

W/Cr 共掺杂对 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷晶体结构 及电学性能的影响

黄建锋^{1,2}, 梁瑞虹¹, 周志勇¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

摘要: 铌酸铋钙($\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, CBN)是一种典型的铋层状结构压电材料, 具有高居里温度(约 943 °C)、高稳定性等特点, 是 600 °C 以上高温压电振动传感器的重要候选功能元件, 但其压电系数和高温电阻率较低, 严重制约了 CBN 在高温压电振动传感器领域的实际应用。为了提高 CBN 压电陶瓷的高温稳定性, 采用固相法制备了 W/Cr 共掺杂的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_{1.975}\text{W}_{0.025}\text{O}_9-x\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ (CBNW- $x\text{Cr}$, $0 < x \leq 0.2$) 单相铋层状结构压电陶瓷, 研究了 W/Cr 元素共掺杂对晶体结构和电学性能的影响。结果表明: W/Cr 元素共掺杂使压电陶瓷晶体结构由正交晶系向四方晶系转变, 晶体结构畸变程度增强, 并且压电性能和绝缘性能显著提高。当 $x=0.1$ 时, CBNW-0.1Cr 压电陶瓷的居里温度为 931 °C, 压电系数为 15.6 pC/N, 600 °C 时电阻率达到 $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ 量级, 介电损耗仅为 0.029, 该体系在高温压电领域有重要的潜在应用前景。

关键词: 高温压电陶瓷; 晶体结构; 压电性能; 四方畸变

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)08-0887-08

Effects of W/Cr Co-doping on the Crystal Structure and Electric Properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Piezoceramics

HUANG Jianfeng^{1,2}, LIANG Ruihong¹, ZHOU Zhiyong¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Calcium bismuth niobate ($\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) is a typical bismuth layered structure piezoelectric material with high Curie temperature (about 943 °C) and high stability, which is an important candidate functional element for high temperature vibration sensors above 600 °C. However, its low piezoelectric coefficient and high temperature resistivity seriously limit the signal acquisition of high-temperature piezoelectric vibration sensor. To improve the comprehensive performance, in this work, W/Cr co-doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_{1.975}\text{W}_{0.025}\text{O}_9-x\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ (CBNW- $x\text{Cr}$, $0 < x \leq 0.2$) Aurivillius phase ceramics were prepared *via* conventional solid-state sintering route. The effects of W/Cr co-doping on the crystal structure and electrical properties of CBN piezoelectric ceramics were investigated. The results show that co-doping of W/Cr elements transforms crystal structure of the ceramics from orthorhombic to tetragonal crystal system, enhances distortion of the crystal structure, and significantly improves piezoelectric and insulating properties of the piezoelectric ceramics. When $x=0.1$, the Curie temperature is 931 °C, the piezoelectric coefficient is 15.6 pC/N, the resistivity

收稿日期: 2024-02-05; 收到修改稿日期: 2024-02-28; 网络出版日期: 2024-03-30

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51932010) National Natural Science Foundation of China (51932010)

作者简介: 黄建锋(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: huangjianfeng21@mails.ucas.ac.cn

HUANG Jianfeng (1999-), male, Master candidate. E-mail: huangjianfeng21@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 周志勇, 研究员. E-mail: zyzhou@mail.sic.ac.cn

ZHOU Zhiyong, professor. E-mail: zyzhou@mail.sic.ac.cn

reaches the order of $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ at 600°C , and the dielectric loss is only 0.029, which endows the system an important potential application in the field of high-temperature piezoelectricity.

Key words: high-temperature piezoelectric ceramic; crystal structure; piezoelectric property; pseudo-tetragonal distortion

压电陶瓷作为一种重要的功能材料,被广泛应用于传感器、驱动器、换能器和致动器等各类功能器件^[1-2]。随着现代工业的快速发展,越发严苛的工作环境对能稳定使用的压电陶瓷提出了新的挑战,例如航空发动机振动检测用高温压电振动传感器需要同时具有高居里温度、高压电系数和高电阻率的高温压电陶瓷^[3-5]。高居里温度可以保证压电器件在较高温度范围内正常工作;高压电系数 d_{33} 可以提高压电器件的灵敏度;高电阻率可以减小压电器件在高温环境下的漏电流。

铋层状结构铁电体(Aurivillius 型铁电体, BLSFs)的化学式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 其晶体结构由沿 c 轴生长的铋氧层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 和 m 层钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 交替排列而成^[6-7]。该类材料因具有高居里温度、大自发极化强度等优点而备受关注。其中, $m=2$ 的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (CBN) 是已报道 BLSFs 体系中居里温度最高(约 943°C) 的组分, 该类材料经过 800°C 高温热退极化处理, 仍然可以保持较高的压电系数。但 CBN 压电陶瓷矫顽场 (E_c) 大于 10 kV/mm , 自发极化方向主要存在于 a - b 平面内, 导致纯组分 CBN 陶瓷的压电系数只有 6 pC/N 左右, 限制了 CBN 压电陶瓷在高温领域的应用^[8-9]。

为了提升 CBN 压电陶瓷的综合电学性能, 学者们开展了大量的研究工作。比如, 利用模板晶粒生长(TGG)、热压烧结(HPS)或放电等离子烧结(SPS)等晶粒取向调控技术可以将纯组分 CBN 压电陶瓷的压电系数提高至 $17.8\sim 20.2 \text{ pC/N}$ ^[10-11]。但是, 由于铋层状结构压电陶瓷晶体结构各向异性的特点, 其压电性能最优的方向也是电阻率最小的方向, 使得织构化的 CBN 压电陶瓷难以同时获得高压电系数和高电阻率。离子掺杂是改善压电材料电学性能的一种简单且有效的方法, 通过选用合适的离子作为施主或受主对 CBN 压电陶瓷进行改性, 可以获得综合性能优异的压电陶瓷材料。最近研究发现, 通过构筑正交-四方相界, 处于相界附近的赝四方相 CBN 压电陶瓷往往具有较高的压电系数和较好的温度稳定性^[12-15]。通过 X 射线衍射测试, 在纯组分 CBN 压电陶瓷中可以观察到(200)和(020)两个衍射

峰, 表明其具有正交结构(空间群 $\text{A2}_1\text{am}$), 当产生赝四方相后, (200)和(020)两个衍射峰逐渐融合成一个峰。

本工作采用 W/Cr 共掺杂的方式诱导 CBN 压电陶瓷晶体结构产生赝四方相, 研究了其微观结构与压电和介电性能之间的关系。发现 W/Cr 共掺杂的 CBN 压电陶瓷样品晶体结构畸变程度呈现上升趋势, 得到了居里温度(T_c)为 931°C , 压电系数(d_{33})为 15.6 pC/N , 600°C 时电阻率达到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级, 介电损耗($\tan\delta$)仅为 0.029 的 CBN 高温压电陶瓷。

1 实验方法

1.1 压电陶瓷的制备

通过常规的固相反应烧结工艺制备 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_{1.975}\text{W}_{0.025}\text{O}_9$ - $x\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0.2$, $x\%$ 代表质量分数), 简称 CBNW- $x\text{Cr}$ 。根据化学计量比对原料 CaCO_3 (99.9%)、 Bi_2O_3 (99.9%)、 Nb_2O_5 (99.9%)、 Cr_2O_3 (99%) 和 WO_3 (99.0%) 进行称重后, 在尼龙罐中用酒精和玛瑙球作为介质球磨 4 h, 然后将混合均匀的浆料烘干, 并在 850°C 煅烧 2 h。合成后的粉末在相同的介质中被再次球磨 6 h 后烘干, 然后以质量分数 7% 的聚乙烯醇水溶液为黏结剂均匀混合进行造粒, 在 140 MPa 压力下压成 $\phi 13 \text{ mm}$ 的生坯, 并在 750°C 下排塑, 再在 1150°C 烧结 2 h。最后, 将烧结致密的陶瓷样品双面磨至 0.5 mm , 两面涂上铂电极, 经过 850°C 烧结后制成标准样品, 用于后续的电学性能测试。

1.2 样品的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advanced, Bruker, 德国)分析压电陶瓷样品的物相; 采用场发射扫描电镜(SEM, SU8010, 日本)观察压电陶瓷样品中晶粒的形貌; 采用精密阻抗分析仪(Agilent 4294A)测试 $100 \text{ Hz}\sim 1 \text{ MHz}$ 内压电陶瓷样品的介电温谱; 采用直流电阻仪(Model HRMS-1000, Partulab, 中国)测量压电陶瓷样品的电阻率; 采用铁电分析仪(Model TF-2000, aixACCT, 德国)表征电滞回线; 采用压电常数测量仪(ZJ-3A, 中国科学院声学研究所)测量极化后陶瓷样品的压电系数 d_{33} 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1(a)为纯组分 CBN 和 CBNW- $x\text{Cr}$ 压电陶瓷在室温下 $2\theta=20^\circ\sim 70^\circ$ 范围内的 XRD 图谱, 可以看到, W/Cr 元素共掺杂后的压电陶瓷和纯组分 CBN 压电陶瓷样品所有衍射峰与 CBN 的 PDF 标准卡片 (#49-0608)一一对应, 表明 W 和 Cr 元素扩散进入晶格形成了固溶体, 烧结后的 CBNW- $x\text{Cr}$ 压电陶瓷主相为 CBN。CBNW- $x\text{Cr}$ 压电陶瓷的最强衍射晶面为 (115), 与 Aurivillius 化合物中的最强衍射晶面 (112m+1)一致^[16]。图 1(b)为 $2\theta=33^\circ$ 附近区域的 XRD 放大图。相比于纯组分 CBN 与 PDF 标准卡片中劈裂的 (200)/(020)衍射峰, 在 W/Cr 元素共掺杂后, CBNW- $x\text{Cr}$ 压电陶瓷的 (200)/(020)衍射峰合并成为一个单峰, 说明掺杂后 CBN 高温压电陶瓷晶体结构从正交相向四方相转变。

为进一步研究 W/Cr 共掺杂对 CBNW- $x\text{Cr}$ 压电陶瓷晶体结构的影响, 采用 Blake 等^[17]提出的 CBN 晶体结构模型进行精修。拟合结果如图 2(a~d)所示, 计算拟合结果与原始实验数据匹配良好, 表示拟合优度的全谱因子和加权全谱因子 R_p 、 R_{wp} 、 χ^2 等数值均在合理范围内。

图 2(e)描述了晶胞参数 a 、 b 、 c 随掺杂浓度的变化规律, 随着掺杂浓度的增大, 在 $0.01\leq x\leq 0.2$ 范围内晶胞参数 c 先增大后减小, 而晶胞参数 a 和 b

具有相同的变化趋势但变化幅度较小。 $x=0.1$ 时与 CBN 陶瓷 PDF 卡片相比, 代表正交畸变程度的 a/b 比值由 1.0076 减小到 1.0072, 表明 W/Cr 元素共掺杂使 CBN 压电陶瓷晶体结构的对称性增强, 正交性减弱, 这与 XRD 图谱中 (200)/(020)衍射峰融合成单峰的结果一致, 即掺杂后 CBN 高温压电陶瓷晶体结构从正交相向四方相转变。

2.2 SEM 形貌分析

图 3(a~d)为 CBNW- $x\text{Cr}$ 压电陶瓷样品的 SEM 照片。从图中观察到所有压电陶瓷样品的晶粒均呈现铋层状结构特有的片状晶粒, 这与铋层状结构压电陶瓷晶粒成核生长时沿 a - b 平面的扩散速率远大于沿 c 轴方向的扩散速率有关, 且没有明显的气孔, 表明压电陶瓷的致密度较高。当 $x=0.1$

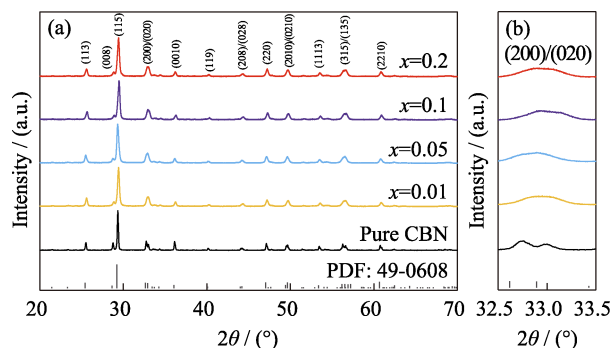


图 1 CBNW- $x\text{Cr}$ 压电陶瓷样品的室温 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of CBNW- $x\text{Cr}$ piezoelectric ceramics under room temperature
(a) XRD patterns; (b) Enlarged XRD patterns ($32.5^\circ\leq 2\theta\leq 33.5^\circ$)

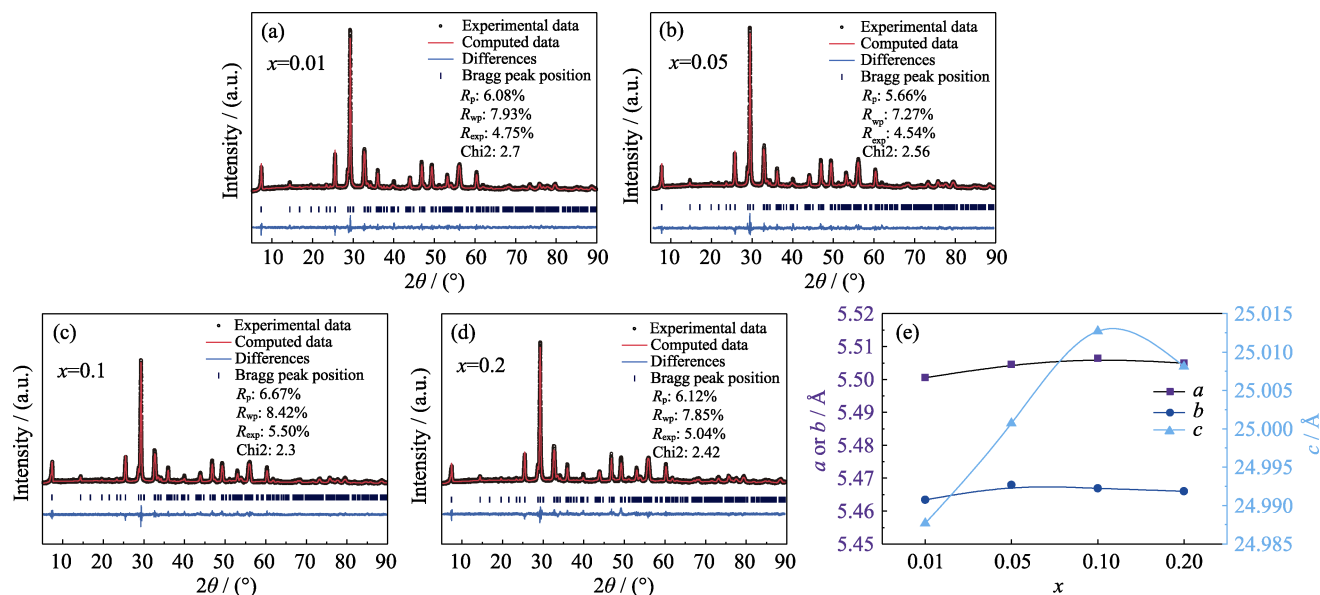


图 2 CBNW- $x\text{Cr}$ 压电陶瓷 XRD 图谱的 Rietveld 精修结果
Fig. 2 Rietveld refinement results of XRD patterns for CBNW- $x\text{Cr}$ piezoelectric ceramics
(a) $x=0.01$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.1$; (d) $x=0.2$; (e) Variation of cell parameters with doping concentration

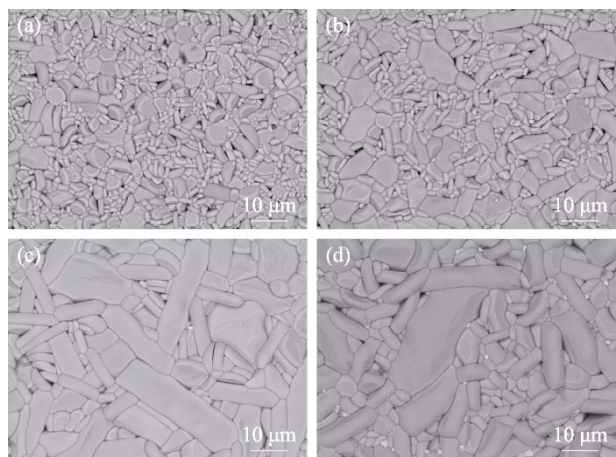


图3 CBNW-xCr 压电陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images for CBNW-xCr piezoelectric ceramic samples

(a) $x=0.01$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.1$; (d) $x=0.2$

时可以观察到压电陶瓷的晶粒尺寸变大, 这可能是烧结过程中压电陶瓷内部存在局部液相, 增大了烧结的驱动力, 从而促使晶粒长大^[18-19]。

2.3 电学性能分析

2.3.1 介电性能

图 4(a)为在 1 MHz、50~970 °C 温度范围内测得的 CBNW-xCr 压电陶瓷样品的介电常数(ϵ_r)随温度变化的曲线。当 $x=0.1$ 时, 相比于纯组分 CBN 压电陶瓷, 室温下的介电常数由 85 提高到 135, 600 °C 下

的介电常数为 182, 室温到 600 °C 介电常数仅提升了 35%; 而当温度超过 600 °C 时, 介电常数迅速增加, 并且居里温度附近出现一个明显的介电峰, 无介电弛豫现象。图 4(b)为 CBNW-xCr 压电陶瓷样品的居里温度随掺杂浓度的变化, 纯组分 CBN 压电陶瓷的居里温度为 943 °C, 与文献[20]报道一致。随着掺杂浓度增大, CBNW-xCr 压电陶瓷的居里温度逐渐从 943 °C 降低至 928 °C, 铋层状结构压电陶瓷居里温度和 A、B 位离子半径有关, 可以用容忍因子 t 表示^[21-22]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

式中, r_A 是 A 位离子半径, r_O 是氧离子半径, r_B 是 B 位离子半径。通常 t 越小, 居里温度越高。由于 W^{6+} 半径(6 配位, 0.074 nm)和 Cr^{3+} 半径(6 配位, 0.0755 nm)均小于 Nb^{5+} 半径(6 配位, 0.078 nm), W/Cr 元素共掺杂引起的四方畸变导致 t 增大, 居里温度下降, 因此晶体结构畸变会直接影响 CBNW-xCr 压电陶瓷的相转变温度。图 4(c)为 CBNW-xCr 压电陶瓷样品的介电损耗随温度变化的曲线, W/Cr 元素共掺杂后压电陶瓷的介电损耗在室温到 600 °C 范围内保持一个较低的数值, $x=0.1$ 时室温到 600 °C 介电损耗由 0.0028 提高到 0.0290; 而随着温度进一步升高, 压电陶瓷的介电损耗急剧增大, 并且在居里温度附

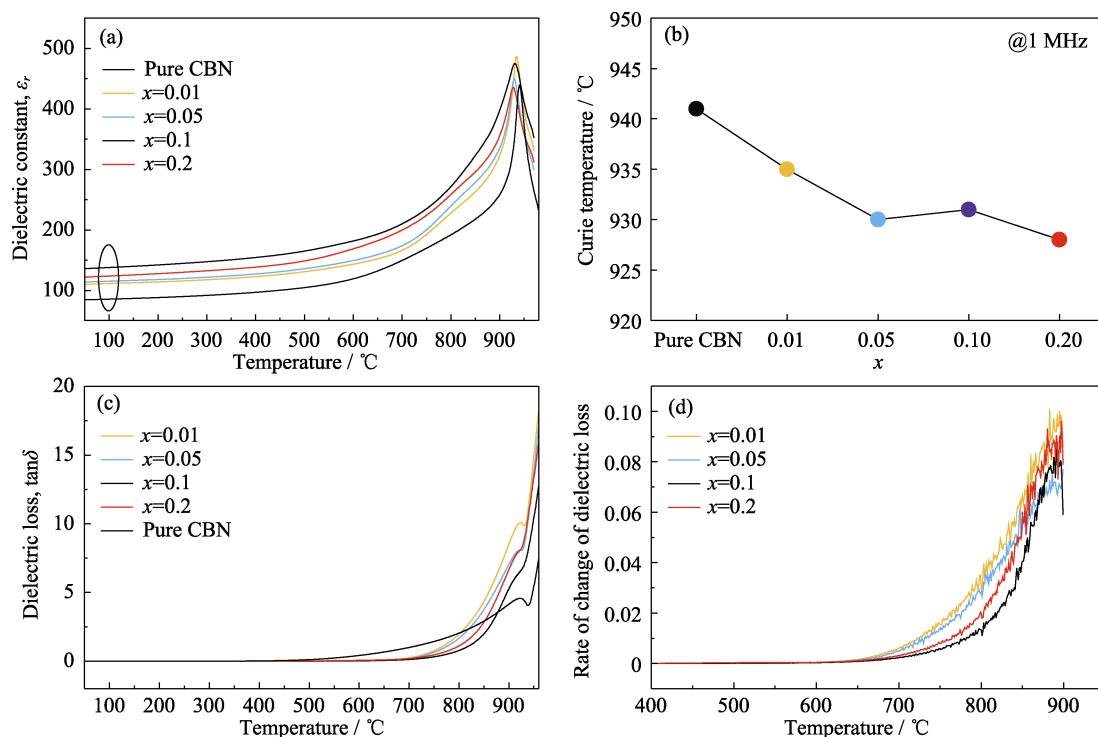


图4 CBNW-xCr 压电陶瓷介电常数与介电损耗随温度的变化

Fig. 4 Variations of dielectric constant and dielectric loss with temperature for CBNW-xCr piezoelectric ceramics

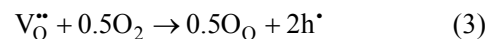
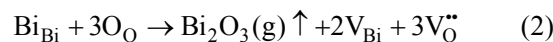
(a) Dielectric constant vs temperature; (b) Curie temperature at 1 MHz; (c) Dielectric loss vs temperature; (d) Rate of change of dielectric loss

近有所下降, 这与压电陶瓷的铁电相变有关。图 4(d) 为 CBNW- $x\text{Cr}$ 压电陶瓷介电损耗的变化速率曲线, 即介电损耗对温度求导。随着掺杂浓度增大, 压电陶瓷的介电损耗变化率先降低后轻微升高, 并在 $x=0.1$ 时介电损耗的绝对值和变化率达到最小, 远低于纯组分 CBN 压电陶瓷。这与 W^{6+} 离子的施主取代作用有关^[23-24], 适量施主掺杂有利于降低材料内部的氧空位浓度, 进而降低介电损耗。W/Cr 元素共掺杂后 CBN 压电陶瓷具有居里温度高和介电损耗低的特性, 有利于高温压电应用。

2.3.2 直流电阻

图 5(a) 为 CBNW- $x\text{Cr}$ 系列压电陶瓷样品的直流电阻率(ρ)随温度变化的曲线。所制备的压电陶瓷样品的电阻率均随温度升高逐渐降低, 这可能与压电陶瓷内部导电载流子的热激活输运有关^[25], 即 W/Cr 共掺杂后压电陶瓷的直流电阻率呈现负温度系数特征。另外, 可以注意到, 在同一温度下, 共掺杂 W/Cr 元素后压电陶瓷的电阻率比纯组分 CBN 压电陶瓷有了较大的提升, 击穿电场得到大幅提高, 这使得压电陶瓷可以承受更高的极化电场, 能够充分极化, 有利于提高陶瓷的压电性能。CBNW- $x\text{Cr}$ 压电陶瓷的直流电阻率随掺杂浓度增加先增大后减小, 这表明适量的 W/Cr 共掺杂能够提升电阻率。600 °C 下 W/Cr 共掺杂 CBN 压电陶瓷的直流电阻率达到了 $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ 量级, 相较于纯组分 CBN 压电陶瓷提高了 1 个数量级。众所周知, 铋层状结构压电陶瓷在烧结过程中由 Bi 挥发而产生的氧空位和空

穴是导致压电陶瓷电绝缘性能恶化的原因。用 Kroger-Vink 缺陷方程可表示为^[26]:



根据 Arrhenius 方程, 进一步探究 W/Cr 共掺杂后压电陶瓷电阻率提高的机理:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a / k_B T) \quad (4)$$

式中, ρ_0 为前指因子, E_a 为导电载流子的激活能, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为开尔文温度。图 5(b-f) 为 CBNW- $x\text{Cr}$ 系列压电陶瓷的直流电阻率拟合图。通过 Arrhenius 方程计算导电载流子的激活能, 可将纯组分 CBN 压电陶瓷直流电阻率拟合成两个不同的区间, 而掺杂组分压电陶瓷电阻率可以被分为三个不同的区间。所有压电陶瓷样品在温度低于 200 °C 时对应的激活能为 0.310~0.601 eV, 这可能与烧结过程中 Bi 元素挥发产生的带电载流子的热激活迁移有关^[27]。而对于 W/Cr 元素共掺杂后的压电陶瓷, 在 200~350 °C 温度区间内对应的激活能为 0.763~1.076 eV, 表明导电过程可能由热激活的氧空位所主导。当温度超过 350 °C 时, 纯组分 CBN 压电陶瓷的激活能为 1.184 eV, 说明导电过程为氧空位和电子的共同作用; 而 W/Cr 元素共掺杂后的压电陶瓷对应的激活能为 1.567~1.854 eV, 接近纯组分 CBN 压电陶瓷禁带宽度(E_g)的一半^[28], 表明其导电过程由本征电导机制主导, 这是高温电阻率提高的主要原因。

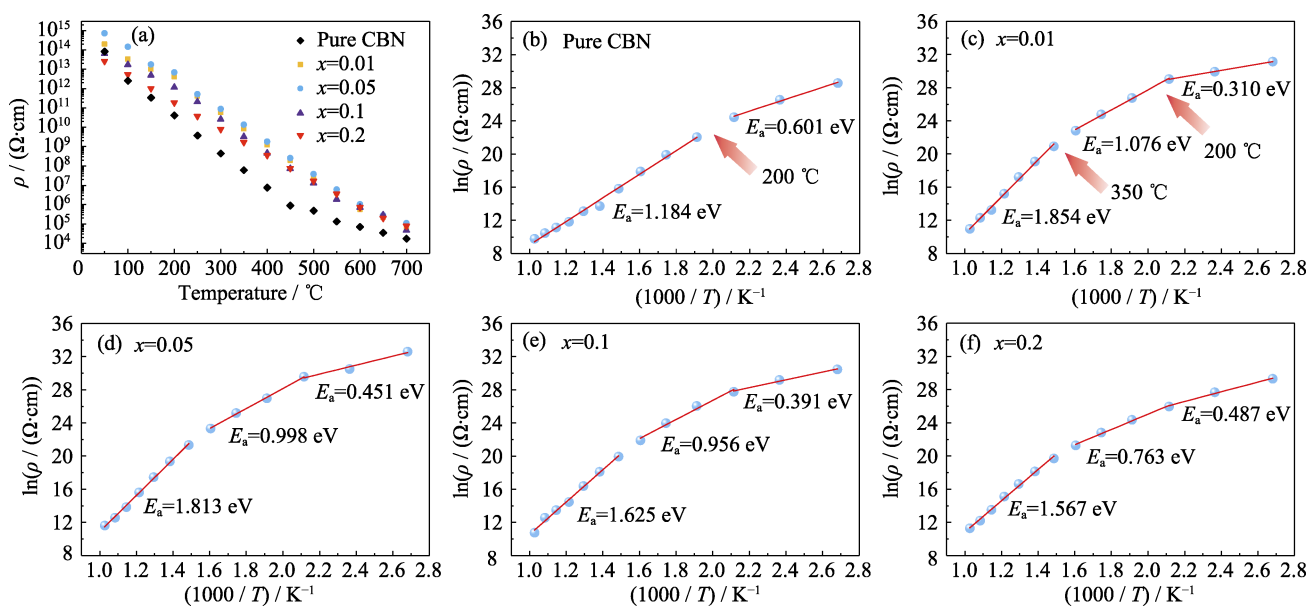


图 5 CBNW- $x\text{Cr}$ 压电陶瓷电阻率随温度的变化

Fig. 5 Resistivity vs temperature for CBNW- $x\text{Cr}$ piezoelectric ceramics

(a) Resistivity vs temperature; (b-f) Resistivity fitted by Arrhenius function

2.3.3 压电性能

对于铋层状结构高温压电陶瓷, 压电系数是评估压电振动传感器灵敏度的一个重要的指标。图 6(a) 为 CBNW- x Cr 压电陶瓷样品极化后的压电系数, 在 200 °C 硅油中, 施加 16 kV/mm 电压后, 纯组分 CBN 压电陶瓷的压电系数仅为 6 pC/N 左右。随着掺杂浓度增大, 压电陶瓷的压电系数逐渐增大, 并在 $x=0.1$ 时达到最大值 15.6 pC/N, 然后随着掺杂浓度继续增大而减小。图 6(b) 为 CBNW- x Cr 压电陶瓷样品保温 4 h 后压电系数随退火温度的变化曲线, 测试结果表明在 500 °C 退火后压电系数仅有轻微的下降, 当退火温度接近 T_c 时晶体结构的变化导致

压电系数急剧下降。此外, 可注意到 $x=0.1$ 的压电陶瓷在 900 °C 退火后压电系数维持在 14.5 pC/N, 相较于室温下的压电系数仅降低了 7.1%, 表现出优异的高温稳定性。

从压电性能本征贡献角度来看, 压电陶瓷的压电系数与晶格畸变密切相关^[29-30]。为了深入研究 W/Cr 共掺杂对压电陶瓷晶格畸变程度的影响, 采用 Rietveld 精修获得 CBNW- x Cr 压电陶瓷的原子坐标信息, 建立可视化的晶体结构示意图, 如图 7(a) 所示。对于铋层状结构压电陶瓷, 晶体结构畸变主要源于八面体相对于 c 轴方向的倾斜和其在 a - b 平面内的旋转, 通常可以用 $\angle \text{Nb1-O1-Nb1}$ 和 $\angle \text{O4-O4-O4}$

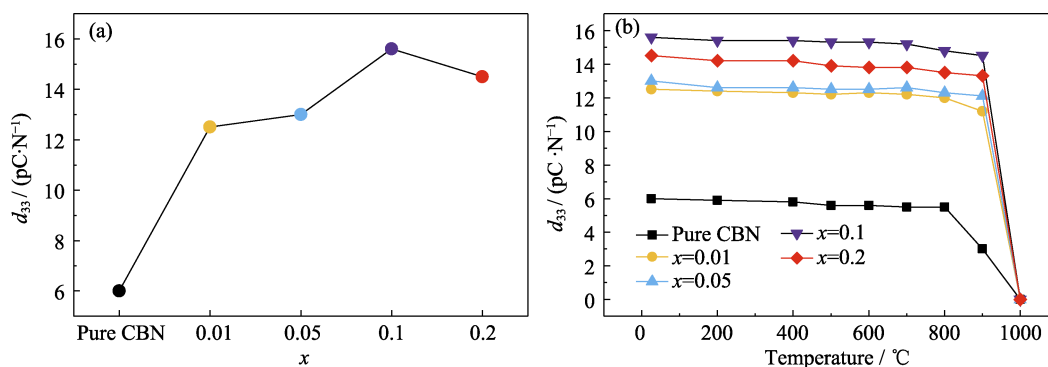


图 6 CBNW- x Cr 压电陶瓷的压电系数

Fig. 6 Piezoelectric coefficient (d_{33}) of CBNW- x Cr piezoelectric ceramics
(a) Variation of d_{33} with doping concentration; (b) Variation of d_{33} with annealing temperature

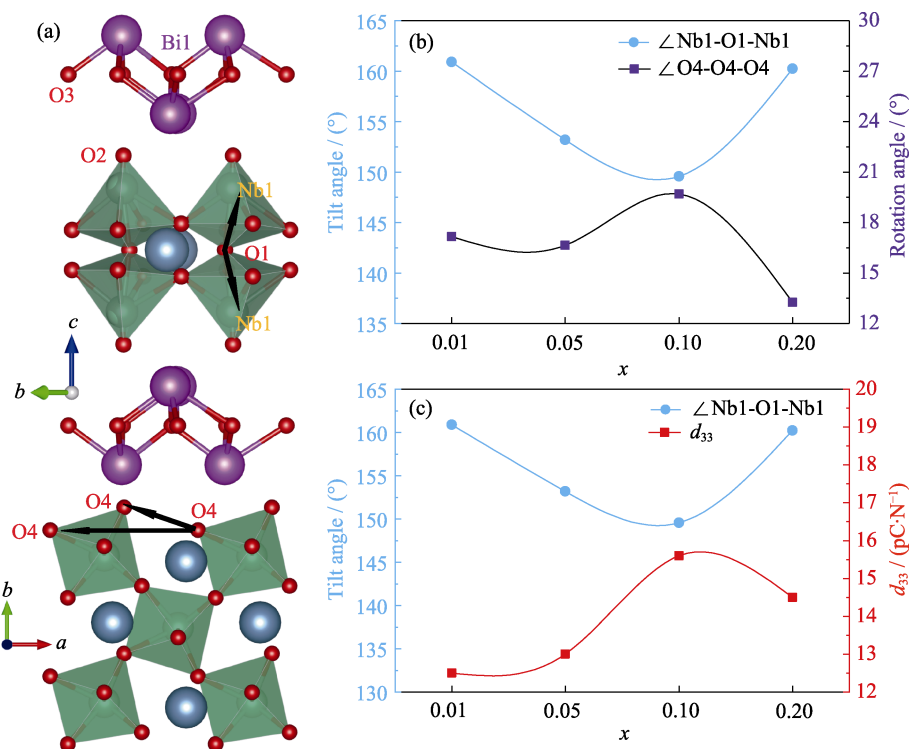
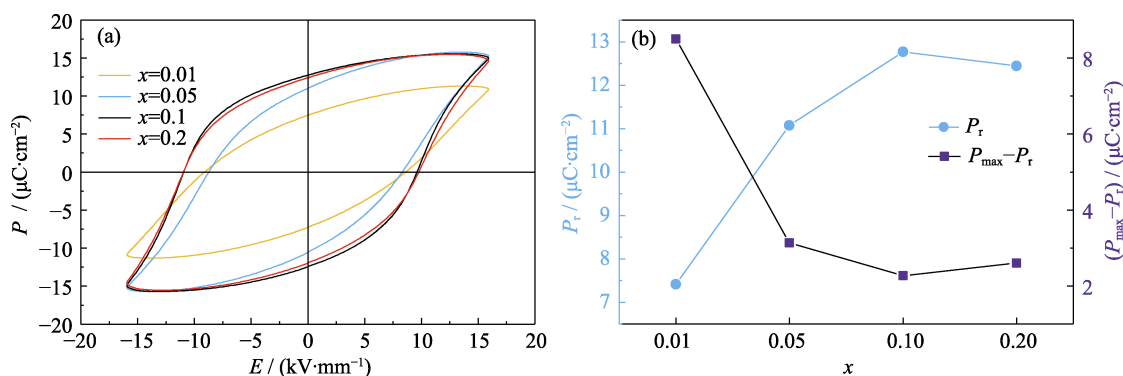


图 7 CBNW- x Cr 压电陶瓷晶体结构畸变

Fig. 7 Crystal structure distortion of CBNW- x Cr piezoelectric ceramics

(a) Schematic of the crystal structure; (b) Tilt and rotation angles of NbO₆ octahedra; (c) Trends of d_{33} and tilt angle with doping concentration

图 8 CBNW- x Cr 压电陶瓷的电滞回线Fig. 8 Ferroelectric hysteresis loops of CBNW- x Cr piezoelectric ceramics
(a) Ferroelectric hysteresis loops; (b) Trends of P_r and $P_{\max}-P_r$ with doping concentration

来分别表示 NbO_6 八面体的倾斜与旋转角度。通过 Vesta 软件对 CBNW- x Cr 压电陶瓷样品的 $\angle\text{Nb1-O1-Nb1}$ 和 $\angle\text{O4-O4-O4}$ 角度进行了统计, 可以观察到引入 W/Cr 导致压电陶瓷晶格结构发生了不同程度的畸变, 结果如图 7(b)所示。随着掺杂浓度增大, NbO_6 八面体相对于 c 轴方向的倾斜程度先增大后减小, 而且其在 a - b 平面内的旋转有着相似的变化趋势。在压电系数最高的 $x=0.1$ 样品中, NbO_6 八面体的畸变程度达到最大(如图 7(c)所示), 表明晶格畸变程度增大对压电系数的提高起到关键作用。

2.3.4 铁电性能

电滞(P - E) 回线是搭建铁电材料宏观性质和微观结构之间的桥梁, 是铁电畴极化翻转的宏观体现。

图 8(a)为 CBNW- x Cr 压电陶瓷的 P - E 回线, 均在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的硅油中施加 16 kV/mm 、 1 Hz 的电压测得。随着掺杂浓度升高, 电滞回线斜率增大, 同时矫顽场增大, 表明极化方向切换变得困难, 这说明在电场下铁电畴翻转是快速且不可逆的, 这一现象有利于铁电畴充分取向, 得到更大的剩余极化, 从而产生优异的压电系数。图 8(b)描述了 CBNW- x Cr 压电陶瓷剩余极化强度(P_r)和 $P_{\max}-P_r$ (P_{\max} 为最大极化强度)随掺杂浓度的变化规律。随着掺杂浓度增大, 压电陶瓷的 P_r 先增大后减小, $P_{\max}-P_r$ 则相反, 由压电系数计算公式^[31]:

$$d_{33} = 2Q\varepsilon_r P_r \quad (5)$$

其中, Q 为电致伸缩系数, ε_r 为介电常数, P_r 为剩余极化强度。在 CBNW- x Cr 压电陶瓷中, 当 $x=0.1$ 时介电常数与剩余极化强度达到最大, 这是其具有优良压电性能的原因。铁电畴翻转包括可逆翻转和不可逆翻转两部分, P_r 来自于不可逆翻转部分的贡献^[32], $P_{\max}-P_r$ 减小表明适量的 W/Cr 共掺杂可以抑制 CBN 压电陶瓷铁电畴的可逆翻转, 这有利于铁电畴极化时充分取向, 得到更好的压电性能。

3 结论

1)在 CBN 压电陶瓷中掺杂 W/Cr 元素, 晶体结构产生了正交相向四方相的转变, 成功构筑了赝四方相, 提高了 CBN 压电陶瓷的电学性能和温度稳定性。

2)压电陶瓷的压电性能来源于本征贡献和非本征贡献, W/Cr 共掺杂导致晶体结构畸变程度变大, 这对压电性能的本征贡献是有利的; 同时非本征贡献铁电畴的不可逆翻转部分增加, 引起剩余极化强度增大, 两者共同作用使得 CBNW- x Cr 压电陶瓷的压电系数大幅提高。

3)当 $x=0.1$ 时, CBNW-0.1Cr 压电陶瓷的综合性能最佳, T_c 为 $931\text{ }^\circ\text{C}$, 室温下的 d_{33} 为 15.6 pC/N , $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 4 h 后 d_{33} 维持在 14.5 pC/N , 仅降低了 7.1% 。该压电陶瓷有望应用于高温振动传感器领域。

参考文献:

- [1] ZHENG T, WU J G, XIAO D Q, *et al.* Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials. *Progress in Materials Science*, 2018, **98**(6): 552.
- [2] ZHOU Z Y, CHEN T, DONG X L. Research progress of perovskite layer structured piezoelectric ceramics with super high Curie temperature. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(3): 251.
- [3] JIANG X N, KIM K, ZHANG S J, *et al.* High-temperature piezoelectric sensing. *Sensors*, 2013, **14**(1): 144.
- [4] ZHANG F Q, LI Y X. Recent progress on bismuth layer-structured ferroelectrics. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(5): 449.
- [5] 王天资, 周志勇, 李伟, 等. 高温压电振动传感器及陶瓷材料研究应用进展. *传感器与微系统*, 2020, **39**(6): 1.
- [6] XIE X C, ZHOU Z Y, LIANG R H, *et al.* Superior piezoelectricity in bismuth titanate-based lead-free high-temperature piezoceramics via domain engineering. *Advanced Electronic Materials*, 2022, **8**(7): 2101266.
- [7] SUBBARAO E C. A family of ferroelectric bismuth compounds.

- Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1962, **23(6)**: 665.
- [8] SHIMAKAWA Y, KUBO Y, NAKAGAWA Y, *et al.* Crystal structure and ferroelectric properties of $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (A=Ca, Sr, and Ba). *Physical Review B*, 2000, **61(10)**: 6559.
- [9] LONG C B, WANG B, REN W, *et al.* Significantly enhanced electrical properties in $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based high-temperature piezoelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 2020, **117(3)**: 032902.
- [10] YAN H X, ZHANG H T, UBIC R, *et al.* A lead-free high-curie-point ferroelectric ceramic, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Advanced Materials*, 2005, **17(10)**: 1261.
- [11] CHEN H, ZHAI J. Enhancing piezoelectric performance of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics through microstructure control. *Journal of Electronic Materials*, 2012, **41(8)**: 2238.
- [12] LI Y G, ZHOU Z Y, LIANG R H, *et al.* A simple Bi^{3+} self-doping strategy constructing pseudo-tetragonal phase boundary to enhance electrical properties in $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ high-temperature piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(6)**: 2772.
- [13] HOU Q C, YANG B, MA C, *et al.* Tailoring structure and piezoelectric properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics by W^{6+} -doping. *Ceramics International*, 2022, **48(12)**: 16677.
- [14] WU Y J, CHEN J, YUAN J, *et al.* Structure refinements and the influences of A-site vacancies on properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based high temperature piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, 2016, **120(19)**: 194103.
- [15] LIU G, WANG D, WU C, *et al.* A realization of excellent piezoelectricity and good thermal stability in $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$: pseudo phase boundary. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **102(4)**: 1537.
- [16] SUBBARAO E C. Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and its solid solutions. *Physical Review*, 1961, **122(3)**: 804.
- [17] BLAKE S M, FALCONER M J, MCCREEDY M, *et al.* Cation in ferroelectric Aurivillius phases of the type $\text{Bi}_2\text{ANb}_2\text{O}_9$ (A=Ba, Sr, Ca). *Journal of Materials Chemistry*, 1997, **7(8)**: 1609.
- [18] XING X, CAO F, PENG Z, *et al.* Electrical properties and sintering characteristics of zirconium doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. *Ceramics International*, 2018, **44(14)**: 17326.
- [19] ZAKHAROV N, KLYUEV V A, TOPOROV Y P. Phase transitions and electric characteristics of ferroelectric $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, 1999, **73(5)**: 823.
- [20] ZHANG X D, YAN H X, MICHAEL J R, *et al.* Effect of A site substitution on the properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91(9)**: 2928.
- [21] ISUPOV V A. Two types of $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_9$ layered perovskite-like ferroelectrics. *Inorganic Materials*, 2007, **43(9)**: 976.
- [22] FRIT B, MERCURIO J P. The crystal chemistry and dielectric properties of the Aurivillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures. *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, **188**: 27.
- [23] ZENG X X, YANG J C, ZUO L, *et al.* Li/Ce/La multidoping on crystal structure and electric properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ piezoceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(4)**: 379.
- [24] CHEN J N, WANG Q, LU H T, *et al.* Enhanced electrical properties and conduction mechanism of A-site rare-earth Nd-substituted $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, **55(31)**: 315301.
- [25] XING X H, CAO F, PENG Z, *et al.* The effects of oxygen vacancies on the electrical properties of W, Ti doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ piezoceramics. *Current Applied Physics*, 2018, **18(10)**: 1149.
- [26] XIE X C, ZHOU Z Y, CHEN T, *et al.* Enhanced electrical properties of NaBi modified $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based Aurivillius piezoceramics via structural distortion. *Ceramics International*, 2019, **45(5)**: 5425.
- [27] WANG X P, WU J G, XIAO D Q, *et al.* New potassium-sodium niobate ceramics with a giant d_{33} . *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(9)**: 6177.
- [28] WITHERS R L, THOMPSON J G, RAE A D. The crystal chemistry underlying ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, and Bi_2WO_6 . *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, **94(2)**: 404.
- [29] QIN C, SHEN Z Y, LUO W Q, *et al.* Effect of excess Bi on the structure and electrical properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ultrahigh temperature piezoceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, **29(9)**: 7801.
- [30] SIMÕES A Z, RICCARDI C S, CAVALCANTE L S, *et al.* Impact of oxygen atmosphere on piezoelectric properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films. *Acta Materialia*, 2007, **55(14)**: 4707.
- [31] LI F, ZHANG S J, XU Z, *et al.* The contributions of polar nanoregions to the dielectric and piezoelectric responses in domain-engineered relaxor- PbTiO_3 crystals. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27(18)**: 1700310.
- [32] PICININ A, LENTE M H, EIRAS J A, *et al.* Theoretical and experimental investigations of polarization switching in ferroelectric materials. *Physical Review B*, 2004, **69(6)**: 064117.