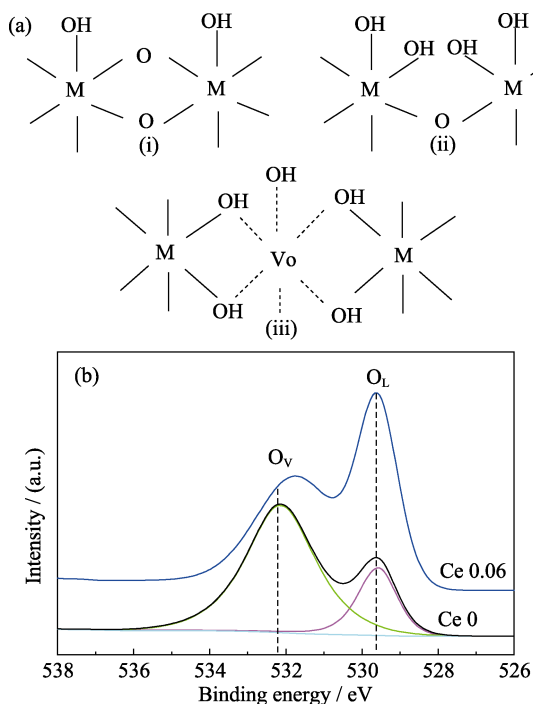


图4 (a)陶瓷表面OH吸附示意图; (i)表面的M-OH, (ii)由破坏的M-O形成的M-OH, (iii)由表面氧空位形成的 V_O -OH; (b)NBT-BIT陶瓷样品O1s窄扫高分辨XPS图谱

Fig. 4 (a) Diagram of OH adsorption on ceramic surface: (i) surface M-OH; (ii) M-OH formed from broken M-O; (iii) V_O -OH formed from surface oxygen vacancies; (b) high resolution O1s XPS spectra of NBT-BIT ceramics

表2 XPS曲线中 O_V 和 O_L 峰的参数

Table 2 Parameters of O_V and O_L peaks in XPS curves

Sample	O_V	O_L	O_V/O_L
NBT-BIT	76.10	23.90	3.18
NBT-BIT-0.06Ce	53.47	46.53	1.15

不断减小到 $1.01 \mu\text{m}$, 表明 Ce^{3+} 抑制了晶粒的长大, 这主要是由于氧空位为离子迁移提供通道进而促进晶粒的长大^[21], 而 Ce^{3+} 掺杂可以降低陶瓷表面的氧空位浓度, 从而减少了离子迁移的通道, 抑制了晶粒的长大。

图6为NBT-BIT陶瓷粉末的DSC曲线。从图中可以看出, 升温过程出现两个吸热峰, 降温过程出现对应的两个放热峰。根据XRD结果可知, 所有陶瓷样品均是NBT-BIT单相陶瓷, 因此DSC曲线中的吸、放热峰对应于NBT-BIT陶瓷相转变过程。在升温过程中, 657°C 左右的吸热峰(T_m)对应NBT-BIT陶瓷铁电相变, T_m 与NBT-BIT陶瓷中NBT组分基元的铁电相变相关^[22-23], 667°C 左右的吸热峰(T_c)对应NBT-BIT陶瓷铁电相变(铁电相向顺电相转变)。从图6的插图可以看出, 陶瓷样品在升温过程中的相变温度点高于降温过程中的相变温度点, 这可能是由NBT-BIT陶瓷的弛豫特性所致。

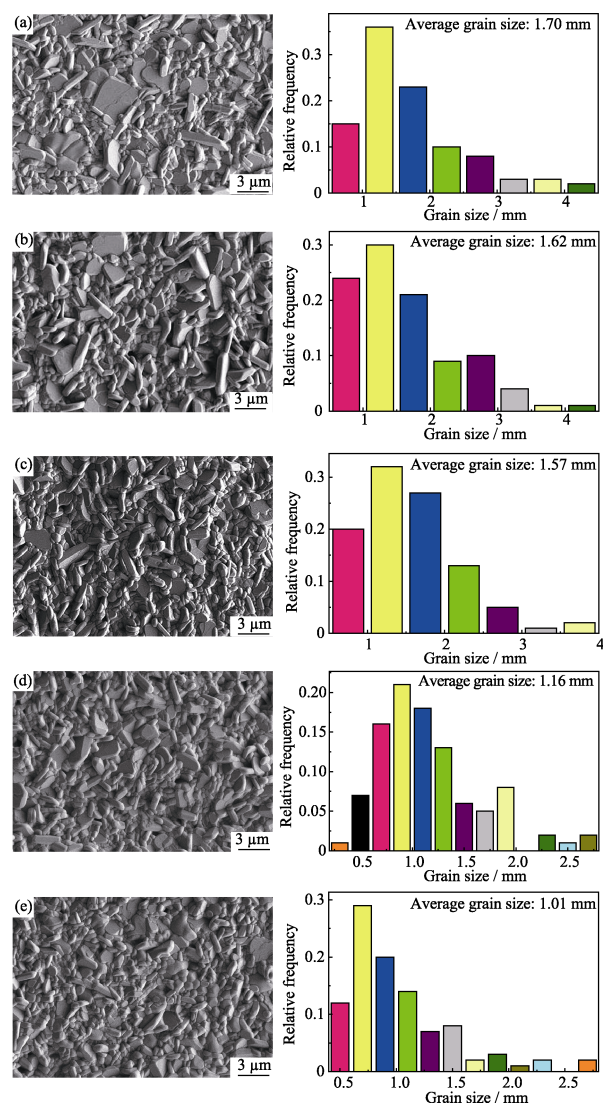


图5 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的SEM照片和晶粒尺寸分布图
Fig. 5 SEM images and grain size distribution for NBT-BIT- $x\text{Ce}$ ceramic samples

(a) $x=0.00$; (b) $x=0.04$; (c) $x=0.06$; (d) $x=0.08$; (e) $x=0.10$

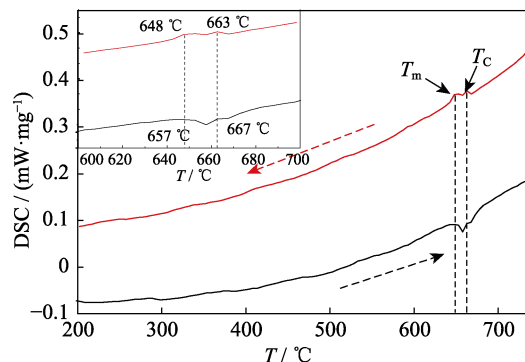


图6 NBT-BIT陶瓷粉末的DSC曲线

Fig. 6 DSC spectra of NBT-BIT ceramic powder

图7为NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品在100 kHz频率下的介电常数和介电损耗随温度的变化关系曲线。所有陶瓷样品均可观察到介电双峰, 这是由材料的两级铁电相变所致。随着 Ce^{3+} 掺杂量的增加, 陶瓷

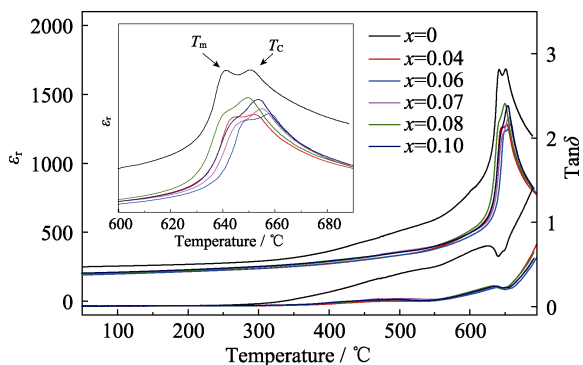


图7 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品在 100 kHz 频率下介电常数和介电损耗随温度的变化曲线

Fig. 7 The curves of dielectric constant and dielectric loss varied with temperature for NBT-BIT- $x\text{Ce}$ ceramic samples at 100 kHz

样品的居里温度(T_C)由 650.0 °C 略微增加到 658.2 °C, 而介温谱中的居里温度与前面的 DSC 的居里温度不一致, 这可能是由不同测试仪器造成的误差。居里温度的变化受晶格畸变的影响, 晶格畸变程度可以用容忍因子 t 表示, t 值越小晶格畸变越大, 居里温度越高, 其公式如式(1):

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

式中 R_A 、 R_B 、 R_O 分别表示 A、B 位离子和 O 离子半径。由于 Ce^{3+} (0.114 nm, 12 CN) 略小于 Bi^{3+} (0.117 nm, 12 CN), 使得 t 略微减小, 进而导致陶瓷的居里温度略微上升。这里晶格畸变程度的结果与前面精修 XRD 的正交畸变结果相吻合。

一般来说, 铁电材料的相对介电常数与材料的离子极化率有关^[24-25], 掺杂之后介电常数明显降低, 这可能是由于 Bi^{3+} 核外的一对 6s 电子对材料极化率的贡献非常大, Ce^{3+} 取代 Bi^{3+} 降低了 Bi 的 6s 轨道与 O 的 2p 轨道的杂化强度, 从而导致 NBT-BIT 陶瓷介电常数降低。NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的介电损耗与纯的 NBT-BIT 相比, 在 300 °C 之前没有发生明显变化, 当温度上升到 300 °C 之后介电损耗显著降低, 这是由于介电损耗与电导和载流子迁移有关^[26]。在高温高频下, 载流子主要源自氧空位的贡献, 由于 $\text{Ce}-\text{O}$ 键强于 $\text{Bi}-\text{O}$ 键, 从而抑制了氧空位的迁移, 因此, 适量的 Ce 掺杂可以显著降低材料的介电损耗^[27-29]。

为了进一步研究 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的氧空位浓度变化, 对其进行交流阻抗分析, 结果如图 8 所示。图中红线代表 C-CPE-R 等效电路(C-CPE-R)的拟合曲线, 半圆弧与阻抗实部(Z')的截距代表陶瓷样品的总电阻^[30]。由图可知, 随着温度的不断升

高, 所有样品的总电阻不断减小, 这可能是由于温度的升高, 使得陶瓷材料内部的各种载流子获得更高的能量, 导致有效载流子数量增加, 并且使其迁移速率增大, 导致材料的总电阻不断下降, 表现出绝缘体典型的负温度系数阻抗(NTCR)效应。另外陶瓷样品的阻抗随着 Ce^{3+} 掺杂量的增加而增大, 这主要是由于氧空位相关载流子浓度的降低。交流电导激活能(E_A)通常满足 Arrhenius 定律, 其方程式可表述为:

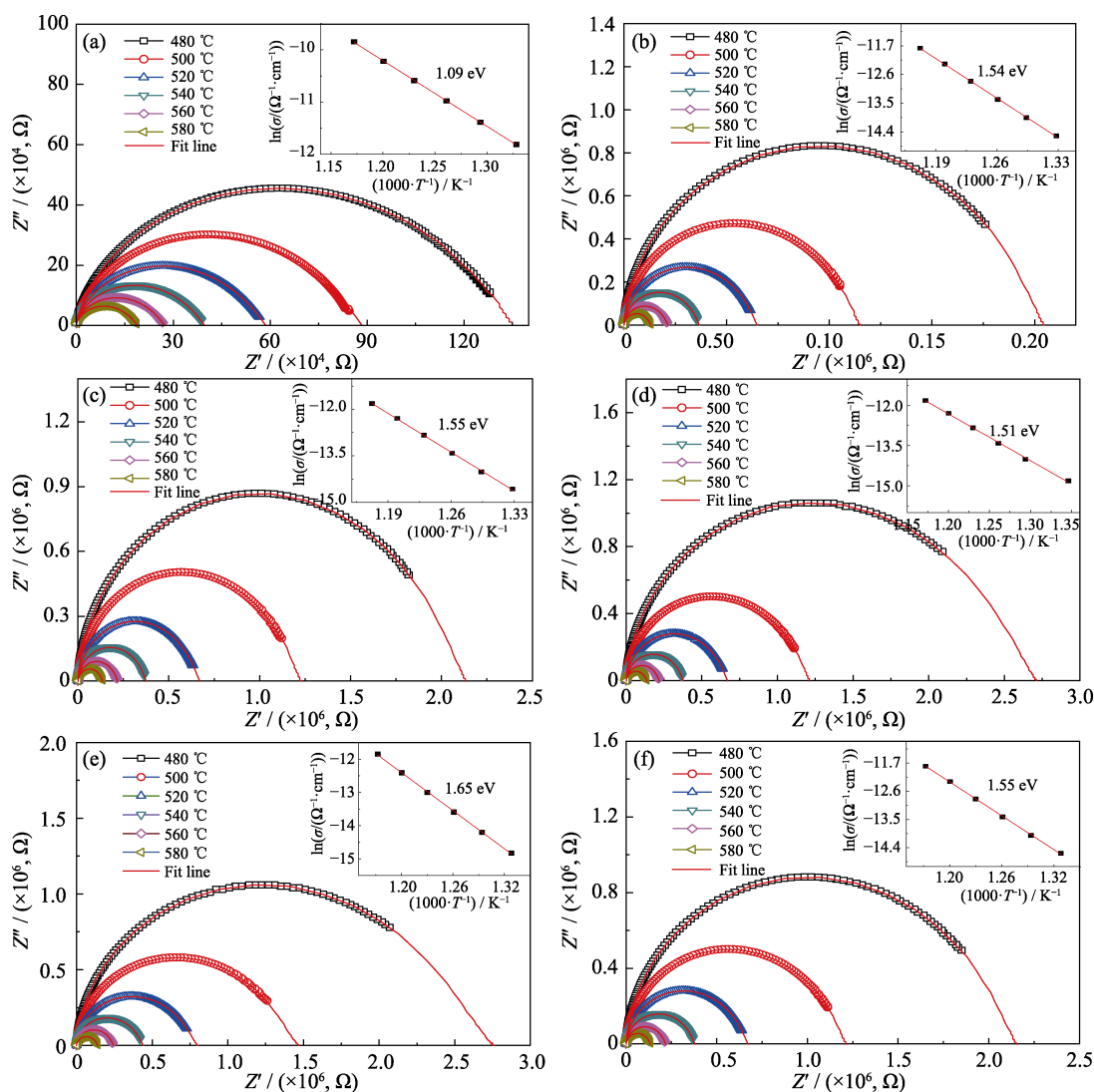
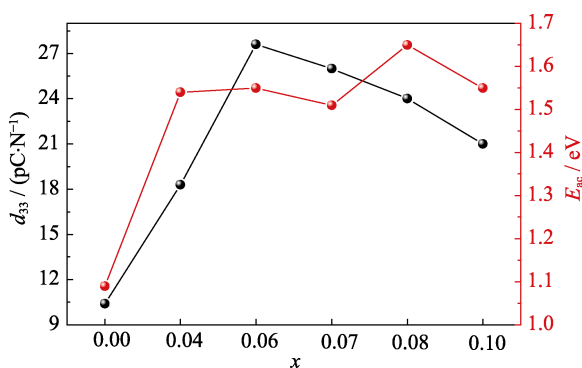
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A / kT) \quad (2)$$

式中 σ_0 为前指因子, k 为玻尔兹曼常数, E_A 为交流电导活化能, T 为绝对温度。所有 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的激活能线性拟合分别绘于相应阻抗图的插图中, 由图可知, 未掺杂 Ce^{3+} 陶瓷样品的激活能约为 1.09 eV, 而掺杂 Ce^{3+} 陶瓷样品的激活能提升到 1.51~1.65 eV 之间, 激活能对应于氧空位缺陷迁移所需要的能量^[31], 激活能的显著增加可能是由于 Ce^{3+} 掺杂可以有效降低氧空位浓度, 从而减少载流子数量, 进而大大提升陶瓷样品的激活能, 提高材料的绝缘性, 这与介电损耗结果相吻合。

图9为陶瓷样品的压电常数 d_{33} 和激活能随 Ce^{3+} 掺杂量的变化曲线。由图可知, 随着 Ce^{3+} 掺杂量的不断增加, 压电常数先增大后减小, 而激活能维持在 1.55 eV 左右。当 $x \leq 0.06$ 时, NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 陶瓷样品的压电常数随掺杂量的增加不断增大, 在 $x = 0.06$ 时压电常数达到最大值 27.5 pC/N, 这可能是由于氧空位对电畴有明显的钉扎效应^[32], 而 Ce^{3+} 取代 Bi^{3+} 可以明显降低材料内部氧空位浓度, 从而减少钉扎效应, 使电畴能更好地反转进而提升压电性能; 但当 $x \geq 0.06$ 时压电常数不断下降而激活能有所增大, 这是由于 $x \geq 0.06$ 时, 晶粒平均尺寸减小到 1.01~1.38 μm , 而 Buessem 等^[33]对电畴的尺寸做过评估, 当晶粒尺寸大小为 1 μm 量级的情况下极化反转需要考虑晶粒尺寸的因素。由于晶粒平均尺寸减小, 晶界数量增加, 而晶界对电畴的反转起到阻碍作用, 从而降低了压电活性, 导致压电常数不断减小, 类似现象在铋层状压电陶瓷中已有报道^[34]。

3 结论

所有陶瓷样品均形成单一的 NBT-BIT- $x\text{Ce}$ 固溶体, 所掺杂的 Ce^{3+} 完全取代 Bi^{3+} , 增加了陶瓷样品的畸变程度, 维持了较高的居里温度。随着 Ce^{3+} 掺杂量的不断增加, 陶瓷晶粒的平均尺寸由 1.70 μm 减小到 1.01 μm 。NBT-BIT 陶瓷的介电双峰分别对

图 8 NBT-BIT- x Ce 陶瓷样品在不同温度下的复阻抗图Fig. 8 Complex impedance plots of NBT-BIT- x Ce ceramics at different temperatures(a) $x=0.00$; (b) $x=0.04$; (c) $x=0.06$; (d) $x=0.07$; (e) $x=0.08$; (f) $x=0.10$ 图 9 NBT-BIT- x Ce 陶瓷的压电常数和激活能随 x 的变化曲线
Fig. 9 The curves of piezoelectric constant and activation energy varied with x for NBT-BIT- x Ce ceramic

应 NBT-BIT 的两处铁电相变。 Ce^{3+} 掺杂 NBT-BIT 陶瓷可以明显降低氧空位浓度, 显著提升陶瓷样品的总电阻, 降低材料的介电损耗, 提升陶瓷的压电活性。当 $x=0.06$ 时, 陶瓷的综合电性能最佳: d_{33} 达

到 27.5 pC/N, 居里温度达到 658.2 °C, 介电损耗低至 0.39%。

参考文献:

- [1] KIKUCHI T. Synthesis of new layered bismuth titanates $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ and $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{WO}_{18}$. *Journal of the Less-Common Metals*, 1976, **48(2)**: 319–323.
- [2] YOKOI A, SUGISHITA J. Ferroelectric properties of mixed bismuth layer-structured $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ceramic and $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_{0.5-x/2}\text{Bi}_{8.5-x/2}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ solid solutions. *Journal of Alloys & Compounds*, 2008, **452(2)**: 467–472.
- [3] JIANG X P, JIANG Y L, JIANG X A, *et al.* Electrical analysis of inter-growth structured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics. *Chinese Physics B*, 2017, **26(7)**: 386–392.
- [4] PARK B H, KANG B S, BU S D, *et al.* Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature*, 1999, **401(6754)**: 682–684.
- [5] ZHANG S, YU F. Piezoelectric materials for high temperature sensors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94(10)**: 3153–3170.

- [6] JIANG Y L, JIANG X P, CHEN C, *et al.* Structural and electrical properties of La³⁺-doped Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅-Bi₄Ti₃O₁₂ inter-growth high temperature piezoceramics. *Ceramics International*, 2017, **43**(8): 6446–6452.
- [7] SARAH P. Electric properties of holmium substituted SrBi₄Ti₄O₁₅ ceramic for high temperature piezoelectric applications. *Procedia Engineering*, 2011, **10**(7): 2684–2689.
- [8] WANG C M, WANG J F, MAO C, *et al.* Enhanced dielectric and piezoelectric properties of Aurivillius-type potassium bismuth titanate ceramics by cerium modification. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(9): 3094–3097.
- [9] ZHAO L, XU J X, YIN N, *et al.* Microstructure, dielectric, and piezoelectric properties of Ce-modified Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅ high temperature piezoceramics. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2008, **2**(3): 111–113.
- [10] SUÁREZ DONAJÍ Y, REANEY I M, LEE W E. Relation between tolerance factor and T_c in Aurivillius compounds. *Journal of Materials Research*, 2001, **16**(11): 3139–3149.
- [11] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 2015, **32**(1/2): 751–767.
- [12] LIU J J, ZOU G T, JIN Y R. Raman scattering study of Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅ and its solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1996, **57**: 1653–1658.
- [13] WANG W, GU S P, MAO X Y, *et al.* Effect of Nd modification on electrical properties of mixed-layer Aurivillius phase Bi₄Ti₃O₁₂-SrBi₄Ti₄O₁₅. *Journal of Applied Physics*, 2007, **102**: 024102.
- [14] MARTÍN-CARRÓN L, ANDRÉS A D, MARTÍNEZ-LOPE M J, *et al.* Raman phonons and light scattering in RMnO₃, (R=La, Pr, Nd, Ho, Er Tb and Y) orthorhombic and hexagonal manganites. *Journal of Alloys & Compounds*, 2001, **323**(1): 494–497.
- [15] LAHMAR A, HABOUTI S, DIETZE M, *et al.* Effects of rare earth manganites on structural, ferroelectric, and magnetic properties of BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(1): 0141106.
- [16] SHAO C, LU Y, WANG D, *et al.* Effect of Nd substitution on the microstructure and electrical properties of Bi₇Ti₄NbO₂₁ piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(14): 3781–3789.
- [17] WANG L, REN W, MA W, *et al.* Improved electrical properties for Mn-doped lead-free piezoelectric potassium sodium niobate ceramics. *AIP Advances*, 2015, **5**(9): 66–51.
- [18] CHAKRABARTI A I, BERA J. Structure and relaxor behavior of BaBi₄Ti_{4-x}Zr_xO₁₅ ceramics. *Current Applied Physics*, 2010, **10**: 574–579.
- [19] LUO B, DONG H, WANG D, *et al.* Large recoverable energy density with excellent thermal stability in Mn-modified NaNbO₃-CaZrO₃ lead-free thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**(8): 3460–3467.
- [20] KANG H B, CHANG J, KOH K, *et al.* High quality Mn-doped (Na,K)NbO₃ nanofibers for flexible piezoelectric nanogenerators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(13): 10576.
- [21] WU S M, LIU X L, LIAN X L, *et al.* Homojunction of oxygen and titanium vacancies and its interfacial n-p effect. *Advanced Materials*, 2018, **30**(32): e1802173.
- [22] FEI L, ZHOU Z, HUI S, *et al.* Electrical properties of CaBi₄Ti₄O₁₅-Bi₄Ti₃O₁₂ piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 2015, **41**(8): 9729–9733.
- [23] FEI L, ZHOU Z, HUI S, *et al.* Structure and electrical properties of lanthanum-doped CaBi₄Ti₄O₁₅-Bi₄Ti₃O₁₂ intergrowth ferroelectric. *Materials Letters*, 2015, **156**: 165–168.
- [24] DURÁN-MARTÍN P, CASTRO A. Influence of Bi-site substitution on the ferroelectricity of the Aurivillius compound Bi₂SrNb₂O₉. *Journal of Materials Research*, 1998, **13**(9): 2565–2571.
- [25] EZHILVALAVAN S, XUE J M, WANG J. Dielectric relaxation in SrBi₂(V_{0.1}Nb_{0.9})₂O₉ layered perovskite ceramics. *Materials Chemistry & Physics*, 2002, **75**(1): 50–55.
- [26] KUMAR S, VARMA K B R. Influence of lanthanum doping on the dielectric, ferroelectric and relaxor behaviour of barium bismuth titanate ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, **42**: 075405.
- [27] KUMAR S, VARMA K B R. Influence of lanthanum doping on the dielectric, ferroelectric and relaxor behaviour of barium bismuth titanate ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, **42**(7): 075405.
- [28] MIYAYAMA M, NOGUCHI Y. Polarization properties and oxygen-vacancy distribution of SrBi₂Ta₂O₉ ceramics modified by Ce and Pr. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**(12): 2477–2482.
- [29] DIAO C L, ZHENG H W, ZHANG Y G, *et al.* Structure, photoluminescence and electrical properties of BaBi_{3.5}Eu_{0.5}Ti₄O₁₅ ceramics. *Ceramics International*, 2014, **40**(9): 13827–13832.
- [30] MOURE A, PARDO L. Microstructure and texture dependence of the dielectric anomalies and dc conductivity of Bi₃TiNbO₉ ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2015, **97**: 084103.
- [31] XU Q, LANAGAN M T, LUO W, *et al.* Electrical properties and relaxation behavior of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ ceramics modified with NaNbO₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**: 2469–2477.
- [32] PRIBOŠIČ I, MAKOVEC D, DROFENIK M. Electrical properties of donor- and acceptor-doped BaBi₄Ti₄O₁₅. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**(10): 1327–1331.
- [33] BUESSEM W R, CROSS L E, GOSWAMI A K. Effect of two-dimensional pressure on the permittivity of fine-and coarse-grained barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 1966, **49**(1): 2926–2929.
- [34] ZHANG L N, LI G R, ZHAO S C, *et al.* Electrical behavior of Nb-doped Bi₄Ti₃O₁₂ layer-structured ferroelectric ceramic. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20**(6): 1389–1395.