

含铋层状结构陶瓷 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的 A 位掺杂改性研究

宗立超^{1,2}, 曾江涛², 赵苏串¹, 阮伟², 李国荣²

(1. 上海大学 物理系, 上海 200444; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 利用固相反应法合成了 $\text{Ca}_{1-x}(\text{KLa})_{x/2}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0\sim 0.20$) ($x\text{KLaCBNO}$) 铋层状陶瓷, 分析不同 KLa 掺杂量对 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (CBNO) 基陶瓷微观结构、介电、压电及电导性能的影响。XRD 分析表明 KLa 的引入未改变 CBNO 陶瓷的单相结构。SEM 和介电系数温度谱结果分别显示, KLa 掺杂量的增加, 细化尺寸趋于一致, 而居里温度(T_c)从 943℃ 降低至 875℃, 其峰值介电常数减小、峰值介电损耗增大。当掺杂量 $x=0.1$ 时, 样品的高温电阻率较纯 CBNO 显著升高, 压电系数 d_{33} 由 5.2 pC/N 提高到 15.8 pC/N, 居里温度高达 870℃, 说明 A 位(KLa)掺杂改性后的 CBNO 陶瓷在高温传感器等领域具有潜在的应用前景。

关键词: 压电陶瓷; 掺杂; 压电系数; $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

中图分类号: O469

文献标识码: A

Study on A-site Cation Doping of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ with Bismuth Layered Structure

ZONG Li-Chao^{1,2}, ZENG Jiang-Tao², ZHAO Su-Chuan¹, RUAN Wei², LI Guo-Rong²

(1. Shanghai University, Physic Department, Shanghai 200444, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: High curie temperature piezoelectric ceramics based on KLa-doped $\text{Ca}_{1-x}(\text{KLa})_{x/2}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0\sim 0.20$) were prepared by a conventional solid state reaction method. Crystal structure and microstructures of $\text{Ca}_{1-x}(\text{KLa})_{x/2}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics were characterized by XRD and SEM. XRD patterns show that the crystal structures are a single phase of bismuth oxide layer structure having general formula $(\text{Bi}_2\text{O}_7)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ with $m=2$. The grains of polished and thermally etched surfaces revealed a plate-like morphology. The Curie point (T_c) decreases obviously whereas the piezoelectric activity of CBNO ceramics is significantly improved by the doping of potassium and lanthanum. The KLa-doped CBNO materials have an electrical conductivity value 1–2 orders of magnitude lower than undoped samples. The thermal depoling behavior of $\text{Ca}_{1-x}(\text{KLa})_{x/2}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics shows that all of them have a high Curie point ($T_c \geq 850^\circ\text{C}$) and show good resistance to thermal depoling up to temperatures close to their Curie points. The results showed that the excellent properties is obtained in the ceramics with composition of $x=0.1$, i.e. $d_{33}=15.8$ pC/N, $T_c=870^\circ\text{C}$ and the DC conductivity is one order of magnitude smaller than that of undoped CBNO. All the results suggest that the doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ is a potential material for high temperature sensor.

Key words: piezoelectric ceramics; modified; d_{33} ; $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

随着现代科学技术的高速发展, 能源、汽车、航空航天、石油化工、地质勘探、原子能等众多工
业部门和科研机构急需能够在更高温度下工作的电子设备^[1]. 传统 PZT 系列压电陶瓷由于其优异的压

收稿日期: 2011-08-23; 收到修改稿日期: 2011-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(51011120098, 50977088); 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(10876041)

National Nature Science Foundation of China (51011120098, 50977088); NSAF (10876041)

作者简介: 宗立超(1986–), 男, 硕士研究生. 通讯作者: 李国荣, 研究员. E-mail: grli@sunm.shcnc.ac.cn

电性能在驱动器、传感器等领域得到了广泛生产应用,但其居里温度低,限制了 PZT 系列陶瓷的使用温度区域^[2]。目前高温压电材料主要是 LiNbO_3 压电单晶材料和含铋层状压电陶瓷。 LiNbO_3 单晶由于其高居里温度和优良的压电性能,已经成为高居里温度压电材料的重要组成部分,但是,压电单晶材料生产工艺复杂、成本高、机械性能差,不便于在高压环境下使用^[3];含铋层状结构压电陶瓷因具备高 T_c 、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、生产成本低廉且易于改性等优点,在高温压电领域有着广阔的应用前景^[4]。

$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9(\text{CBNO})$ 是一种典型的含铋层状结构压电材料,它是由类钙钛矿层 $(\text{CaNb}_2\text{O}_7)^{2-}$ 和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层有规律的交替排列而成,居里温度极高,达到了 943°C ,然而它的压电性能较低, d_{33} 仅为 7 pC/N ^[5]。这是由于铋层状材料的自发极化主要位于 $a-b$ 平面,其自发极化转向受到二维平面限制,很难通过极化得到较高的压电性能。为了解决这一问题,国内外科研工作者改进了制备工艺,并对其进行掺杂改性,取得了一些重要进展,如晏海学等^[5]采用放电等离子烧结法制备的 CBNO 陶瓷,在 $a-b$ 平面内压电性能高达 19 pC/N ,但是该工艺方法得到的 CBNO 陶瓷的电导率过大,难以极化,而且在高温下的漏电流比随机取向的陶瓷大,给高温下的应用造成困难。张晓东等^[6]采用 A 位取代对其进行改性,特别研究了改性后材料的高温性能,改性后 CBNO 陶瓷的压电性明显改善(d_{33} 最高为 13 pC/N),但高温电阻率及居里温度均有所下降。

一般而言,在含铋层状结构化合物中,A 位取代改性的效果要比 B 位取代改性的效果更加明显,这是因为 B 位离子半径一般相差不大,更容易进入晶格,随着取代量的增加,晶格常数变化幅度远远小于 A 位取代^[4]。王春明等^[7]对 CBNO 陶瓷进行 A 位取代时,压电性能得到明显改善,但因为 Ca^{2+} 的有效半径小于取代离子 La^{3+} , T_c 下降明显。晏海学等^[8]对 $m=4$ 的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷进行了 A 位(NaCe)复合离子掺杂取代,改性后材料的压电活性和高温电阻率均有所提升。本工作选用 (KLa) 复合离子对 CBNO 进行 A 位取代改性,研究了不同 (KLa) 含量的取代对 CBNO 陶瓷的结构和性能的影响。

1 实验

采用传统的固相反应法分别制备了 $\text{Ca}_{1-x}(\text{KLa})_{x/2}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15,$

0.20)($x\text{KLaCBNO}$)陶瓷。以分析纯的 Bi_2O_3 、 CaCO_3 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 和 K_2CO_3 为原料,将所有原料按相应的化学计量比称量,球磨混合 6 h,在 850°C 预烧 3 h 获得具有 CBNO 正交相结构的单相化合物,合成好的粉料粉碎后二次球磨 6 h,压成 $\phi 12 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ 的圆片,接着 800°C 排塑 1 h,最后在 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 烧结 3 h。将所有陶瓷样品双面磨平至 0.5 mm ,涂 Pt 电极,并在 1000°C 保温 20 min,以备性能测试。将样品放入 100°C 的硅油中极化 10~15 min,极化电压为 $15\sim 20 \text{ kV/mm}$,放置 24 h 后进行性能测试。

采用阿基米德法测量材料密度。用日本岛津 (RAX-10)X 射线衍射 (XRD) 仪进行物相分析。用扫描电镜 (SEM)(HITACHI S-570) 和原子力显微镜 (AFM)(SPA 400, SPI3800N) 观察样品的晶粒形貌。HP4294 阻抗分析仪和 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪分别用来测量样品的介电和压电性能。样品的直流电阻率采用高阻仪 (KEITHLEY 6517A) 测量。

2 结果和讨论

2.1 微结构分析

图 1 所示为 $\text{Ca}_{1-x}(\text{KLa})_{x/2}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0\sim 0.2$) 陶瓷样品的 XRD 图谱。从图 1 发现所有样品均为双层铋层状结构铁电体,没有检测到第二相,可见在掺杂范围内, KLa 掺杂并不影响材料的晶体结构。在 XRD 图谱中相对强度最高的峰为 (115) 衍射峰,这与铋层结构化合物 XRD 最强的衍射峰为 $(112m+1)$

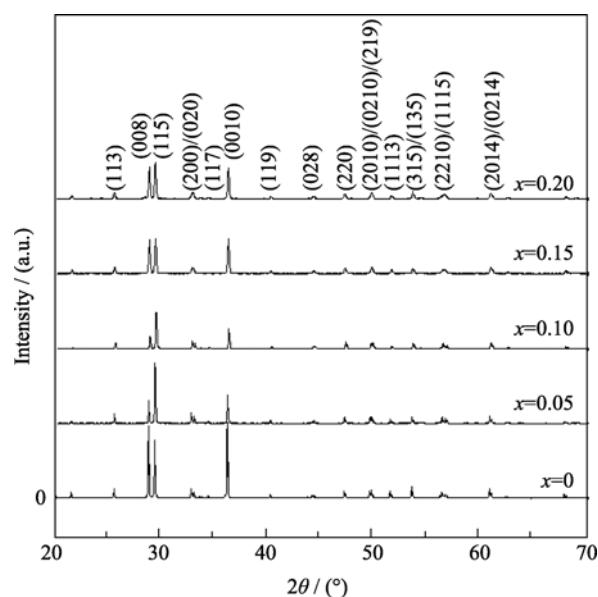


图 1 $x\text{KLaCBNO}$ 陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $x\text{KLaCBNO}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) ceramics

是相符合的^[8].

图 2 为精修的晶格常数 a 、 b 、 c 随(KLa)掺杂含量的变化关系. 当掺杂含量为 $x=0.05$ 时, a 、 b 、 c 均减小, 但随着(KLa)掺杂量的增大, a 、 b 、 c 均逐渐增大. 这与(KLa)在晶格中的取代位置有关. Armstrong 和 Newnham 曾提出含铋层状结构中钙钛矿适于 12 配位的位置可以被取代, 而 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中的 Bi 不易被取代^[9], 这点被 Osada 等^[10]通过拉曼光谱研究所证实. K^+ 和 La^{3+} 将分别取代类钙钛矿层中 A 位 Ca^{2+} 导致晶格中产生空位, 晶格产生畸变. 在这种情况下, 电畴运动比较容易进行, 在相当小的电场或者机械应力作用下, 就能使畴壁运动, 极化处理时有利于自发极化转向, 从而明显提高高压电性能.

图 3 为 CBNO 和 0.1KLaCBNO 陶瓷的自然断面与抛光热腐蚀后的扫描电镜照片. CBNO 陶瓷样品的表面呈现为随机排列的棒状结构, 沿断面晶粒呈

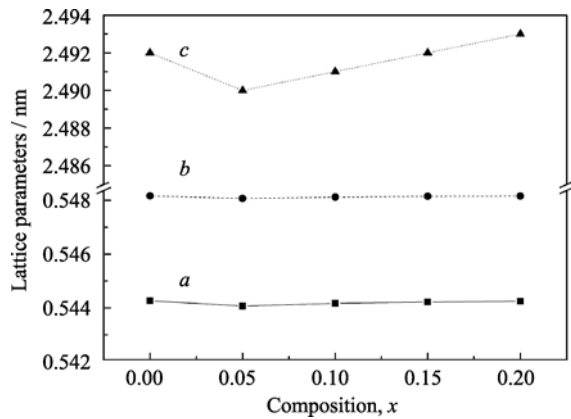


图 2 不同掺杂量 x 对 $x\text{KLaCBNO}$ 陶瓷晶格常数的影响
Fig. 2 Lattice parameter of the $x\text{KLaCBNO}$ ceramics as functions of x

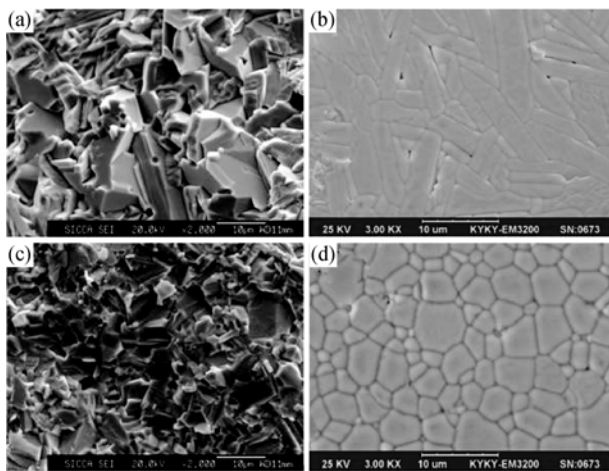


图 3 CBNO(a,b)和 0.1KLaCBNO(c,d)陶瓷的自然断面与抛光热腐蚀后的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images for nature section and polished and thermally etched surfaces of CBNO(a,b) and 0.1KLaCBNO (c,d)

片状生长, 这是铋层状结构材料的一个显著特征. 由于铋层状化合物微观晶体结构的各向异性^[11], 导致了晶粒沿着晶胞单元的 a - b 平面的生长速度远大于沿着 c 轴方向的生长速度. 也即如图中所示, 晶粒沿直径方向的尺寸远大于沿高度方向的尺寸, 从断面图中观察到沿着 a - b 平面的方向长成片状, 从侧面观察到如图(a)中所示的棒状晶粒. 当掺杂量 $x=0$ 时圆盘状晶粒的厚度远远小于它的长度. 这是因为铋层状结构化合物沿着垂直于 c 轴方向晶粒增长速率快的缘故, 导致晶粒结构明显各向异性. 当 $x=0.10$ 时, 晶粒取向趋近于一致, 部分晶粒发育不完全, 晶粒尺寸变小, 且尺寸分布变宽, 产生了许多细小晶粒, 可能是由于 La 的掺杂抑制了晶粒的长大, 这与顾大国等^[12]在 La 对 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 掺杂改性时的发现是一致的.

2.2 介电和压电性能

表 1 为室温下纯 CBNO 和(KLa)掺杂后 CBNO 陶瓷的物理性能参数. 从表 1 中可以看出, 在相同的工艺条件下, 掺杂后样品的相对密度(ρ_{rd})高于纯 CBNO, KLa 掺杂取代使烧结后的样品变得更加致密. 掺杂后样品在 100 kHz 下的介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta$)均有所增加. 当掺杂量 $x=0.1$ 时, 样品的压电常数 d_{33} 由 5.2 pC/N 增加到 15.8 pC/N, 掺杂后样品的压电性能得到了极大的提升, 这可能是因为 La^{3+} 取代了 A 位的 Ca^{2+} , 产生电子, 抵消空穴, 提高了样品的高温电阻率, 进而可以使陶瓷可以在高电场下进行有效极化.

图 4 为纯 CBNO 和 0.1KLaCBNO 的相对介电常数和介电损耗的温度曲线(100 kHz). 从图中可以看出, 随着 KLa 掺杂取代量的增加, 材料的居里温度由 943℃降低至 875℃. 这主要是由于 K^+ (0.164 nm)和 La^{3+} (0.136 nm)的离子半径均比 Ca^{2+} (0.134 nm)的半径大. 对于铋层状结构陶瓷材料来说, 其介电常数和介电损耗的温度依赖性和频率依赖性很弱, 在远离相变温度区几乎不随温度发生变化, 随频率的

表 1 纯 CBNO 和 $x\text{KLaCBNO}$ 陶瓷室温介电电压电性能(100 kHz)
Table 1 Properties of CBNO and $x\text{KLaCBNO}$ at room temperature (100 kHz)

Sample	$\rho_{\text{d}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{rd}}/\%$	ϵ_r	$\tan\delta/\%$	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$
CBNO	6.68	95.0	96	0.17	5.2
0.05 KLaCBNO	6.85	97.4	108	0.18	9.6
0.1 KLaCBNO	6.86	97.6	116	0.23	15.8
0.15 KLaCBNO	6.91	98.3	130	0.30	13.3
0.2 KLaCBNO	6.77	96.3	148	0.40	10.6

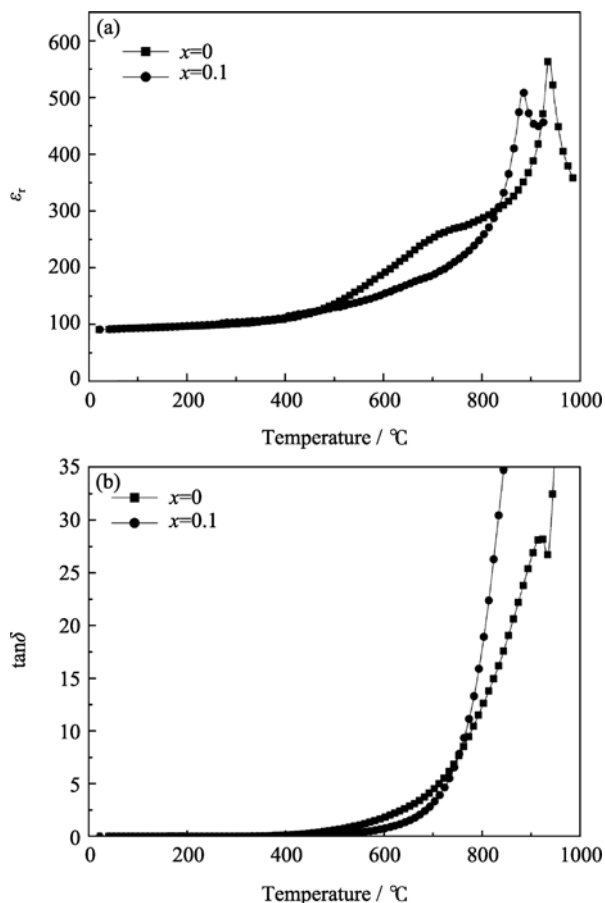


图 4 纯 CBNO 和 0.1KLaCBNO 的相对介电常数和介电损耗的温度曲线(100 kHz)

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric permittivity and loss $\tan\delta$ for $x\text{KLaCBNO}$ ceramics (100 kHz)

变化也很不明显. Subbarao 等^[13]曾指出, 居里温度的高低与取代离子的半径和电负性有关, 随取代离子半径增大而降低, 随取代离子电负性升高而增加, 在铋层状结构化合物中, 类钙钛矿层中 A 位离子半径越大其居里温度越低, A 位阳离子半径的增大(偏离类钙钛矿亚结构)导致晶格变形, 相应的沿着极化轴(ab 轴)原子的位移变小, 因此达到高温结构的能量减少^[14-15].

从损耗曲线可以看出, 纯 CBNO 和掺杂 KLa 的 CBNO 陶瓷都具有很低的介电损耗. 在 500~750°C 时, 0.1KLaCBNO 的介电损耗比纯 CBNO 陶瓷介电损耗低. 当温度继续升高, 掺杂后的介电损耗又比未掺杂的介电损耗高, 尤其是当温度越过居里温度时, 介电损耗急剧增加.

综合来说, 当取代量 $x=0.1$ 时, 材料具有最佳介电温度稳定性, 仍具极高居里温度, 使其可能在高温中应用.

为了考察(KLa)掺杂取代后材料的高温稳定性, 将 $\text{Ca}_{1-x}(\text{KLa})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0\sim0.20$) 在不同温度下去极化 2 h 后, 测量在室温下压电系数, 结果如图 5 所

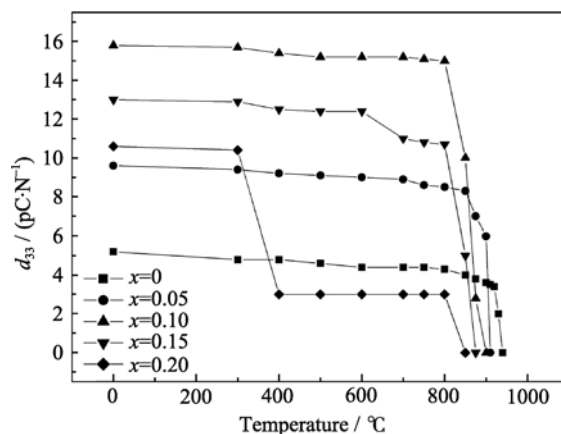


图 5 $x\text{KLaCBNO}$ 陶瓷样品的压电常数与去极化温度之间的关系

Fig. 5 Effect of annealing temperature (for 2 h) on the d_{33} of $x\text{KLaCBNO}$ ceramics

示. 从图 5 中可以看出, 当取代量 $x=0.1$ 时, 样品的压电系数得到极大提升; 并在 850°C 以下, 压电活性的温度稳定性良好, 这也使改进后的陶瓷材料可能在中高温中应用.

2.3 电导性能

图 6 是 $x\text{KLaCBNO}$ 陶瓷材料的直流电阻率随温度的变化曲线. 从图中可以看出适量 KLa 取代显著提高了样品的直流电阻率. 掺杂取代后的 CBNO 陶瓷材料具有更佳的电阻性能, 从而保证极化过程的顺利进行. CBNO 是一种 P 型半导体^[11], 这是因为 Bi_2O_3 的蒸汽压较高, 在高温下存在铋挥发, 在晶格中留下铋空位和氧空位, 在冷却过程中, 大气中氧气将会重新进入晶格内部, 并在价带产生空穴补偿不平衡电价. 在 A 位取代中, 当高价 La^{3+} 离子取代 Ca^{2+} 离子时, 起到一个正电中心的作用, 使得晶格中出现“多余”的电子, 每增加一个电子, 便可抵消

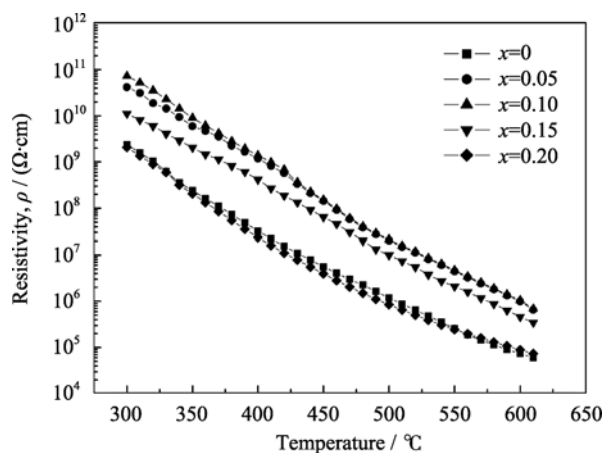


图 6 $x\text{KLaCBNO}$ 陶瓷的电阻率随温度的变化曲线

Fig. 6 Temperature dependence of resistivity of $x\text{KLaCBNO}$ ceramics

一个空穴,载流子浓度降低,使得陶瓷的电导率降低,即材料电阻率提高。

无机材料在不同温区导电机理可分为三种:低温时主要为杂质电导,中温时为氧空位电导,高温时本征电导。为了进一步分析该材料的高温导电机理,对陶瓷的直流电导率与温度关系进行 Arrhenius 拟合,在高温段,掺杂后的 $x\text{KLaCBNO}$ 陶瓷样品的电导激活能 $E_a \geq 1.3 \text{ eV}$,与某些铋层状以及钙钛矿铁电带隙(均源于 TiO_6 八面体带隙)的 $1/2$ 接近^[16-17],对应了材料的本征导电。 KLa 掺杂取代 CBNO 后的该电导激活能比纯 CBNO 增加了 0.3 eV 左右,说明本征载流子激发跃迁受到的阻碍增加,迁移率相应降低,即(KLa)复合离子进入晶格后使材料的带隙增大。

3 结论

采用固相反应法制备了 $\text{Ca}_{1-x}(\text{KLa})_{x/2}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0\sim 0.20$)陶瓷。研究结果显示所有样品都具有单一正交相结构,掺杂后样品晶粒尺寸变小,致密度略有提高; A 位 KLa 掺杂取代显著降低了样品的居里温度,改善了材料的压电性能,提高了高温电阻率。当掺杂量 $x=0.1$ 时, 0.1KLaCBNO 陶瓷的 $T_c=870^\circ\text{C}$, $d_{33}=15.8 \text{ pC/N}$,上述研究结果表明适量 A 位(KLa)掺杂改性的 CBNO 在高温传感器等领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] JIANG Xiang-Ping, YANG Qing, CHEN Chao, *et al.* Nb-modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ piezoelectric for high temperature applications. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(11): 1169–1174.
- [2] 贺敦敏,肖定全,朱建国,等.从发明专利看无铅压电陶瓷的研究与发展——无铅压电陶瓷 20 年发明专利分析之一. *功能材料*, 2003, **3**(34): 312–315.
- [3] GU Da-Guo, LI Guo-Rong, ZHENG Liao-Ying, *et al.* Electrical properties of Mn-modified $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ piezoelectrics for high temperature application. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(3): 626–630.
- [4] YAN Hai Xue, LI Cheng En, ZHOU Jia-Guang, *et al.* Structures and properties of bismuth layer-structured piezoelectric ceramics with high T_c . *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(2): 209–220.
- [5] Yan H X, Zhang H T, Uvic R, *et al.* A lead-free high-curie-point ferroelectric ceramic, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Adv.Mater.*, 2006, **17**(10): 1261–1265.
- [6] Zhang X D, Yan H X, Reece M J. Effect of A site substitution on the properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(9): 2928–2932.
- [7] Wang C M, Wang J F, Mao C L, *et al.* Enhanced dielectric and piezoelectric properties of aurivillius-type potassium bismuth titanate ceramics by cerium modification. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(9): 3094–3097.
- [8] Yan H X, Li C G, Zhou J G, *et al.* Effects of A-site (NaCe) substitution with Na-deficiency on structures and properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -based high-curie-temperature ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(11): 6501–6505.
- [9] Armstrong R A, Newnham R E. Bismuth titanate solid solutions. *Mat. Res. Bull.*, 1972, **7**(10): 1025–1034.
- [10] Osada M, Kakihana M, Wada S, *et al.* Broken symmetry in low-temperature BaTiO_3 phases: strain effects probed by Raman scattering. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(21): 3393–3395.
- [11] Watcharapasorn A, Siriprapa P, Jiansirisomboon S. Grain growth behavior in bismuth titanate-based ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**(1): 87–93.
- [12] Santos V B, M' Peko J C, Mir M, *et al.* Microstructural, structural and electrical properties of La^{3+} -modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**(4): 751–756.
- [13] Subbarao E C. Grain size effects in advanced ceramics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, **133**(1/2): 3–11.
- [14] Yan H X, Zhang Z, Zhu W M, *et al.* The effect of (Li,Ce) and (K,Ce) doping in Aurivillius phase material $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. *Mat. Res. Bull.*, 2004, **39**(9): 1237–1246.
- [15] Hiroshi Irie, Masaru Miyayama, Tetsuichi Kudo. Electrical properties of a bismuth layer-structured $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ single crystal. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(11): 2699–2704.
- [16] Wang C M, Zhang S J, Wang J F, *et al.* Electromechanical properties of calcium bismuth niobate ($\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) ceramics at elevated temperature. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **118**(1): 21–24.
- [17] Jardiel T, Rubia M A, Peiteado M. Control of functional microstructure in WO_3 -doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(4): 1083–1087.