第 48 卷第 9 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 9
2020 年 9 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　September，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190749

共生铋层状压电陶瓷$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$的结构与性能

江羽键，江向平，陈　超，聂　鑫，黄枭坤，庄俊生

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院，江西省先进陶瓷材料重点实验室，江西 景德镇 333001)

摘　要：采用传统固相法制备了$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$共生铋层状结构无铅压电陶瓷，采用$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$复合掺杂取代 *A* 位的 Ba^{2+}以调节其晶体结构，提升其 Curie 温度及综合电学性能，从而达到拓宽该体系高温应用领域的研究目标。$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$的引入使陶瓷的压电常数 d_{33} 从 8 pC/N 最高提升至 18.5 pC/N，Curie 温度从 480 ℃提升至 633 ℃。体系正交畸变程度增加，体系剩余极化强度与结构畸变有关，且与压电常数的变化规律一致。$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_{0.6}Ba_{0.4}Bi_8Ti_7O_{27}$陶瓷的综合电性能最佳，为高温压电领域提供了潜在的候选材料。

关键词：共生铋层；高温压电陶瓷；复合掺杂
中图分类号：TQ174　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)09–1376–07
网络出版时间：2020–07–13



Structure and Electrical Characteristics of Intergrowth Bismuth-layer $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ Ceramics

JIANG Yujian, *JIANG Xiangping*, *CHEN Chao*, *NIE Xin*, *HUANG Xiaokun*, *ZHUANG Junsheng*
(Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Abstract: $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ intergrowth bismuth layered structure lead-free piezoelectric ceramics were prepared by a solid-state reaction method. $(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$ co-doping can replace Ba^{2+} doping at *A* site in the system to regulate the crystal structure as well as increase the Curie temperature and the application range in the high-temperature field. The introduction of $(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$ increases the piezoelectric constant d_{33} from 8 to 18.5 pC/N, and the Curie temperature from 480 to 633 ℃. Based on the result of XRD and Raman spectra, the degree of orthogonal distortion increases. The hysteresis loops show that the remanent polarization is related to the structural distortion, and the piezoelectric constant changes in the same way. $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_{0.6}Ba_{0.4}Bi_8Ti_7O_{27}$ ceramics with the optimum comprehensive electrical properties can be used as a potential candidate material for high– temperature piezoelectric field.

Keywords: intergrowth bismuth layered; high temperature piezoelectric ceramics; co-doping

压电材料是一种可以实现机械能与电能之间转换的功能器件。压电陶瓷作为压电体中的代表材料，广泛应用于航空航天、核能、能源冶金等高新技术领域中驱动器、传感器、换能器等多种电功能器件。比如压电加速度传感器，高温探测器，燃油电喷压电阀等[1]。随着现代新能源、交通和国防工业的飞速发展，对在极端环境下工作的高温压电材料的需求也迅速增长，包括压电单晶，陶瓷和薄膜等核心器件[2]。

铋层状结构铁电体(BLSFs)作为高温压电陶瓷领域中的代表材料，其具有 Curie 温度高、自发极化强、电阻率高的特点，在高温高频领域具有广泛

收稿日期：2019–11–13。　修订日期：2019–12–03。
基金项目：国家自然科学基金(51562014，51762024，51862016，51602135)；江西省自然科学基金(20192BAB206008，20171BAB216012，20192BAB212002)；江西省教育厅科技项目(GJJ180718，GJJ180739)。
第一作者：江羽键(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：江向平(1964—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–11–13.　**Revised date:** 2019–12–03.
First author: JIANG Yujian (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 764537250@qq.com
Correspondent authors: JIANG Xingping (1964–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: jiangxp64@163.com

的应用前景，是铁电压电材料研究的重点和热点之一[3–6]。Aurivillius 于 1949 年发现了 Aurivillius 氧化物家族[7]。从结构上可以表示为铋氧层$[Bi_2O_2]^{2+}$和类钙钛矿层$[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-}$沿 c 轴方向交替排列形成，它们可以用通用化学式$[Bi_2O_2]^{2+}[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-}$来表示。其中 A 是 12 配位离子，B 是 6 配位离子，m 是类钙钛矿中$[BO_6]$的数量，范围为 1~5。而共生铋层状陶瓷通常在 c 轴方向上由类钙钛矿层数 m 和 $(m–1)$ 铋层结构交替排列形成[8]。例如，$BaBi_4Ti_4O_{15}$–$Bi_4Ti_3O_{12}$(BBT–BIT)是一种典型的 3、4 层共生铋层状结构压电陶瓷，如图 1 所示，它是由 4 层的 $BaBi_4Ti_4O_{15}$ 与 3 层的 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 沿 c 轴方向交替排列形成的一种天然超晶格结构，Kobayashi 等[9]报道，共生 BBT–BIT 的自发极化强度高达 52 μC/cm^2，取代之前的 $Bi_4Ti_3O_{12}$(46 μC/cm^2)成为目前铋层状结构中自发极化强度最大的体系。因此 BBT–BIT 在铋层状材料中铁电压电性能上的发展潜力巨大。

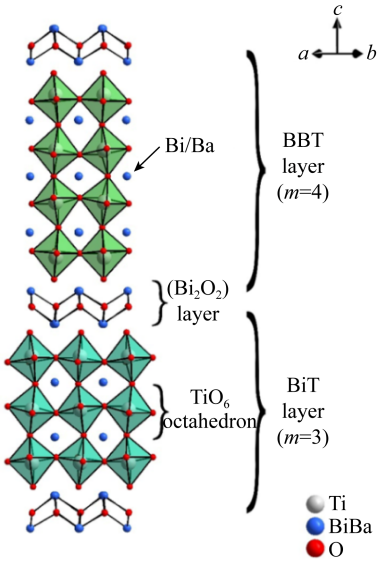


图 1　共生铋层状结构氧化物 BBT–BIT 的晶体结构示意图

Fig. 1　Crystal structure schematic diagram of intergrowth bismuth layer-structured oxides of BBT–BIT

但是由于一方面在高温烧结过程中，Bi 容易挥发而产生氧空位，在外加电场的作用下，氧空位会迁移至畴界、晶界与界面等自由能较低的位置上，在极化过程中产生“钉扎作用”阻碍铁电畴的翻转，在一定程度上降低了材料的铁电压电性能；另一方面 Blake 等[10]和 Kennedy 等[11]分别报道了在二层和四层的铋层结构中由于 Ba^{2+}半径较大且与 Bi^{3+}处于同一周期，对比于其他的 A 位阳离子，Ba^{2+}有最大的概率进入$(Bi_2O_2)^{2+}$层中形成阳离子失序造成结构紊乱，从而使得材料性能变差。除此之外，BBT–BIT 陶瓷的 Curie 温度(T_C~480 ℃)相较于其他的铋层状结构材料来说显著偏低。

根据文献[12–13]，铋层状化合物的容忍因子越小，体系的 Curie 温度越高，而容忍因子是形容 ABO_3 八面体结构偏离理想结构的度量标准。因此，本研究拟采用$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$共同取代 Ba^{2+}以期大幅提高 BBT–BIT 体系的 Curie 温度，同时降低体系中 Ba^{2+}含量，降低 Ba^{2+}进入$(Bi_2O_2)^{2+}$层中造成阳离子紊乱的概率，在一定程度上降低体系中缺陷，提高其各方面性能。

1　实验

1.1　样品制备

通过传统固相法制备了$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$(BBT–BIT–$x(Li_{0.5}Bi_{0.5})$)多晶陶瓷样品。采用原料粉末($Bi_2O_3$ 99.999%，TiO_2 99.99%，$BaCO_3$ 99%，Li_2CO_3 99.99%)以化学计量比混合，球磨 24 h 使之充分混合。将球磨后的混合物粉末充分干燥并在 820 ℃保温 2.5 h 预烧，然后将二次球磨后的粉料烘干后加入纯度 5%的聚乙烯醇(PVA)黏合剂造粒并压制成直径 12 mm 的小圆片样品，将样品置于 650 ℃保温 2 h 以去除 PVA 黏结剂，将样品在 1 040~1 080 ℃范围下保温 3 h 烧结成瓷。

1.2　样品表征

高温烧结后的样品由 Archimedes 排水法测量其密度。用 D8 Advanced 型 X 射线粉末衍射仪分析 BBT–BIT–$x(Li_{0.5}Bi_{0.5})$的物相组成，并用 GSAS 软件通过 Rietveld 法对 XRD 数据进行精修。利用 LabRAM HR800 型 Raman 光谱仪在 532 nm 激光波长下测试 Raman 光谱。通过 SU8010 型扫描电子显微镜观察热腐蚀后的表面微结构。在样品的表面被上银电极以测试其电性能。将样品置于 180 ℃的硅油中施以 10~13 kV/mm 的 DC 电场极化 30 min，于室温下静置 24 h 并通过 ZJ–3A 型准静态压电测量仪测量压电常数 d_{33}。用 TF analyzer 2 000 型铁电性能测试仪测试样品的电滞回线，使用 GJW–1 型高温介电温谱仪测量样品的介电温谱。

2　结果与讨论

图 2 为 $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$(BBT–BIT–$x(Li_{0.5}Bi_{0.5})$陶瓷从 x=0 到 x=0.8 的 XRD。从图 2 可以看出，所有样品均与共生铋层状 PDF 卡片(PDF#

31–1342)相匹配，且没有第二相生成。所有衍射峰符合 *I*2 cm 正交相共生铋层状结构特征[14]，最强峰(118)与共生铋层状陶瓷最强峰晶面指数(112*m*+1)一致[15–16]。

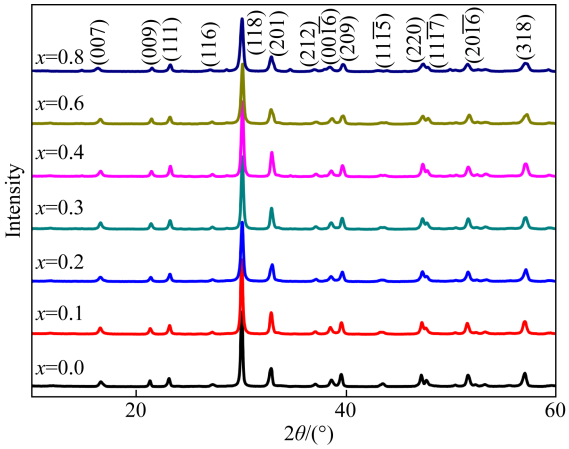


图 2 $(LiBi)_{0.5x}Ba_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$(BBT–BIT–$x(Li_{0.5}Bi_{0.5})$)陶瓷片 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$(BBT–BIT–$x(Li_{0.5}Bi_{0.5})$) ceramics pellets

为了进一步探寻掺杂对晶体结构的影响，如图 3 所示，通过 Rietveld 法对 XRD 数据进行了精修。表 1 为精修得到的晶胞参数(*a*,*b*,*c*)和晶胞体积 *V* 以及晶胞畸变程度。将各参数绘于图 4，从图 4a 可以看出，随着$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$掺杂量的提升，晶胞参数 *a* 和 *b* 有显著的下降，这是由于$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$的平均半径约为 0.089 5 nm 远小于被其取代的 Ba^{2+}(0.135 nm)，因此造成了晶胞参数 *a* 和 *b* 以及单位晶胞体积的下降，同时由于在 *c* 轴方向上有接近于刚性层的铋氧层存在，所以$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$的取代并未对参数 *c* 造成显著的影响。从图 4b 还可以看出，样品的体积密度有较为明显的提升，这是因为掺杂取代对整个分子质量的影响微乎其微，但却显著降低了单位晶胞体积，因此掺杂后体系的理论密度会有所提升。

根据 Chakrabarti 等[17]的报道，在正交晶系中晶体的正交畸变程度可以由 2(*a*–*b*)/(*a*+*b*)的值来判断，其值越大表示晶体正交畸变越大。由表 1 可知，体系正交畸变增大。为了更进一步说明体系晶体结构的变化，如图 5 所示，对样品进行了 Raman 光谱分析测试。在室温下由 532 nm 波长激光激发得到的 Raman 光谱图可以通过 Lorentz 分峰拟合来对每个振动模进行准确的定位，在其他铋层状结构陶瓷中也可以观察到类似的 Raman 光谱[18–20]。

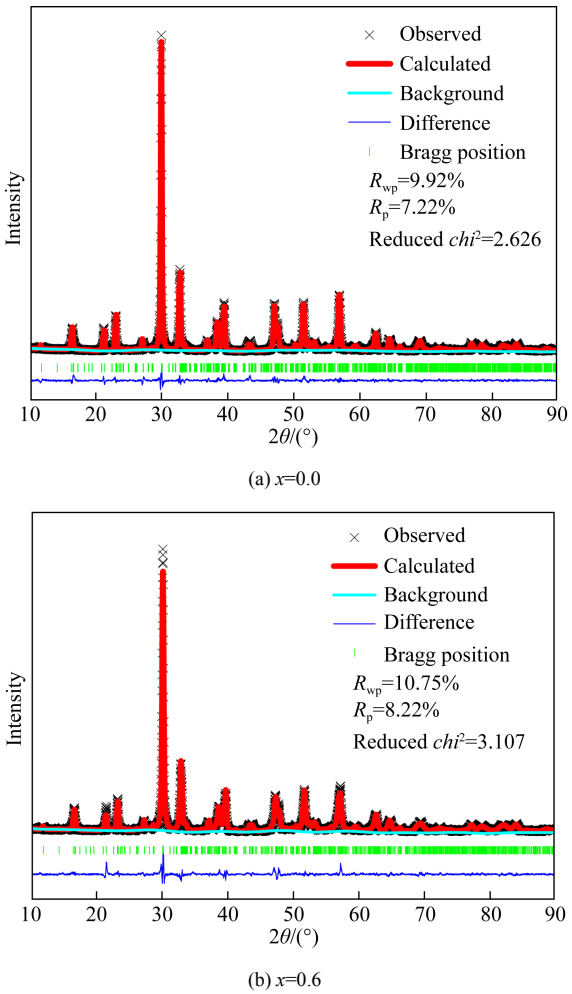
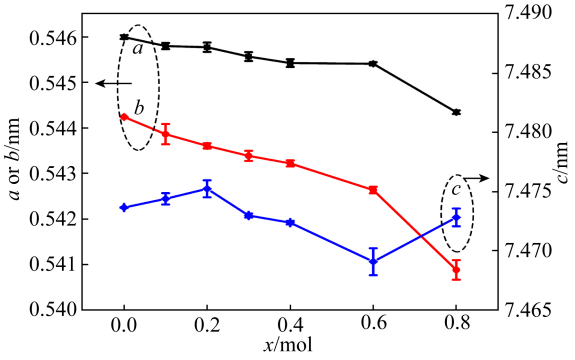


图 3 纯体系 $BaBi_8Ti_7O_{27}$ 及$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_{0.6}Ba_{0.4}Bi_8Ti_7O_{27}$在室温下的精修谱

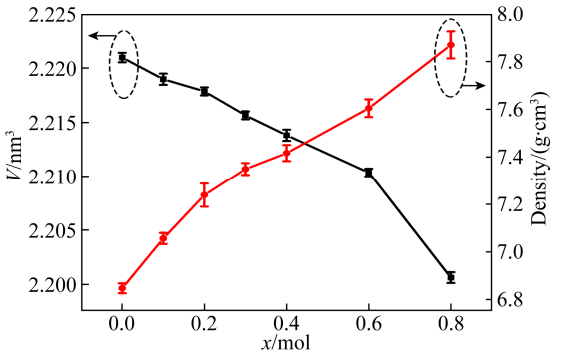
Fig. 3 Rietveld refinements for pure $BaBi_8Ti_7O_{27}$ and $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_{0.6}Ba_{0.4}Bi_8Ti_7O_{27}$ at room temperature

样品的 Raman 光谱可以被分解为 12 个 Raman 峰，分别标记为 *v*1–*v*12。对于铋层状结构陶瓷，*v*1 对应铋氧层中 Bi^{3+}的振动，*v*2、*v*3 代表了类钙钛矿层中 *A* 位离子的振动[21]。振动模 *v*5 源自于 TiO_6 八面体的扭转弯曲振动，具有 F_{2g} 对称性[22]。振动模 *v*4 和 *v*6，分别具有 F_{1u} 和 F_{2u} 对称性[23]，这两个振动模与八面体的畸变有关，其强度越强，晶体的正交畸变程度就越大[24]，在 TiO_6 八面体中消失。*v*8、*v*9 振动模对应 E_g 对称振动模式，代表着 TiO_6 八面体外部顶角氧原子沿 *a*–*b* 平面的反向偏移[20, 23, 25]。而振动模 *v*11 和 *v*12 为 A_{1g} 对称特征，是由 TiO_6 八面体在 *c* 轴方向上的拉伸振动造成[0]。与一般单一铋层状结构在 800 cm^{-1} 波数以上仅有 1 个振动模不同，*v*11 和 *v*12 分别对应 $BaBi_8Ti_7O_{27}$ 共生铋层状结构中 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 和 $BaBi_4Ti_4O_{15}$ 组元中类钙钛矿的拉伸振动[26–28]。这是因为共生结构 $BaBi_8Ti_7O_{27}$ 的晶胞参数

a 和 *b* (0.545 9、0.544 2 nm)正好处于 4 层的 $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (0.546 8、0.545 1 nm)[29]和 3 层的 $Bi_4Ti_3O_{12}$ (0.544 8、0.541 1 nm)[30]之间，这意味着在在形成共生之后 4 层的组元 $BaBi_4Ti_4O_{15}$ 受到了压应力而 3 层的组元 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 受到了拉应力[31]，从而造成了 2 个不同的振动模。



(a) lattice parameters



(a) Unit cell volume and density

图 4　晶胞参数(*a*,*b*,*c*)以及晶胞体积和密度随掺杂量 BBT–BIT–*x*($Li_{0.5}Bi_{0.5}$)的变化趋势

Fig. 4　Evolutions in lattice parameters(*a*,*b*,*c*) and unit cell volume(*V*) and density as *x* value increase in BBT–BIT–*x*($Li_{0.5}Bi_{0.5}$)

表 1　$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$陶瓷样品的晶胞参数

Table 1　Lattice parameters of $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ ceramics

x/mol	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm	*V*/nm³	Orthorhombicity
0.0	0.546 0	0.544 2	7.473 6	2.220 784	0.003 19
0.1	0.545 9	0.544 0	7.473 5	2.218 065	0.003 42
0.2	0.545 8	0.543 7	7.474 0	2.217 813	0.003 83
0.3	0.545 6	0.543 5	7.472 9	2.215 935	0.003 92
0.4	0.545 4	0.543 2	7.472 4	2.213 929	0.004 08
0.6	0.545 4	0.542 6	7.470 5	2.210 783	0.005 14
0.8	0.544 3	0.541 0	7.471 9	2.200 219	0.006 23

从图 5 可以看出，*v*1 模基本没有发生变化，说明$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$的取代并未对铋氧层$(Bi_2O_2)^{2+}$造成影响。*v*2 模相对强度显著提升，说明$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$主要取代了 *A* 位的 Ba^{2+}，同时也表明样品的正交畸变程度上升[23]。*v*4 和 *v*6 模的相对强度有所提升，表明 TiO_6 八面体的正交畸变增大，这也进一步佐证了 XRD 的结果。*v*11 模相对强度的增加而 *v*12 模的减弱则可以说明$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$的取代对共生结构中处于不同应力条件下的 2 个组元的拉伸振动造成了不同的影响。

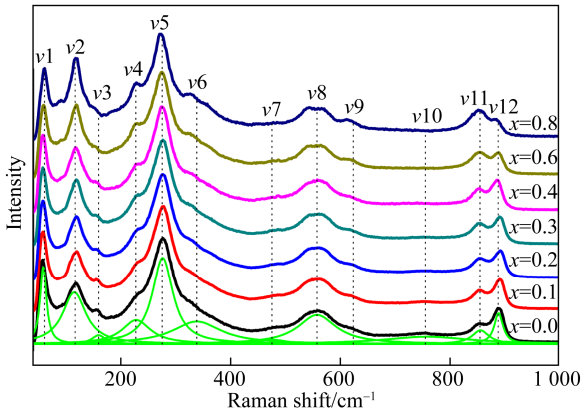


图 5　$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$陶瓷的 Raman 及其 Lorentzian 拟合图谱

Fig. 5　Raman patterns of $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ ceramics and fitted by Lorentzian

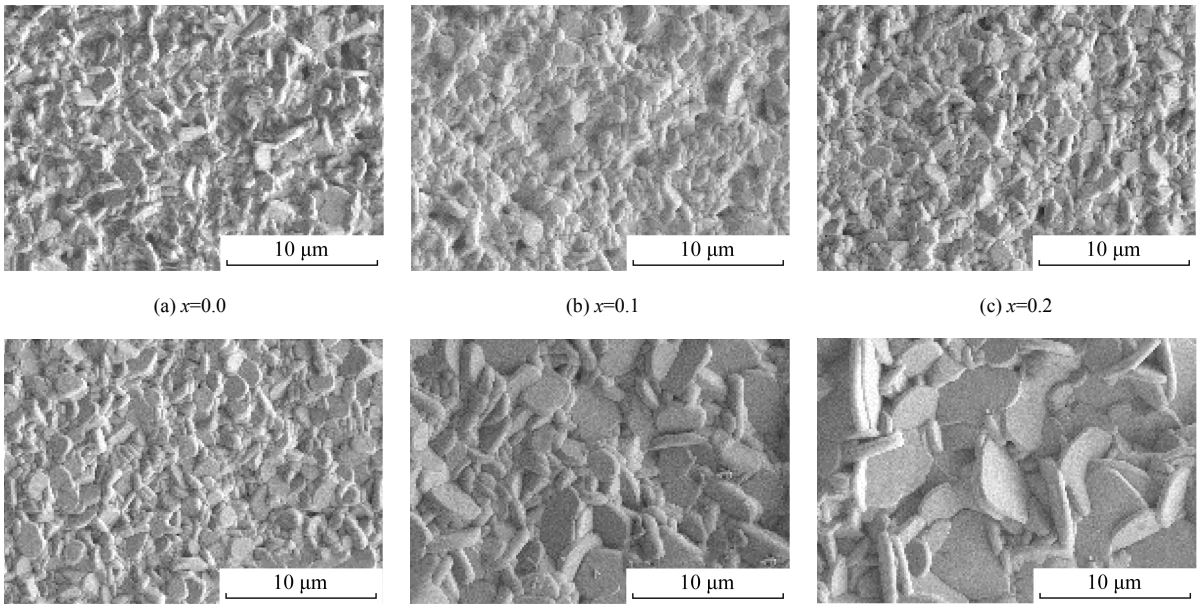
为了进一步探究$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$取代对样品形貌造成的影响，图 6 为$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$陶瓷热腐蚀后的表面扫描电子显微镜照片。由图 6 可见，样品中均观察到片状晶粒，这是铋层状结构陶瓷的形貌特征[32]。这通常是因为铋氧层使得晶粒更倾向于在 *a*–*b* 平面内生长。随着掺杂量的提升，发生了晶粒异常长大现象，这是因为 Li^+能促进离子传质并增加液相的生成，从而促进晶粒长大。

图 7 为$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$陶瓷在 100 kHz 下测得的介电常数 ε_r 和介电损耗 tanδ 随温度的变化关系曲线。由图 7 可见，纯 $BaBi_8Ti_7O_{27}$ 陶瓷仅有一个介电单峰位于 480 ℃附近，这与报道0相一致。铋层状结构陶瓷的 Curie 温度(T_c)主要受晶格畸变的影响，而晶格畸变可以用容忍因子 *t* 来表示[33]

$$t = (R_A + R_O)/\sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (1)$$

式中：R_A、R_B、R_O 分别为 A、B 和 O^{2-}的离子半径。容忍因子 *t* 越小，体系的 Curie 温度(T_C)就越高，因此当$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$取代较大半径的 Ba^{2+}时会造成容忍因子下降，Curie 温度提升。另外在铋层状材料中由于铋氧层与类钙钛矿层之间存在匹配度[34]，因此容忍因子只能在一个较小的范围内变化，对于四层铋

层化合物，其 t 值取值范围为 0.85~0.89[35]。当 x=0.8 时计算得到体系的容忍因子 t=0.854 已经接近极限，这造成了体系的结构失序并且介电损耗急剧上升，同时导致体系漏电流巨大且难以极化。

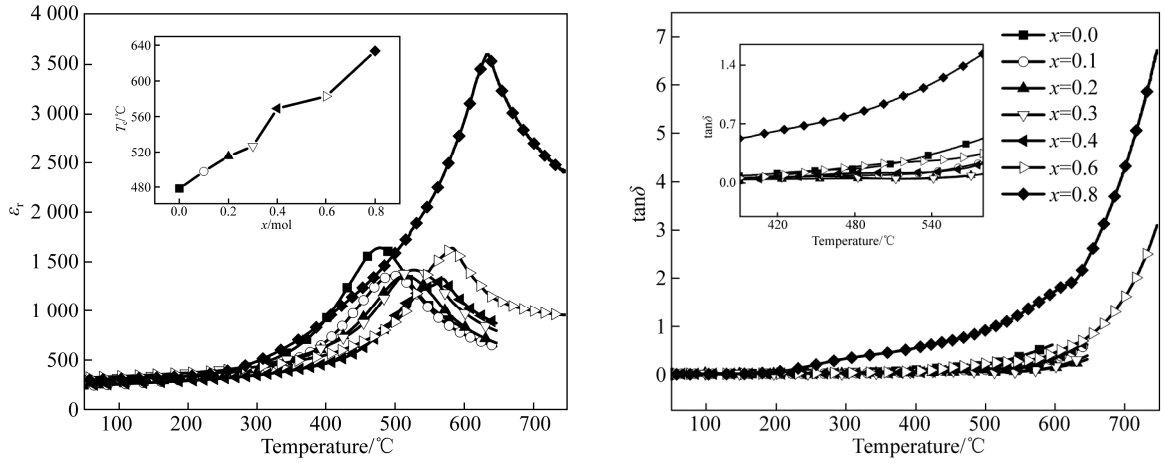


(a) x=0.0 (b) x=0.1 (c) x=0.2

(d) x=0.3 (e) x=0.4 (f) x=0.6

图 6 $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ 陶瓷表面热腐蚀 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of thermal etched $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ ceramics



(a) Dielectric permittivity (b) Dielectric loss

图 7 100 kHz 下$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ 陶瓷的介电常数 ε_r 和介电损耗 tanδ 随温度变化关系曲线

Fig. 7 Temperature dependence of the dielectric permittivity ε_r and dielectric loss tanδ of $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ ceramics at the 100 kHz frequency

在 180 ℃下对样品进行电滞回线测试，以探寻掺杂对极化强度的影响。图 8 为$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ 陶瓷样品在 180 ℃下 10 Hz 测得的电滞回线。由图 8 可见，铋层状陶瓷在室温下难以达到饱和极化，这是因为铋层状陶瓷在室温下的矫顽场较高，铁电畴难以翻转[36]，因此对样品在高温下的电滞回线进行了测试。从图 8 还可以看出，体系剩余极化强度(P_r)先增加后减小。剩余极化强度是由多种因素共同决定的，根据 Kobayashi 等[37]报道，共生 $BaBi_8Ti_7O_{27}$ 陶瓷由于大半径 Ba^{2+}的巨极化特性从而表现出极大的自发极化，同样因为 Ba^{2+}有极大的概率进入 $(Bi_2O_2)^{2+}$层中造成阳离子失序导致结构紊乱[10–11]，从而使得材料中缺陷增多，剩余极化强度较低。当少量的$(Li_{0.5}Bi_{0.5})^{2+}$取代 Ba^{2+}进入晶格后，其一方面极大地增加了体系的晶格畸变，另一方面在保留了 Ba^{2+}巨极化特性的前提下降低了 Ba^{2+}进入$(Bi_2O_2)^{2+}$

层中的概率，从而大幅提升了体系的剩余极化强度。随着掺杂量的进一步增加，Ba^{2+}的含量进一步降低，其巨极化特性不再占据主导，因此体系的剩余极化强度出现下降，在掺杂量达到 x=0.8 后出现结构失序，漏电流急剧增大，剩余极化强度显著下降。同时由图 8 插图可以看出，d_{33} 和 P_r 随掺杂量 x 的变化趋势一致，这或许与现象学理论中，$d_{33}=2\varepsilon_0\varepsilon_rQ_{11}P_r$ 与介电常数、电致伸缩系数和剩余极化强度有关[38]。

图 9 为对$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$陶瓷样品的退极化性能的测试结果。由图 9 可见，纯 $BaBi_8Ti_7O_{27}$ 陶瓷 d_{33} 仅有 8 pC/N，在掺杂量 x=0.2 时 d_{33} 最大达到了 18.5 pC/N，约为纯体系的 2 倍，压电常数的提升与体系剩余极化强度的变化有关。另外纯体系仅在 300 ℃前具有良好的温度稳定性，随着掺杂量的提升，体系的温度稳定性也不断提升，在 x=0.6 时，在 600 ℃以上仍然可以保持 12 pC/N 以上的压电性能，大大拓宽了该体系材料在高温领域的使用潜力。表 2 为$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$陶瓷的体积密度，烧结温度与电性能等数据。

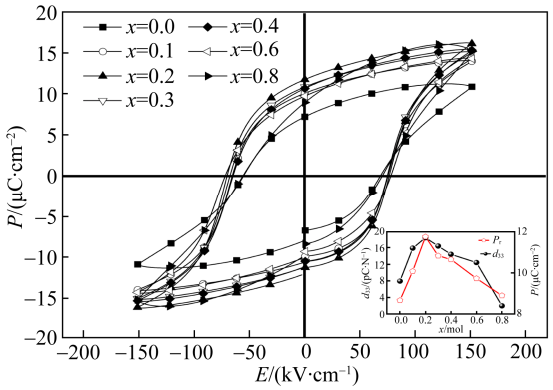


图 8　$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ 陶瓷 180 ℃下测得的电滞回线

Fig. 8　Ferroelectric hysteresis loops for $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ ceramics recorded at 180 ℃

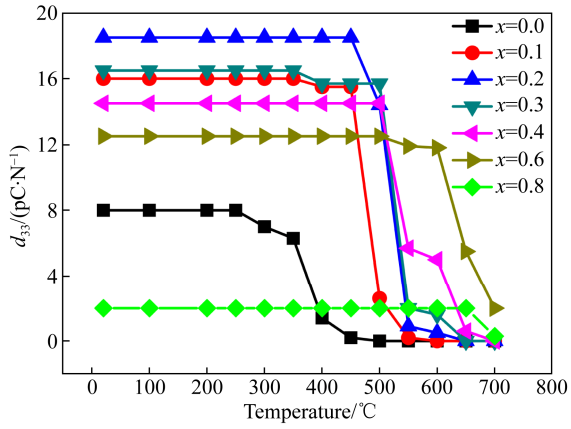


图 9　$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ 陶瓷的退极化图谱

Fig. 9　Effect of thermal depoling on piezoelectric constant (d_{33}) of $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ ceramics

表 2　$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ 陶瓷的体积密度，烧结温度与电性能

Table 2　Volume density, sintering temperature and electrical properties of $(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$ ceramics

x/mol	ρ/(g·cm^{-3})	T_C/℃	d_{33}/(pC·N^{-1})	Sintering temperature/℃	P_r/(μC·cm^{-2})
0.0	6.85	478	8.0	1 080	8.67
0.1	7.06	498	16.0	1 080	10.08
0.2	7.24	515	18.5	1 070	11.75
0.3	7.35	527	16.5	1 070	10.83
0.4	7.42	569	14.5	1 060	10.65
0.6	7.61	582	12.5	1 060	9.73
0.8	7.87	633	2.0	1 040	8.9

3　结论

通过传统固相法制备了$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBa_{1-x}Bi_8Ti_7O_{27}$共生铋层状无铅压电陶瓷，所有样品均为单一的 3~4 层共生铋层状结构。随着掺杂量的提升体系正交畸变逐渐增大。通过调节掺杂量 x 的值，获得 Curie 温度接近 600℃的高温无铅压电陶瓷。

当 x=0.6 时获得最佳电性能：ε_r=323.3，d_{33}=12.5 pC/N，Curie 温度 T_C=582 ℃，P_r=9.73 μC·cm^{-2}。与纯的 $BaBi_8Ti_7O_{27}$ 陶瓷相比，$(Li_{0.5}Bi_{0.5})_{0.6}Ba_{0.4}Bi_8Ti_7O_{27}$ 陶瓷具有烧结温度低，温度稳定性好，较高的压电活性等特点，在高温压电领域具有极佳的应用前景。

参考文献:

[1] ZHENG Longli, QI Shichao, WANG Chunming, et al. Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of high Curie temperature bismuth layer-structured bismuth titanate–tantalate (Bi_3TiTaO_9)[J]. Acta Phys Sin–Ch Ed, 2019, 68(14): 147701–147701.

[2] WU Jingen, GAO Xiangyu, CHEN Jianguo, et al Review of high temperature piezoelectric materials, devices, and applications[J]. Acta Phys Sin–Ch Ed, 2018, 67(20): 207701–207701.

[3] ZONG Lichao, ZENG Jiangtao, ZHAO Suchuan, et al. Study on *A*-site cation doping of $CaBi_2Nb_2O_9$ with bismuth layered structure[J]. J Inorg Mater, 2012, 27(7): 726–730.

[4] YAN Haixue, LI Chengen, ZHOU Jiaguang, et al. Structures and properties of bismuth layer-structured piezoelectric ceramics with high T_c[J]. J Inorg Mater, 2000, 15(2): 209–220.

[5] HU Hao, JIANG Xiangping, CHEN Chao, et al. Influence of Ce^{3+} substitution on the structure and electrical characteristics of bismuth-layer $Na_{0.5}Bi_{8.5}Ti_7O_{27}$ ceramics[J]. J Inorg Mater, 2019, 34(9): 997–1003.

[6] ZENG Xiangxiong, YANG Jinchao, ZUO Lian, et al. Li/Ce/La

multidoping on crystal structure and electric properties of $CaBi_2Nb_2O_9$ piezoceramics[J]. J Inorg Mater, 2019, 34(4): 379–386.

[7] AURIVILLIUS B. Mixed bismuth oxides with layer lattices[J]. Ark Kemi, 1949, 1: 499–499

[8] KIKUCHI T, WATANABE A, UCHIDA K. A family of mixed-layer type bismuth compounds[J]. Mater Res Bull, 1977, 12(3): 299–304.

[9] KOBAYASHI T, NOGUCHI Y, MIYAYAMA M. Polarization properties of superlattice-structured $Bi_4Ti_3O_{12}$–$BaBi_4Ti_4O_{15}$ single crystals and ceramics: comparison with $Bi_4Ti_3O_{12}$ and $BaBi_4Ti_4O_{15}$[J]. Jpn J Appl Phys, 2004, 43(9B): 6653–6657.

[10] BLAKE S M, FALCONER M J, MCCREEDY M, et al. Cation disorder in ferroelectric Aurivillius phases of the type $Bi_2ANb_2O_9$ (A= Ba, Sr, Ca)[J]. J Mater Chem, 1997, 7(8): 1609–1613.

[11] KENNEDY B J, ZHOU Q, KUBOTA Y, et al. Cation disorder and phase transitions in the four-layer ferroelectric Aurivillius phases $ABi_4Ti_4O_{15}$ (A=Ca, Sr, Ba, Pb)[J]. J Solid State Chem, 2008, 181(6): 1377–1386.

[12] SUAREZ D Y, REANEY I M, LEE W E. Relation between tolerance factor and T_C in Aurivillius compounds[J]. J Mater Res, 2001, 16(11): 3139–3149.

[13] ISUPOV V A. Anomalous properties of $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ layered ferroelectrics[J]. Inorg Mater, 2006, 42(11): 1236–1242.

[14] HOU R Z, CHEN X M. Dielectric properties of La^{3+} substituted $BaBi_8Ti_7O_{27}$ ceramics[J]. Mater Res Bull, 2003, 38(1): 63–68.

[15] WANG W, ZHU J, MAO X Y, et al. Properties of tungsten-doped $Bi_4Ti_3O_{12}$–$SrBi_4Ti_4O_{15}$ intergrowth ferroelectrics[J]. Mater Res Bull, 2007, 42(2): 274–280.

[16] WANG C M, WANG J F, ZHANG S, et al. Electromechanical properties of *A*-site (LiCe)-modified sodium bismuth titanate ($Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$) piezoelectric ceramics at elevated temperature[J]. J Appl Phys, 2009, 105(9): 094110–094110.

[17] CHAKRABARTI A, BERA J. Structure and relaxor behavior of $BaBi_4Ti_{4-x}Zr_xO_{15}$ ceramics[J]. Curr Appl Phys, 2010, 10(2): 574–579.

[18] HAO H, LIU H X, CAO M H, et al. Study of *A*-site doping of $SrBi_4Ti_4O_{15}$ Bi-layered compounds using micro-Raman spectroscopy[J]. Appl Phys A–Mater, 2006, 85(1): 69–73.

[19] LIU G Z, WANG C, GU H S, et al. Raman scattering study of La-doped $SrBi_2Nb_2O_9$ ceramics[J]. J Phys D Appl Phys, 2007, 40(24): 7817–7820.

[20] HAO H, LIU H, OUYANG S. Structure and ferroelectric property of Nb-doped $SrBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics[J]. J Electroceram, 2009, 22(4): 357–362.

[21] DOBAL P S, KATIYAR R S. Studies on ferroelectric perovskites and Bi-layered compounds using micro-Raman spectroscopy[J]. J Raman Spectrosc, 2002, 33(6): 405–423.

[22] JIANG X, JIANG X, CHEN C, et al. Photoluminescence, structural, and electrical properties of erbium-doped $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ ferroelectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(4): 1332–1339.

[23] LIU J, ZOU G, JIN Y. Raman scattering study of $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ and its solid solutions[J]. J Phys Chem Solids, 1996, 57(11): 1653–1658.

[24] KUMAR S, KUNDU S, OCHOA D A, et al. Raman scattering, microstructural and dielectric studies on $Ba_{1-x}Ca_xBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics[J]. Mater Chem Phys, 2012, 136(2–3): 680–687.

[25] GRAVES P R, HUA G, MYHRA S, et al. The Raman modes of the Aurivillius phases: temperature and polarization dependence[J]. J Solid State Chem, 1995, 114(1): 112–122.

[26] SHAO C, LU Y, WANG D, et al. Effect of Nd substitution on the microstructure and electrical properties of $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ piezoceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(14): 3781–3789.

[27] BOKOLIA R, THAKUR O P, RAI V K, et al. Dielectric, ferroelectric and photoluminescence properties of Er^{3+} doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ ferroelectric ceramics[J]. Ceram Int, 2015, 41(4): 6055–6066.

[28] XIE X, WANG T, ZHOU Z, et al. Enhanced piezoelectric properties and temperature stability of $Bi_4Ti_3O_{12}$-based Aurivillius ceramics via W/Nb substitution[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 957–962.

[29] FUENTES M E, MEHTA A, LASCANO L, et al. The crystal structure of $BaBi_4Ti_4O_{15}$[J]. Ferroelectrics, 2002, 269(1): 159–164.

[30] DORRIAN J F, NEWNHAM R E, SMITH D K, et al. Crystal structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$[J]. Ferroelectrics, 1972, 3(1): 17–27.

[31] KOBAYASHI T, NOGUCHI Y, MIYAYAMA M. Enhanced spontaneous polarization in superlattice-structured $Bi_4Ti_3O_{12}$–$BaBi_4Ti_4O_{15}$ single crystals[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(1): 012907–012907.

[32] SUN L, CHEN Q, WU D, et al. Effect of (LiCe) doping in $(NaBi)_{0.48}[]_{0.04}Bi_2Nb_{1.97}W_{0.03}O_9$ high-temperature ceramics[J]. J Alloy Compd, 2015, 625: 113–117.

[33] SUAREZ D Y, REANEY I M, LEE W E. Relation between tolerance factor and T_c in Aurivillius compounds[J]. J Mater Res, 2001, 16(11): 3139–3149.

[34] ZHANG Faqiang, LI Yongxiang. Recent progress on bismuth layer-structured ferroelectrics[J]. J Inorg Mater, 2014, 29(5): 449–460.

[35] SUBBARAO E C. Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure[J]. J Am Ceram Soc, 1962, 45(4): 166–169.

[36] PENG D, ZOU H, XU C, et al. Er doped $BaBi_4Ti_4O_{15}$ multifunctional ferroelectrics: up-conversion photoluminescence, dielectric and ferroelectric properties[J]. J Alloy Compd, 2013, 552: 463–468.

[37] KOBAYASHI T, NOGUCHI Y, MIYAYAMA M. Giant polarization properties of Ba-based bismuth layer–structured ferroelectrics[J]. Key Eng Mat, 2006, 301: 3–6.

[38] LAU C M, XU X W, KWOK K W. Photoluminescence, ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of Er-doped BNT–BT multifunctional ceramics[J]. Appl Surf Sci, 2015, 336: 314–320.