

Li、Ce 掺杂对 NBTa-CBN 高温压电陶瓷性质的影响研究

徐鸿飞, 史伟, 官尚义, 吴禹桐, 陈强

(四川大学材料科学与工程学院, 四川成都 610064)

摘要:采用传统固相反应法制备了 $\text{Ca}_{0.5}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5-3x}(\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{3x}\text{Bi}_2\text{TaNb}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_9$ (CNBTNM-LC100 x) 高居里温度 (T_c) 压电陶瓷。研究了 Li、Ce 复合离子掺杂对陶瓷结构和电学性质的影响。结果表明, 随着 Li、Ce 掺杂量的增加, CNBTNM-LC100 x 陶瓷的晶体结构趋于由正交相向四方相转变, 压电常数 d_{33} 逐渐增大, 当 $x > 0.04$ (x 为摩尔分数) 时, d_{33} 趋于降低。 $x = 0.04$ 时, 具有最优的综合电学性能, d_{33} 约为 15.9 pC/N, 600 °C 下直流电阻率 ρ 约为 $5.9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, 介电损耗 $\tan \delta(1 \text{ MHz})$ 约为 7%, T_c 约为 887 °C。

关键词:压电陶瓷; 铋层状铁电体; 高居里温度; $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$; $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

中图分类号: TN384 **文献标识码:** A

Effect of Li、Ce Doping on NBTa-CBN High-Temperature Piezoelectric Ceramic Properties

XU Hongfei, SHI Wei, GUAN Shangyi, WU Yutong, CHEN Qiang

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: A $\text{Ca}_{0.5}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5-3x}(\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{3x}\text{Bi}_2\text{TaNb}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_9$ (CNBTNM-LC100 x) solid-solution piezoelectric ceramic with high Curie temperature (T_c) was prepared using the traditional solid-state reaction method. The effect of Li, Ce composite ion doping on the ceramic structure and electrical properties was studied. The results show that, with increasing Li, Ce doping concentration, the crystal structure of CNBTNM-LC100 x ceramics tends to transition from orthogonal to tetragonal, and the piezoelectric constant d_{33} gradually increases. When the molar fraction $x > 0.04$, d_{33} tends to decrease. When $x = 0.04$, the ceramic sample exhibits the best comprehensive performance, with $d_{33} \approx 15.9 \text{ pC/N}$, and the DC resistivity $\rho \approx 5.9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ at 600 °C. Further, the dielectric loss $\tan \delta(1 \text{ MHz}) \approx 7\%$, and $T_c \approx 887 \text{ °C}$.

Key words: piezoelectric ceramics; bismuth layer-structured ferroelectrics; high Curie temperature; $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$; $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

0 引言

压电振动传感器利用压电材料的压电效应, 将接收到的振动加速度信号转变为电信号, 从而实现对目标振动状态、结构健康的在线实时监测, 在众多工业领域具有重要的应用价值。而对于航空航天、核能开发、地质勘探特种领域, 压电振动传感器的工作环境温度可达 250 °C, 基于传统的锆钛酸铅 (PZT) 基压电陶瓷的压电振动传感器不能满足其应用需求。铋层状结构铁电体 (Bi_2O_2)²⁺ ($A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}$)²⁻

(BLSFs) 因其具有比 PZT 基压电陶瓷更高的居里温度 ($T_c > 600 \text{ °C}$) 及优异的温度稳定性, 在高温压电振动传感器领域有巨大的应用潜力^[1]。

BLSFs 的结构由类钙钛矿层 ($A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}$)²⁻ 与铋氧层 (Bi_2O_2)²⁺ 沿 c 轴交替排列形成^[2]。其中 $m = 1 \sim 6$, 表示类钙钛矿层的层数, A 为 12 配位数的大半径离子 (如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等), B 为 6 配位数的小半径离子 (如 Ti^{4+} 、 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 等)。近年来, 典型的 BLSFs 材料 (如 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT), $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

收稿日期: 2023-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51932010)

作者简介: 徐鸿飞 (1998-), 男, 安徽省芜湖市人, 硕士生。通信作者: 陈强, 男, 四川省人, 研究员。

(CBN), $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (NBTa) 等) 已有研究。如钟等^[3]采用传统固相法制备了 Li,Ce 复合离子掺杂的 CBTa 基压电陶瓷,将压电常数 d_{33} 从 5.8 pC/N 提升到 8.1 pC/N。

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 作为典型的两层铋层状结构铁电体,因其居里温度高 ($T_c \approx 780^\circ\text{C}$) 及介电损耗低等优点而在高温压电器件领域有潜在的应用价值。NBTa 基压电陶瓷压电活性较低,为了提高其性能,Long 等^[4]制备了 Li/Ce/Sc 复合离子掺杂的 NBTa 基固溶体陶瓷,使压电性能获得了较大提升,压电常数 d_{33} 最高约为 25.8 pC/N,居里温度保持在 784°C 。

与 $\text{NaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 相比, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 虽然压电性能较低 ($d_{33} = 6$ pC/N),但居里温度相对较高 ($T_c \approx 940^\circ\text{C}$)。为了提高 NBTa 陶瓷的居里温度,本文将 NBTa 陶瓷与 CBN 陶瓷合成,利用 Li,Ce 共取代 A 位的(NaBi),Mn 取代 B 位的 Nb,成功制备了 $\text{Ca}_{0.5}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5-3x}(\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{3x}\text{Bi}_2\text{TaNb}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_9$ (CNBTNM-LC100 x) 固溶体陶瓷。当 $x=0.04$ 时,陶瓷样品显示出最强的压电性能 ($d_{33} = 15.9$ pC/N) 和高居里温度 ($T_c = 887^\circ\text{C}$)。此外,系统探寻了 Li,Ce 含量对化合物结构与各种性能的影响。

1 实验

$\text{Ca}_{0.5}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{Bi}_2\text{TaNbO}_9$ (CNBTN), $\text{Ca}_{0.5}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5-3x}(\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{3x}\text{Bi}_2\text{TaNb}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_9$ (CNBTNM-LC100 x ($x=0,0.01,0.02,0.03,0.04,0.05,0.06$)), 分别记为 LC0~LC6) 由传统固相反应法合成。初始原料包括 CaCO_3 (99%), Bi_2O_3 (99.999%), Ta_2O_5 (99.99%), Na_2CO_3 (99.8%), Nb_2O_5 (99.99%), Li_2CO_3 (99.99%) 和 MnCO_3 (98.21%)。首先根据化学式称量原料,将称量好的原料放在尼龙球磨罐中,加入无水乙醇作为分散剂,用 ZrO_2 球磨 12 h 后将浆料沥出并烘干。将烘干后的粉体倒入 850°C 坩埚内预烧 4 h。预烧完的粉体经二次球磨 12 h,所得粉体以 8% 的 PVA (聚乙烯醇) 为粘合剂进行造粒后,压制直径 $\varnothing 12$ mm 的坯片。坯片排胶后在 1150°C 烧结 6 h 得到最终的陶瓷样品。

通过 X 线衍射仪 (XRD) 表征陶瓷的相结构,通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察陶瓷微观结构。通

过精密 LCR 表 (HP4980A) 测试陶瓷介电常数和介电损耗的温度依赖性。通过压电力显微镜 (PFM) 测试畴结构。通过高温电阻仪 (Keithley 6517B) 测试 $200\sim 700^\circ\text{C}$ 间的直流电阻率。被银后陶瓷样品放入 200°C 的硅油中,在 10 kV/mm 电场下极化 30 min,样品静置 24 h 后,以准静态 d_{33} 仪 (ZJ-3A) 测量其室温 d_{33} 值。

2 实验结果与分析

图 1(a) 为 CNBTN 和 CNBTNM-LC100 x ($x=0,0.01,0.02,0.03,0.04,0.05,0.06$) 陶瓷的 XRD 图谱 (衍射角 2θ 为 $20^\circ\sim 60^\circ$)。由图 1(a) 可知,所有陶瓷样品的衍射峰都可以按 NBTa 的标准 PDF 卡片 (PDF # 97-005-1865) 进行指标化,未发现第二相,表明固溶体形成了典型的 Aurivillius 相结构。(115) 衍射峰都具有最大的强度,这符合 BLSFs 最强衍射峰是 (112 $m+1$) 的事实^[5]。图 1(b) 为放大的 XRD 图谱 (衍射角 2θ 为 $28^\circ\sim 34^\circ$),当掺入 Li,Ce 离子后,(008) 衍射峰强度降低,这可能是由于 Li,Ce 离子的引入会阻碍晶粒沿 $a-b$ 方向的生长^[6]。另外随着 Li,Ce 掺杂量的上升,(200/020) 衍射峰趋于合并成单峰,表明陶瓷具有从正交相向四方相转变的趋势^[7]。

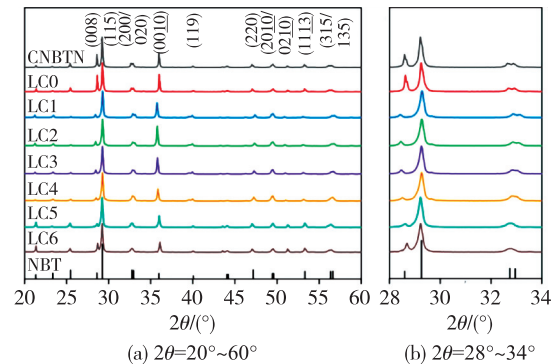


图 1 陶瓷的 XRD 图谱

表 1 为 CNBTN 和 CNBTNM-LC100 x 陶瓷的单位晶胞体积与密度。单位晶胞体积通过 Jade 软件拟合 XRD 图谱获得,体积密度通过阿基米德式排水法计算得到。在掺入 Li,Ce 离子后,陶瓷样品的密度降低,可能是由于 Li,Ce 离子的取代所导致的晶格畸变。同时相对密度降低,可能是由于 Li,Ce 离子的掺杂引入了缺陷,使烧结过程中产生的氧空位浓度上升。而 CNBTNM-LC4 陶瓷的相对密度在 CNBTNM-LC100 x 陶瓷中相对较高 (大于 95%)。

表1 不同成分陶瓷样品的单位晶胞体积与密度

成分	单位晶胞 体积/ nm^3	理论密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	体积密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	相对 密度/%
CNBTN	0.744 617	8.174	8.101	99.1
LC0	0.743 400	8.152	7.959	97.6
LC1	0.742 611	8.160	7.806	95.7
LC2	0.742 245	8.156	7.661	93.9
LC3	0.742 490	8.137	7.703	94.7
LC4	0.742 031	8.130	7.768	95.5
LC5	0.742 733	8.115	7.697	94.8
LC6	0.743 600	8.086	7.585	93.8

CNBTN 和 CNBTNM-LC100 x 陶瓷样品经抛光并热蚀后的 SEM 照片如图 2(a)~(h) 所示, CNBTNM-LC4 陶瓷 Ce 元素的映射图如图 2(i) 所示。由图 2(a)~(h) 可见, 所有陶瓷样品晶粒均是条形状, 晶粒具有强烈各向异性, 这是 BLSFs 材料的典型特征^[8]。如图 2(a)、(b) 所示, CNBTN 陶瓷异常长大晶粒较多, 同时小晶粒也较多, 晶粒大小呈双峰分布。随着 Mn 离子的掺入, 这一现象遭到抑制。如图 2(c)~(h) 所示, 当 $0.01 \leq x \leq 0.04$ 时, 随着 Li、Ce 的掺入及掺杂量的上升, 晶粒异常长大现象进一步减少, 晶粒大小变得更均匀, 进一步表明, Li、Ce 的掺入抑制了陶瓷晶粒沿 a - b 方向的增长。当 $x \geq 0.05$ 时, 随着 Li、Ce 掺杂量的进一步增大, 异常长大晶粒增加, 同时孔洞增多。为了研究 Li、Ce 掺杂后陶瓷微观结构的演变, 测试了 CNBTNM-LC4 陶瓷表面元素 Ce 的分布, 如图 2(i) 所示。由图可以看到, Ce 元素均匀地分布在陶瓷样品中, 未出现团聚现象。

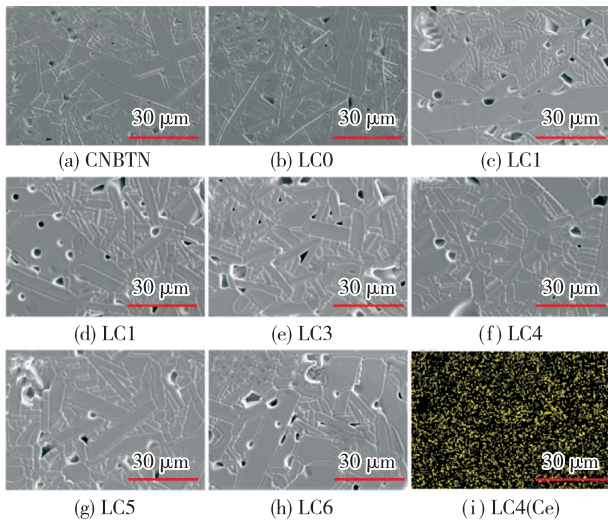


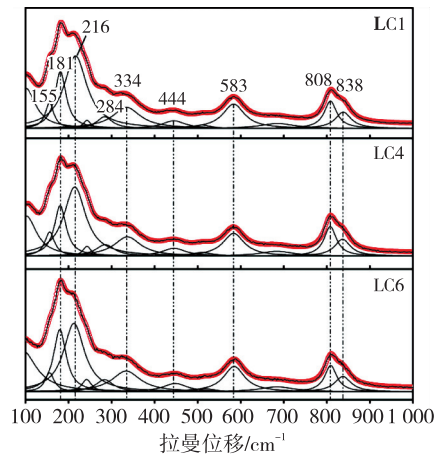
图2 陶瓷的 SEM 照片和 Ce 元素映射图

表 2 为 CNBTNM-LC4 陶瓷各元素离子含量对比, 实际各元素离子含量由 EDS 测试得到。由表 2 可知, O^{2-} 实际含量降低, 可能是由于高温烧结过程中氧空位的产生; Ce 离子实际含量与理论含量相符, 表明 Ce 离子成功地进入陶瓷晶格。由于部分 Ce 离子会进入 B 位, 这可能是 $\text{Ta}^{5+}/\text{Nb}^{5+}$ 实际含量下降与 $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ 实际含量上升的原因。

表2 CNBTNM-LC4 陶瓷各元素离子含量

元素	理论含量/%	实际含量/%
O	64.29	64.13
Bi	15.64	15.71
Ta	7.14	7.09
Nb	7.07	7.01
Ca	3.57	3.91
Na	1.36	1.45
Ce	0.43	0.44

图 3 为 $100 \sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$ 内 CNBTNM-LC100 x ($x = 0.01, 0.04, 0.06$) 陶瓷的拉曼光谱。通过洛伦兹函数可拟合得到 9 个独立的拉曼峰, 分别位于 $155 \text{ cm}^{-1}, 181 \text{ cm}^{-1}, 216 \text{ cm}^{-1}, 284 \text{ cm}^{-1}, 334 \text{ cm}^{-1}, 444 \text{ cm}^{-1}, 583 \text{ cm}^{-1}, 808 \text{ cm}^{-1}, 838 \text{ cm}^{-1}$ 附近。如图 3 所示, 其中, 181 cm^{-1} 和 216 cm^{-1} 附近的峰来源于 A 位阳离子的振动, 并且随着 Li、Ce 含量的增加, 呈现出向低频方向偏移趋势。 $284 \text{ cm}^{-1}, 334 \text{ cm}^{-1}, 444 \text{ cm}^{-1}, 583 \text{ cm}^{-1}, 808 \text{ cm}^{-1}, 838 \text{ cm}^{-1}$ 附近的峰主要与 BO_6 八面体的扭转弯曲和拉伸振动有关, 但随着 Li、Ce 含量的增加, 这些峰未发生偏移。这表明离子半径较小的 Li、Ce 进入晶格 A 位部分取代了离子半径更大的 Na、Bi, 并且 Li、Ce 含量的变化对 B 位影响很小。

图3 CNBTNM-LC100 x 陶瓷样品的拉曼图谱

以 CNBTNM-LC1 和 CNBTNM-LC4 陶瓷为例,利用 XPS 光谱进一步研究了 Li、Ce 掺杂量对 CNBTNM-LC100 x 陶瓷化学环境变化的影响,如图 4 所示。图 4(a)为 0~1 200 eV 内 CNBTNM-LC1 和 CNBTNM-LC4 陶瓷的 XPS 图谱,其中标注出了 Na,Bi,Ce,O,C 元素的峰。图 4(b)~(f)为局部放大的 XPS 光谱。

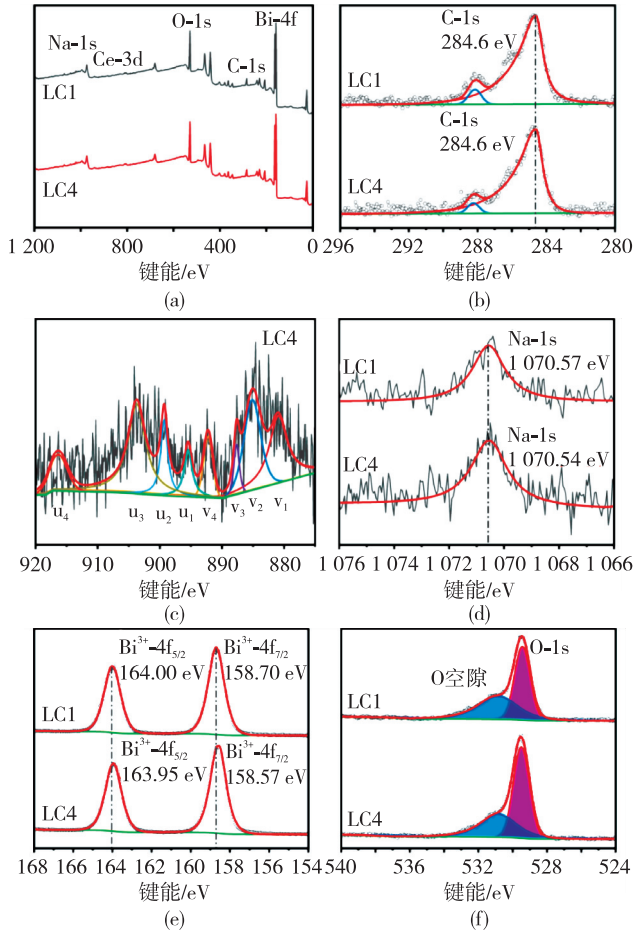


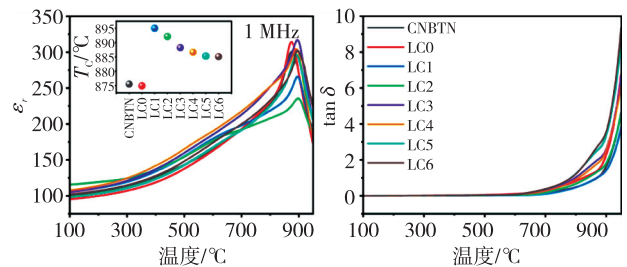
图 4 陶瓷的 XPS 光谱及局部放大的 XPS 光谱

将 C-1s 作为标准校准图谱,其结合能为 284.6 eV,如图 4(b)所示。由于 CeO₂ 的掺杂量较低,在图 4(a)中 Ce-3d 峰不明显,利用 Avantage 软件拟合分峰后可得到 Ce-3d 图谱,如图 4(c)所示。Ce-3d 图谱由 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 的特征峰组成,分别表示为 v₁、v₂、v₃、v₄ 和 u₁、u₂、u₃、u₄。v₁/u₁、v₂/u₂、v₃/u₃ 和 v₄/u₄ 分别对应 4 对自旋轨道。v₁/u₁ 与 Ce³⁺-3d 有关,而 v₂/u₂、v₃/u₃ 和 v₄/u₄ 的峰对应于 Ce⁴⁺-3d,这表明 Ce 在 CNBTNM-LC4 陶瓷中存在 2 种价态,这与 Nb/Ta/Ce 掺杂的 BIT 基陶瓷相似^[7]。而 Ce³⁺ 的存在,可能是由于陶瓷在高温烧结过程中

产生氧空位,破坏了系统价态的平衡,使结构发生畸变,从而诱导 Ce⁴⁺ 还原成 Ce³⁺。

图 4(d)、(e)为放大后的 Na-1s 和 Bi-4f 图谱。与 CNBTNM-LC1 陶瓷相比,CNBTNM-LC4 陶瓷 Na-1s 和 Bi-4f 的结合能降低。这是因为 Li⁺、Ce³⁺ 的电负性分别小于 Na⁺、Bi³⁺^[9],当 Li、Ce 复合离子进入晶格部分取代 Na、Bi 复合粒子后,导致 O-1s 的结合能降低,使氧原子核吸引价电子的能力降低,从而导致 Na-1s 和 Bi-4f 的结合能降低。图 4(f)为放大后的 O-1s 图谱,通过拟合,在 529 eV 和 530 eV 处可得到 2 个独立的峰,分别对应于晶格氧(O_L)和氧空位(O_V)。O_V 峰面积与(O_V、O_L)峰面积之和的比值可用来表征陶瓷中氧空位的相对浓度。对于 CNBTNM-LC1 和 CNBTNM-LC4 陶瓷,O_V/(O_V+O_L)的值从 0.46 降至 0.39,这证明了适量掺杂 Li、Ce 会降低陶瓷氧空位浓度。这可能是 CNBTNM-LC4 陶瓷晶粒大小相对均匀的原因。

图 5 为 1 MHz 下 CNBTN 和 CNBTNM-LC100 x 陶瓷介电常数 ϵ_r 、介电损耗 $\tan \delta$ 随温度的变化。如图 5(a)所示,在测量温度范围内,所有样品均可在 875~895 °C 内观察到 1 个明显的介电异常峰,对应于铁电相到顺电相的转变温度^[10]。CNBTN 陶瓷的 $T_c = 875$ °C,掺入 Mn 后,CNBTNM-LC0 陶瓷的 T_c 略微下降,进一步掺入 Li、Ce 后,CNBTNM-LC1 陶瓷 T_c 明显升高,之后随着 Li、Ce 掺杂量上升,陶瓷 T_c 逐渐下降,当 $x = 0.04$ 时, $T_c = 887$ °C。



(a) ϵ_r 随温度变化关系图 (b) $\tan \delta$ 随温度变化图

图 5 1 MHz 下 CNBTN 和 CNBTNM-LC100 x

陶瓷 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 随温度的变化

在图 5(a)中,对于 CNBTNM-LC100 x (0.01 ≤ x ≤ 0.06) 陶瓷样品,在 600 °C 附近还可观察到微小的介电异常。一般有 3 种物理机制可用来解释小于 T_c 的介电异常,包括相变、离子跳跃弛豫以及空间电荷弛豫。在 CNBTN 与 CNBTNM-LC 陶瓷介温曲线 600 °C 附近未发现介电异常,表明陶瓷的温度

小于 T_c 时介电异常,可能是由离子跳跃弛豫及空间电荷弛豫导致,而不是相变^[11]。如图 5(b)所示,所有陶瓷样品的 $\tan \delta$ 随着温度上升而增加,在 100~600 °C 内保持稳定,在 600 °C 时 $\tan \delta < 11\%$,当 $x = 0.04$ 时, $\tan \delta \approx 7\%$ 。

图 6(a)为 CNBTN 和 CNBTNM-LC100 x 陶瓷的直流电阻率(ρ)随温度的变化。所有陶瓷样品的电阻率随着温度的升高而降低,表明载流子被热激活。400 °C 以下,各组分的直流电阻率在低温具有较大差异,但随温度进一步升高,差值逐渐减小,各曲线趋于融合。这表明低温区($T < 440$ °C)与高温区($T > 440$ °C)具有不同的传导机制^[7]。对于 CNBTN, ρ 随着温度升高而快速下降;而掺入 Mn 后,

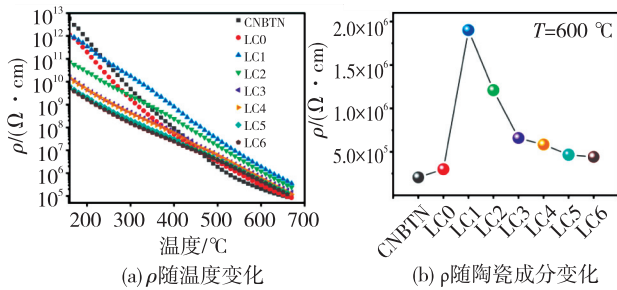


图 6 ρ 随温度及陶瓷成分变化的关系

CNBTNM-LC0 的 ρ 下降速度缓和;当进一步掺入 Li、Ce 后,陶瓷的电阻率在低温区随温度升高的降低速率比 CNBTN、CNBTNM-LC0 低。

CNBTNM-LC1 的 ρ 整体上呈最优高温绝缘特性。这主要是因为适量的 Ce 掺杂使陶瓷中存在 Ce^{4+} , Ce^{4+} 取代 Bi^{3+} 的施主掺杂效应而产生电子与烧结过程中 Bi 挥发而形成的氧空位复合达到优化平衡,降低了陶瓷体内导电载流子浓度。随着 Li、Ce 掺杂量上升, ρ 逐渐降低。其原因是施主掺杂效应产生的电子与氧空位复合后有剩余电子充当导电载流子。图 6(b)为所有陶瓷样品在 600 °C 时的直流电阻率。与 CNBTN 及 CNBTNM-LC0 陶瓷样品相比, CNBTNM-LC1 陶瓷的电阻率提升了 1 个数量级,可达 $1.9 \times 10^6 \Omega \cdot cm$, CNBTNM-LC4 陶瓷电阻率为 $5.9 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ 。

阿伦尼乌斯方程:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

式中: ρ_0 为指前因子; k_B 为玻尔兹曼常数。为了进一步说明导电机理,通过式(1)计算得到了活化能(E_a),如图 7 所示。

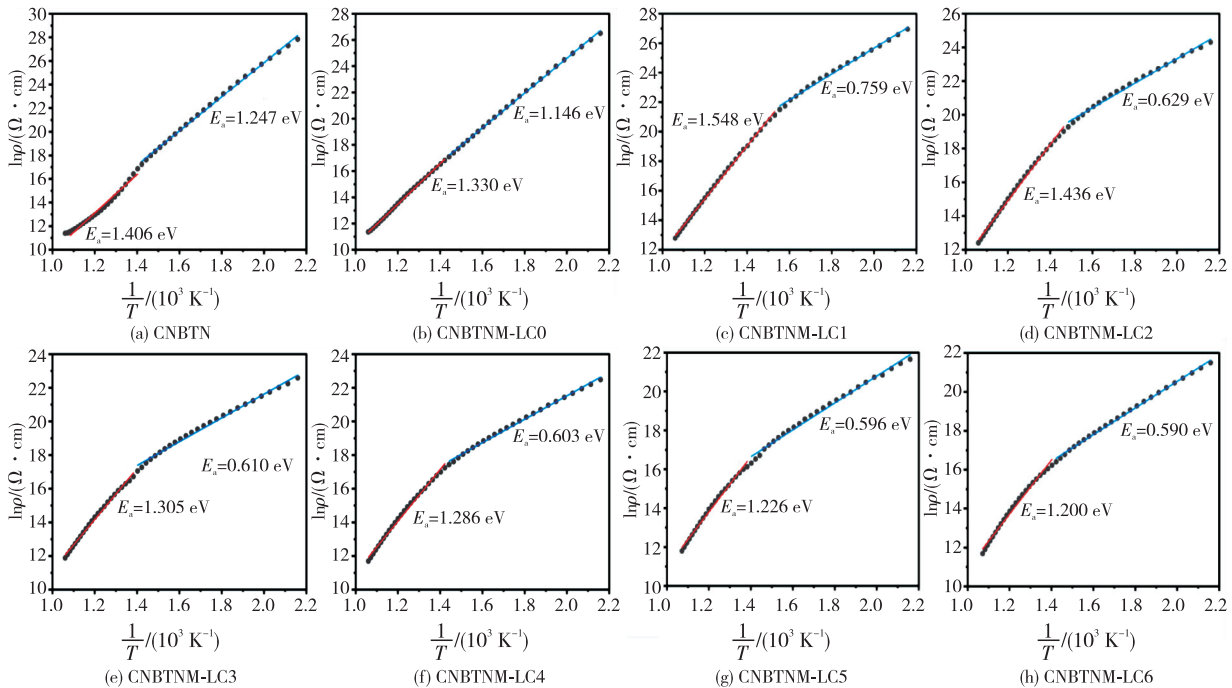


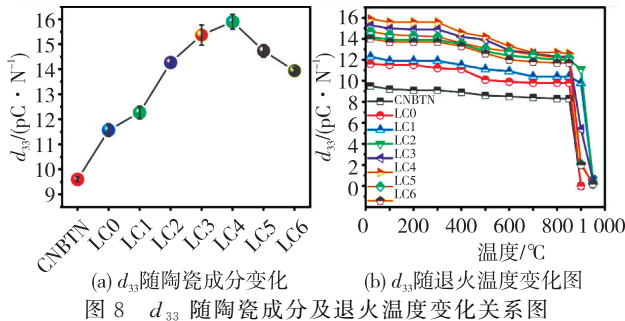
图 7 CNBTN 和 CNBTNM-LC100 x 陶瓷 $\ln \rho$ 随温度变化图

由图 7 可见, $\ln \rho - T$ 曲线在 440 °C 附近存在一个转折点。当 $T > 440$ °C 时,活化能 E_a 为 1.200~1.548 eV,对应于本征载流子导电机理;当 $T < 440$ °C

时, E_a 为 0.590~1.247 eV,呈现非本征载流子导电机理。

图 8(a)为 CNBTN 和 CNBTNM-LC100 x 陶瓷

的压电性能随组分的变化关系。CNBTN 陶瓷的压电常数 $d_{33} = 9.5 \text{ pC/N}$, 掺入 Mn 后, CNBTNM-LC0 的 d_{33} 提高到 11.6 pC/N 。在此基础上, 进一步用 Li、Ce 取代 Na、Bi 后, CNBTNM-LC100 x 的 d_{33} 随 Li、Ce 掺杂量的增加而增加。当 $x = 0.04$ 时, d_{33} 达到最大值(为 15.9 pC/N); 当 x 进一步增加时, d_{33} 呈下降趋势。为了研究所制备的陶瓷样品的热稳定性, 在选定的不同温度点对其退极化处理 2 h 后, 在室温测试其 d_{33} 值, 结果如图 8(b) 所示。在 $100 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 内, 所有陶瓷样品的 d_{33} 值基本



不变, 在 $400 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ 间, d_{33} 值缓慢下降。由于非 180° 畴被认为是不稳定的, 这一段退化过程可归因于非 180° 畴在加热过程中的翻转^[12-13]。当温度达到 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, d_{33} 值骤降为 0, 表明陶瓷此时已由铁电相转变到顺电相。对于 CNBTNM-LC4, 即使在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 退极化后, d_{33} 仍保持其室温值的 80%。

畴结构与压电材料的压电性密切相关。为了解释 CNBTNM-LC100 x 陶瓷压电性能增强的机理, 利用 PFM 对 CNBTNM-LC100 x ($x = 0.01, 0.04$) 陶瓷的畴结构进行了表征, 结果如图 9 所示。图 9(a)、(f) 展示了 CNBTNM-LC1、CNBTNM-LC4 陶瓷的原始形貌图像, 样品表面无明显划痕。由图 9(b)、(c)、(g)、(h) 可见, CNBTNM-LC1 的铁电畴主要呈细长条形, 而 CNBTNM-LC4 的畴则由尺寸较大的块状畴和更细小的长条形铁电畴组成。这可能是 Li、Ce 掺杂量的增加破坏了晶格的长程铁电序, 而晶粒尺寸的减小也会对畴尺寸产生影响。铁电畴的细化使畴密度增加, 有利于压电性的增强^[6]。

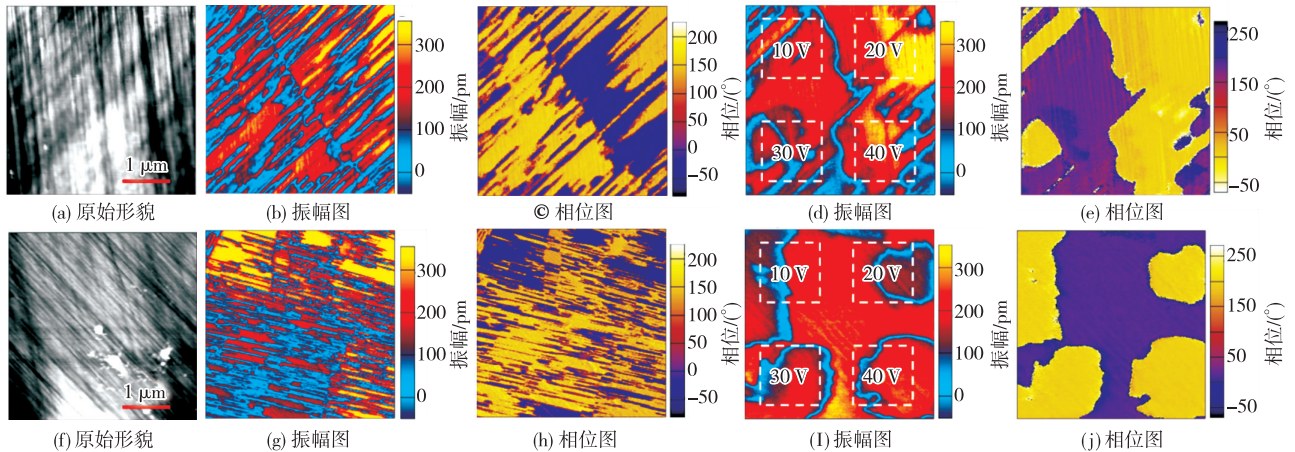


图 9 CNBTNM-LC1 和 CNBTNM-LC4 陶瓷的 PFM 图谱

为了进一步研究畴的翻转特性, 在 $10 \sim 40 \text{ V}$ 条件下对样品进行了写畴测试, 如图 9(d)、(e)、(i)、(j) 所示。由于 CNBTNM-LC1 陶瓷的畴较大, 与晶界之间的相互耦合作用强, 在翻转过程中实现畴的定向排列较难, 仅在施加 40 V 电压区域完成了大部分畴的翻转。图 9(d) 中施加 20 V 电压区的畴翻转可能是由施加 40 V 电压区的畴翻转带动。而在图 9(i) 中, CNBTNM-LC4 陶瓷在施加高电压区域内的畴基本上全部翻转, 即使在施加 10 V 的小电压区也出现了翻转。其原因:

1) 随着掺杂量升高, 陶瓷样品的电阻率变小。

2) 随着掺杂量升高, 陶瓷样品的铁电畴尺寸变得更小, 从而更利于电畴翻转。

3 结束语

采用传统固相法制备了高居里温度铁电体 $\text{Ca}_{0.5}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5-3x}(\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{3x}\text{Bi}_2\text{TaNb}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_9$ (CNBTNM-LC100 x)。测试结果表明, 随着 Li、Ce 掺杂量上升, 陶瓷有从正交相转变为四方相的趋势。适量 Li、Ce 掺杂会抑制晶粒沿 a - b 方向的生长, 阻碍晶粒异常长大, 有利于提高陶瓷的致密度。Li、Ce 的掺入使陶瓷的铁电畴细化, 降低了畴翻转的驱动电压。高温电导研究表明, CNBTNM-

LC100 x 陶瓷在低温时非本征载流子起主导作用,高温时本征载流子起主导作用。适量掺杂 Li、Ce 可明显改善陶瓷的压电活性,当 $x = 0.04$ 时,陶瓷具有较高的综合性能,压电常数为 15.9 pC/N ,居里温度为 $887 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下电阻率为 $5.9 \times 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 、介电损耗 $\tan \delta(1 \text{ MHz})$ 约为 7% ,可望用于高温压电传感器的制作。

参考文献:

- [1] TAKENAKA T, NAGATA H. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25 (12): 2693-2700.
- [2] MATSUSHITA M, AOYAGI R, TAKEDA H, et al. Piezoelectric properties of sodium bismuth tantalate $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ dense ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2004, 43(10):7164-7168.
- [3] 钟建强,王丹,石钰琳,等. $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 基压电陶瓷的 A 位掺杂改性研究[J]. 压电与声光, 2019, 41(4): 503-508.
ZHONG Jianqiang, WANG Dan, SHI Yulin, et al. Study on A-site doping modification of $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ based piezoelectric ceramics [J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2019, 41(4):503-508.
- [4] LONG Changbai, FAN Huiqing, WU Yun, et al. Hole conduction and electro-mechanical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ -based piezoelectric ceramics with the $\text{Li}^+/\text{Ce}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ modification[J]. J Appl Phys, 2014, 116(7):074111.
- [5] ZHOU Zhiyong, LI Yuchen, HUI Shipeng, et al. Effect of tungsten doping in bismuth-layered $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ high temperature piezoceramics[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(1):012904.
- [6] SHI Wei, GUAN Shangyi, LI Xu, et al. Achievement of high electric performances for bismuth titanate-based piezoceramics via hot press sintering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42 (15): 6968-6976.
- [7] ZHANG Feifei, XU Yugen, YANG Heng, et al. Effects of cerium on structures and electrical properties of (Nb, Ta) modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ piezoelectric ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(6):4161-4170.
- [8] TANWAR A, SREENIVAS K, GUPTA V. Effect of orthorhombic distortion on dielectric and piezoelectric properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics[J]. J Appl Phys, 2009, 105(8):084105.
- [9] WANG Hepeng, JIANG Xiangping, CHEN Chao, et al. Structure and electrical properties of Ce-modified $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.75}(\text{Cu}_{0.25}\text{W}_{0.75})_{0.25}\text{O}_9$ high Curie point piezoelectric ceramics [J]. Ceramics International, 2022, 48(2):1723-1730.
- [10] MOURE A, CASTRO A, PARDO L. Aurivillius-type ceramics, a class of high temperature piezoelectric materials: Drawbacks, advantages and trends[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2009, 37(1):15-39.
- [11] XIE Xinchun, ZHOU Zhiyong, LIANG Ruihong, et al. Significantly enhanced piezoelectric performance in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based high-temperature piezoceramics via oxygen vacancy defects tailoring[J]. Journal of Materials, 2021, 7(1):59-68.
- [12] TAN Qianhui, WEN Jiakuan, TANG Jihui, et al. Hierarchical graph convolutional network for image sentiment analysis[J]. Computer Science, 2023, 50 (12): 203-211.
- [13] DAMJANOVIC D, DEMARTIN M. Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics [J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 1997, 9(23):4943-4953.