第 49 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 4
2021 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200506

K/Ce 离子共掺对 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Ta_2O_9$ 陶瓷的结构与电学性能影响

许经东，江向平，陈　超，黄枭坤，聂　鑫，黄立伟

(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 333403)

摘　要：采用传统固相法制备$(NaBi)_{0.5-x}(KCe)_xBi_2Ta_2O_9$(NBTO–$x$，$0\leqslant x\leqslant 0.15$)无铅压电陶瓷，研究 K/Ce 离子含量对 NBTO 陶瓷结构和电学性能的影响。结果表明：所有陶瓷样品均生成了 m=2 的铋层状结构化合物，且未发现其他明显杂峰；随着 K/Ce 离子含量的增加，样品的 Curie 温度 T_C 逐渐降低；K/Ce 离子掺杂提高了样品的压电性能，压电常数 d_{33} 随掺杂量提高呈现出先升高后降低趋势，当 x=0.075 时，样品的综合性能达到最佳：d_{33}=19.0 pC/N，Curie 温度 T_C=735 ℃，介电损耗 tanδ=0.137%，体积密度 ρ=9.113 g·cm^{-3}；NBTO (x=0.075)陶瓷在 600 ℃退火 2 h，其 d_{33} 仍高达 17.8 pC/N，约为初始值(d_{33}=19.0 pC/N)的 93.7%，表现出良好的温度稳定性。

关键词：铋层状；高温压电陶瓷；电学性能
中图分类号：TQ174　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)04–0639–09
网络出版时间：2021–03–16



Effect of K/Ce Ions Co-doping on Structure and Electrical Properties of $Na_{0.5}Bi_{2.5}Ta_2O_9$ Ceramics

XU Jingdong, *JIANG Xiangping*, *CHEN Chao*, *HUANG Xiaokun*, *NIE Xin*, *HUANG Liwei*
(Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: A lead-free piezoelectric ceramic $(NaBi)_{0.5-x}(KCe)_xBi_2Ta_2O_9$(NBTO–$x$, $0\leqslant x\leqslant 0.15$) was prepared by a solid-state reaction method. The influence of K/Ce ions co-doping content on the structure and electrical properties of NBTO ceramic was investigated. Based on the results by X-ray diffraction, a bismuth layered structure compound with m=2 is formed in all the ceramic samples. The Curie temperature T_C of the samples decreases gradually with the increase of K/Ce ions co-doping content. The piezoelectric properties of the samples are improved due to K/Ce ions co-doping, The piezoelectric constant d_{33} initially increases and then decreases with the increase of K/Ce ions co-doping content. The ceramic with x of 0.075 exhibits the optimal properties, *i.e.*, d_{33} of 19.0 pC/N, the Curie temperature T_C of 735 ℃, dielectric loss tanδ of 0.137%, and volume density ρ of 9.113 g·cm^{-3}. The piezoelectric constant d_{33} of NBTO (x of 0.075) ceramic has a good temperature stability, and the d_{33} of NBTO ceramic annealed at 600 ℃ for 2 h is still as high as 17.8 pC/N, which is 93.7% of the original value (*i.e.*, d_{33}=19.0 pC/N).

Keywords: bismuth layer-structured; high temperature piezoelectric ceramics; electrical property

近年来，环境友好型钙钛矿压电陶瓷成为了研究热点，然而，低 Curie 温度限制了它们在高温特殊环境中的应用，如航空航天及核能领域。铋层状结构化合物(BLSFs)是一类重要的铁电材料，具有较高的 Curie 温度、低老化率、良好的抗疲劳等优异特性，这些特性使铋层状结构化合物能够运用于高温压电器件[1–4]，获得了广泛的关注。然而由于其自发极化(Ps)在 a–b 二维平面受到限制，矫顽场 Ec 高，致使它的压电活性较低[5]。为制备出高压电活性的铋层状无铅压电陶瓷，国内外研究人员通过一价阳

收稿日期：2020–07–08。　修订日期：2020–08–01。
基金项目：国家自然科学基金(51762024，51862016)；江西省自然科学基金(20192BAB206008，20192BAB212002)；江西省教育厅科技项目(GJJ190712，GJJ180718，GJJ180739)。
第一作者：许经东(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：江向平(1964—)，博士，教授。

Received date: 2020–07–08.　**Revised date:** 2020–08–01.
First author: XU Jingdong (1994–), male, Master candidate.
E-mail: 992630271@qq.com
Correspondent author: JIANG Xiangping (1964–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: jiangxp64@163.com

离子(Li^+、K^+、Na^+等)和三价阳离子(La^{3+}、Ce^{3+}、Nd^{3+}、Pr^{3+}等)进行 *A* 位复合掺杂或者对 *B* 位离子进行掺杂取代，如 Ta^{5+}/Nb^{5+}以及 W^{6+}/Cr^{3+}掺杂改性 BIT 陶瓷、Sc^{3+}/Ta^{5+}改性 BTNO 陶瓷[6–8]，来改善材料的压电性能，以实现其在器件方面更广泛的应用。

与 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ 材料类似，$Na_{0.5}Bi_{2.5}Ta_2O_9$ 也是一种典型的铋层状结构压电材料，其 Curie 温度高达 780 ℃，然而它的压电性能很低，压电常数 d_{33} 仅为 10.8 pC/N[9]。初瑞清等报道以稀土元素 Sm^{3+}掺杂 $SrBi_2Nb_2O_9$ 陶瓷，可提高其压电常数和剩余极化强度，最佳综合电学性能在 $SrBi_{1.97}Sm_{0.03}Nb_2O_9$ 中获得，$2Pr$=14 μC·cm^{-2}，d_{33}=19 pC/N，T_C=435 ℃[10]；罗雨涵等采用 Nd^{3+}掺杂 $Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ 陶瓷，压电常数 d_{33} 由 15 pC/N 提升为 24 pC/N，同时降低了介电损耗[11]；Long 等报道通过 Li^+/Ce^{3+}复合掺杂改性 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ 陶瓷材料，其压电性能获得显著提高(d_{33} 最高为 31 pC/N)[12]；通过 Li^+/Ce^{3+}，Na^+/La^{3+}复合取代 $CaBi_2Nb_2O_9$ 陶瓷，其压电常数 d_{33} 由 5 pC/N 分别提高到 13.3 pC/N 和 15.8 pC/N[13–14]。而对于 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Ta_2O_9$ 陶瓷材料，目前对其 *A* 位进行离子取代改性的报道有待研究。

因此，本工作采用传统固相法制备碱金属离子与稀土离子复合掺杂改性的 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Ta_2O_9$ 陶瓷，研究 K/Ce 离子掺杂对 NBTO 陶瓷的结构、电学性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统固相法制备了 $(NaBi)_{0.5-x}(KCe)_xBi_2Ta_2O_9$ (NBTO–*x*，*x*=0.000，0.050，0.075，0.100，0.125，0.150)陶瓷样品，以 Bi_2O_3 [99.999%，质量分数(下同)]、Ta_2O_5 (99.5%)、K_2CO_3 (99%)、Na_2CO_3 (99.8%)、CeO_2 (99.95%)为合成原料，具体操作工艺流程如下：1) 按相应化学计量比准确称量，置于球磨罐中球磨 24 h；2) 烘干，将粉料研磨，过 80 目筛(筛孔尺寸为 175 μm)，压成大片；3) 预烧，在 800 ℃保温 2 h，使陶瓷样品预合成；4) 将大片碾成粉末，过 80 目筛，球磨 24 h；5) 烘干，加入 5%浓度的 PVA 粘合剂造粒；6) 将粉料压成厚度约为 1 mm、直径约为 13 mm 的小圆片(压力约 383 MPa)，排胶，在 1 100~1 180 ℃下烧结 3 h；7) 磨片被银，在 180 ℃硅油中施加 8~11 kV/mm 电场高温极化 30 min 至 60 min，然后对其各项电性能进行检测。

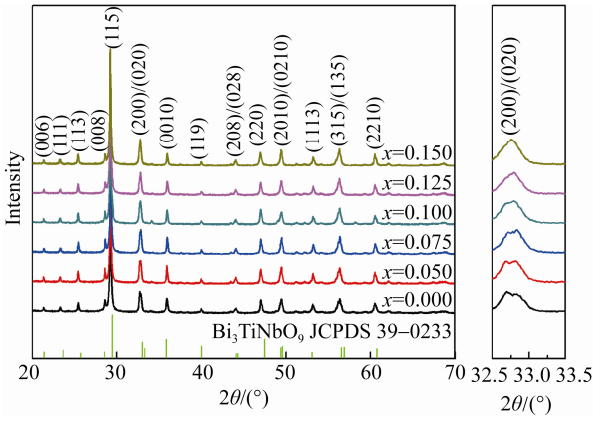
1.2 样品表征

采用德国 BRUKER/AXS 公司 D8 Advanced 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构，并用 GSAS 软件通过 Rietveld 法对 XRD 数据进行精修。采用法国 Horiba Jobin Yvon 公司 LabRAM HR800 高分辨显微 Raman 光谱仪测试样品在室温下的 Raman 图谱。采用美国 ThermoFisher 科技公司 EscaLab 250XiX 射线光电子能谱仪测试掺杂 Ce 离子价态及样品氧空位相对浓度。采用中国科学院声学所 ZJ-3A 型准静态压电系数测量仪测试样品的压电常数(d_{33})；采用德国 aixACCCT 公司 TF analyzer 2000 铁电综合测试系统测试样品的电滞回线。采用美国 Agilent 公司的 Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪在 100 Hz~1 MHz 分析仪测量样品的介电温谱，阻抗数据测试温度范围在 600 ℃到 750 ℃，使用 Z-view 软件对阻抗数据进行等效电路拟合。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1 为 NBTO–*x* (0≤*x*≤0.15)陶瓷样品在室温下的 XRD 谱。从图 1a 可以看出：所有样品的衍射峰都与 Bi_3TiNbO_9 的峰位相匹配(JCPDS 39-0233)，并且所有组分的最强峰晶面指数为(115)，与铋层状结构陶瓷最强衍射峰(11$\underline{2m+1}$)一致[15–16]，均生成了单一的 *m*=2 的 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Ta_2O_9$ 铋层状结构，同时未检测出其他杂峰，表明掺杂的 K/Ce 离子完全溶于晶格内，形成固溶体。图 1b 为 2*θ* 衍射角在 32.5°~33.5°范围内的 XRD 谱，随着 K/Ce 离子掺杂量的提高，(200)/(020) 2 个劈裂峰逐渐合并为 1 个峰，表明样品的晶格畸变程度逐渐降低[17]。



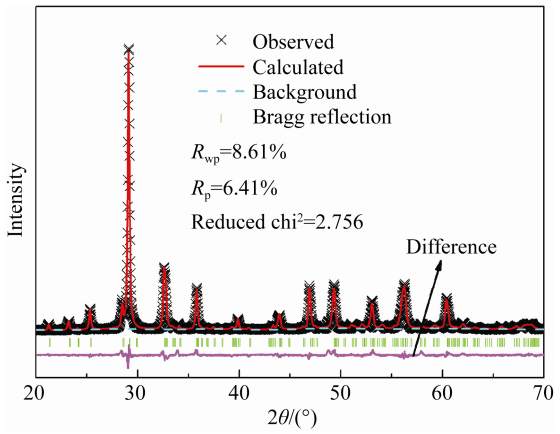
(a) 2*θ*=20°–50° (b) 2*θ*=32.5°–33.5°

图 1 NBTO–*x* 陶瓷样品的 XRD 谱

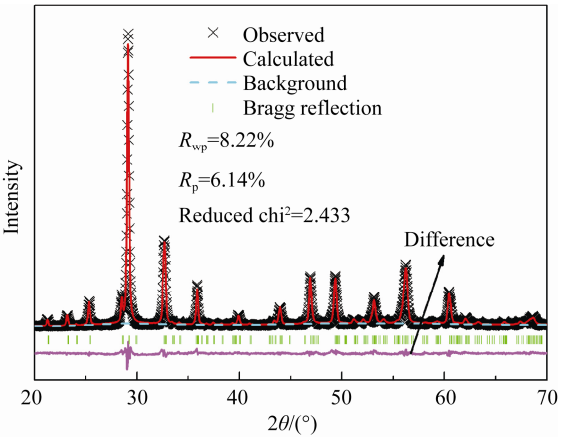
Fig. 1 XRD patterns of NBTO–*x* ceramics

为了进一步研究 K/Ce 离子掺杂对晶体结构的影响，利用 GSAS-EXPGUI 软件对其 XRD 进行 Rietveld 精修拟合，空间群为正交相的 $A2_1am$。图 2 为室温下 NBTO (x=0.000)和 NBTO (x=0.075)样品的精修图谱，从图 2 可以看出：XRD 谱经过拟合，NBTO (x=0.000)样品的精修参数分别为：R_{wp}=8.61%、R_p=6.41%和 chi^2=2.756；NBTO (x=0.075)样品的精修参数分别为：R_{wp}=8.22%、R_p=6.14%和 chi^2=2.433。

表 1 为各组分样品的精修晶胞参数。由表 1 可知，随着掺杂量的增多，陶瓷样品的晶胞常数 b 与晶胞体积 V 逐渐增大。对于正交结构，a/b 可以在一定程度上表示结构的畸变程度[18]，较小的 a/b 值反映了较小的正交畸变和较高的对称性。a/b 值随着 x 的增加而逐渐减小，从 1.005 23 下降至 1.003 97，表明 K/Ce 离子掺杂降低了材料的正交畸变，提高了材料的结构对称性。



(a) x=0.000



(b) x=0.075

图 2　室温下 NBTO (x=0.000)和 NBTO (x=0.075)的 XRD 精修谱

Fig. 2　Rietveld refinements for NBTO (x=0.000) and NBTO (x=0.075) at room temperature

表 1　NBTO–x 陶瓷样品的晶胞参数

Table 1　Lattice parameters of NBTO–x ceramics

x/mol	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	a/b
0.000	0.547 63	0.544 78	2.497 10	0.744 98	1.005 23
0.050	0.547 64	0.544 94	2.496 94	0.745 17	1.004 94
0.075	0.547 60	0.544 96	2.498 11	0.745 48	1.004 85
0.100	0.547 69	0.545 50	2.495 96	0.745 71	1.004 02
0.125	0.547 77	0.545 58	2.496 34	0.746 03	1.004 01
0.150	0.547 79	0.545 63	2.496 52	0.746 18	1.003 97

2.2　K/Ce 离子掺杂 NBTO 陶瓷的 Raman 光谱分析

图 3 为室温下 NBTO–x ($0 \leqslant x \leqslant 0.15$)陶瓷样品在 532 nm 激发波长下测得的 Raman 光谱，样品的 Raman 图谱通过洛伦兹函数拟合可以分为 18 个独立的 Raman 峰，Raman 模数分别位于 62、84、108、135、151、178、213、251、309、357、415、444、488、520、590、663、798 和 822 cm^{-1} 处。低频率振动模(小于 200 cm^{-1})主要归因于 A 位离子的振动，大于 200 cm^{-1} 的振动模主要源于 TaO_6 八面体的振动[19]。位于 62 cm^{-1} 处的振动模来源于铋氧层$(Bi_2O_2)^{2+}$中的 Bi^{3+}振动，位于 84 cm^{-1} 和 178 cm^{-1} 处的振动模强度和频率发生了改变，它们对应于钙钛矿中 A 位离子的振动，说明 K/Ce 离子部分取代了 A 位的 Na/Bi 离子。798 cm^{-1} 和 822 cm^{-1} 处的振动模分别与 Ta—O 平面(Eg)内的氧离子(O_4，O_5)的振动以及氧八面体[A1g (O2, O3)]的拉伸振动有关[20–22]，其中 798 cm^{-1} 处振动模随着 K/Ce 离子掺杂量增加向高频率方向偏移，这可能是因为存在少量 Ce^{4+}进入 B 位取代 Ta^{5+}[17]。

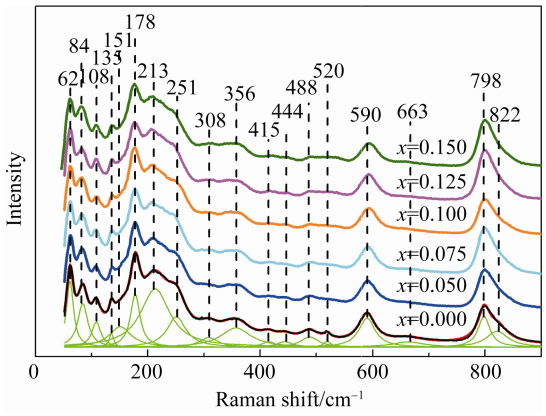


图 3　室温下 NBTO–x 陶瓷样品的 Raman 光谱

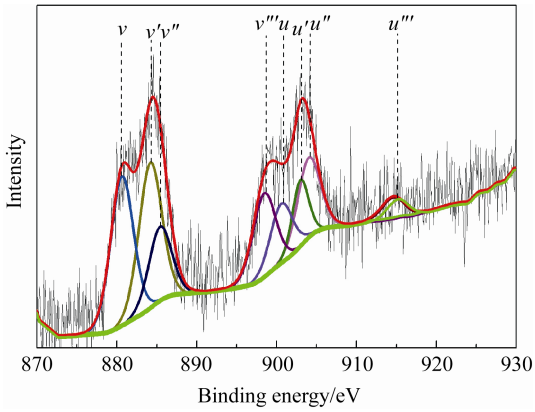
Fig. 3　Raman spectra of NBTO–x ceramic samples at room temperature

2.3　K/Ce 离子掺杂 NBTO 陶瓷的 XPS 能谱分析

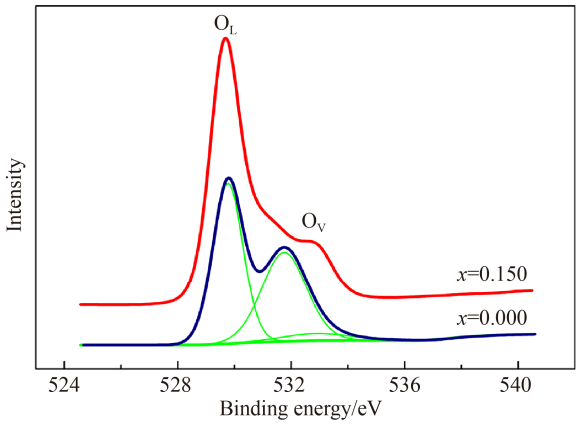
为了确定样品中 Ce 离子的价态，利用 X 射线光电子能谱(XPS)对 NBTO (x=0.150)样品进行分析。

图 4a 为 NBTO (x=0.150)陶瓷样品中 Ce3d 的高分辨 XPS 能谱，通过 Avantage 软件对 Ce3d 进行分峰拟合，可以将其分解成 8 个不同的峰，分别为 v，v'，v''，v'''，u，u'，u''和 u'''，其中 v/u，v''/u''和 v'''/u'''对应于 Ce^{4+}3d 谱峰，v'/u'则对应于 Ce^{3+}3d 谱峰[23]。图 4a 拟合结果表明：在 NBTO–x 陶瓷样品中，Ce^{3+}和 Ce^{4+}共存。

图 4b 为 NBTO–x (x=0.000，x=0.150)陶瓷样品中 O1s 窄扫高分辨 XPS 能谱。对其分峰拟合可以得到 3 个结合能不同的独立峰，分别对应于晶格氧(O_L)、表面吸附 OH 基团(O_V)以及水分子氧[24]。陶瓷材料表面氧空位的形成类似于氢键的吸附过程，因此可以将表面吸附 OH 基团的峰面积等价表示为陶瓷表面氧空位的含量，而 O_V/O_L 峰面积的比值可以等价表示为陶瓷材料中氧空位的相对浓度[25–26]，其相关计算结果如下表 2 所示。由表 2 可知，纯组分 NBTO 氧空位相对浓度为 0.82，NBTO (x=0.150)



(a) Ce3d



(b) O1s

图 4 NBTO 和 0.150K/Ce 掺杂 NBTO 的高分辨 XPS 谱

Fig. 4 High-resolution of XPS spectra of NBTO and 0.150K/Ce-doped NBTO

表 2 XPS 谱中 O_V 和 O_L 峰的参数

Table 2 Parameters of O_V and O_L peaks in XPS spectra

Sample No.	O_V	O_L	O_V/O_L
NBTO–0.000	44.97	55.03	0.82
NBTO–0.150	47.20	52.80	0.89

氧空位相对浓度为 0.89，表明 K/Ce 离子掺杂使得陶瓷材料的氧空位浓度增加，这是由于 Ce^{4+}掺杂进入 B 位，取代 Ta^{5+}[17]，从而导致材料的氧空位浓度增多，相应的缺陷方程式如式(1)所示。这与前面的 Raman 光谱分析相吻合。

$$2CeO_2 \xrightarrow{Ta^{5+}} 2Ce'_{Ta} + 4O_O + V_O^{\cdot\cdot} \quad (1)$$

2.4 介电性能分析

图 5 为 NBTO–x 陶瓷样品在 100 kHz 频率下的介电温谱。从图 5 可以看出：随着掺杂量 x 的增加，样品的 Curie 温度 T_C 呈下降趋势，从 770 ℃降低至 662 ℃。铋层状结构陶瓷的 Curie 温度 T_C 主要与材料的晶格畸变有关，而晶格畸变可以通过容忍因子 t 来表征：

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

式中：r_A、r_B、r_O 分别为 A 位离子半径、B 位离子半径和氧离子半径[27]。容忍因子 t 越大，Curie 温度 T_C 越低。由于离子半径较大的 K^+ (0.133 nm)取代了 A 位离子半径较小的 Na^+ (0.095 nm)，从而导致容忍因子 t 增大，晶格畸变程度减弱，Curie 温度降低，与 XRD 分析结果相一致；样品在 Curie 温度处的介电峰逐渐宽化，这是由于 K/Ce 离子部分取代 Na/Bi 离子使得 A 位离子混乱度增加，表现出介电弛豫；铁电材料的相对介电常数一般与材料的离子极化率有关[28–29]，样品在 Curie 温度处的相对介电常数(ε_r)

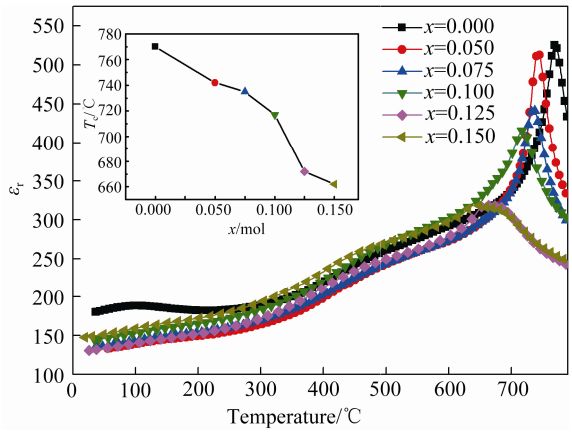


图 5 100 kHz 频率下 NBTO–x 陶瓷相对介电常数 ε_r 随温度变化曲线

Fig. 5 Temperature dependence of relative dielectric constant ε_r of NBTO–x ceramics at 100 kHz

随着 K/Ce 离子掺杂含量的增加逐渐减少，这是由于 Bi^{3+}核外的一对 6*s* 电子对材料极化率的贡献非常大，Ce^{3+}取代 Bi^{3+}后，降低了 Bi 的 6*s* 轨道与 O 的 2*p* 轨道的杂化强度，从而导致 NBTO–*x* 陶瓷介电常数降低。

对于弛豫性铁电体，在 Curie 温度以上，相对介电常数 ε_r 与温度 T 的关系通常采用修正的 Curie–Weiss 公式拟合。修正后的 Curie–Weiss 定理表达式为：

$$\frac{1}{\varepsilon_r}-\frac{1}{\varepsilon_m}=C^{-1}\left(T-T_m\right)^{\gamma} \tag{3}$$

式中：ε_m 为介电常数的峰值；T_m 为介电峰值所对应的温度；C 为 Curie 常数；γ 为衡量相变弥散程度的弥散因子。γ 的取值范围为 1~2 之间，当 γ=1 时为正常铁电体，当 γ=2 时则为理想的弛豫铁电体。以 $\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_m)$为纵坐标，$\ln(T-T_m)$为横坐标做图，结果如图 6 所示。由图 6 可知，随着 K/Ce 离子掺杂含量的增加，样品拟合的弥散因子 γ 从 1.416 逐渐增大为 1.893，样品逐渐表现出弥散相变的特征，且弥散程度随着掺杂量的增加而增大[30]，表明样品具有介电弛豫特性。

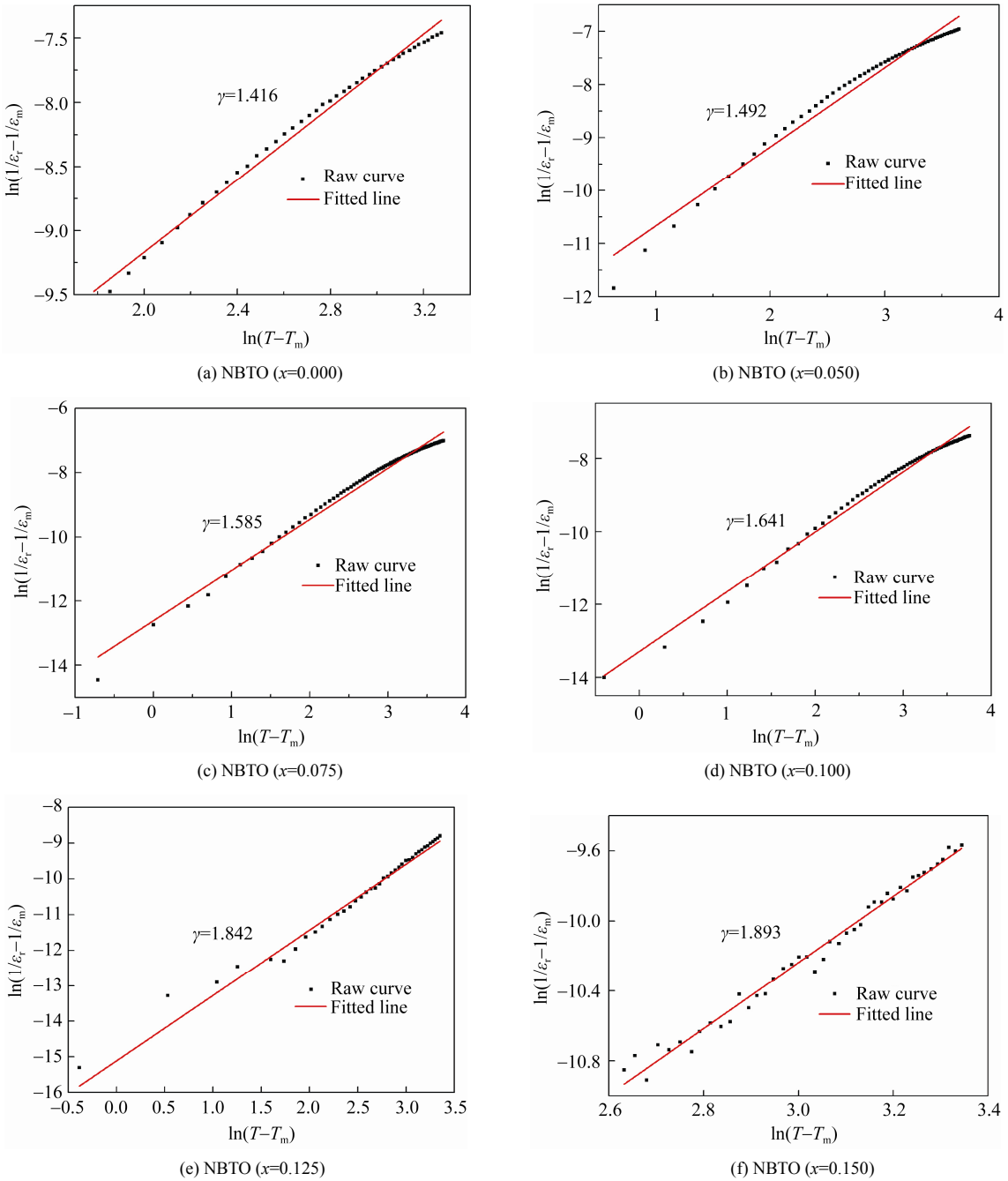


图 6　100 kHz 频率下 NBTO–*x* 陶瓷 $\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_m)$与 $\ln(T-T_m)$关系曲线

Fig. 6　Relationship between $\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_m)$ and $\ln(T-T_m)$ of NBTO–*x* ceramics at 100 kHz

图 7 为 NBTO–x 陶瓷样品在 100 kHz 下介电损耗 tanδ 随温度变化曲线。从图 7 可以看出：所有组分的介电损耗峰位于 400~500 ℃之间，且随着 K/Ce 离子掺杂含量的提高，介电损耗峰向低温方向偏移，介电损耗值逐渐增加，这是由于氧空位浓度增加导致的[9]；在 30~300 ℃温度范围内，样品的 tanδ 一直较小，在 300 ℃时，所有组分的 tanδ 也不到 5%，表明 NBTO–x 陶瓷在高温领域具有潜在的应用。

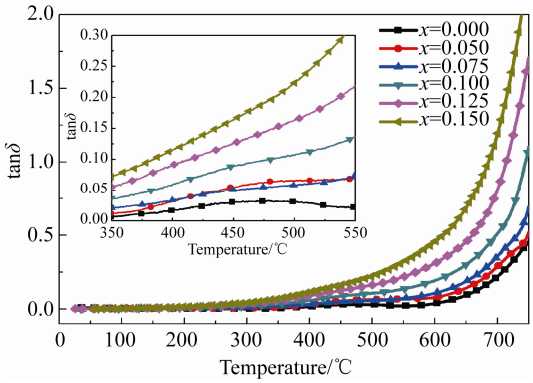


图 7 100 kHz 频率下 NBTO–x 陶瓷介电损耗 tanδ 随温度关系曲线

Fig. 7 Temperature dependence of the dielectric loss (tanδ) for the NBTO–x ceramics at 100 kHz

为了研究 NBTO–x 陶瓷样品在高温下的电导行为，图 8 为各组分陶瓷样品在 600~750 ℃温度范围内的复阻抗图谱。由图 8 可以看出，所有曲线均呈现半圆弧形状，对应于陶瓷的晶粒阻抗[31]。同时随着温度的不断升高，圆弧逐渐变小，材料的阻抗逐渐减小，表明材料具有典型的负温度系数(NTCR)阻抗效应[32]。交流电导激活能(E_a)通常满足 Arrhennius 定律，其方程式可表述为：

$$\delta=\delta_0 \exp(-E_a / kT) \quad (4)$$

其中：δ_0 为指前因子；k 为 Boltzmann 常数；E_a 为交流电导激活能；T 为热力学绝对温度[33–35]。

如图 8 插图所示，通过线性拟合计算出直流电导激活能 E_a 在 0.910~1.597 eV 之间，与氧空位缺陷移动所需要的能量相对应[33, 35]，这表明氧空位对材料的电导行为占据主导地位。且随着掺杂量 x 的增加，激活能 E_a 逐渐降低，这是由于少量 Ce^{4+}进入 B 位，取代 Ta^{5+}作为受主掺杂[17]，从而使得晶粒内部氧空位增多，载流子数量增多，激活能下降。这与介电损耗、Raman 光谱以及 XPS 能谱分析相吻合。

2.5 铁电与压电性能

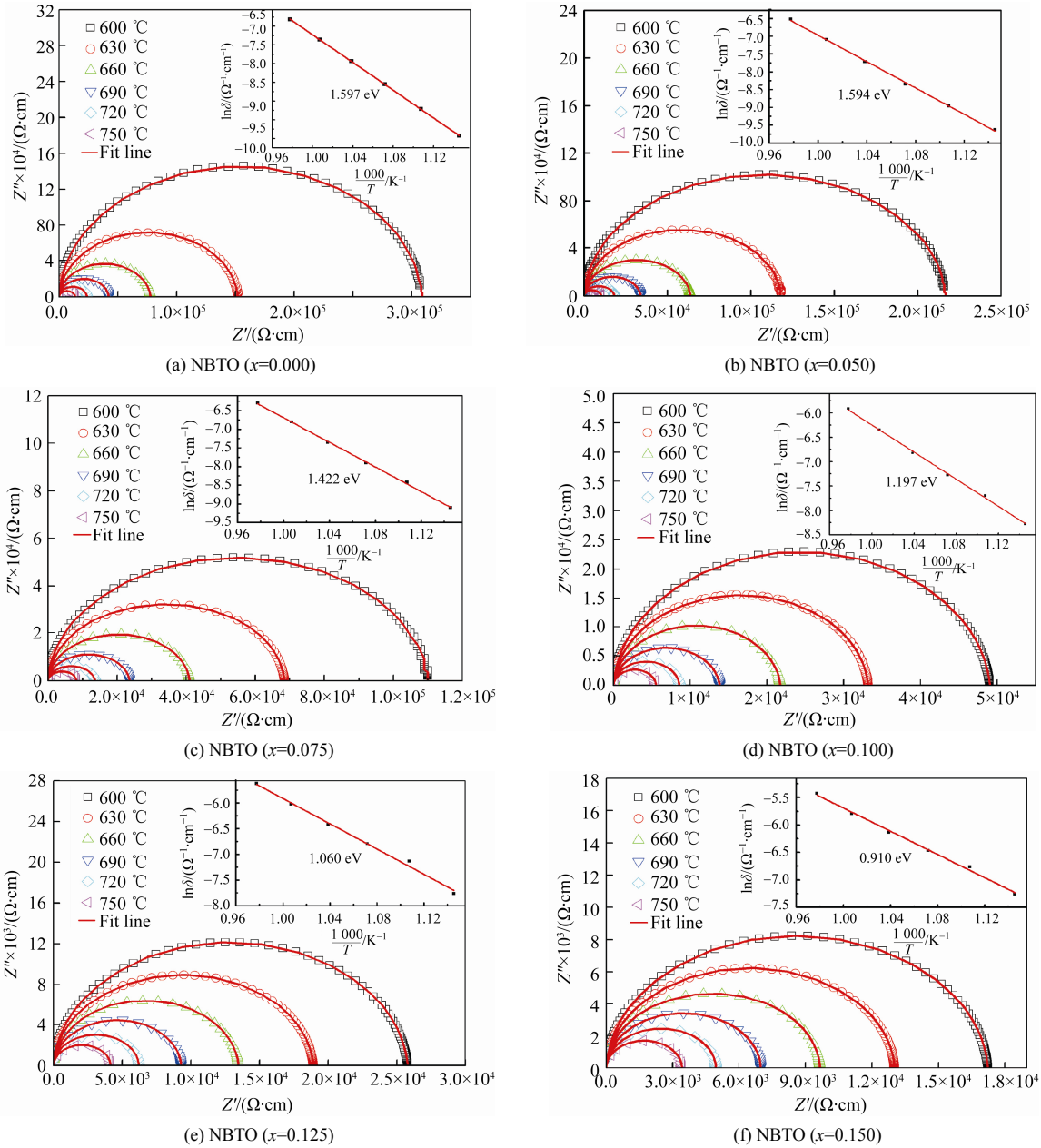
图 9 为 NBTO (x=0.000)陶瓷样品从室温至 180 ℃的电滞回线(P–E)曲线。由于铋层状结构材料在常温条件下矫顽场较高，铁电畴难以翻转[36]，极化不完全，导致其无法得到较为饱和的 P–E 回线，因此通过不断升高测试温度使其趋于饱和。由图 9 可知：随着温度的不断提升，NBTO (x=0.000)陶瓷样品的 P–E 回线逐渐趋于饱和，2Pr 逐渐增加，同时可以看出 150 ℃和 180 ℃NBTO (x=0.000)陶瓷样品的 2Pr 变化不大，表明在 180 ℃温度条件下，NBTO (x=0.000)陶瓷样品的 P–E 回线已经接近饱和，且与极化条件基本一致。

图 10 为 NBTO (x=0.000)与最优组分 NBTO (x=0.075)陶瓷样品在 180 ℃的 P–E 回线。由图 10 可知，NBTO (x=0.000，0.075)陶瓷样品的 P–E 回线在 120 kV/cm 电场下都接近饱和，2P_r 由 9.06 μC·cm^{-2} 增大为 10.64 μC·cm^{-2}，与之相对应的压电常数 d_{33} 由 11.3 pC/N 增大为 19.0 pC/N，因此，可推测 d_{33} 的增大是由于 K/Ce 离子的掺入，使得在相同极化条件下的 NBTO–x 陶瓷材料极化更充分，剩余极化强度提高所致。

图 11 为室温下 NBTO–x 陶瓷的压电常数 d_{33} 曲线。通过测试样品不同位置的 d_{33}，计算出 NBTO–x 陶瓷的 d_{33} 标准差在 0.05~0.21 范围内波动，表明材料的压电性能均匀性良好，这对于 Curie 温度较高、运用于高温环境中的铋层状结构陶瓷材料尤为重要。

图 12 为 NBTO–x 陶瓷的 d_{33} 和退火温度关系曲线，样品在每个温度点退火保温 2 h。从图 12 可以看出：在 500 ℃前，所有样品 d_{33} 随退火温度的增加减少的比较平缓，仍保持在较高水平，表现出良好的温度稳定性，尤其是掺杂量为 0.075 mol 的样品，在 600 ℃退火 2 h，其 d_{33} 仍高达 17.8 pC/N，约为初始值(d_{33}=19.0 pC/N)的 93.7%，表明 NBTO (x=0.075)陶瓷可以有效的应用于高温领域。

表 3 为室温 100 kHz 频率下 NBTO–x 陶瓷的电性能和体积密度数据，随着掺杂量的增加，样品的 Curie 温度从 770 ℃下降为 662 ℃，仍处于较高水平；d_{33} 随着掺杂量的提高先增大后减小；所有样品的体积密度都在 8.90 g·cm^{-3} 以上，表明样品的致密性良好。当 x=0.075 时，材料的综合性能达到最佳：陶瓷样品的 d_{33} 达到最大值 19.0 pC/N，T_C 为 735 ℃，tanδ 为 0.137%，体积密度 ρ 为 9.113 g·cm^{-3}。



(a) NBTO (x=0.000)　(b) NBTO (x=0.050)

(c) NBTO (x=0.075)　(d) NBTO (x=0.100)

(e) NBTO (x=0.125)　(f) NBTO (x=0.150)

图 8　NBTO–x 陶瓷在不同温度下的复阻抗曲线

Fig. 8　Complex impedance plots of NBTO–x ceramics at different temperature

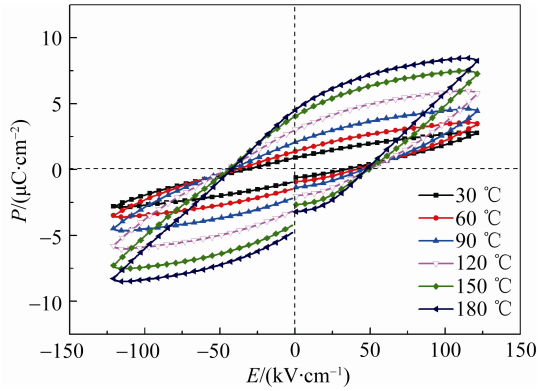


图 9　NBTO (x=0.000)陶瓷样品的变温电滞回线

Fig. 9　Ferroelectric hysteresis loops of NBTO (x=0.000) ceramics at variable temperature

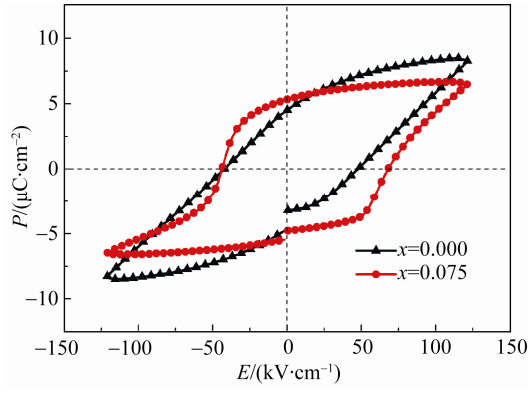


图 10　NBTO (x=0.000，0.075)陶瓷样品在 180 ℃的电滞回线

Fig. 10　Ferroelectric hysteresis loops of NBTO (x=0.000, 0.075) ceramics at 180 ℃

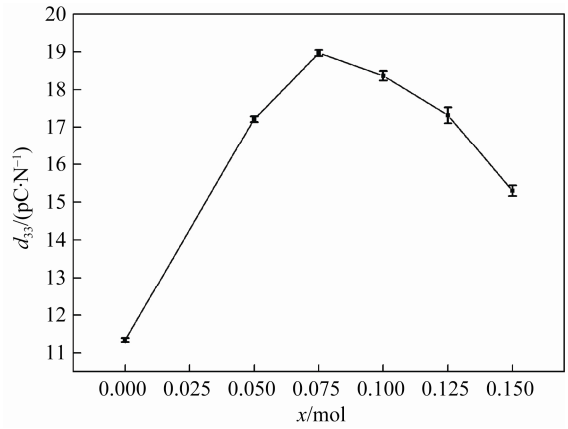


图 11　室温下 NBTO–x 陶瓷 d_{33} 曲线

Fig. 11　d_{33} curve of NBTO–x ceramic at room temperature

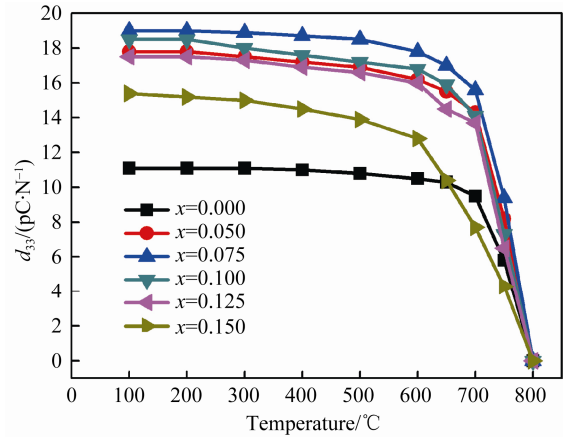


图 12　NBTO–x 陶瓷 d_{33} 和退火温度关系曲线

Fig. 12　Annealing temperature dependence of piezoelectric constant (d_{33}) of NBTO–x ceramics

表 3　NBTO–x 陶瓷的电性能和体积密度

Table 3　Electrical properties and volume density of NBTO–x ceramics

x/mol	T_C/℃	tan(δ/%)	d_{33}/(pC·N^{-1})	ρ/(g·cm^{-3})
0.000	770	0.991	11.3	8.952
0.050	742	0.131	17.3	9.028
0.075	735	0.137	19.0	9.113
0.100	717	0.230	18.5	9.032
0.125	672	0.253	17.5	9.012
0.150	662	0.259	15.4	8.912

3　结论

1) 所有的 NBTO–x 样品均为单一的 m=2 的铋层状结构。

2) 适量的 K/Ce 离子掺杂可使陶瓷样品的压电活性得到明显的增强，且 Curie 温度仍能保持在 700 ℃以上。x=0.075 时样品的综合性能达到最佳：T_C=735 ℃，tanδ=0.137%，d_{33}=19.0 pC/N，ρ=9.113 g·cm^{-3}。

3) 500 ℃前，所有组分的陶瓷样品均未出现明显的退极化现象，表现出良好的温度稳定性。NBTO (x=0.075)陶瓷样品在 600 ℃退火 2 h，其 d_{33} 仍高达 17.8 pC/N，约为初始值(d_{33}=19.0 pC/N)的 93.7%。

参考文献:

[1] 张飞洋, 闫锋, 郇正利, 等. NaCe 掺杂 $CaBi_2Nb_2O_9$ 铋层状压电陶瓷的制备及性能研究[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(5): 650–654.
ZHANG F Y, YAN F, XUN Z L, et al. J Ceram (in Chinese), 2019, 40(5): 650–654.

[2] ZHANG S, YU F. Piezoelectric materials for high temperature sensors[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(10): 3153–3170.

[3] PARK B H, KANG B S, BU S D, et al. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories[J]. Nat, 1999, 401(6754): 682–684.

[4] FANG P, FAN H, LI J, et al. Lanthanum induced larger polarization and dielectric relaxation in Aurivillius phase $SrBi_{2-x}La_xNb_2O_9$ ferroelectric ceramics[J]. J Appl Phys, 2010, 107(6): 064104–064104.

[5] ZENG X, CAO F, PENG Z, et al. Crystal structure and electric properties of (Li, Ce, Nd)-multidoped $CaBi_2Nb_2O_9$ high temperature ceramics[J]. Ceram Int, 2017, 44(3): 3069–3076.

[6] HOU J, KUMAR R V, QU Y, et al. B-site doping effect on electrical properties of $Bi_4Ti_{3-2x}Nb_xTa_xO_{12}$ ceramics[J]. Scr Mater, 2009, 61(6): 664–667.

[7] GAI Z G, ZHAO M L, SU W B, et al. Influences of Sc/Ta co-substitution on the properties of ultra-high temperature Bi_3TiNbO_9-based piezoelectric ceramics[J]. J Electroceram, 2013, 31(1): 143–147.

[8] HOU J, QU Y, VAISH R, et al. Crystallographic evolution, dielectric, and piezoelectric properties of $Bi_4Ti_3O_{12}$:W/Cr ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(5): 1414–1421.

[9] LONG C, FAN H, WU Y, et al. Hole conduction and electro-mechanical properties of $Na_{0.5}Bi_{2.5}Ta_2O_9$-based piezoelectric ceramics with the $Li^+/Ce^{3+}/Sc^{3+}$ modification[J]. J Appl Phys, 2014, 116(7): 074111.1–074111.9.

[10] YAO Z R, LI H Y, MA M Z, et al. Preparation and electrical properties of $SrBi_{2-x}Sm_xNb_2O_9$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2016, 27(2): 2114–2119.

[11] 罗雨涵, 江向平, 陈超, 等. Nd^{3+}掺 $Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ 压电陶瓷的结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(3): 346–353.
LUO Yuhan, JIANG Xiangping, CHEN Chao, et al. Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 45(3): 346–353.

[12] LONG C, FAN H, LI M. High temperature Aurivillius piezoelectrics: the effect of (Li, Ln) modification on the structure and properties of $(Li, Ln)_{0.06}(Na, Bi)_{0.44}Bi_2Nb_2O_9$ (Ln=Ce, Nd, La and Y)[J]. Dalton Trans, 2013, 42(10): 3561–3570.

[13] TIAN X X, QU S B, DU H L, et al. Effects of (LiCe) co-substitution on the structural and electrical properties of $CaBi_2Nb_2O_9$ ceramics[J]. Chin Phys B, 2012, 21(3): 0377011–0377015.

[14] 宗立超, 曾江涛, 赵苏串, 等. 含铋层状结构陶瓷 $CaBi_2Nb_2O_9$ 的 A 位掺杂改性研究[J]. 无机材料学报, 2012, 27(7): 726–730.
ZONG L C, ZENG J T, ZHAO S C, et al. Study on A-site cation doping of $CaBi_2Nb_2O_9$ with bismuth layered structure[J]. Inorg Mater (in Chinese), 2012, 27(7): 726–730.

[15] YAN H X, LI C E, ZHOU J G, et al. Effects of *A*-site (NaCe) substitution with Na-deficiency on structures and properties of $CaBi_4Ti_4O_{15}$-based high-Curie-temperature ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2001, 40(11): 6501.

[16] WANG C, WANG J, 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): 463.

[17] PENG Z, CHEN Q, LIU D, et al. Evolution of microstructure and dielectric properties of (LiCe)-doped $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ Aurivillius type ceramics[J]. Curr Appl Phys, 2013, 13(7): 1183–1187.

[18] ZENG X, CAO F, PENG Z, et al. Crystal structure and electrical properties of (Li, Ce, Nd)-multidoped $CaBi_2Nb_2O_9$ high temperature ceramics[J]. Ceram Int, 2018, 44(3): 3069–3076.

[19] WANG W, GU S P, MAO X Y, et al. Effect of Nd modification on electrical properties of mixed-layer Aurivillius phase $Bi_4Ti_3O_{12}$-$SrBi_4Ti_4O_{15}$[J]. J Appl Phys, 2007, 102(2): 024102.1–024102.9.

[20] DAS R R, PEREZ W, KATIYAR R S, et al. Structural investigation of $(Sr_{1-x}Ca_x)Bi_2Ta_2O_9$ ceramics[J]. J Raman Spectrosc, 2002, 33(4): 219–222.

[21] LONG C, FAN H, LI M, et al. Crystal structure and enhanced piezoelectric properties of scandium and bismuth-excess modified aurivillius oxides, $Na_{0.5-x}Bi_{2.5+x}Nb_{2-x}Sc_xO_9$[J]. Eur J Inorg Chem, 2013, 2013(32): 5622–5630.

[22] VERMA M, SREENIVAS K, GUPTA V. Influence of La doping on structural and dielectric properties of $SrBi_2Nb_2O_9$ ceramics[J]. J Appl Phys, 2009, 105(2): 024511.

[23] XU Y, SONG C, DING X, et al. Tailoring lattices of Bi2WO6 crystals via Ce doping to improve the shielding properties against low-energy gamma rays[J]. J Phys Chem Solids, 2019, 127: 76–80.

[24] CHARKIN D O, KAZAKOV S M, KALMYKOV S N, et al. Synthesis and XPS studies of uranium-bearing Aurivillius-derived layered perovskites[J]. J Alloys Compd, 2016, 677: 271–280.

[25] LUO B. Role of the defect in determining the properties of $PbTi_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ thin films[J]. J Appl Phys, 2017, 122(19): 195104.

[26] JING L, XIN B, YUAN F, et al. Effects of surface oxygen vacancies on photophysical and photochemical processes of Zn-doped TiO_2 nanoparticles and their relationships[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(36): 17860–17865.

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

[28] DURAN-MARTIN P, CASTRO A, MILLAN P, et al. Influence of Bi-site substitution on the ferroelectricity of the aurivillius compound $Bi_2SrNb_2O_9$[J]. J Mater Res, 1998, 13(9): 2565–2571.

[29] EZHILVALAVAN S, XUE J, WANG J, et al. Dielectric relaxation in $SrBi_2(V_{0.1}Nb_{0.9})_2O_9$ layered perovskite ceramics[J]. Mater Chem Phys, 2002, 75(1): 50–55.

[30] SUN L, FENG C, CHEN L, et al. Dielectric and piezoelectric properties of $SrBi_{2-x}Sm_xNb_2O_9$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, and 0.4) ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(12): 3875–3881.

[31] 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.

[32] JIANG X, JIANG X, CHEN C, et al. Effect of potassium sodium niobate (KNN) substitution on the structural and electrical properties of $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ ceramics[J]. J Phys D, 2016, 49(12): 125101.

[33] KUMAR S, VARMA K B. Influence of lanthanum doping on the dielectric, ferroelectric and relaxor behaviour of barium bismuth titanate ceramics[J]. J Phys D, 2009, 42(7): 075405.

[34] PARIDA G, BERAN J. Electrical properties of niobium doped $Bi_4Ti_3O_{12}$–$SrBi_4Ti_4O_{15}$ intergrowth ferroelectrics[J]. Ceram Int, 2014, 40(2): 3139–3144.

[35] XU Q, LANAGAN M T, LUO W, et al. Electrical properties and relaxation behavior of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$–$BaTiO_3$ ceramics modified with $NaNbO_3$[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(10): 2469–2477.

[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 Alloys Compd, 2013, 552: 463–468.