

Li/Ce/La 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

曾祥雄¹, 杨进超¹, 左联¹, 杨奔奔¹, 秦峻¹, 彭志航²

(1. 西北核技术研究所, 西安 710024; 2. 国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘要: 采用固相反应法制备 $(\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.25})_x\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 铋层状结构压电陶瓷, 分析多元稀土元素掺杂对 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (CBN)陶瓷晶体结构、微观形貌及电学性能的影响。Rietveld 结构精修表明, 多元稀土元素进入晶格内部形成固溶体, 掺杂使晶体结构有由斜方晶系向四方晶系转变的趋势, 反位缺陷中 A 位的 Bi^{3+} 具备 6s2 孤对电子, 抑制这种变化趋势。SEM 照片显示, 掺杂主要抑制晶粒沿垂直 c 轴平面生长, 这是由于稀土氧化物具备较高的熔点, 在烧结过程中不易扩散。准同型相界附近, 垂直 b 轴方向的 a 滑移面被打破, 极化方向沿 a 轴和 b 轴, 导致压电性能增强。其中, $(\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.25})_{0.17}\text{Ca}_{0.83}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷具备最优异的性能: 居里温度为 $913\text{ }^\circ\text{C}$, 压电系数高达 16.4 pC/N ; 经 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h, 其 d_{33} 值为 14.0 pC/N , 约为原始值的 85.4%。

关键词: 稀土掺杂; 铋层状结构; Rietveld 精修; 晶体结构; 压电

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Li/Ce/La Multidoping on Crystal Structure and Electric Properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Piezoceramics

ZENG Xiang-Xiong¹, YANG Jin-Chao¹, ZUO Lian¹, YANG Ben-Ben¹, QIN Jun¹, PENG Zhi-Hang²

(1. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China; 2. Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: $(\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.25})_x\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Aurivillius phase ceramics were prepared *via* conventional solid-state sintering route. The effects of co-substitution with different types of rare-earth elements on crystal structure, microstructure and electric properties were investigated. Rietveld-refinement analysis showed that the multiple rare earth elements embedded into the lattice point and formed corresponding solid solutions. The crystal structure tended to transform to tetragonal system from pristine orthorhombic system, whereas Bi^{3+} in A-site with 6s2 lone pair electrons suppressed this change. SEM images exhibited that the grain growth in the direction perpendicular to the c -axis was restrained, which could be attributed to the rare earth oxides' high melting point and low diffusion during the sintering process. Morphotropic phase boundary of a glide plane between orthorhombic system and pseudo-tetragonal system vanished, which generated spontaneous polarization along a and b axis and resulted in increase of piezoelectric properties. The obtained $(\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.25})_{0.17}\text{Ca}_{0.83}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics performed optimal piezoelectric properties ($d_{33}=16.4\text{ pC/N}$, $T_c=913\text{ }^\circ\text{C}$) and exhibited excellent thermal stability, remaining 85.4% of their initial d_{33} values after annealing at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. All above results demonstrated that the multidoped materials are promising candidates for ultrahigh temperature applications.

Key words: rare earth element doping; bismuth layered structure; Rietveld refinement; crystal structure; piezoelectric property

为了监测航空发动机工作状态, 振动传感器需尽可能贴近发动机^[1-3], 但是发动机表面温度极高, 传感器需要能够在高温(300~700 °C)条件下稳定工作。压电陶瓷作为振动传感器的核心器件, 其使用温度被限制在居里温度的 1/2~2/3 附近。目前商业化的锆钛酸铅(PZT)体系压电陶瓷的居里温度一般在 250~380 °C, 因此 PZT 的安全使用温度被限制在 200 °C 以内^[2], 不能满足高温应用需求。

铋层状结构铁电体(BLSFs)又称 Aurivillius 相化合物, 具备极高的居里温度、低介电常数、机电耦合系数各向异性明显、低老化率、高电阻率等特点^[4], 使其可以工作于极端环境或用于非易失性铁电随机存取存储器^[5]。BLSFs 结构可以用通式 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 来表示, 其中 A 代表一价、二价、三价的离子或者它们的组合, 构成十二面体配位; B 代表过渡金属离子, 形成八面体配位; m 代表钙钛矿结构中八面体层的数目, 取值 1 至 6^[6-7]。

铋酸铋钙, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (CBN), 是一种典型的铋层状结构陶瓷, 其 $m=2$, 由铋氧层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 和类钙钛矿层 $(\text{CaNb}_2\text{O}_7)^{2-}$ 交替组成。CBN 具备极高的居里温度, 约为 940 °C^[8], 是居里温度最高的铋层状结构化合物之一。但是, 由于其特殊二维结构, 自发极化被限制在 a - b 平面内^[4,9-10], 压电系数极低约为 5 pC/N, 限制了其在高温传感器领域的应用。因此, 采用合适的方法, 如掺杂改性、工艺优化等, 提高铋层状结构陶瓷的压电性能, 成为高温压电陶瓷领域的研究重点之一。稀土元素掺杂可以有效改善压电陶瓷的压电性能。李飞等^[11]通过稀土元素 Sm 掺杂 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ - PbTiO_3 陶瓷, 引入局部异质结构来提高压电性能, 压电系数高达 1500 pC/N, 是目前已知压电性能最好的压电陶瓷。然而, 采用一种稀土元素掺杂作用相对单一, 对于整体性能的调节有局限性。多种稀土元素复合掺杂可以相互补偿, 从而实现整体性能的优化。

本工作通过固相反应法制备 Li/Ce/La 复合掺杂 CBN 压电陶瓷, 探索多元稀土元素掺杂对 CBN 晶体结构, 微观形貌, 介电、压电等电学性能的影响。

1 实验方法

1.1 压电陶瓷的制备

采用固相法制备 $(\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.25})_x\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (简称为 CBNLCL-100 x)陶瓷, 其中 x 取值 0, 0.05, 0.1, 0.12, 0.15 和 0.17。以 Bi_2O_3 (99.9%)、 CaCO_3 (99%)、 Nb_2O_5 (99.9%)、 Li_2CO_3 (98%)、 CeO_2 (99.99%)

和 La_2O_3 (99.99%)等金属氧化物或碳酸盐作为原料, 通过化学计量比称取各组分, 加入无水乙醇置于 ZrO_2 研磨罐中研磨 6 h; 倒出浆料置于 80 °C 烘箱中干燥, 在 850 °C 条件下预烧 4 h; 预烧后的粉末在相同条件下研磨、干燥, 用聚乙烯醇水溶液作为粘合剂造粒, 并用 60 目(250 μm)滤网过筛; 最终施加 200 MPa 压力将粉末压制成直径为 10 mm、厚度为 1 mm 的陶瓷生坯, 在 550 °C 条件下排除粘结剂, 并在 1050 °C 条件下烧结 2 h 得到陶瓷样品。

1.2 样品的表征

采用 XRD (X' Pert PRO, 帕纳科, 荷兰)进行物相分析。通过 SEM(S4800, 日立, 日本)表征样品表面形貌。陶瓷样品经过研磨抛光, 丝网印刷 Ag/Pd 浆料, 表面金属化制备电极。采用 LCR 分析仪(IM3536, 日置, 日本)在不同温度条件下测定样品的介电性能。将带电极的样品置于 180 °C 硅油浴中, 在 5~16 kV/mm 直流电场条件下极化 5~15 min, 采用准静态 d_{33} 测试仪(YE2730A, SINO CERA, 中国)测量极化后陶瓷样品的压电系数。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1(a)是 CBNLCL-100 x 陶瓷的 XRD 图谱, (b)~(c)为 XRD 局部放大图谱, 采用标准卡片 JCPDS#49-0608 进行指标化。结果显示, 所有样品的衍射峰都能与标准卡片吻合, 无杂峰出现, 表明所有样品均为单一相, 空间群 $A2_1am$, 掺杂组分(Li, Ce, La)进入晶格内部形成固溶体。所有样品的最强衍射峰均为(115), 这和铋层状结构的最强衍射峰为(112 m +1)相符^[12-14]。(001)面衍射峰强度相对较高, 这与晶粒片状结构有关。从图 1(b)放大图谱可知, 随着掺杂含量增加, 衍射峰明显右移, 表明掺杂导致晶格发生收缩。图 1(c)中, (200)/(020)衍射峰逐渐合并, 表明晶体结构有由斜方相向四方相转变的趋势。当 100 $x=15$ 时, (200)/(020)衍射峰明显由两个衍射峰合并为一个衍射峰, 100 $x=15$ 附近可能存在准同型相界。

为了进一步分析(Li, Ce, La)掺杂对晶胞结构(包括晶胞参数、原子占位、键长键角)的影响, 采用 Rietveld 方法并利用 Fullprof 软件^[15]对 XRD 图谱进行结构精修。由于掺杂组分(Ce^{3+} , La^{3+})的离子半径 0.101 和 0.1032 nm, 6 配位)远大于 B 位的 Nb^{5+} (0.064 nm, 6 配位), 而 Li^+ 离子半径虽然与 B 位的 Nb^{5+} 接近, 但其电荷数远远少于 Nb^{5+} , 因此, 掺杂组分(Li, Ce, La)不太可能占据 B 位。(Li^+ , Ce^{3+} ,

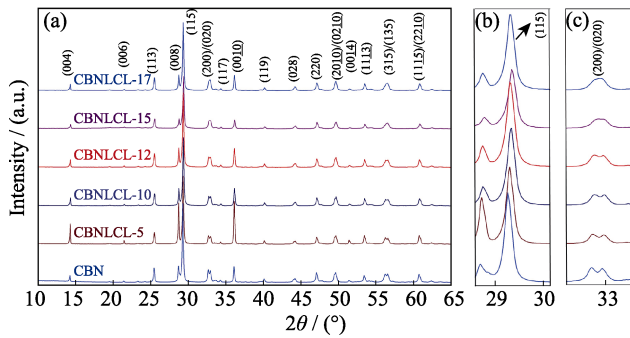


图 1 (a) CBNLCL-100x 陶瓷的 XRD 图谱, (b)~(c)为 XRD 局部放大图谱

Fig. 1 (a) XRD patterns and (b, c) expanded XRD patterns of CBNLCL-100x ceramics

La^{3+} 的离子半径(0.115, 0.134, 0.136 nm, 12 配位)更接近 A 位的 Ca^{2+} (0.134 nm, 12 配位), 且平均电荷相等, 因此, 掺杂组分(Li, Ce, La)更倾向于占领 A 位。假设掺杂组分(Li, Ce, La)全部占据 A 位, 采用 Blake 等^[16]提出的 CBN 晶体结构模型进行精修, 考虑反位缺陷的存在。拟合曲线与实验曲线吻合较好, 精修结构收敛, 加权全谱因子 $R_{\text{wp}} < 10\%$ 且图谱吻合度 $\text{Chi}2$ (χ^2) < 4 。CBNLCL-100x ($x=0, 0.05, 0.1, 0.12, 0.15$ 和 0.17)陶瓷的精修结果及晶胞参数如表 1 所示, 部分键长、键角如表 2 所示。

图 2 是常温下(a)晶胞参数 a, b, c 和(b)晶胞体积 V 和 a/b 值随(Li, Ce, La)掺杂含量变化关系。铋层状结构中, a/b 值被用来评价伪钙钛矿中由 BO_6 氧八面体倾斜或旋转而产生的晶格畸变程度^[17]。图 2(a)中, 当 $0 < 100x < 5$ 时, 晶格参数 a 增大, b 也轻微增加, 导致 a/b 值稍微增加, 如图 2(b)所示, 表明晶体结构斜方性增强。这与反位缺陷浓度有关, A 位的 Bi^{3+}

具备 6s2 孤对电子, 诱导发生斜方畸变。A 位 Bi^{3+} 占位度由 0.106 ($100x=0$)增加至 0.116($100x=5$), 如表 1 所示, 故斜方畸变增强, a/b 值增大。随着掺杂含量进一步增大, $5 < 100x < 17$, a, b 值倾向于接近, a/b 值大幅度减小, 晶体结构向四方晶系转变, 这与图 1(c)的(200)/(020)衍射峰合并趋势相符, $15 < 100x < 17$ 对应的晶相为伪四方相, A 位各向同性离子($\text{Li}^+, \text{Ce}^{3+}, \text{La}^{3+}$)浓度增加, 各向异性离子 Bi^{3+} 浓度减小, 使 B 位 Nb^{5+} 沿 a 轴偏移减弱。结构畸变与平行于(001)和(100)晶面的原子运动相关^[14]: B 位的 Nb^{5+} 沿 a 轴产生偏移, 氧八面体绕 c 轴旋转以满足 A 位成键, 导致 a/b 值增大并发生斜方畸变; 同时为了满足铋氧层 Bi^{3+} 的成键要求, 氧八面体会绕 a 轴旋转, 且 $\text{Bi}2\text{-O}2$ 键会促进其旋转, 从而导致 $\text{O}2$ 过价, 而为了抵消 $\text{O}2$ 过价作用, 氧八面体会在 c 轴方向被拉长, 又造成 c 轴变长^[18]。图 2 中晶胞参数 c 的变化趋势和 a/b 值变化一致, 证明 c 值大小与斜方畸变程度相关。晶胞体积 V 主要由 c 轴决定, 其变化趋势与 c 值一致。

图 3 是常温下 CBNLCL-100x 陶瓷的拉曼图谱, 所有样品拉曼峰分别为 183、205、296、330、450、589 和 818 cm^{-1} , 这和 Simoes 等^[19]报道的 CBN 拉曼光谱一致。由于峰位重叠, 采用洛伦兹函数进行峰位拟合, 所有拉曼曲线被拟合成 14 个洛伦兹峰 s_1 ~ s_{14} , 如图 4 所示。其中强度最高的四个峰分别为 s_3 、 s_4 、 s_{11} 和 s_{13} , 对应分别为 183、205、589 和 818 cm^{-1} 。183 cm^{-1} 峰对应 B 位离子沿 c 轴振动情况, 发生了轻微的变化, 表明 Nb^{5+} 沿 c 轴振动发生微量变化, 这可能与反位缺陷造成的 $\text{O}2$ 空位有关。205 cm^{-1}

表 1 CBNLCL-100x 陶瓷的精修结果及晶胞参数

Table 1 Crystal data and structure refinement results for CBNLCL-100x ceramics

| | CBN | CBNLCL-5 | CBNLCL-10 | CBNLCL-12 | CBNLCL-15 | CBNLCL-17 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Space group | $A2_1am$ | $A2_1am$ | $A2_1am$ | $A2_1am$ | $A2_1am$ | $A2_1am$ |
| $R_p/\%$ | 6.31 | 7.25 | 4.86 | 5.16 | 4.72 | 5.01 |
| $R_{\text{wp}}/\%$ | 8.62 | 9.57 | 6.35 | 6.76 | 6.04 | 6.66 |
| $R_{\text{exp}}/\%$ | 4.77 | 5.26 | 5.38 | 5.15 | 5.37 | 5.34 |
| $\text{Chi}2$ | 3.26 | 3.31 | 1.39 | 1.72 | 1.26 | 1.56 |
| a/nm | 0.54778(3) | 0.54802(2) | 0.54778(2) | 0.54761(2) | 0.54725(2) | 0.54704(2) |
| b/nm | 0.54355(3) | 0.54372(2) | 0.54379(2) | 0.54378(2) | 0.54396(2) | 0.54390(2) |
| c/nm | 2.48626(8) | 2.48738(7) | 2.48689(6) | 2.48641(7) | 2.48581(8) | 2.48495(7) |
| V/nm^3 | 0.740273(5) | 0.741164(4) | 0.740778(4) | 0.742398(4) | 0.739980(5) | 0.739362(4) |
| a/b | 1.00778 | 1.00790 | 1.00734 | 1.00706 | 1.00606 | 1.00577 |
| Occupancy of Bi^{3+} at A site | 0.108 | 0.116 | 0.106 | 0.108 | 0.092 | 0.094 |

Note: R_p , R_{wp} , R_{exp} and $\text{Chi}2$ are profile residual, weighted profile residual, expected error and goodness of fit, respectively

表 2 CBNLCL-100x 陶瓷部分键长(nm)和键角(°)
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for CBNLCL-100x

| Bond type | CBN | CBNLCL-5 | CBNLCL-10 | CBNLCL-12 | CBNLCL-15 | CBNLCL-17 |
|---|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Nb—O | | | | | | |
| Nb—O1—Nb/(°) | 158.47 | 151.84 | 153.94 | 152.96 | 158.99 | 152.68 |
| O1—Nb—O2/(°) | 174.11 | 172.79 | 172.99 | 171.85 | 171.33 | 171.81 |
| Nb—O1/nm | 0.2120 | 0.2159 | 0.2148 | 0.2143 | 0.2127 | 0.2151 |
| Nb—O2/nm | 0.2047 | 0.1888 | 0.1817 | 0.1836 | 0.1804 | 0.1805 |
| Nb—O4 (1)/nm | 0.1938 | 0.1846 | 0.1854 | 0.1848 | 0.1897 | 0.1872 |
| Nb—O4 (2)/nm | 0.2066 | 0.2180 | 0.2174 | 0.2162 | 0.2146 | 0.2127 |
| Nb—O5 (1)/nm | 0.1837 | 0.1968 | 0.1956 | 0.1945 | 0.1943 | 0.1955 |
| Nb—O5 (2)/nm | 0.2135 | 0.1979 | 0.1971 | 0.1997 | 0.1968 | 0.2002 |
| Ca1/Bi1/Li/Ce/La—O (A—O) | | | | | | |
| A—O1(long bond along <i>a</i> axis)/nm | 0.3191 | 0.3424 | 0.3233 | 0.3250 | 0.3123 | 0.3167 |
| A—O1(short bond along <i>a</i> axis)/nm | 0.2312 | 0.2058 | 0.2291 | 0.2277 | 0.2382 | 0.2364 |
| A—O1(short bond along <i>b</i> axis)/nm | 0.2365 | 0.2627 | 0.2323 | 0.2337 | 0.2315 | 0.2267 |
| A—O1(long bond along <i>b</i> axis)/nm | 0.3143 | 0.2980 | 0.3199 | 0.3191 | 0.3176 | 0.3235 |
| A—O4 (1)/nm | 0.2604×2 | 0.2539×2 | 0.2532×2 | 0.2546×2 | 0.2573×2 | 0.2526×2 |
| A—O4 (2)/nm | 0.2605×2 | 0.2549×2 | 0.2567×2 | 0.2557×2 | 0.2584×2 | 0.2585×2 |
| A—O5 (1)/nm | 0.2305×2 | 0.3208×2 | 0.3226×2 | 0.3269×2 | 0.3235×2 | 0.3257×2 |
| A—O5 (2)/nm | 0.2380×2 | 0.2422×2 | 0.2466×2 | 0.2486×2 | 0.2448×2 | 0.2477×2 |
| Bi2/Ca2—O | | | | | | |
| Bi2/Ca2—O2 (1)/nm | 0.2660 | 0.2553 | 0.2574 | 0.2516 | 0.2587 | 0.2599 |
| Bi2/Ca2—O2 (2)/nm | 0.2775 | 0.3165 | 0.2832 | 0.2827 | 0.2748 | 0.2789 |
| Bi2/Ca2—O2 (3)/nm | 0.2961 | 0.2733 | 0.3075 | 0.3086 | 0.3170 | 0.3111 |
| Bi2/Ca2—O2 (4)/nm | 0.3039 | 0.3313 | 0.3296 | 0.3356 | 0.3310 | 0.3277 |

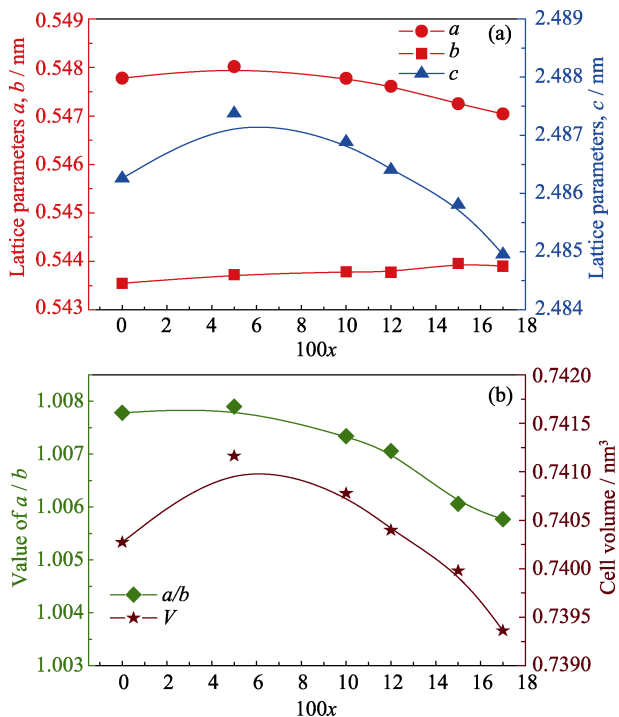


图 2 CBNLCL-100x 陶瓷的(a)晶胞参数以及(b)晶胞体积和 *a/b* 值随掺杂浓度变化关系

Fig. 2 Doping content dependencies of (a) lattice parameters and (b) value of *a/b* and volume of the CBNLCL-100x ceramics

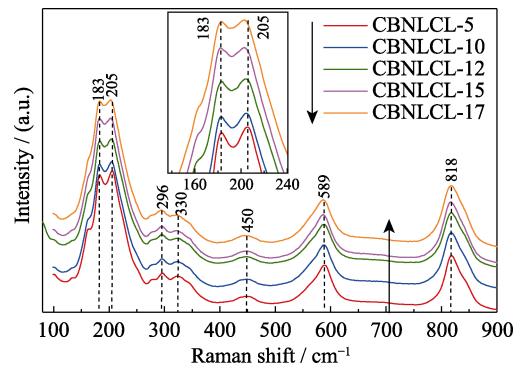


图 3 常温下 CBNLCL-100x 陶瓷的拉曼图谱, 插图为局域放大图谱

Fig. 3 Raman spectra of the CBNLCL-100x samples at room temperature with insets showing regionally enlarged spectra

峰对应 A 位离子振动情况, 向低频方向移动, 表明 (Li, Ce, La) 掺杂进入 A 位使 A 位离子振动模式发生较大程度变化。589 和 818 cm^{-1} 峰对应 Nb—O 平面 O4 和 O5 的振动模式, 两者向低频方向发生相同趋势移动, 表明 Nb^{5+} 可能被 Ce^{4+} 取代, 或者由于 A 位 Bi^{3+} 具备 6s2 孤对电子, 其浓度变化改变了 Nb^{5+} 周围氧环境, 从而导致 O4 和 O5 振动模式变化。Long 等^[20] 在 (LiCe) 掺杂 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NBN) 陶瓷中, 通过

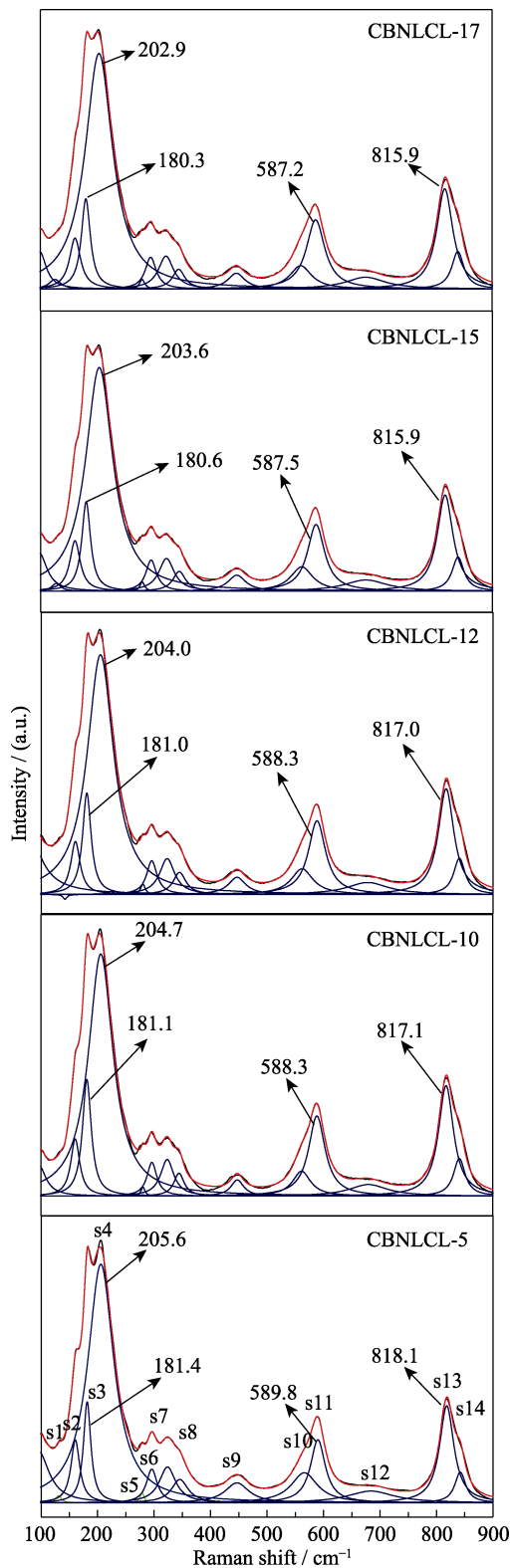


图 4 CBNLCL-100x 陶瓷拉曼曲线拟合图谱
 Fig. 4 Fitting curves of Raman spectra of CBNLCL-100x ceramics
 Black line is the measured spectra, red line is the fitted spectra and blue lines are the deconvoluted Lorentzian peaks (Please refer it in Web Edition)

Ce 的 3d 光电子谱证明 Ce 元素以 Ce^{3+} 存在于钙钛矿层中 A 位, 原料中的 Ce^{4+} 在烧结过程中被还原为

Ce^{3+} 。CBN 和 NBN 都属于 $m=2$ 的铋层状结构陶瓷, 区别只是在 A 位离子不同, 因此采用 Ce 进行 A 位掺杂具备相似情况。精修结果也更倾向于后者。

图 5 是 CBNLCL-5 和 CBNLCL-17 晶体结构在 a - c 平面内投影, 沿 a 轴方向, CBNLCL-5 陶瓷的 A-O1 键长分别为 0.2058 和 0.3424 nm, 而 CBNLCL-17 陶瓷的 A-O1 键长分别为 0.2364 和 0.3167 nm, 这种变化导致沿 a 轴方向的 A-O1 键长差减小, NbO_6 八面体沿 a 轴倾斜程度减弱。图 6 是 CBNLCL-5 和 CBNLCL-17 晶体结构在 b - c 平面投影, 沿 b 轴方向 CBNLCL-5 陶瓷的 A-O1 键长分别为 0.2627 和 0.2980 nm, 而 CBNLCL-17 陶瓷的 A-O1 键长分别为 0.2267 和 0.3325 nm, 同沿 a 轴变化相反, 这种变化导致沿 b 轴方向的 A-O1 键长差增大, NbO_6 八面体沿 b 轴倾斜程度增大。

一般情况, 由于垂直 c 轴方向的对称面和垂直 b 轴方向的滑移面抵消掉自发极化, 空间群为 $A2_1am$ 的铋层状结构陶瓷的极化方向沿 a 轴方向。 NbO_6 八面体沿 a 轴方向倾斜程度增加, 有助于提高沿 a 轴方向的自发极化强度。但是如果通过引入杂质, 使 b 轴方向的滑移面对称性降低, 同样增大 NbO_6 八面体沿 b 轴倾斜程度可以提高沿 b 轴方向的自发极化强度。CBNLCL-17 陶瓷具备沿 a 轴和 b 轴自发极化强度。

图 7 是 A-O1 键长沿(a) a 和(b) b 轴随掺杂含量变化关系, 最底下的黑色线代表 A-O1 长键和短键

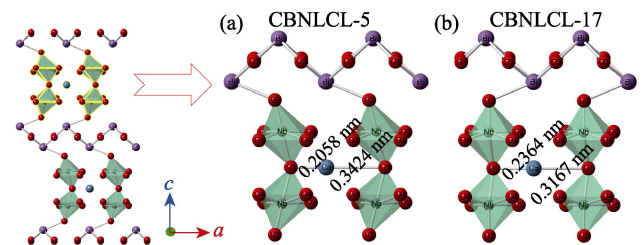


图 5 (a) CBNLCL-5 和(b) CBNLCL-17 晶体在 a - c 平面投影
 Fig. 5 The a - c projections of crystal structure of (a) CBNLCL-5 and (b) CBNLCL-17

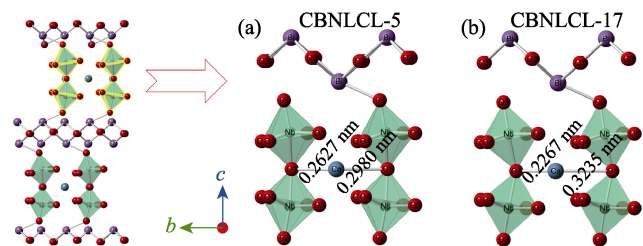


图 6 (a) CBNLCL-5 和(b) CBNLCL-17 晶体在 b - c 平面投影
 Fig. 6 The b - c projections of crystal structure of (a) CBNLCL-5 and (b) CBNLCL-17

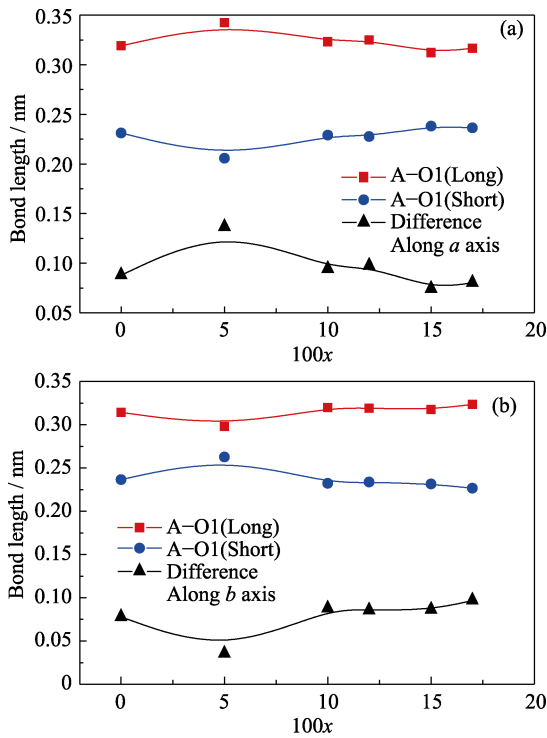


图 7 A-O1 键长(a)沿 a 轴(b)沿 b 轴随掺杂含量变化关系
Fig. 7 Compositional dependence of the A-O1 length (a) along a and (b) b axis

的键长差。图 7(a)中沿 a 轴方向 A-O1 键长差先增大后减小, 同图 2(b)中的 a/b 值表现出相同的变化规律, 而图 7(b)中沿 b 轴方向 A-O1 键长差则表现出相反变化规律, 表明 a 、 b 值以及晶胞斜方畸变程度主要取决于 A-O1 沿 a 和 b 轴的键长变化。

2.2 SEM 形貌分析

图 8 是在 1050 °C 烧结 2 h 得到的 CBNLCL-100x ($x=0.05, 0.1, 0.12, 0.15, 0.17$) 陶瓷表面的 SEM 照片。片状结构中厚度和长度方向的平均晶粒尺寸以及相对密度如图 9 所示。所有的陶瓷表面无孔隙, 表明样品致密度较高, 由图 9(b)可知所有陶瓷相对密度都在 97.2% 以上, 且相对密度在一定范围内随着掺杂含量增加而增大, 当 $100x>15$ 时, 相对密度减小。

图 8(a)中陶瓷的晶粒呈现片状, 表现出高度的各向异性。层状结构中, 由于(001)晶面具备较低的表面能, 在烧结过程中晶粒主要沿垂直于 c 轴方向即 a - b 平面生长, 呈现各向异性的片状结构^[21]。然而, 当 $100x>5$ 时, 晶粒尺寸沿长度方向迅速缩小, 平均长度由 7 μm 减小为 3 μm , 平均厚度保持不变。当 $100x>10$ 时, 晶粒尺寸基本保持不变。由于稀土氧化物 CeO_2 和 La_2O_3 的熔点较高不易扩散, 因此(Li, Ce, La)掺杂降低烧结过程中的扩散作用^[22], 从而限制晶粒沿垂直 c 轴方向生长。

2.3 电学性能分析

在 100 kHz 条件下, 陶瓷介电常数和介质损耗随温度变化关系如图 10 所示, 其中介电常数随温度变化曲线的介电峰对应温度为居里温度。随着(Li, Ce, La)掺杂含量增加, 介电峰出现宽化, 这是掺杂导致的弛豫现象。当 $100x<5$ 时, 居里温度由 933 °C 上升至 935 °C; 当 $100x>5$ 时, 居里温度呈下降趋势。居里温度同类钙钛矿层中的 BO2 和 AO 平面晶格不

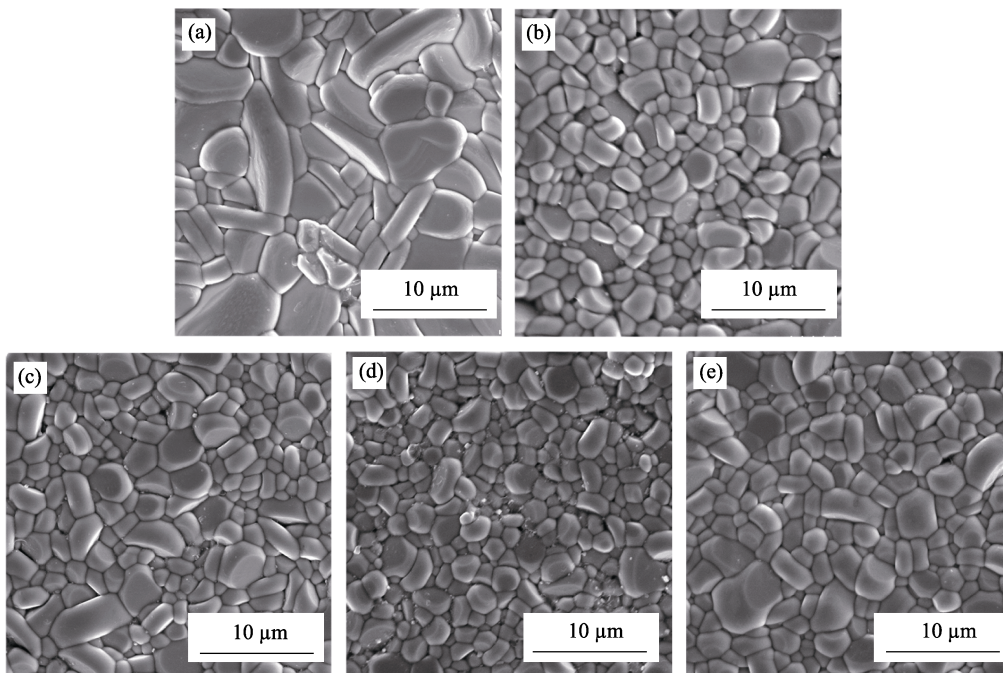


图 8 (a) CBNLCL-5, (b) CBNLCL-10, (c) CBNLCL-12, (d) CBNLCL-15, (e) CBNLCL-17 陶瓷的 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of (a) CBNLCL-5, (b) CBNLCL-10, (c) CBNLCL-12, (d) CBNLCL-15, (e) CBNLCL-17 ceramics

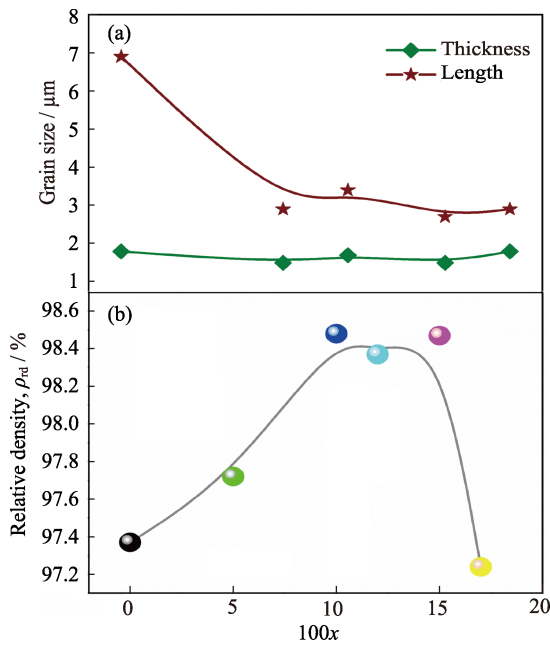


图 9 CBNLCL-100x 陶瓷的(a)晶粒尺寸统计图以及(b)陶瓷相对密度
Fig. 9 (a) Grain sizes and (b) relative density of CBNLCL-100x ceramics

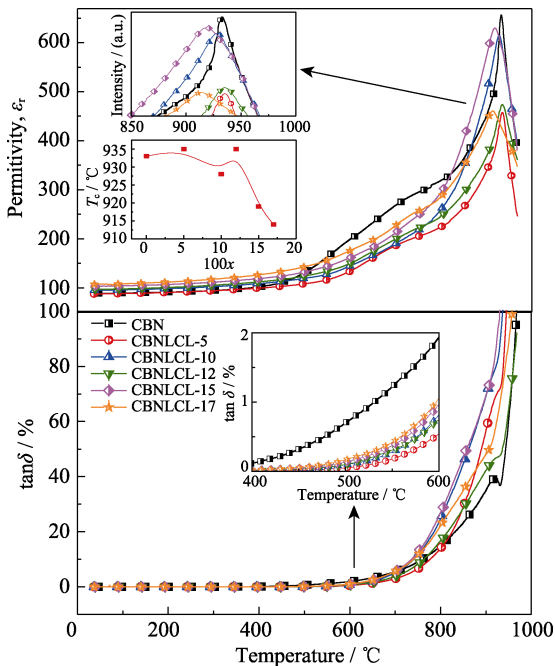


图 10 CBNLCL-100x 陶瓷的(a)介电常数和(b)介质损耗随温度变化关系
Fig. 10 Temperature dependence of (a) dielectric constant ϵ_r and (b) dielectric loss $\tan\delta$ of CBNLCL-100x ceramics

匹配造成的斜方畸变有关^[23], 且斜方畸变越大, 居里温度越高。居里温度先增加后减小, 其变化趋势同图 2 中的 *a/b* 值一致。另外, 从介质损耗曲线可知, 在 500 °C 条件下, 掺杂后陶瓷的介质损耗维持在较低值(<0.25)。

铋层状结构陶瓷居里温度和 AB 位离子半径关系用容忍因子 *t* 表示:

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

上式中 *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* 值越小, 居里温度越高。如果 Ce⁴⁺ 取代 B 位的 Nb⁵⁺, 由于 Ce⁴⁺ 半径(6 配位, 0.087 nm) 比 Nb⁵⁺ 半径(6 配位, 0.064 nm) 大很多, 会导致容忍因子 *t* 大幅度降低, 居里温度升高, 但这与实验结果相反。因此, Ce⁴⁺ 不会取代 B 位 Nb⁵⁺。

图 11 是陶瓷压电性能随掺杂含量变化关系, 压电系数 *d*₃₃ 呈上升趋势, 当 100*x*=17 时, *d*₃₃ 最大为 16.4 pC/N。影响压电性能的主要因素有内部晶格特征和外部电畴移动^[24]。晶粒尺寸更小的陶瓷中电畴尺寸更小且单位体积内电畴数量更多, 电畴更容易移动和翻转^[25], 有助于提高压电性能。另外, 准同型相界附近自发极化方向增多, 是压电性能提高的重要原因。

图 12 是 CBNLCL-100*x* 陶瓷 *d*₃₃ 和退火温度关系, 样品在不同退火温度下保温 2 h。所有陶瓷样品表现出良好的温度稳定性, CBNLCL-100*x* (*x*=10, 12,

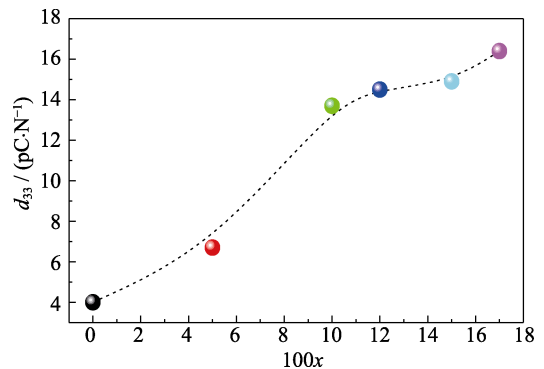


图 11 常温下 CBNLCL-100x 陶瓷的压电性能
Fig. 11 Piezoelectric coefficient d_{33} values at room temperature of CBNLCL-100x ceramics

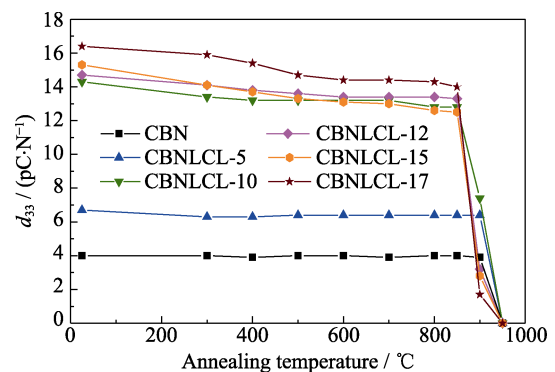


图 12 CBNLCL-100x 陶瓷 *d*₃₃ 和退火温度关系
Fig. 12 Annealing temperature dependence of piezoelectric coefficient (d_{33}) of CBNLCL-100x ceramics

15, 17)陶瓷的压电系数轻微下降, 尤其是 CBNLCL-17 陶瓷, 在 500 °C 退火 2 h, d_{33} 由原始值 16.4 pC/N 下降至 15.0 pC/N。这是由于陶瓷晶粒尺寸变小, 内应力增加, 在热激活作用下促使电畴发生偏转复原^[26]。当温度达到居里温度后, 陶瓷发生铁电-顺电相变, 压电效应消失, 所有陶瓷的压电系数变为零。其中 CBNLCL-17 陶瓷在 850 °C 退火 2 h, 其 d_{33} 仍高达 14.0 pC/N, 约为原始值的 85.4%。

3 结论

1) 多元稀土元素 A 位掺杂, 晶体结构有由斜方晶系向四方晶系转变的趋势, 但反位缺陷的存在会抑制这种趋势。当掺杂浓度 $100x < 5$ 时, 反位缺陷浓度增加, a/b 值略微增加。当掺杂浓度 $100 > 5$ 时, 反位缺陷浓度减小, 所有陶瓷 a/b 值大幅减小, 斜方畸变减弱。

2) 压电性能与晶粒大小以及斜方畸变程度有关。晶粒小导致电畴尺寸小, 更利于畴壁移动和翻转, 压电性能增强; 同时斜方畸变减弱, 晶体四方性增强, 准同型相界附近缺陷降低 b 轴方向滑移面的对称性, 在 b 轴方向产生自发极化, 导致压电性能增强。

3) CBNLCL-17 陶瓷的居里温度为 913 °C, 压电系数高达 16.4 pC/N; 经 850 °C 退火 2 h, 其 d_{33} 值为 14.0 pC/N, 约为原始值的 85.4%, 在高温振动传感器领域具备应用前景。

参考文献:

[1] ZHANG S, YU F. Piezoelectric materials for high temperature sensors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(10): 3153–3170.

[2] TURNER R C, FUIERER P A, NEWNHAM R E, *et al.* Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: a review. *Applied Acoustics*, 1994, **41**(4): 299–324.

[3] JI X, WANG S, SHAO C, *et al.* High-temperature corrosion behavior of SiBCN fibers for aerospace applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(23): 19712–19720.

[4] 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**(1/2): 27–35.

[5] 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.

[6] SUBBARAO E C. A family of ferroelectric bismuth compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1962, **23**(6): 665–676.

[7] NEWNHAM R E, WOLFE R W, DORRIAN J F. Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family. *Materials Research Bulletin*, 1971, **6**(10): 1029–1039.

[8] YAN H, ZHANG H, REECE M J, *et al.* Thermal depoling of high Curie point Aurivillius phase ferroelectric ceramics. *Applied Phys-*

ics Letters, 2005, **87**(8): 082911–1–3.

[9] YAN H, ZHANG H, 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): 1261–1265.

[10] PENG Z, CHEN Q, LIU D, *et al.* Evolution of microstructure and dielectric properties of (LiCe)-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ Aurivillius type ceramics. *Current Applied Physics*, 2013, **13**(7): 1183–1187.

[11] LI F, LIN D, CHEN Z, *et al.* Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design. *Nature Materials*, 2018, **17**(4): 349–354.

[12] DU X, CHEN I W. Ferroelectric thin films of bismuth-containing layered perovskites: Part I, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81**(12): 3260–3264.

[13] YAN H X, ZHANG Z, ZHU W M, *et al.* The effect of (Li,Ce) and (K,Ce) doping in Aurivillius phase material $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. *Materials Research Bulletin*, 2004, **39**(9): 1237–1246.

[14] WANG C M, ZHAO L, WANG J F, *et al.* Cerium-modified Aurivillius-type sodium lanthanum bismuth titanate with enhanced piezoactivities. *Materials Science and Engineering: B*, 2009, **163**(3): 179–183.

[15] KUMAR A, VARSHNEY D. Crystal structure refinement of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ multiferroic by the Rietveld method. *Ceramics International*, 2012, **38**(5): 3935–3942.

[16] BLAKE S M, FALCONER M J, MCCREEDY M, *et al.* Cation disorder 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): 1609–1613.

[17] WU Y, CHEN J, YUAN J. Structure refinements and the influences of A-site vacancies on properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based high temperature piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, 2016, **120**(19): 194103–1–6.

[18] ZHANG F Q, LI Y X. Recent progress on bismuth layer-structured ferroelectrics. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(5): 449–460.

[19] SIMÕES A Z, AGUIAR E C, RICCARDI C S, *et al.* Effect of oxidizing atmosphere on ferroelectric and piezoelectric response of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **124**(23): 894–899.

[20] LONG C B, FAN H Q, LI M M. High temperature Aurivillius piezoelectrics: the effect of (Li, Ln) modification on the structure and properties of $(\text{Li}, \text{Ln})_{0.06}(\text{Na}, \text{Bi})_{0.44}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (Ln=Ce, Nd, La and Y). *Dalton Transactions*, 2013, **42**(10): 3561–3570.

[21] DIAO C L, XU J B, ZHENG H W, *et al.* Dielectric and piezoelectric properties of cerium modified $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics. *Ceramics International*, 2013, **39**(6): 6991–6995.

[22] PENG Z, YAN D, CHEN Q, *et al.* Crystal structure, dielectric and piezoelectric properties of Ta/W codoped $\text{Bi}_5\text{TiNbO}_9$ Aurivillius phase ceramics. *Current Applied Physics*, 2014, **14**(12): 1861–1866.

[23] 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): 6559–6564.

[24] DAMJANOVIC D. Contributions to the piezoelectric effect in ferroelectric single crystals and ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(10): 2663–2676.

[25] TIAN X, QU S, MA H, *et al.* Effect of grain size on dielectric and piezoelectric properties of bismuth layer structure $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **27**(12): 13309–13313.

[26] CHEN H, SHEN B, XU J, *et al.* Correlation between grain sizes and electrical properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(11): 3514–3518.