

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铋层状压电陶瓷的 A/B 位掺杂及其电学性能

张家维^{1,2}, 陈宁¹, 程原², 王博², 朱建国¹, 金城²

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065; 2. 成都凯天电子股份有限公司, 成都 610083)

摘要: 近年来, 随着航天、航空和核能领域的快速发展, 对能够在 450 °C 及以上温度正常工作的压电陶瓷材料的需求日益迫切。钛酸铋($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BIT)是铋层状结构陶瓷中具有较高居里温度($T_C \sim 650$ °C)的压电陶瓷, 能够在高温环境下工作。但是纯相 BIT 陶瓷压电常数(d_{33})和高温电阻率较低, 阻碍了其在高温环境下的应用。本工作采用固相反应法制备了 A 位 Ce 离子和 B 位 W、Ta、Sb 离子共同掺杂的 BIT 基压电陶瓷(BCTWTaS-100x, $x=0\sim 0.04$), 系统研究了 Ce 掺杂对 BIT 基陶瓷结构和电学性能的影响。引入 Ce 离子造成 BIT 陶瓷晶格畸变以及畴结构变化, 显著增强了陶瓷的压电性能($x=0.03$ 时, BCTWTaS-3 陶瓷 $d_{33}=37$ pC/N)。随着离子掺杂浓度的增大, TiO_6 八面体顶部氧原子的相对位移增大, BIT 陶瓷的晶格畸变程度相应增加。BCTWTaS-3 陶瓷具有较高的 T_C (673 °C)以及高温电阻率(500 °C 时电阻率保持在 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级)。此外, 该陶瓷还表现出良好的 d_{33} 热稳定性, 在 600 °C 退极化 2 h 后, d_{33} 仍能保持其初始值的 85% 以上。结果表明, BCTWTaS-100x 陶瓷在 450 °C 以上高温环境中具有很大的应用潜力。

关键词: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; 高居里温度; 压电陶瓷; 晶格畸变

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)06-0690-07

Electrical Properties of Bismuth Layered Piezoelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics with A/B-site Doping

ZHANG Jiawei^{1,2}, CHEN Ning¹, CHENG Yuan², WANG Bo², ZHU Jianguo¹, JIN Cheng²

(1. College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. AVIC Chengdu CAIC Electronics Co., Ltd., Chengdu 610083, China)

Abstract: In recent years, there has been an urgent need for piezoelectric ceramic material capable of operating at temperatures of 450 °C and above, which serves as a piezoelectric sensing element in high-temperature piezoelectric vibration sensors. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) is a piezoelectric ceramic with a high Curie temperature ($T_C \sim 650$ °C) within the family of bismuth-layered ferroelectric ceramics, making it a promising candidate for high-temperature applications. However, inherent low piezoelectric constant (d_{33}) and low high-temperature resistivity of pure phase BIT ceramics limit their application in such environments. This work used solid-phase reaction method to prepare BIT-based piezoelectric ceramics with substitutions at A-site by Ce ions and at B-site by W/Ta/Sb ions (BCTWTaS-100x, $x=0\sim 0.04$). Effect of Ce doping on the structure and electrical properties of BIT-based ceramics was studied. Introduction of Ce ions induces lattice distortion and modifies domain structure of BIT-based ceramics, thereby enhancing their piezoelectric properties (with a d_{33} of 37 pC/N at $x=0.03$). With doping concentration of

收稿日期: 2024-11-13; 收到修改稿日期: 2025-01-08; 网络出版日期: 2025-01-24

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51932010); 四川省科技计划项目(2023YFG0042)

Key Program of National Natural Science Foundation of China (51932010); Sichuan Science and Technology Program (2023YFG0042)

作者简介: 张家维(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2451220096@qq.com

ZHANG Jiawei (1999-), male, Master candidate. E-mail: 2451220096@qq.com

通信作者: 朱建国, 教授. E-mail: nic0400@scu.edu.cn; 金城, 高级工程师. E-mail: jin_int@163.com

ZHU Jianguo, professor. E-mail: nic0400@scu.edu.cn; JIN Cheng, senior engineer. E-mail: jin_int@163.com

ions increasing, relative displacement of oxygen atoms at apex of TiO_6 octahedra increases, resulting in increased lattice distortion within BIT-based ceramic. Furthermore, BCTWTaS-3 ceramics demonstrate a high T_C of 673 °C and high-temperature resistivity maintaining on the order of $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ at 500 °C. These ceramics also exhibit good thermal stability of d_{33} . Notably, after depolarization at 600 °C for 2 h, d_{33} can still maintain over 85% of its initial value. These finds indicate that BCTWTaS-100x ceramics have great potential for application in high-temperature environments exceeding 450 °C.

Key words: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; high Curie temperature; piezoelectric ceramic; lattice distortion

近年来, 航空航天和核工业对高温振动传感器的需求迅速增长, 推动了高工作温度(≥ 450 °C)的新型压电材料的研发^[1]。鉴于铋层结构铁电体(BLSFs)铁电相变温度较高, 它们在高温(≥ 450 °C)压电传感器的设计中显示出应用潜力并已得到广泛研究^[1-7]。作为代表性三层 Aurivilius 相铋层状陶瓷, BIT 因 T_C 较高而引起了广泛关注。但纯 BIT 陶瓷的压电性能($d_{33} < 8 \text{ pC/N}$)和高温电阻率低(500 °C 时电阻率 $\rho < 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[8]), 限制了其在高温领域的应用。这归因于 BIT 陶瓷中 Bi 元素含量很高, 其在烧结过程中易挥发, 从而产生大量氧空位。这些氧空位通过钉扎作用影响 BIT 的铁电畴壁, 导致其压电性能和高温电阻率降低^[7]。

经过多年研究, 目前主要有两种方法对 BIT 陶瓷进行改性: 一是通过 A/B 位掺杂或建立共生结构等策略, 调控组分以诱导晶格畸变和调控畴结构; 二是通过晶粒定向生长技术调控陶瓷的微观形貌, 促进晶粒沿特定方向生长, 以显著提高材料的各向异性和压电性能, 如模板晶粒生长(Template Grain Growth, TGG)、热压(Hot Pressing, HP)、放电等离子体烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)、熔盐法(Molten Salt Method)等。目前, 离子掺杂被视为改性 BIT 压电陶瓷的有效手段, 尤其是 A/B 位共掺杂效果尤为突出。Peng 等^[1]通过在 B 位共掺杂 W 和 Nb, 成功将 BIT 陶瓷的 d_{33} 提高到 22.8 pC/N, T_C 高达 635 °C, 并因施主掺杂显著提升了陶瓷的电阻率, $\rho_{500 \text{ °C}}$ 达到约 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。Hou 等^[2]在 B 位共掺杂 Nb、Ta 和 Sb, 获得了温度稳定性良好、 d_{33} 为 35 pC/N、 T_C 为 664 °C 的 BIT 陶瓷。Zeng 等^[3]通过制备 A 位掺杂 Ce 的 $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$, 获得了 d_{33} 达到 17.2 pC/N, T_C 高达 727 °C 的陶瓷。A/B 位共掺杂可以进一步提升 BIT 陶瓷的综合性能。例如, Nie 等^[4]通过 A 位 Ce 掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.94}\text{W}_{0.03}\text{Ta}_{0.03}\text{O}_{12}$ 制备出 T_C 高达 ~650 °C、 d_{33} 为 ~24.7 pC/N 和 $\rho_{500 \text{ °C}}$ 为 $\sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 的压电陶瓷, 证明 Ce 离子对 BIT 陶瓷的压电性能有积极影响。但当前研究中, 经常出现 d_{33} 提升伴随着 T_C 下降的现

象。因此, 为实现 BIT 的实际应用, 必须在改善 d_{33} 的同时, 确保较高的 T_C 及良好的温度稳定性。本研究采用固相法制备 A 位掺杂 Ce, B 位共掺杂 W、Ta、Sb 三种元素的 BIT 陶瓷, 系统研究了 A/B 位共掺杂对 BIT 陶瓷晶体结构、微观形貌以及电学性能的影响。

1 实验方法

1.1 BIT 陶瓷的制备

采用固相反应法合成了 Aurivilius 相 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 高温压电陶瓷, 其中 A 位掺杂 Ce, B 位共掺杂 W、Ta、Sb, 具体化学式为 $\text{Bi}_{4-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_{2.98}\text{W}_{0.01}\text{Ta}_{0.002}\text{Sb}_{0.008}\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$ 和 0.04 , BCTWTaS-100x)。首先将 Bi_2O_3 (99%)、 CeO_2 (99.95%)、 TiO_2 (98%)、 WO_3 (99%)、 Ta_2O_5 (99.99%)和 Sb_2O_3 (99%)按化学计量比精确称重, 加入乙醇和氧化锆球后置于球磨机球磨 12 h。干燥后, 在 850 °C 下煅烧 4 h, 随后将粉末与聚乙烯醇(PVA)混合, 用乙醇研磨 12 h 进行造粒。在 10 MPa 压力下压制获得的陶瓷粉末, 以制备 $\phi 10 \text{ mm} \times 0.75 \text{ mm}$ 的生坯, 再进行排胶去除 PVA, 于 1150 °C 烧结 3 h。常温压电性能测试采用 $\phi 10 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ 的致密圆片, 铁电性能测试采用 $\phi 10 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$ 的致密圆片, 圆片两面均镀上导电全电极。

1.2 BIT 陶瓷性能表征

在陶瓷样品两侧覆盖银电极, 并在 750 °C 下烧结 10 min 用以测量电学性能。将镀银的陶瓷片置于 200 °C 的硅油浴中, 在 100 kV/cm 的直流(DC)电场下极化。为确保陶瓷充分极化, 采用阶梯式加压法, 每加压 0.5 kV 保持 5 min, 总保压时间约 20 min。利用 X 射线衍射仪(XRD, $\chi^{\text{Pert Pro MPD instrument}}$, B.V. PANalytical, 荷兰)分析烧结陶瓷的晶体结构。为了表征陶瓷的内部微观结构, 抛光陶瓷后, 在 1080 °C 下热刻蚀 10 min, 并用扫描电子显微镜(SEM, S-3400N, Hitachi)观察其微观结构。利用阻抗分析仪

(HP 4980A, Agilent, 美国)在 1 kHz~1 MHz 的频率和室温至 700 °C 温度范围内测量介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta$)。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi, Thermo Scientific)分析 BCTWTaS-100x 陶瓷中元素的价态和化学环境。通过直流电阻测试仪和高温炉(HRMS-900, Partulab)测量直流电阻率随温度的变化。利用准静态 d_{33} 计(ZJ-3A, 中国)测量 BCTWTaS-100x 陶瓷的 d_{33} 。利用铁电测试仪(TF2000, Aix-ACCT)评价陶瓷的铁电性能。利用压电响应力显微镜(PFM)测试样品的原始畴形貌和相图。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

利用 XRD 分析研究离子掺杂对 BIT 陶瓷相结构的影响。如图 1(a)所示, 所有 BCTWTaS-100x 陶瓷样品的主要衍射峰都与 BIT 相(PDF#89-7500)吻合, 且不存在杂峰, 这表明掺杂离子完全进入 BIT 晶格, 形成稳定的固溶体。BCTWTaS-0, 1, 3, 4 陶瓷的最强衍射峰都是(117), 符合 $m=3$ 的铋层状结构陶瓷典型($112m+1$)最强衍射峰的规律。相较于 PDF 标准卡片的衍射峰强度, 掺杂后 BCTWTaS-100x 陶瓷的(006)、(008)、(0014)等衍射峰的强度有所增加, 特别是 BCTWTaS-2 陶瓷的最强衍射峰为(0014), 可能是因为离子掺杂改变了 BIT 陶瓷晶粒在 a - b 平面内的生长动力学。

利用拉曼(Raman)光谱分析每个样品的晶格振

动模式, 以进一步研究 Ce 离子掺杂对 BIT 陶瓷晶格结构的影响。图 1(b~e)为 BCTWTaS-100x 陶瓷在室温下的 Raman 光谱, 测试波数为 100~1000 cm^{-1} 。由图 1(b)可以看出, 引入 Ce 离子样品的 Raman 光谱与未掺杂 Ce 的 BTWTaS 陶瓷相似, 表明在 A 位掺杂 Ce 离子不会显著改变 BIT 陶瓷的晶体结构, 这与 XRD 结果一致。通过洛伦兹函数拟合样品的 Raman 光谱数据, 所有样品均可分解为 16 个声子振动模式, 如图 1(b)中 P1~P16 所示。实验数据与拟合曲线高度吻合, 说明拟合结果可靠。在 BLSFs 中, 小于 200 cm^{-1} 的振动模式主要源于类钙钛矿层中的 Bi 离子振动, 而高于 200 cm^{-1} 的振动模式则反映 Ti-O 八面体内部的拉伸和弯曲振动。图 1(c)可以看出 Ce 掺杂后 P1 峰位逐渐向低频移动, 可能是因为 Ce 离子取代了类钙钛矿层中的 A 位 Bi^{3+} , 而 A 位 Bi^{3+} 的离子半径(0.117 nm, 配位数 12)比 Ce 离子(0.114 nm, 配位数 CN)大, 导致钙钛矿结构收缩产生内应变, 钙钛矿层中 Ce 和 Bi 原子混合不均匀引起峰位移^[5]。同时可以看到, 高于 200 cm^{-1} 的振动模式也出现波动。图 1(d, e)显示, 500 cm^{-1} 以上的振动模式中, P11 和 P12 峰值对应的 Raman 位移约为 536 和 569 cm^{-1} , 分别归属于 B_{2g} 和 B_{3g} 振动模式, 涉及 BO_6 八面体顶点处 O 原子的相对位移; 而 P13(616 cm^{-1})对应的 B_{1g} 模式则与 TiO_6 八面体的对称拉伸振动有关。掺杂离子进入 BIT 晶格时, 其振动模式会向高频移动, 说明 TiO_6 八面体的对称拉伸振动模式随着掺杂量 x 的增加逐步向高频移动。 B_{2g} 、 B_{3g} 和 B_{1g} 振动模式的位移变化可能是 A 位 Ce 离子掺杂导致 BIT 晶格中

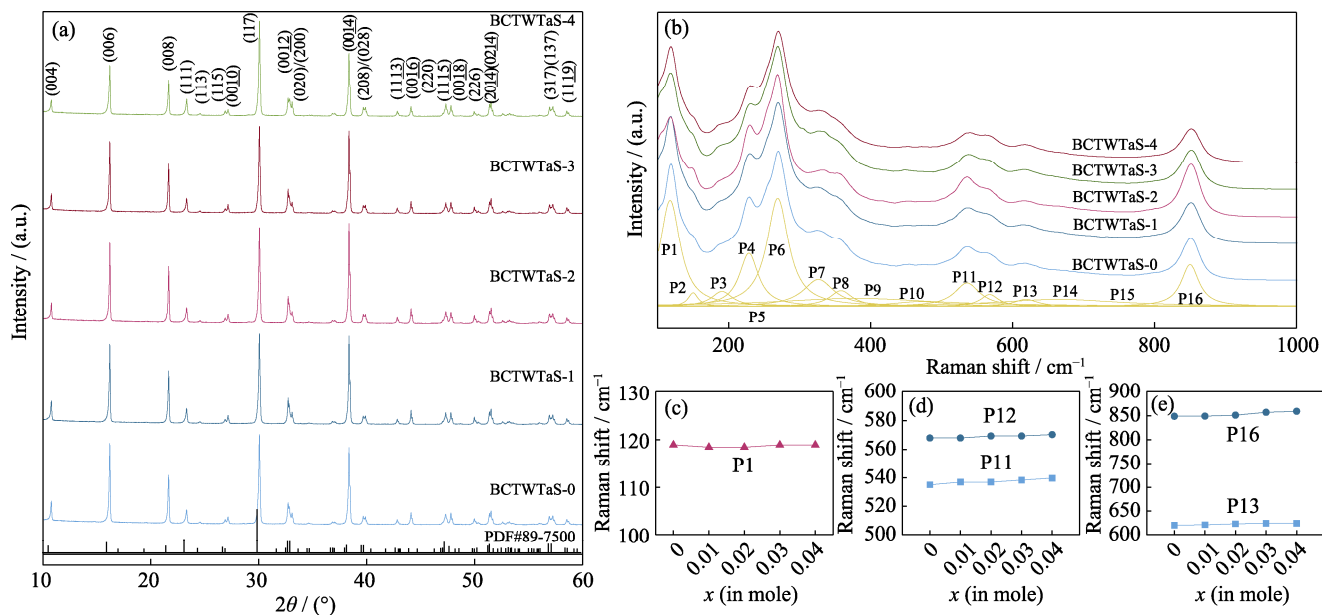


图 1 BCTWTaS-100x 陶瓷的(a) XRD 图谱、(b) Raman 图谱和(c~e)各声子振动模式的 Raman 位移随 x 的变化

Fig. 1 (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, and (c-e) Raman shifts of each mode as a function of x for BCTWTaS-100x ceramics

氧八面体顶部 O 原子相对位移, 并使 TiO₆ 八面体的对称拉伸振动模式受到影响, 同时随着掺杂量增加, 氧八面体的结构变化逐渐加剧。

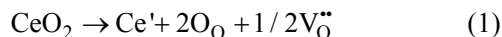
2.2 表面形貌

BCTWTaS-100x 陶瓷的抛光热蚀刻表面的 SEM 照片如图 2 所示。在所有样品中均观察到随机取向的片状晶粒, 其形成主要归因于晶体结构的强各向异性特征, *a-b* 平面上晶粒的生长速率大于沿 *c* 轴方向的生长速率^[6-7]。在颗粒的交叉角处可见一些孔洞, 这可能是抛光过程中小颗粒脱落所致。随着 Ce 摩尔分数从 0 逐步增加到 0.04, 晶粒尺寸先增大后减小, 且逐渐变得均匀。这是因为半径较小的 Ce 离子易于扩散进入晶格, 促进晶粒生长。然而, 过量的 Ce 离子会在晶粒间隙中聚集, 阻碍晶粒进一步生长, 这也是 Ce 掺杂量增加导致晶粒尺寸先增后减的原因。此外, 通过阿基米德排水法测定陶瓷的密度, 结果显示, 随着 Ce 掺杂量增加, 密度先增大后减小, BCTWTs-3 陶瓷的密度在各组分中最佳(图 2(f))。

2.3 元素化学态

使用 XPS 研究 Ce 离子掺杂前后陶瓷表面的元素组成和化学态, 从而探讨 BCTWTaS-100x 陶瓷中元素的价态变化及其对陶瓷电学性能的影响。图 3 展示了不同组分的 XPS 精细谱, 特征峰信号分别对应于 O、Bi 和 Ce 元素。利用 Gauss-Lorentz 函数对 XPS 精细谱进行分峰拟合, 拟合曲线与各元素的精细谱测试结果高度匹配, 表明拟合结果准确性较高。XPS 数据显示, O 元素特征峰主要位于 529 和 530 eV 附近, 分别归因于晶体结构中的本征氧和氧空位, 通常后者在铋层状结构陶瓷中反映了氧空位的情况^[8]。比较 Ce 离子掺杂前后的晶格氧与氧空位

特征峰面积比例, 可以发现 Ce 对 Bi 的取代使 O1s 峰面积比例从 BCTWTaS-0 陶瓷的 65.92% 上升至 BCTWTaS-3 陶瓷的 79.49%, 说明 BCTWTaS-3 陶瓷中氧空位浓度最小。但当 $x > 0.03$ 时, 随着掺杂量继续上升, O1s 峰面积比例开始下降。这可能是 Ce⁴⁺ 的相对含量增加引起的, Ce⁴⁺ 取代 A 位离子增加了氧空位。该结果可以通过 Kröger-Vink 缺陷化学方程(1)进行描述:



在 BCTWTaS-0 中, Bi 元素的 Gauss-Lorentz 拟合峰共有四个, 强峰位于 158.70 和 164.01 eV, 分别对应 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2}。这些峰反映 Bi 离子的 +3 价态, 其原子核内层能级谱的自旋轨道分裂能约为 5.3 eV, 与已有的研究结果一致^[9]。通过拟合 Ce3d XPS 谱图(由 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 双峰组成, 分别用 *v* 和 *u* 表示)判断 Ce 的价态, 可以确定四对自旋轨道带分别为 *v*₀/*u*₀、*v*₁/*u*₁、*v*₂/*u*₂ 和 *v*₃/*u*₃(图 3(c))。其中 *v*₁/*u*₁、*v*₂/*u*₂ 和 *v*₃/*u*₃ 对应于 Ce⁴⁺3d 价态, *v*₀/*u*₀ 对应于 Ce³⁺3d 价态, 表明 BCTNT-3 陶瓷中同时存在 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺, 验证了之前的预测。

2.4 畴结构

压电陶瓷的压电性能主要来源于本征和非本征贡献。对于本征贡献, 离子掺杂会加剧 BIT 陶瓷的晶格畸变, 这种晶格畸变主要表现为 TiO₆ 八面体的倾斜和旋转, 导致晶体对称性降低, 从而增强压电响应^[10]。此外, 离子掺杂还能减少 BIT 陶瓷的氧空位浓度, 降低极化过程中的漏电流, 使极化更加充分。对于非本征贡献, 压电响应与 BIT 陶瓷的铁电畴结构、畴尺寸以及畴密度紧密相关。采用 PFM 测试 BCTWTaS-0 和 BCTWTaS-3 陶瓷的原始畴结构,

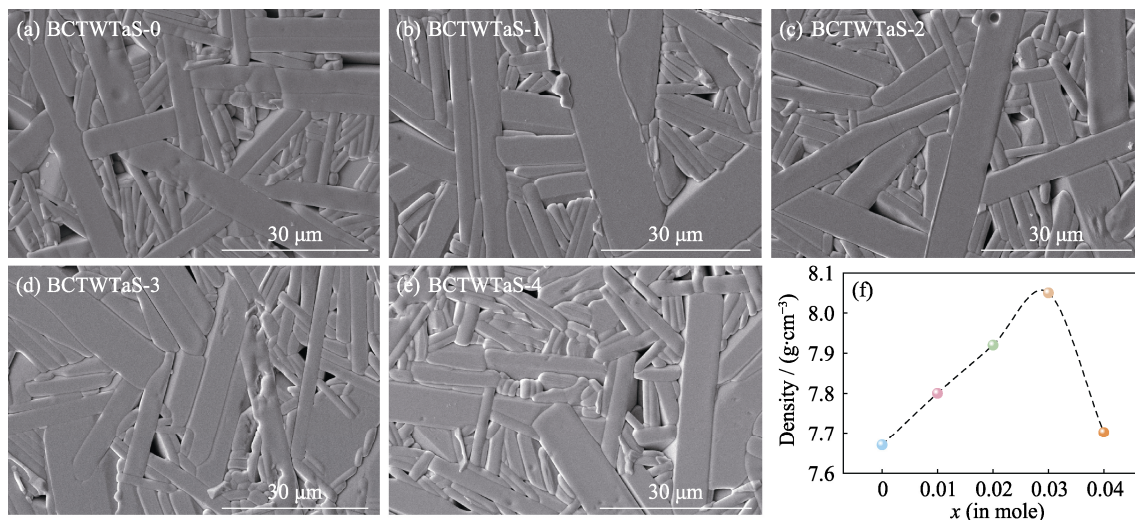


图2 BCTWTaS-100x 陶瓷(a~e)抛光热蚀刻表面的 SEM 照片及(f)密度

Fig. 2 (a-e) SEM images of the polished thermally-etched surfaces of BCTWTaS-100x ceramics and (f) corresponding density

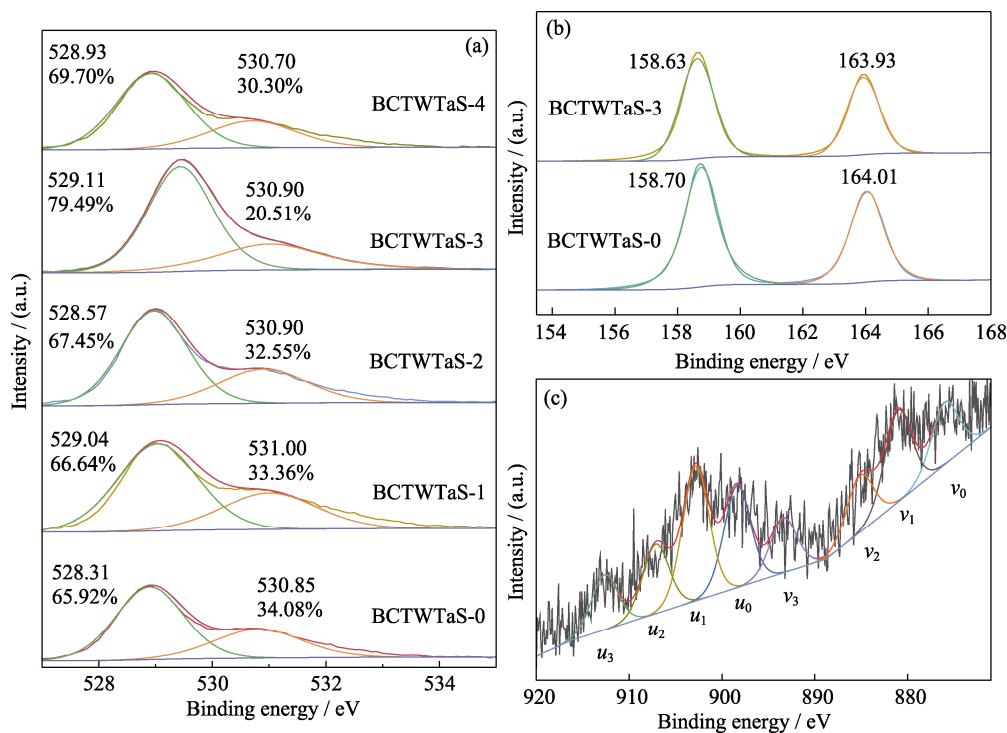


图 3 (a, b) BCTWTaS-100x 陶瓷 O 元素、Bi 元素和(c) BCTWTaS-3 陶瓷 Ce 元素的 XPS 精细谱
Fig. 3 High-resolution XPS spectra of (a, b) O, Bi for BCTWTaS-100x ceramics and (c) Ce for BCTWTaS-3 ceramic

来研究 Ce 离子掺杂对 BCTWTaS 陶瓷畴结构的影响。图 4 展示了在 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ 扫描区域内 BCTWTaS-0 与 BCTWTaS-3 陶瓷在垂直扫描模式下的 PFM 振幅图像(图 4(a, c))和 PFM 相位图像(图 4(b, d))。结果显示, 未掺杂 Ce 的 BCTWTaS-0 陶瓷显示出较大的块状畴, 而 BCTWTaS-3 陶瓷的畴尺寸明显减小, 有利于畴翻转, 从而增强其在外加电场下的局部压电效应。Ce 离子在 A 位取代使振幅图像中的红黄色高响应区域增多, 相较于未掺杂 Ce 的

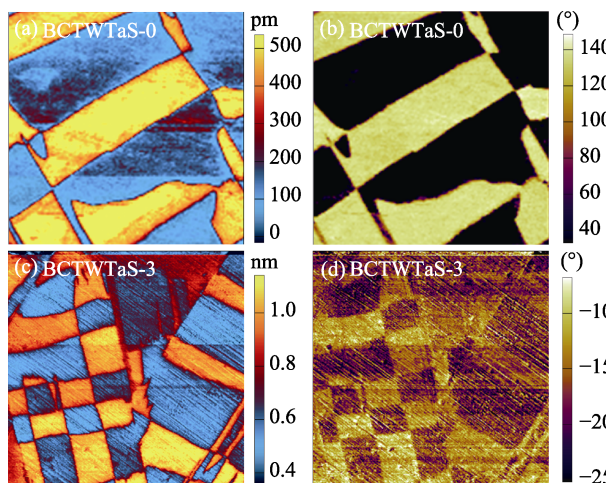


图 4 (a, b) BCTWTaS-0 与(c, d) BCTWTaS-3 陶瓷在 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ 扫描区域内垂直扫描 PFM 的(a, c)振幅图与(b, d)相位图
Fig. 4 (a, c) Amplitude and (b, d) phase images of vertical PFM for (a, b) BCTWTaS-0 and (c, d) BCTWTaS-3 ceramics with a scanning region of $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$

BCTWTaS-0 陶瓷显示出更高的压电响应, 且畴密度增加, 这表明 Ce 离子掺杂对陶瓷的畴结构有显著的非本征贡献增强效果。

2.5 铁电性能

图 5(a~e)展示了 BCTWTaS-100x 陶瓷在 180°C 以及 1 Hz 下的电滞($P-E$)回线以及电流-电压($I-E$)曲线。所有样品均表现出典型的压电材料电滞回线。随着 x 的增加, BCTWTaS-100x 陶瓷的 $I-E$ 曲线中电流峰值明显, 表明各个组分陶瓷均具有优异的铁电性能。掺杂后的 BCTWTaS-100x 陶瓷由于氧空位浓度降低, 其 $P-E$ 回线变得平滑且较为细长, 但曲线左右不对称, 这是由于内偏电场的影响。进一步分析发现, 随着 Ce 掺杂含量增加, 陶瓷的剩余极化强度(P_r)不断增大。本征因素方面, 引入 Ce 导致陶瓷的晶格畸变, 增强了 BIT 的本征压电性; 非本征因素方面, 引入 Ce 提高了畴的响应能力, 有助于陶瓷的极化旋转与极化拉伸, 二者共同作用提升了 BCTWTaS-100x 陶瓷的 P_r 。矫顽场(E_c)则呈现先增后减的趋势, 表明加入过量 Ce 在一定程度上会抑制畴翻转, 当 $x=0.03$ 时, 陶瓷的 P_r 达到了 $3.34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, E_c 为 $37.9 \text{ kV}/\text{cm}$ (图 5(f))。此外, 铁电性能可能也受陶瓷致密度的影响。

2.6 压电性能

BCTWTaS-100x 陶瓷的畴响应情况也会反映在 d_{33} 的变化中。如图 6(a)所示, d_{33} 随着 Ce 掺杂量的

增加显著变化, 在 Ce 掺杂量为 0.03(摩尔分数)时达到最大值 37 pC/N。正如之前所讨论的, Ce 离子掺杂不仅引起晶格畸变, 还促进了畴翻转, 这些因素共同影响了 BCTWTaS-100x 陶瓷的压电性能, 并在 BCTWTaS-3 陶瓷中达到最佳效果。图 6(b)显示 BCTWTaS-100x 陶瓷的退极化特性, 陶瓷片在设定的退火温度下保温 2 h, 并在冷却至室温后测试 d_{33} 。低于 T_C 退火时, d_{33} 略有下降, 其中在 600 °C 退极化 2 h 后, d_{33} 仍能保持其初始值的 85% 以上, 这是低温

阶段非 180°畴壁偏转的结果^[7]。在 T_C 附近, 铁电-顺电相变导致所有组分在超过 T_C 退火后 d_{33} 急剧下降。铁电材料中的压电响应包括极化延伸和旋转的本征贡献, 以及非 180°畴不可逆位移的非本征贡献, 而在低于 T_C 下退极化后 d_{33} 降低是由非 180°畴的不稳定性所致。从图中可以观察到, 从室温至 400 °C, BCTWTaS-1 的 d_{33} 衰减程度小于 BCTWTaS-2, 这是由于 BCTWTaS-1 中更多的氧空位可以固定畴壁, 抑制了畴壁翻转^[11]。

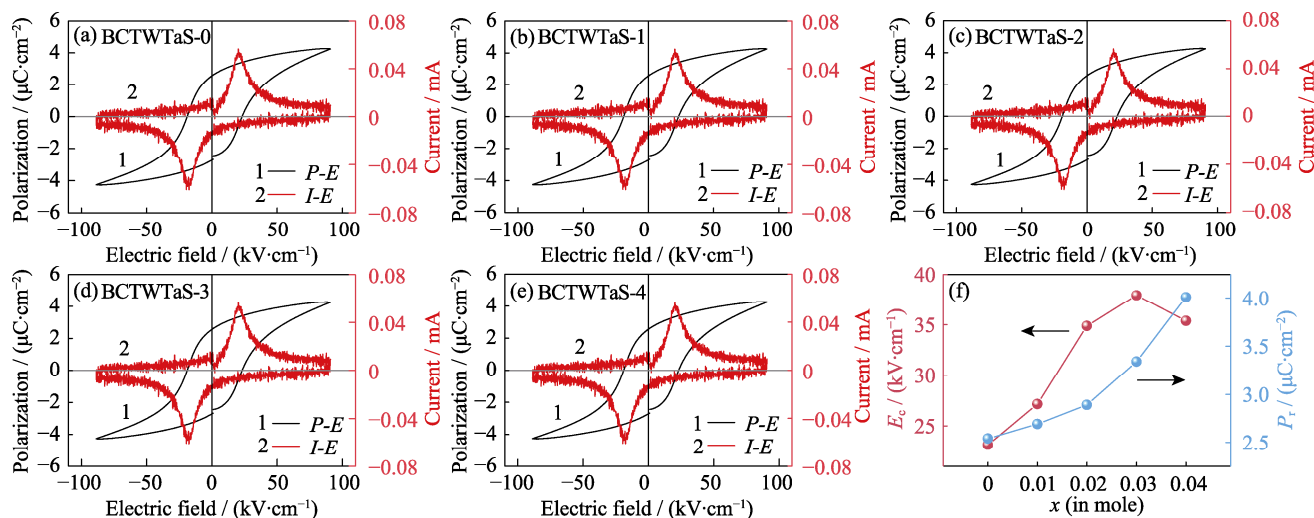


图 5 (a~e)BCTWTaS-100x 陶瓷的 P - E 回线和 I - E 曲线, 以及(f) P_r 和 E_c 随组分的变化

Fig. 5 (a-e) P - E hysteresis loops and I - E curves of BCTWTaS-100x ceramics, and (f) composition dependence of P_r and E_c

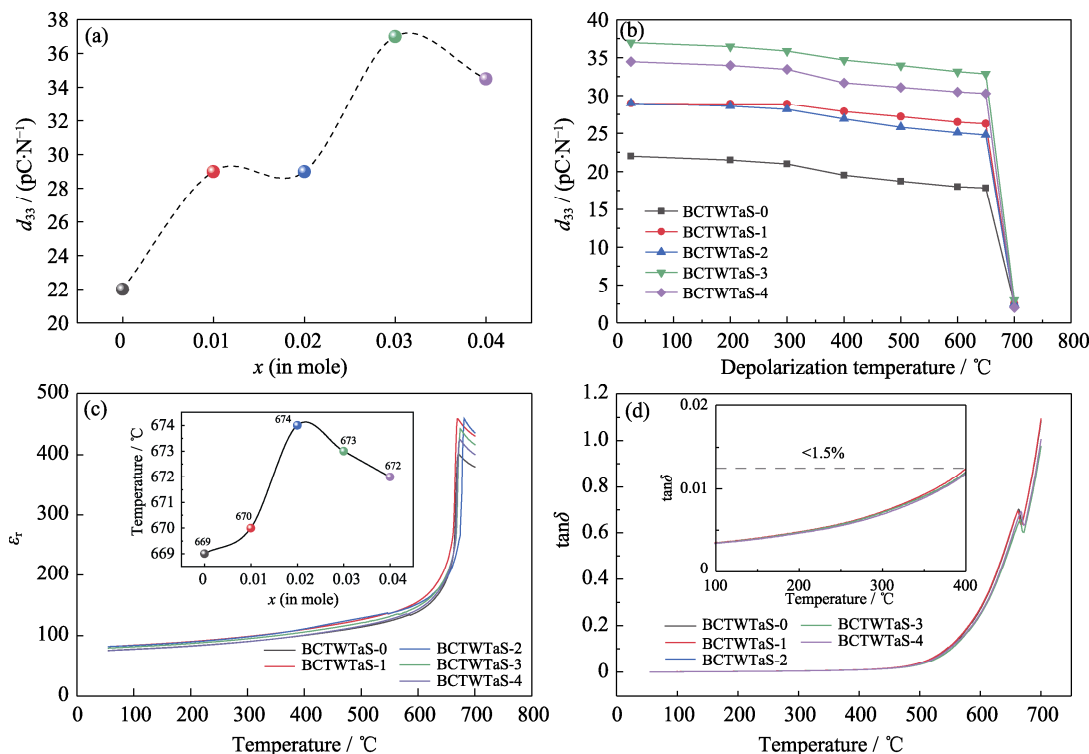


图 6 BCTWTaS-100x 陶瓷的(a) d_{33} 随组分的变化曲线和(b) d_{33} 、(c) ϵ_r 和(d) $\tan\delta$ (100 kHz)随温度的变化曲线

Fig. 6 (a) Composition dependence of d_{33} and (b-d) temperature dependence of (b) d_{33} , (c) ϵ_r and (d) $\tan\delta$ (100 kHz) for BCTWTaS-100x ceramics

Colorful figures are available on website

2.7 介电性能

图 6(c)显示了 BCTWTaS 陶瓷 ε_r (100 kHz)随温度的变化。每个样品的 ε_r 曲线均有一个最高峰值,代表铁电相到顺电相的转变,对应样品的 T_C 。可以观察到,样品的 T_C 随着 Ce 离子掺杂量的增加先增大后减小,各组分的 T_C 分别为 669、670、674、673、672 °C。图 6(d)显示,各组分的 $\tan\delta$ 随温度变化比较小,在 400 °C 以下均小于 1.5%。这可能是因为掺杂中和了 BIT 陶瓷中的部分氧空位,并降低了缺陷偶极子对的浓度,提高了 BCTWTaS-100x 陶瓷在交流电场下的介电稳定性^[12]。介电常数的温度稳定性优异以及高温损耗低有利于 BIT 陶瓷在高温环境下的应用。

交流阻抗谱测试表明, BCTWTaS-100x 陶瓷的低温直流电导率主要由非本征半导体电荷载流子(p 型)决定^[13-14],而在高温区域,活化能为 1.50~1.64 eV,表明存在本征电荷载流子导电机理^[15]。在铋层状陶瓷中,本征电子的电导率激活能相对接近并约为带隙能量的一半,这与 TiO_6 八面体的结构有关^[16]。纳米压痕测试表明,掺杂 Ce 离子降低了 BIT 陶瓷的硬度,同时改善了材料的韧性,增强了材料在冲击或扭矩下的抗变形能力。交流阻抗谱和纳米压痕的测试及分析见补充材料。

3 结论

采用固相法合成了 BCTWTaS-100x 无铅压电陶瓷,系统研究了不同组分的晶体结构、压电、铁电和介电性能。研究表明, A 位 Ce 离子和 B 位 W、Ta、Sb 共掺杂显著提升了 BIT 陶瓷的压电活性,其中 Ce 以 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 共存的形式进入陶瓷的 A 位晶格。畴结构的变化也显著促进了压电性能的提升。Ce 离子掺杂量对 BCTWTaS 陶瓷的晶格结构和畴翻转行为具有重要影响,这种协同效应在 BCTWTaS-3 陶瓷中表现最为优异,其 d_{33} 和 T_C 分别为 37 pC/N 和 673 °C。所有组分的陶瓷样品在 500 °C 下均具有超过 $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ 的高电阻率。在低温区域, BCTWTaS-100x 陶瓷主要表现为 p 型传导机制;而在高温区域,本征传导机制占主导地位。BCTWTaS-100x 压电陶瓷表现出良好的铁电性能和热稳定性,同时 Ce 掺杂提高了其高温去极化稳定性。A/B 位掺杂显著增强了 BIT 陶瓷的韧性和抗变形能力。作为一种新型高性能、高 T_C 的压电材料, BCTWTaS-100x 陶瓷在高温压电器件方面有着广阔的应用前景。

补充材料

本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240480> 查阅。

致谢

感谢四川大学分析测试中心在 SEM、Raman 分析方面的帮助。

参考文献:

- [1] PENG Z, CHEN Y, CHEN Q, *et al.* Correlation between lattice distortion and electrical properties on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics with W/Ni modifications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **590**: 210.
- [2] HOU J, QU Y, VAISH R, *et al.* Effect of Sb substitution on the structural and electrical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(8): 2523.
- [3] ZENG R, JIANG X, CHEN C, *et al.* Enhanced piezoelectric properties of Ce-doped $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ high-temperature Aurivillius piezoceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, **32**: 4300.
- [4] NIE R, YUAN J, CHEN Q, *et al.* Crystal distortion and electrical properties of Ce-doped BIT-based piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**: 5432.
- [5] JEON M, KIM Y, NAHM S, *et al.* Crystal structure of $\text{Bi}_{4-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.25, 0.5$ and 0.75) studied by Raman spectroscopy and neutron powder diffraction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, **39**(23): 5080.
- [6] LI X D, CHEN Z N, SHENG L S, *et al.* Large enhancement of piezoelectric properties and resistivity in Cu/Ta co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ high-temperature piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**: 7366.
- [7] LONG C B, FAN H Q, LI M M, *et al.* Crystal structure and enhanced electromechanical properties of Aurivillius ferro-electric ceramics, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_{12}$. *Scripta Materialia*, 2014, **75**: 70.
- [8] GUO Y, XIAO P, WEN R, *et al.* Critical roles of Mn-ions in enhancing the insulation, piezoelectricity and multiferroicity of BiFeO_3 -based lead-free high temperature ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3**(22): 5811.
- [9] HU L, HU H, LU W, *et al.* Novel composite $\text{BiFeO}_3/\text{ZrO}_2$ and its high photocatalytic performance under white LED visible-light irradiation. *Materials Research Bulletin*, 2019, **120**: 110605.
- [10] XIE X, WANG T, ZHOU Z, *et al.* Enhanced piezoelectric properties and temperature stability of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based Aurivillius ceramics via W/Nb substitution. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(4): 957.
- [11] ZHANG S, LIM J B, LEE H J, *et al.* Characterization of hard piezoelectric lead-free ceramics. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2009, **56**(8): 1523.
- [12] CHEN Y, XIE S, WANG H, *et al.* Dielectric abnormality and ferroelectric asymmetry in W/Cr co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics based on the effect of defect dipoles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **696**: 746.
- [13] QIN C, SHEN Z Y, LUO W Q, *et al.* Microstructure related properties enhancing in Ce-doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ high temperature piezoelectric ceramics. *Materials Research Express*, 2019, **6**: 106308.
- [14] SHEN Z Y, LUO W Q, TANG Y, *et al.* Microstructure and electrical properties of Nb and Mn co-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ high temperature piezoceramics obtained by two-step sintering. *Ceramics International*, 2016, **4**: 7868.
- [15] SHULMAN H S, TESTORF M, DAMJANOVIC D, *et al.* Microstructure, electrical conductivity, and piezoelectric properties of bismuth titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79**: 3124.
- [16] EHARA S, MURAMATSU K, SHIMAZU M, *et al.* Dielectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ below the Curie temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1981, **20**: 877.

补充材料:

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铋层状压电陶瓷的 A/B 位掺杂及其电学性能

张家维^{1,2}, 陈 宁¹, 程 原², 王 博², 朱建国¹, 金 城²

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065; 2. 成都凯天电子股份有限公司, 成都 610083)

为了进一步研究离子掺杂对 BCTWTaS 陶瓷交流电导行为的影响, 测试了样品的交流阻抗谱。图 S1(a~e)展示了在不同温度下 BCTWTaS-100x 陶瓷的阻抗图谱。所有阻抗图谱均显示出唯一的 Cole-Cole 半圆, 表明 Ce 离子掺杂后陶瓷的交流电导行为主要由晶粒主导。所有半圆的中心点都位于横坐标轴下方, 表明此电导行为与理想 Debye 模型存在偏差。随着测试温度从 300 °C 逐渐上升到 600 °C, Cole-Cole 半圆的直径逐渐缩小, 说明电阻随温度升高而降低, 证明各样品的交流电导行为存在热激活现象。

图 S2(a~e)为 BCTWTaS-100x 陶瓷的电模量归一化虚部 ($M''/M''_{\max}$) 随频率的变化曲线, 其中 $M''/M''_{\max}$ 曲线可以分为低于峰值频率和高于峰值频率两个部分, 前者的弛豫过程由直流电导主导, 后者则主要与交流电导有关。所有的 $M''/M''_{\max}$ 曲线都只有一个峰值, 并且随着测试温度升高, 峰值频率

向高频移动, 说明陶瓷弛豫过程存在温度依赖性, 这是因为随着温度上升, 载流子逐渐被激活。为了进一步探究陶瓷弛豫行为的电导机制, 利用 Arrhenius 方程计算了陶瓷的弛豫激活能 (E_{relax}):

$$f_p = f_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{relax}}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

其中, f_p 为 $M''_{\max}$ 对应的频率, f_0 为指数因子, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度。通过上述方程, 得到了 $\ln f_p$ 和 $1000/T$ 的关系, 并对其进行线性拟合, 再根据拟合得到的斜率计算陶瓷的弛豫激活能 E_{relax} , 拟合结果如图 S2(f)所示。掺杂后陶瓷的 E_{relax} 在 1.52~1.59 eV 之间, 接近于双电离氧空位的弛豫激活能 (~1 eV), 说明这些陶瓷样品的弛豫过程主要受到氧空位的影响。直流电阻率 (ρ_{dc}) 是高温压电陶瓷应用中的一个关键参数, 图 S2(g) 显示了 BCTWTaS-100x 陶瓷在 200~600 °C 温度范围内的直流电阻率。随着测试温度升高, 陶瓷的电阻率呈下

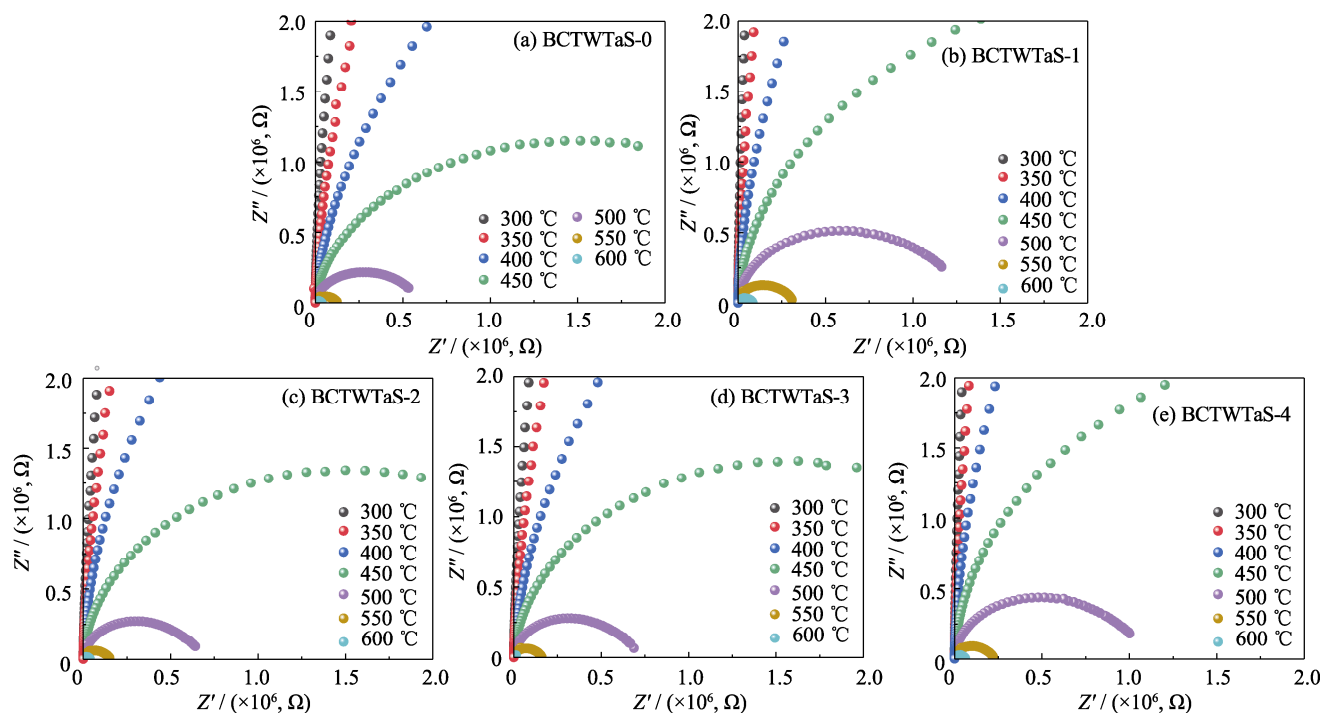


图 S1 BCTWTaS-100x 陶瓷在不同温度下的复阻抗图谱

Fig. S1 Complex impedance spectra of BCTWTaS-100x ceramics at different temperatures

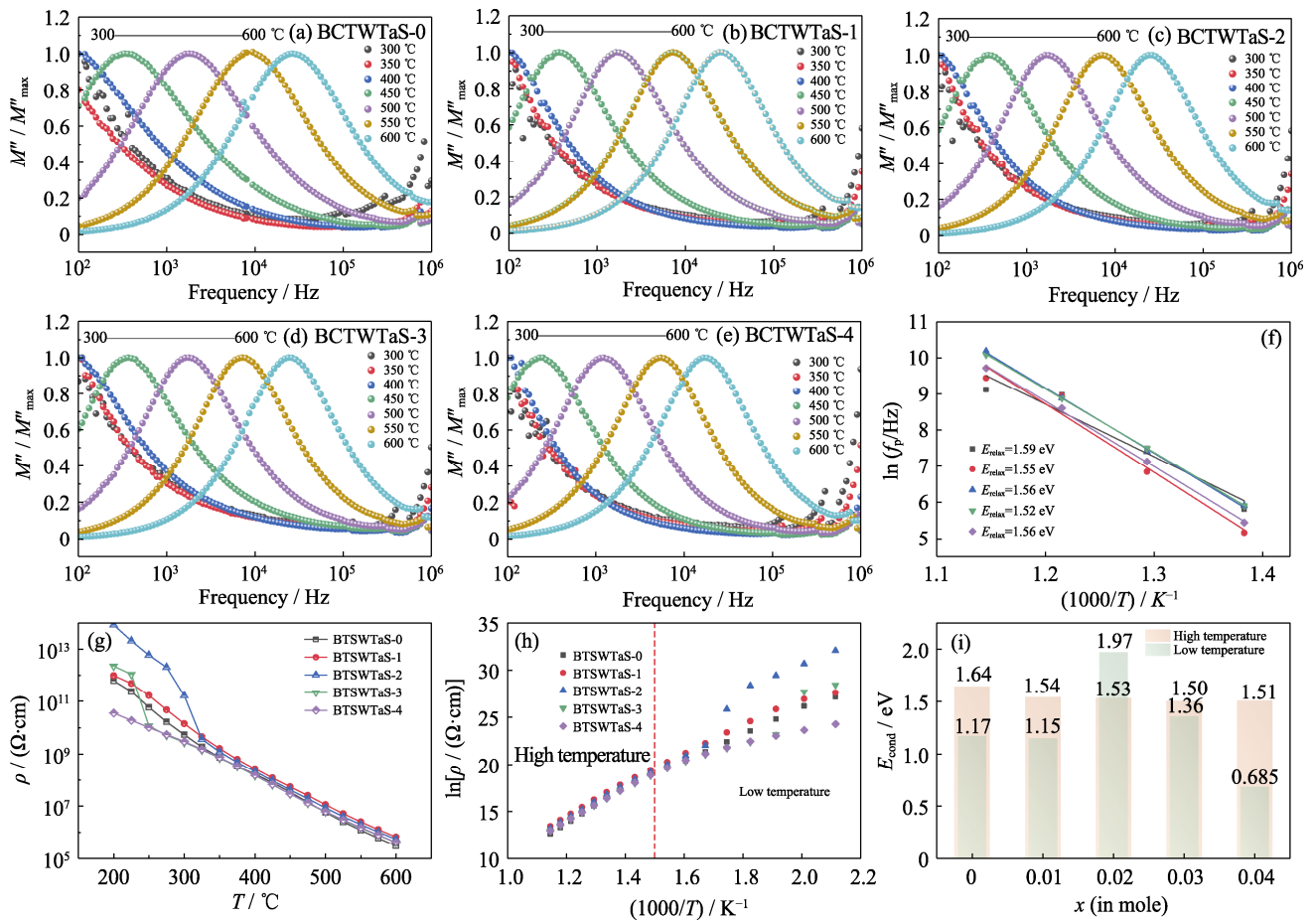


图 S2 (a-e) BCTWTaS-100x 陶瓷的 $M''/M''_{\max}$ 在不同温度下随频率的变化; (g) BCTWTaS-x 陶瓷的直流电阻率与温度的关系; (h) BCTWTaS-x 陶瓷在 200~600 °C 范围内的直流电阻率与温度之间的 Arrhenius 关系;

(i) 通过拟合低温区和高温区的实验数据计算得到的活化能

Fig. S2 (a-e) $M''/M''_{\max}$ as a function of frequency of BCTWTaS-100x ceramics at different temperatures; (g) Temperature dependence of DC resistivity of BCTWTaS-100x ceramics; (h) Arrhenius relationship between DC resistivity and temperature of BCTWTaS-100x ceramics in the range of 200~600 °C; (i) Activation energy calculated by fitting the experimental data from low-temperature region and high-temperature region

降趋势, 呈现出负温度系数。掺入 Ce 离子显著提高了 BIT 陶瓷的电阻率(纯 BIT 陶瓷在 500 °C 的电阻率小于 $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$), 在 500 °C 时各组分的电阻率均超过 $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$, 其中 BCTWTaS-1 的电阻率达到 $1.14 \times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ 。五个组分样品的直流电阻率曲线在低温下较为分散, 但在较高温度下逐渐趋于融合。这可以归因于高温的固有传导机制相同。对于铋层状陶瓷, 烧结过程中 Bi 的挥发是形成 Bi 空位的原因。为了保持电中性, 生成了氧空位, 因此会呈现 p 型导电机理。此外, 还研究了 BCTWTaS-100x 陶瓷在高温下的电导机制, 并利用 Arrhenius 公式计算了 200~600 °C 温度范围内 BCTWTaS-100x 陶瓷的电导激活能(E_{cond}), 如图 S2(h)所示。在图 S2(h)中, 低温区域中的活化能经计算约为 0.68~1.36 eV, 且对应于氧空位的移动。因此, 低温直流电导率主要由非本征半导体电荷载流子(p 型)决定; 而在高温区域, 活化能约为 1.50~1.64 eV, 说明存在本征

电荷载流子导电机理。在铋层状陶瓷中, 本征电子的电导率激活能相对接近, 并约为带隙能量的一半, 这种带隙的相似性与 TiO_6 八面体的结构有关。

图 S3 显示了不同掺杂含量的未极化 BCTWTaS 陶瓷的负载-深度曲线, 分别在 10、20、30、40 和 50 mN 的峰值负载下测得。通过这些曲线, 可以获得峰值压痕载荷($P_{\max}$)、最大深度(h_m)和残余变形深度(h_p)。显而易见, 随着 Ce 掺杂含量的增加, 每个峰值负载下的平均 h_m 先增加后逐渐减少, 在 BCTWTaS-1 和 BCTWTaS-4 分别出现最小值和最大值, 反映出 BCTWTaS 陶瓷不同的力学变形行为。对于多晶陶瓷, 变形行为会受到晶粒尺寸、密度、畴结构和压头形状等的影响。所有测试均使用相同的三棱锥压头, 压头形状不会影响变形行为, 并且所有样品的平均 h_m 均在 200~900 nm 范围内, 说明变形响应来自多个晶粒, 并且受晶粒尺寸和密度的影响。通常, 细晶材料因晶界增多而具有更高的抗

变形性, 因而 h_m 较高。BCTWTaS 陶瓷的晶粒尺寸随着掺杂量的增加而先增后减, 因此 $P_{\max}$ 处的 h_m 也随掺杂量的增加而先增后减。陶瓷的密度随着掺杂量的变化先增后减, BCTWTaS-1 和 BCTWTaS-4 分别具有最大和最小密度。此外, 畴壁在机械载荷下会提供额外的变形阻力, 使材料的 h_m 更小。BCTWTaS-4 陶瓷具有更多的畴壁, 因此其 h_m 更小。氧空位和缺陷偶极子的存在可能会在畴壁上钉扎, 增加由局部弹性能变化引起的势垒, 从而增大畴变的阻力, 最终减少样品的形变, 降低 h_m 。当掺杂量较低 ($x \leq 0.03$) 时, 增大 Ce^{4+} 掺杂量会增加氧空位; 而当掺杂量较高 ($x > 0.03$) 时, 过量的 Ce^{4+} 会减少氧空位。此外, h_p 也会随着峰值载荷的增加而增大, 这表明压痕尺寸和深度随着峰值载荷的增加而同时增大, 显示出不同载荷下塑性变形的抵抗力差异。在纳米压痕测试中, 硬度 (H) 可以通过式(2)确定:

$$H = \frac{P_{\max}}{24.5h_c^2} \quad (2)$$

其中, $P_{\max}$ 为峰值载荷, h_c 为接触深度。在纳米压痕中, 通常采用 Oliver-Pharr 方法从合成载荷-位移曲线分析 h_c , 这要求卸载曲线应满足幂律关系, 如式(3)所示^[1]:

$$P = \alpha \cdot (h - h_f)^m \quad (3)$$

式中, P 和 h 分别为压痕载荷和深度。 h_f 表示卸载后的最终深度, 通过曲线拟合确定。此外, α 和 m 也通过拟合获得, 其中 m 通常在 1~2 范围内。在本研究中, 所有样品的 m 始终在 1.5~2.0 范围内, 表明卸载曲线可通过幂律关系精确描述。因此, h_c 可以通过式(5)来估计:

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{P_{\max}}{s} \quad (4)$$

其中, ε 为压头几何常数(此处 $\varepsilon=0.75$)。此外, s 和 h_m 分别为刚度和最大深度, 可从载荷-深度曲线中得到。

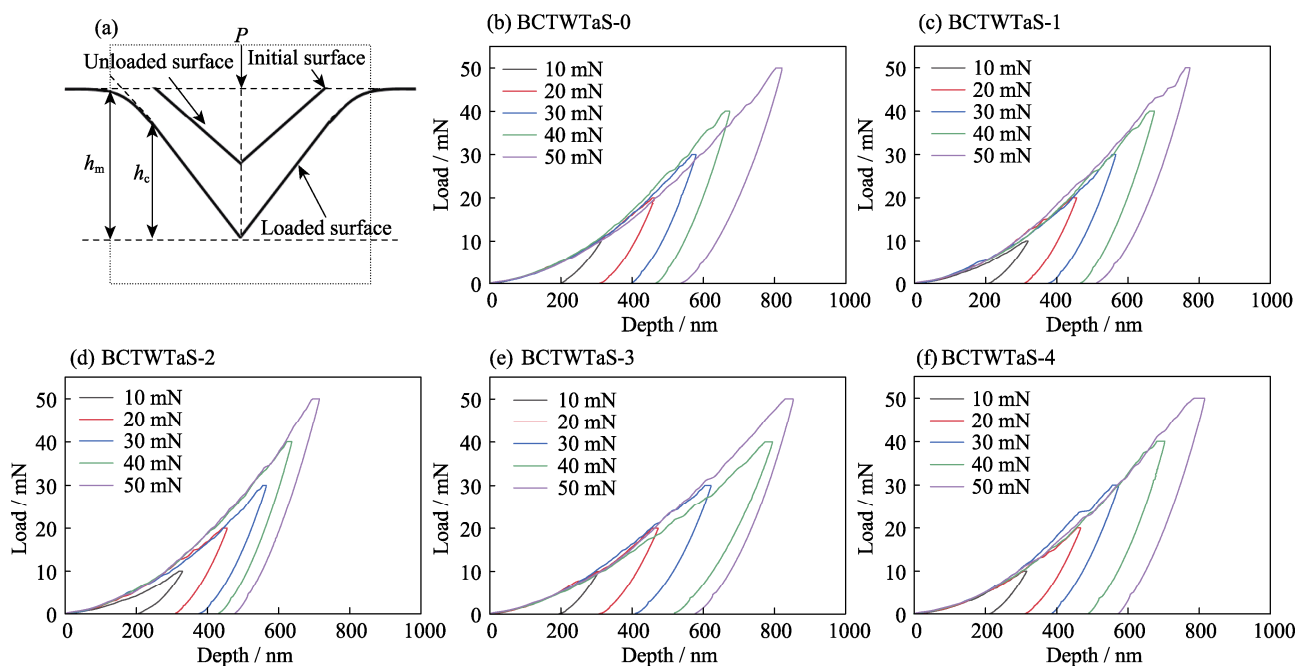


图 S3 (a) 纳米压痕示意图和(b-f) BCTWTaS- x 陶瓷的载荷-深度曲线

Fig. S3 9 (a) Schematic diagram of nanoindentation and (b-f) load-depth curves for the BCTWTaS- x ceramics