第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200827

La^{3+}掺杂对 $CaBi_2Nb_2O_9$ 压电陶瓷结构与电学性能的影响

黄立伟，江向平，陈 超，黄枭坤，聂 鑫，许经东，王和鹏，蒋泽云

(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，景德镇 333001)

摘 要：采用传统固相法制备 $Ca_{1-x}La_xBi_2Nb_2O_9$ (CBN–*x*La, *x*=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10)陶瓷，研究了 La^{3+}掺杂对 $CaBi_2Nb_2O_9$ 陶瓷的晶体结构、微观形貌、介电性能、压电及铁电性能以及高温导电机制的影响。结果表明，适量的 La^{3+}取代 Ca^{2+}优化了晶体结构，细化晶粒，通过施主掺杂降低了氧空位，有效地改善了 $CaBi_2Nb_2O_9$ 陶瓷的电性能。其中 $Ca_{0.92}La_{0.08}Bi_2Nb_2O_9$ 是最优组分，获得压电性能 d_{33}、Curie 温度 T_C 和剩余极化强度 $2P_r$ 分别为 11.7 pC/N、905 ℃和 9.51 μC/cm^2，并且在 550 ℃条件下的 tanδ为 3.87%，退火处理后，所有组分样品在 800 ℃条件下均保持较稳定压电性能。复阻抗谱表明阻抗是由晶粒晶界共同作用，导电机制与氧空位有密切关系，且 La^{3+}能有效提高高温电阻率，使得其在高温传感器中具有应用潜力。

关键词：压电陶瓷；微观结构；介电性能；铁电性能；导电机制；铌酸铋钙
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0648–11
网络出版时间：2021–03–16



Influence of La^{3+} Doping on Structure and Electrical Properties of $CaBi_2Nb_2O_9$ Piezoceramics

HUANG Liwei, *JIANG Xiangping*, *CHEN Chao*, *HUANG Xiaokun*, *NIE Xin*, *XU Jingdong*, *WANG Hepeng*, *JIANG Zeyun*
(Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, Department of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institude, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Abstract: La^{3+}-doped $Ca_{1-x}La_xBi_2Nb_2O_9$(CBN–*x*La, *x*=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10) piezoceramics were synthesized by a solid-state reaction method. The crystal structure, microstructure, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties as well as high-temperature conductive mechanism of La^{3+}-doped CBN ceramics were investigated. The results show that an appropriate amount of La^{3+} donor ion substituted for Ca^{2+} ion can optimize the crystal structure, decrease the grain size, reduce the oxygen vacancy, and effectively improve the electrical properties of CBN ceramics. The $Ca_{0.92}La_{0.08}Bi_2Nb_2O_9$ ceramics with the optimal performance (high piezoelectric coefficient (d_{33}=11.7 pC/N) and the Curie temperature (T_C=905 ℃), remanent polarization ($2P_r$=9.51 μC/cm^2) and low dielectric loss, (tanδ=3.87% at 550 ℃)). After annealing, the piezoelectric properties of all the samples remain stable at 800 ℃. According to the complex impedance plots, the grain boundary and grain both contribute the impedance, and the conduction mechanism is closely related to oxygen vacancies. Moreover, La^{3+}-doping can effectively improve the resistivity of CBN ceramics at high temperatures, indicating a potential application in high-temperature sensors.

Keywords: piezoceramics; microstructure; dielectric properties; ferroelectric properties; conductive mechanism; $CaBi_2Nb_2O_9$

压电陶瓷作为一种能够将机械信号与电信号相互转换的信息功能陶瓷材料，被广泛地应用于各类传感器，换能器和探测器等设备[1]。在过去的几年里，航空航天和飞机、汽车工业的高速发展，对高温(500 ℃或更高)传感器或驱动器的需求急剧增加。目前，传统的 PZT 压电陶瓷由于 Curie 温度较低并

收稿日期：2020–11–03。　修订日期：2021–01–09。
基金项目：国家自然科学基金重点项目(51762024)；江西省自然科学基金项目(20192BAB206008，20192BAB212002)；江西省教育厅项目(GJJ190699)；江西省中央引导地方科技发展专项资金项目(2020ZDI03004)。
第一作者：黄立伟(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：江向平(1964—)，博士，教授。

Received date: 2020–11–03.　**Revised date:** 2021–01–09.
First author: HUANG Liwei (1994–), male, Master candidate.
E-mail: 1842434276@qq.com
Correspondent author: JIANG Xiangping (1964–), male, Ph.D., Professor..
E-mail: jiangxp64@163.com

且它的安全使用温度被限制在 200 ℃以内[2]，难以在高温领域实现应用。

1948 年 Aurivillius 发现铋层状结构铁电体(BLSFs)具有 Curie 温度高、电阻率高、老化率低、温度稳定性好和无毒性元素等众多优点，是一种很有前途的高温压电传感器材料[3−5]。BLSFs 铁电材料通式可表示为$(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$，是由赝钙钛矿层和铋氧层沿 *c* 轴按一定规律排列；其中，*A* 是配位数为十二的大半径阳离子(K^+、Na^+、Ca^{2+}、Bi^{3+})，*B* 则是六配位小半径的阳离子(Ti^{4+}、Zr^{4+}、Ta^{5+}、Nb^{5+})，*m* 为赝钙钛矿层的层数(*m* 为整数，1≤*m*≤5)$CaBi_2Nb_2O_9$ (CBN)陶瓷是由$(Bi_2O_2)^{2+}$层与赝钙钛矿层$(CaBi_2O_7)^{2-}$沿 *c* 轴交叠在一起的铋层状结构陶瓷，因其高 Curie 温度(T_c≈940 ℃)[8]备受研究者的关注，然而，CBN 陶瓷压电性能较差，矫顽场强高，因为其特殊二维结构限制了自发极化(P_c)的强度，d_{33} 仅为 5 pC/N。为了能在高温领域应用，有研究者通过改进其制备工艺来提高性能，如放电等离子体烧结法(SPS)[8]和模板晶粒生长法(TGG)[9]，能有效的提高压电性能，但由于 CBN 陶瓷在 *a*–*b* 平面上存在较大的电导率而难以极化，且制备成本高、工艺流程复杂，不能实现工业生产；因此普遍采用离子掺杂来优化性能，而 *B* 位离子半径相差不大，比较容易形成固溶体，改性效果不如 *A* 位掺杂要明显，大量研究表明 *A* 位稀土离子掺杂能有效提高压电陶瓷的性能。陈子龙等[10]在 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ 陶瓷引入适量的 La 后，降低一定程度的结构畸变，同时抑制氧空位的产生，d_{33}、k_p 和 Q_m 都得到大幅的提高；尹娜等[11]用稀土元素 P_r 掺杂 CBN，有效地将压电性能提至 14 pC/N，在 800 ℃下具有良好压电活性；秦晨等[12]用 Ce 置换 $CaBi_2Nb_2O_9$ 中的 Ca，也明显地提高了 d_{33} (由 4.3 pC/N 提至 10.3 pC/N)和高温电阻率与稳定性，并且降低了介电损耗。

本工作采用传统固相法制备 $Ca_{1-x}La_xBi_2Nb_2O_9$ 压电陶瓷，系统研究 La_2O_3 对 CBN 的晶体结构，微观形貌，介电、压电及铁电等电学性能的影响，探究 La^{3+}离子施主掺杂对 CBN 陶瓷高温阻抗性能和导电机制的影响。以期获得一个较高的 d_{33} 和 T_c 值，较低的 tanδ，以及良好的高温稳定性和较高的电阻率。

1　实验

1.1 样品制备

采用固相法制备 $Ca_{1-x}La_xBi_2Nb_2O_9$ (*x*=0.00、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、CBN–*x*La)陶瓷，以分析纯的 $CaCO_3$ (99%)、Bi_2O_3 (99.999%)、Nb_2O_5 (99.5%)、La_2O_3 (99.99%)为原料，按照化学计量比称量。混合球磨后的原料在经 850 ℃预烧 2 h，之后再 2 次球磨、造粒和压制成小圆片(压片机压力约为 18~20 MPa)后，将排胶好的圆片放入装有 Al_2O_3 粉的坩埚中，在 1 150 ℃埋烧 2 h，将烧成好陶瓷样品被上银电极，在 800 ℃保温 30 min。最后将陶瓷样品置于 180 ℃的硅油中，在 10~14 kV 条件下极化 15~20 min，静置 24 h 后进行测试。

1.2 样品表征

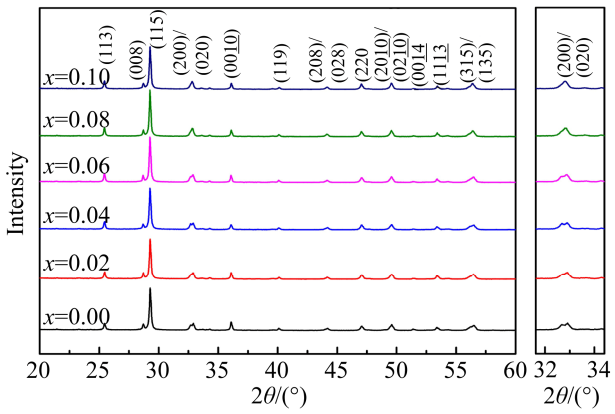
采用由德国 BRUKER/AXS 公司生产的 D8Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)测试物相结构。采用 JEOL 公司生产的 JSM–6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)测试表面形貌。采用 LabRAMHR800 高分辨 Raman 光谱仪对陶瓷的微观结构进行表征。采用 Agilent4294A 型高温介电温谱仪测试陶瓷样品的介温性能。陶瓷样品的压电性能采用中国科学院声学研究所生产的 ZJ–3A 型准静态 d_{33} 测量仪在极化后测得的。样品的电滞回线是采用德国 aixACCT 生产的 TFananlyzer2000 型铁电测试仪进行测试。样品的高温稳定性是极化后陶瓷片放在马弗炉中在不同温度下保温 30 min 后进行测试。分别采用 Agilent4294A 和常州同惠生产的 TH2864 测试样品的交流阻抗性能和直流电阻率。

2　结果与讨论

2.1 物相结构分析

室温下 CBN–*x*La 陶瓷样品的在 2θ 为 20°到 60°范围内下测得的 X 射线衍射(XRD)谱如图 1a 所示，所有衍射峰和二层铋层状结构标准 PDF 卡片(JCPDS#49–0608)相比较。结果显示，均与卡片衍射峰相吻合，表现为单一相，属于正交晶系 $A2_1am$ 空间点群，没有杂峰生成，最强衍射峰(115)与 BLSFs 的最强衍射峰(112*m*+1)一致[9−10]。此外，从图 1b 可知，当 *x*≥0.08 时，(200)/(020)峰逐渐合并成单峰，这说明 La^{3+}的引入使得晶体结构发生变化，形成由正交对称结构向四方对称结构转变的趋势，可能在临近 *x*=0.08 组分存在伪相边界，普遍认为伪相边界能有效提高压电性能和退极化性能[13]。

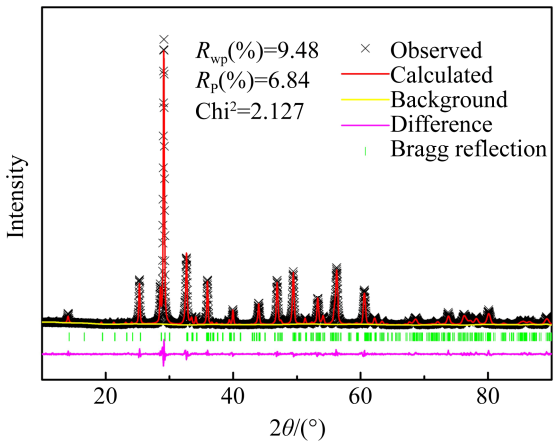
为了进一步分析 La^{3+}对 CBN 陶瓷的晶体结构的影响，利用 GSAS 软件对其不同组分的 XRD 数据进行精修，其中计算拟合出 CBN 和 CBN–0.08La 的 XRD 精修谱如图 2 所示。从图 2 可以看出，



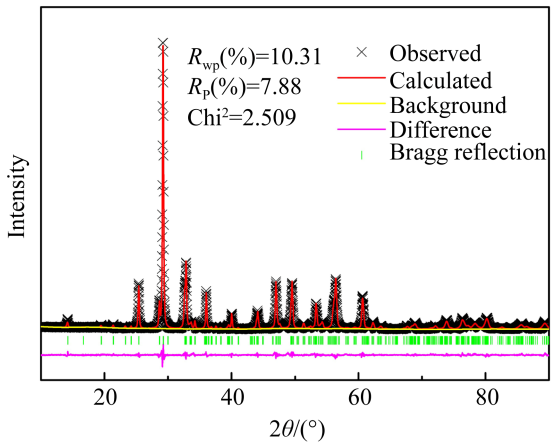
(a) 20°–60° (b) 32°–34°

图 1 室温下 CBN–*x*La 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of CBN–*x*La ceramics at room temperature



(a) *x*=0.00

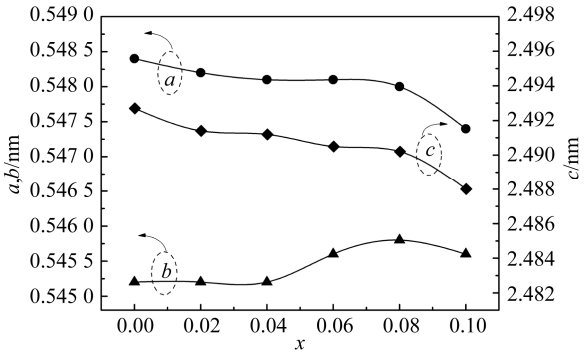


(b) *x*=0.08

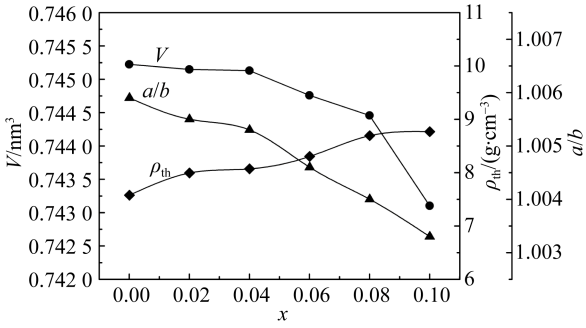
图 2 纯体系 CBN 及 CBN–0.08La 在室温下的精修谱

Fig. 2 Rietveld refinements for pure CBN and CBN–0.08La at room temperature

实验数据都拟合较好，两者拟合优度 χ^2 和加权谱因子 R_{wp} 分别为 2.127、9.48%和 2.509、10.31%，并得到不同组分下晶体结构的精修数据如图 3 所示。图 3 中 *a* 与 *c* 随着掺杂量的增多都有小幅的减小，*b* 则是增加的；铋层状结构的晶格畸变可用 *a*/*b* 来表示[14]，随着 *x* 含量增加而减小，从 1.005 9 降至 1.003 3，*a*/*b* 的值越接近 1，表明越接近四方相结构[13]。晶胞体积 *V* 的变化与 *c* 的大小相关联[15]，并与 *c* 的变化规律一致；由于 La 的相对原子质量大于 Ca 的(Ar(Ca)=40，Ar(La)=139)，因此理论密度是随 *x* 增大而增大。图 4a~图 4b 是 CBN 与 CBN–0.08La 的在 *a*–*c* 平面上的可视化结构，图 4 中沿 *a* 轴方向的 A—O1 的键长由 0.222 nm 增加到 0.231 nm，O_1—Nb—O_2 的倾斜角由 170.89°增至 171.97°表明 NbO_6 八面体沿 *a* 轴的倾斜度在降低；在铋层状铁电体中，结构畸变主要表现为 NbO_6 八面体绕 *a* 轴的倾斜和 NbO_6 八面体沿 *c* 轴的呈相反的旋转[16]。



(a) Lattice parameters

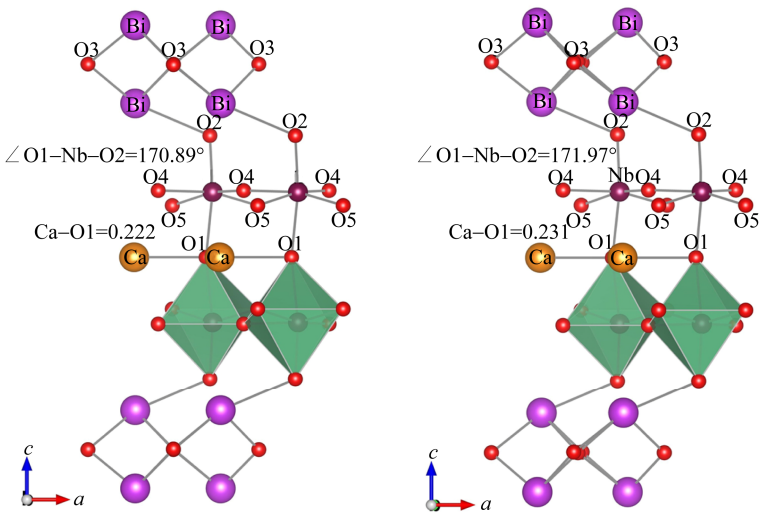


(d) *a*/*b*, volume and theoretical density

图 3 晶胞参数(*a*,*b*,*c*)以及晶胞体积和密度随掺杂量 CBN–*x*La 的变化趋势

Fig. 3 Evolutions in lattice parameters (*a*,*b*,*c*) and unit cell volume (*V*) and theoretical density as *x* value increase in CBN–*x*La

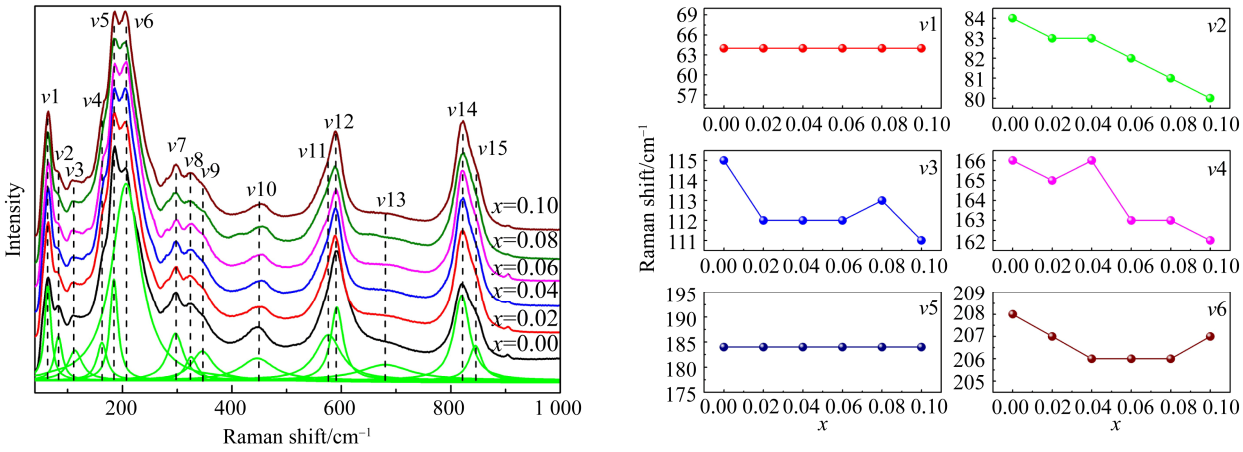
图 5a 为室温下 CBN–*x*La 陶瓷在 532 nm 波长激光激发下的 Raman 光谱，所有组分的 Raman 图谱相类似。为了确定各个声子模的精确位置，采用洛伦兹函数对峰位进行拟合，拟合出 15 个独立 Raman 峰 *v*1~*v*15。其中所有样品的 184 (*v*5)、206 (*v*6)、



(a) x=0.00　　(b) x=0.08

图 4　CBN 和 CBN–0.08La 陶瓷的可视化结构

Fig. 4　Visualized crystal structure of CBN and CBN–0.08La ceramics



(a) Raman patterns　　(b) Low frepuency Raman modes

图 5　室温下 CBN–xLa 陶瓷样品的 Raman 图谱及低频 Raman 模随组分的变化

Fig. 5　Raman patterns and low frequency Raman modes of CBN–xLa ceramics samples at room temperature

296 (v7)、326 (v8)、450 (v10)、591 (v12)、821 cm^{-1} (v14)与 Verma 等[17]报道的 $SrBi_2Nb_2O_9$ 体系的 Raman 峰类似。84 cm^{-1} (v2)、115 cm^{-1} (v3)、和 166 cm^{-1} (v4)对应的是 A 位 Ca^{2+}的拉伸振动(A—O1)和弯曲振动(A—O1—A)[18]。各低频峰随组分的偏移变化如图 5b 所示，随着 La 含量的增加，上述 3 个低频模均明显向低频方向偏移，这可能是由于 La^{3+}的质量要比 Ca^{2+}大[19]。此外，在 184 cm^{-1} (v5)处的振动模与 Nb^{5+}沿 c 轴方向振动相对应[20]，随着 La^{3+}量的增加，v5 模并没有发生变化，也说明了 La^{3+}没有取代 $(Bi_2O_3)^{2+}$中的 Bi^{3+}，因为这样会引起赝钙钛矿层的形变，进而 v5 模有所变化[19]。位于 208 cm^{-1} (v6)处的模是由于 NbO_6 (O_1—Nb—O_2)八面体的扭转弯曲造成的[21]，La^{3+}取代 Ca^{2+}后 v6 峰向低频较小的偏移，但峰强度随组分的增加而明显增强，说明适量的掺杂能降低 NbO_6 八面体的畸变程度，这与精修结果相符合。位于 563~670 cm^{-1} (v11、v12、v13)处的 T_{2g} 的振动模和 821 cm^{-1} (v14)附近处的 A_{1g} 振动模分别对应着 NbO_6 八面体对称弯曲振动和 O—Nb—O 对称拉伸振动有关[23]。在图 5 中，821 cm^{-1} 的峰强随着 La^{3+}的掺杂量增加不断增强，并逐渐超过 563 和 590 cm^{-1} 的强度，进一步说明了 La^{3+}掺杂对畸变程度的影响，同时也可用式(1)来验证铋层状结构中的晶格畸变程度[22]。

$$t=\frac{I(v14)+I(v15)}{I(v11)+I(v12)+I(v14)+I(v15)} \tag{1}$$

表 1 为 $v11$、$v12$、$v14$、$v15$ 归一化后相对强度随组分的变化关系。由表 1 可见，相对强度比值随 La^{3+}的掺杂量增加而增大，对应着畸变程度就越小。

表 1 CBN–*x*La 陶瓷样品的部分 Raman 模的相对强度
Table 1 Relative intensity of Raman modes of CBN–*x*La ceramics

x/mol	$I(v11)$	$I(v12)$	$I(v14)$	$I(v15)$	$[I(v14)+I(v15)]/[I(v11)+I(v12)+I(v14)+I(v15)]$
0.00	0.237	0.312	0.350	0.145	0.474
0.02	0.187	0.313	0.371	0.144	0.515
0.04	0.221	0.282	0.383	0.162	0.520
0.06	0.158	0.252	0.407	0.161	0.581
0.08	0.138	0.278	0.390	0.175	0.576
0.10	0.148	0.292	0.397	0.168	0.564

2.2 微观结构分析

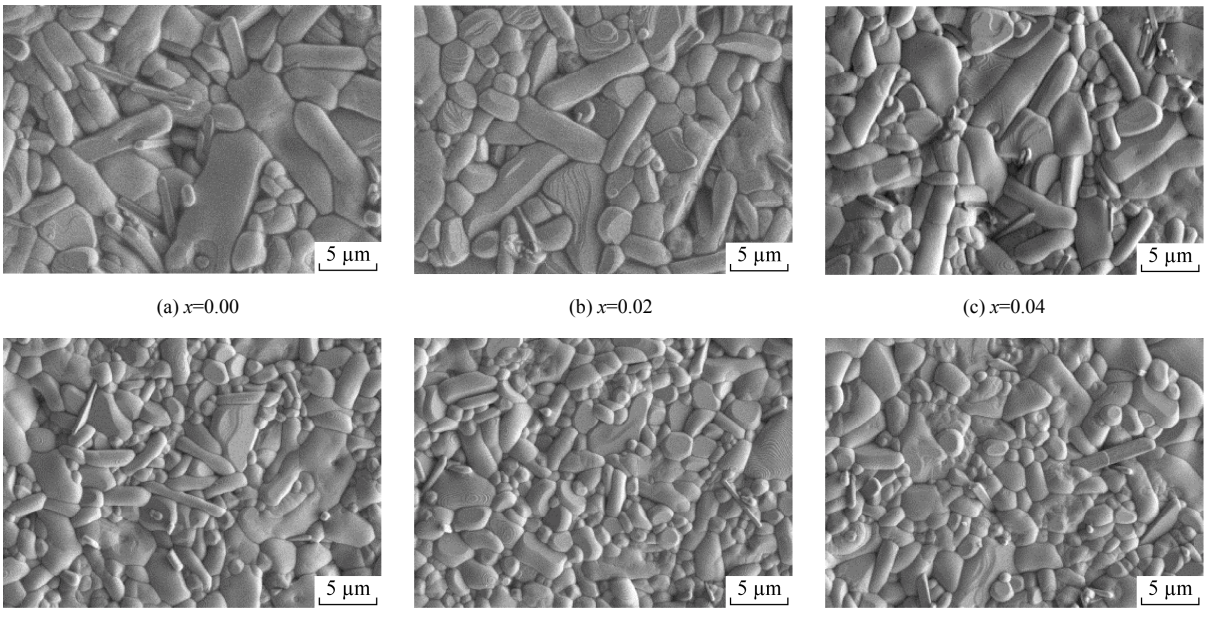
图 6 为 CBN–*x*La 陶瓷样品表面 SEM 照片。从图 6 可以看出，陶瓷样品结构较为致密，表面孔隙较少。所有陶瓷的晶粒长大都具有高度的各向异性，由于(001)晶面的表面能较低，使得垂直于 *c* 轴方向(即沿 *a–b* 平面方向)的晶粒生长速率更快[23]，因此晶粒呈片状结构，这是铋层状压电陶瓷的一个典型特征。掺入 La 后对晶粒尺寸有较大的影响，纯 CBN 陶瓷的晶粒大小不均匀且部分晶粒异常长大，而掺杂陶瓷的平均晶粒尺寸随着 *x* 的增加而减小并趋于较均匀。这是因为 La^{3+}取代低价的 Ca^{2+}，能有效降低氧空位浓度；而氧空位在晶格中起着离子运输通道的作用，氧空位的减少能有效抑制晶粒、晶界生长速度[24]。

2.3 介电性能分析

图 7a~图 7b 为 1 MHz 下测得 CBN–*x*La 陶瓷样品的介电常数(ε_r)和介电损耗(tanδ)随温度变化曲线。由图 7a~图 7b 可以看出，ε_r 和 tanδ在 550 ℃条件下没有明显变化，当温度继续增大时，ε_r 和 tanδ 值迅速增长，且在 934 ℃处介电曲线出现 1 个单峰，所对应的温度即为材料 Curie 温度(T_C)。测得纯的 CBN 的 Curie 温度为 934 ℃，与晏海学[8]等所报道相差不大(T_C≈943 ℃)。在插图 7a 中，当 x≥0.06 时，各组分的介电峰逐渐宽化，这是由于在晶格结构内阳离子排列无序化引起的弛豫效应造成的[25]。图 7c 是各组分的 Curie 温度 T_C 值，T_C 值从 934 ℃逐渐下降到 886 ℃，Curie 温度与 $CaNb_2O_7$ 钙钛矿结构单元中 O—Nb—O 和 Ca–O 平面晶格匹配不平衡引起的结构畸变有关[26]，且结构畸变越小，Curie 温度越低。在铋层状结构中可以用容忍因子 t 来表示畸变程度：

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

式中：r_A，r_B 和 r_O 分别为 A、B 位离子和 O^{2-}的半径，通常容忍因子越大，Curie 温度 T_C 越小，由于 La^{3+}(~0.136 nm)的离子半径比 Ca^{2+} (~0.134 nm)的大，所以掺杂后容忍因子增大，畸变程度减弱，进而 Curie 温度 T_C 下降。Curie 温度 T_C 的变化趋势与精修得到的 a/b 的比值变化趋势相一致。



(a) *x*=0.00 (b) *x*=0.02 (c) *x*=0.04

(d) *x*=0.06 (e) *x*=0.08 (d) *x*=0.10

图 6 CBN–*x*La 陶瓷样品表面微观照片
Fig. 6 Surface micrographs of CBN–*x*La ceramics

不稳定的 Bi 在高温烧结过程中易挥发，从而在结构中产生铋空位和氧空位，而通过高价 La^{3+}施主掺杂 Ca^{2+}带来电子能有效的降低氧空位浓度，可以用缺陷方程进行解释：

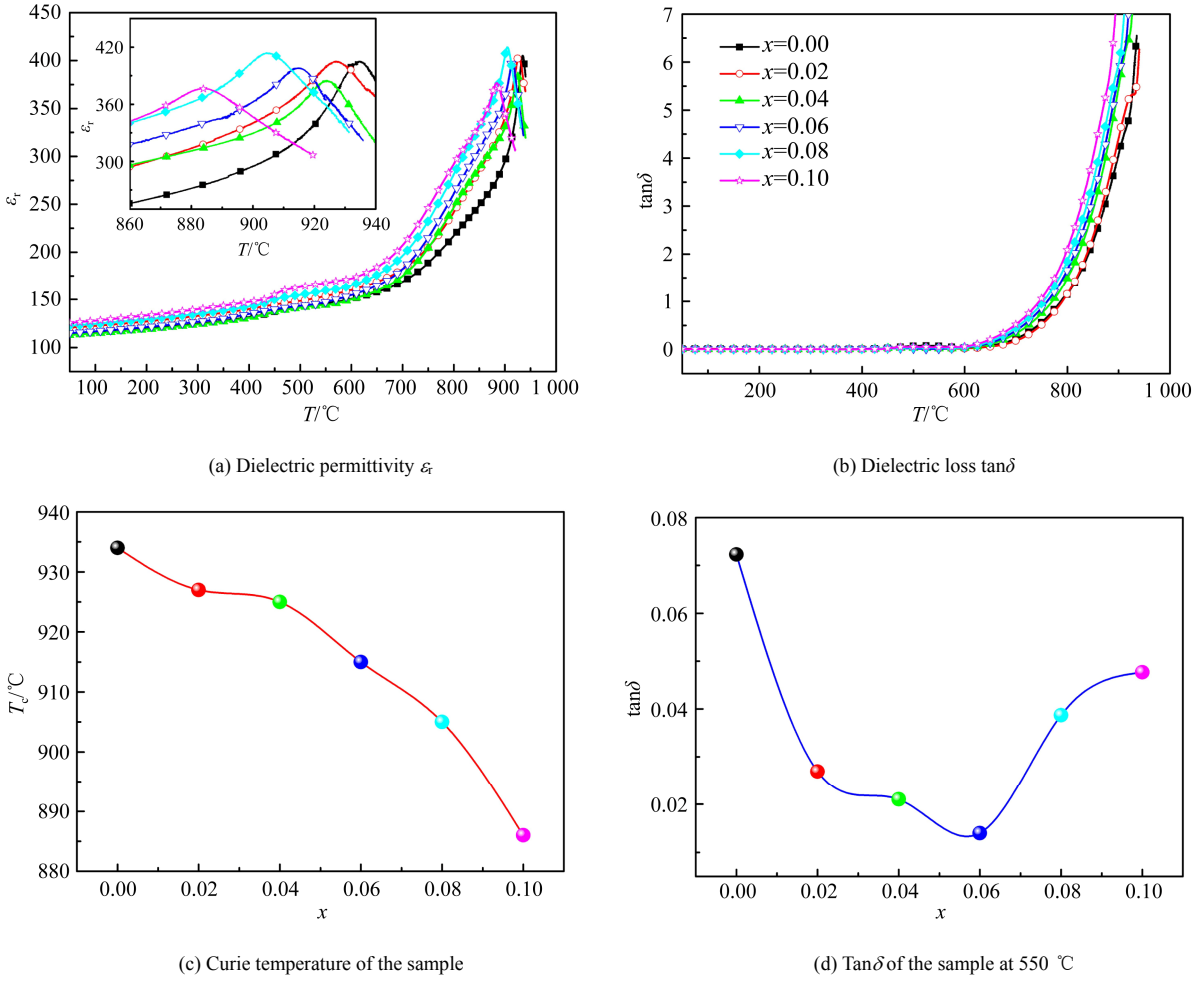
$$Bi_2O_3 \rightarrow 2Bi(gas)\uparrow+\frac{3}{2}O_2(gas)\uparrow+2V_{Bi}'''+3V_O^{\bullet\bullet} \tag{3}$$

$$V_O^{\bullet\bullet}+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow O_O^{\times}+2h^{\bullet} \tag{4}$$

$$Ca_{Ca} \xrightarrow{La^{3+}} Ca_{La}^{\bullet}+e' \tag{5}$$

$$h^{\bullet}+e' \rightarrow null \tag{6}$$

氧空位浓度与样品高温损耗有着密切的联系，CBN–*x*La 陶瓷样品在 550 ℃条件下获得的 tanδ 值，如图 7d 所示，引入 La_2O_3 后，各个组分都保持较低的值，在 *x*=0.08 时的 tanδ 值(3.87%)要比纯的 CBN (7.23%)低近 1 倍，这表明 CBN–0.08La 陶瓷在高温压电陶瓷领域具有潜在的应用价值。



(a) Dielectric permittivity ε_r　　(b) Dielectric loss tanδ

(c) Curie temperature of the sample　　(d) Tanδ of the sample at 550 ℃

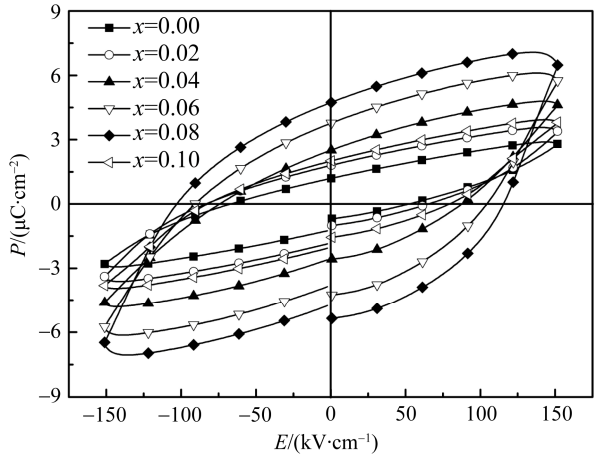
图 7　1 MHz 下 CBN–*x*La 陶瓷样品的介电谱

Fig. 7　Dielectric spectra of CBN–*x*La ceramics at 1 MHz

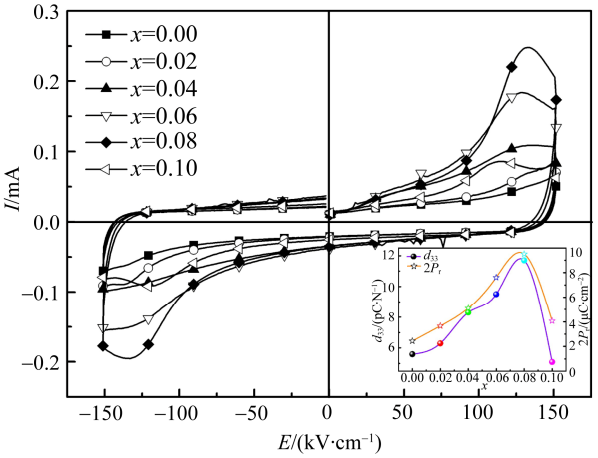
2.4 铁电性能分析

图 8a~图 8b 为 CBN–*x*La 陶瓷样品在 180 ℃和 10 Hz 下测得的 *P*–*E* 和 *I*–*E* 曲线。由图 8a~图 8b 可见，所有样品在 La^{3+}的改性后都呈现典型铁电电滞回线和存在明显的漏电流峰值，样品电滞回线逐渐趋于相对饱和，剩余极化强度表现为先增后减，当 *x*=0.08 时，$2P_r$=9.51 μC/cm^2；剩余极化强度的提高得益于氧空位浓度的降低，因为在极化过程中，氧空位易在自由能较低畴界和晶界处聚集形成钉扎效应，不利于铁电畴的翻转[27]。另外，陶瓷样品的漏电流峰值在 *x*<0.08 时是逐渐增大的，表明在同样电压下有更多的电畴翻转，从而促进 P_r 的提高[28]。陶瓷样品的 $2P_r$ 与压电性能 d_{33} 随组分变化曲线如图 8b 插图，图 8b 插图中表明 $2P_r$ 与 d_{33} 随组分变化呈相似的规律，可用现象学理论公式：$d_{33}=2\varepsilon_r\varepsilon_0Q_{11}P_r$ 来解释。有文献报道，内部本征特性和外部畴壁移动是影响 $2P_r$ 与 d_{33} 的 2 个主要因素[29]：1) 在二层铋层结构陶瓷中，由于沿 *b* 轴和 *c* 轴上存在滑移面

和镜面，CBN 的自发极化 P_s 主要来源于结构中相应位置沿 a 轴的位移[30]，从图 4a~图 4b 可视化结构中可知 A—O_1 键长的增加一定程度上能提高陶瓷样品的 P_s；2) 晶粒尺寸的均匀细化有利于提高陶瓷样品的单位体积的畴密度和介电常数，使得畴壁移动更为容易[31]。



(a) Remanent polarization



(b) Leakage current

图 8　CBN–xLa 陶瓷样品的 P–E 曲线和 I–E 曲线

Fig. 8　P–E and I–E loops of CBN–xLa ceramics

2.5　高温稳定性能

将 CBN–xLa 样品放置于不同温度下退火处理 30 min 后，结果如如图 9 所示。由图 9 可见，在 400 ℃，所有组分 d_{33} 均不受温度的影响，在 400 ℃后压电性能均有略微下降，这可能 La 掺杂后使得晶粒细化，内应力随着晶粒尺寸变小而增加，促使电畴发生偏转复原[32]。当 x=0.08 时，在 800 ℃条件下 d_{33} 约为常温下的 92.3%，而纯的 CBN 的 d_{33} 仅有常温下的 89%，表现出优良的高温压电稳定性。

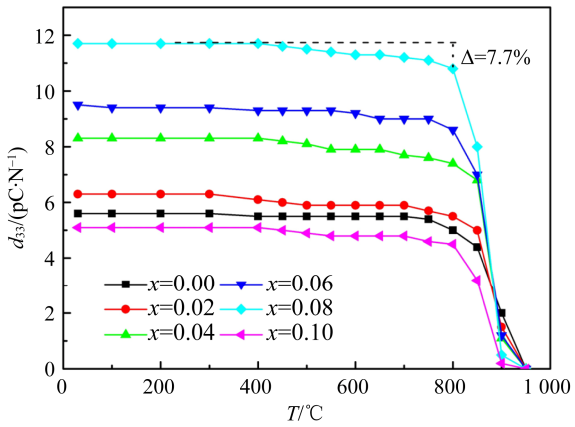


图 9　CBN–xLa 陶瓷样品的退极化曲线

Fig. 9　d_{33} of the CBN–xLa ceramics versus annealing temperature

2.6　高温导电机制分析

图 10a~图 10c 为 CBN–xLa (x=0.00, 0.04, 0.08) 陶瓷样品在 540 ℃到 700 ℃条件下的交流复阻抗谱，通过 Z–view 软件实验数据进行拟合，得到 1 个由晶粒晶界共同贡献的圆弧，即高频由晶粒作用，低频则对应晶界，图 10d 为其等效电路，是由电阻 R 与常相角元件 CPE 组成的并联电路[33]，其中，常相角元件 CPE 是用来代替电容 C。

图 10 中圆弧与阻抗实部(Z')轴交点对应的是样品的总阻抗值。从图 10 可以看出，总阻抗值随温度升高逐渐减小，表明具有典型的负温度系数电阻(NTCR)效应[34]，并且随着 La^{3+}掺杂量的增加，总阻抗值是逐渐增大的；在 Ca^{2+}被不等价的 La^{3+}取代后，有效降低了载流子浓度(主要氧空位等缺陷)，明显地提高了高温阻抗。图 11a~图 11b 为晶粒晶界的阻值，从图 11 可看出，两者的阻值都随 La 掺杂量增大而增大，且高温以晶粒电阻为主导，低温时晶界电阻远大于晶粒，这是因为高温导电机制表现为内部本征电导，而低温时主要以晶界上的缺陷和空位导电为主。

为了研究晶粒晶界的导电机制，可用常相角元件 CPE 的 2 个参数(Y_0、n)进一步来描述不同温度与组分对载流子的影响，CPE 的阻抗值可用式(7)来表示[35]：

$$Z = Y_0^{-1} \cdot (j\omega)^{-n} \tag{7}$$

其中：Y_0 为常相角元件的参数，用来替换理想电容器；ω为指角频率；n 为指压扁半圆与正常半圆的偏离程度，范围是在 0~1，n 越大越接近理想电容，越小就越表现出电阻性[36]。晶粒晶界的 Y_0、n 随组分的变化关系图如图 12a~图 12b 所示。从图 12a

可以看出，Y_0 随着温度升高而增大，这是因为高温载流子浓度更高，电导率增大，电阻就减小，且由于晶粒尺寸的减小，使得晶界上存在较多缺陷，聚集形成陷阱，捕获氧空位等载流子，使得更多的载流子在势阱内进行短程跃迁[37]，导致高温下晶界的 Y_0 远高于晶粒；在同一温度下，La^{3+} 掺杂也降低晶界的氧空位，因此 Y_0 相比纯组分要更低。图 12b 展现出晶粒晶界与正常半圆的偏离程度也是不同的，这种偏差主要来源于电极表面的粗糙程度对电容产生的色散效应[38]，温度越高，这种色散效应越大，且晶界色散效应随温度变化更加强烈。

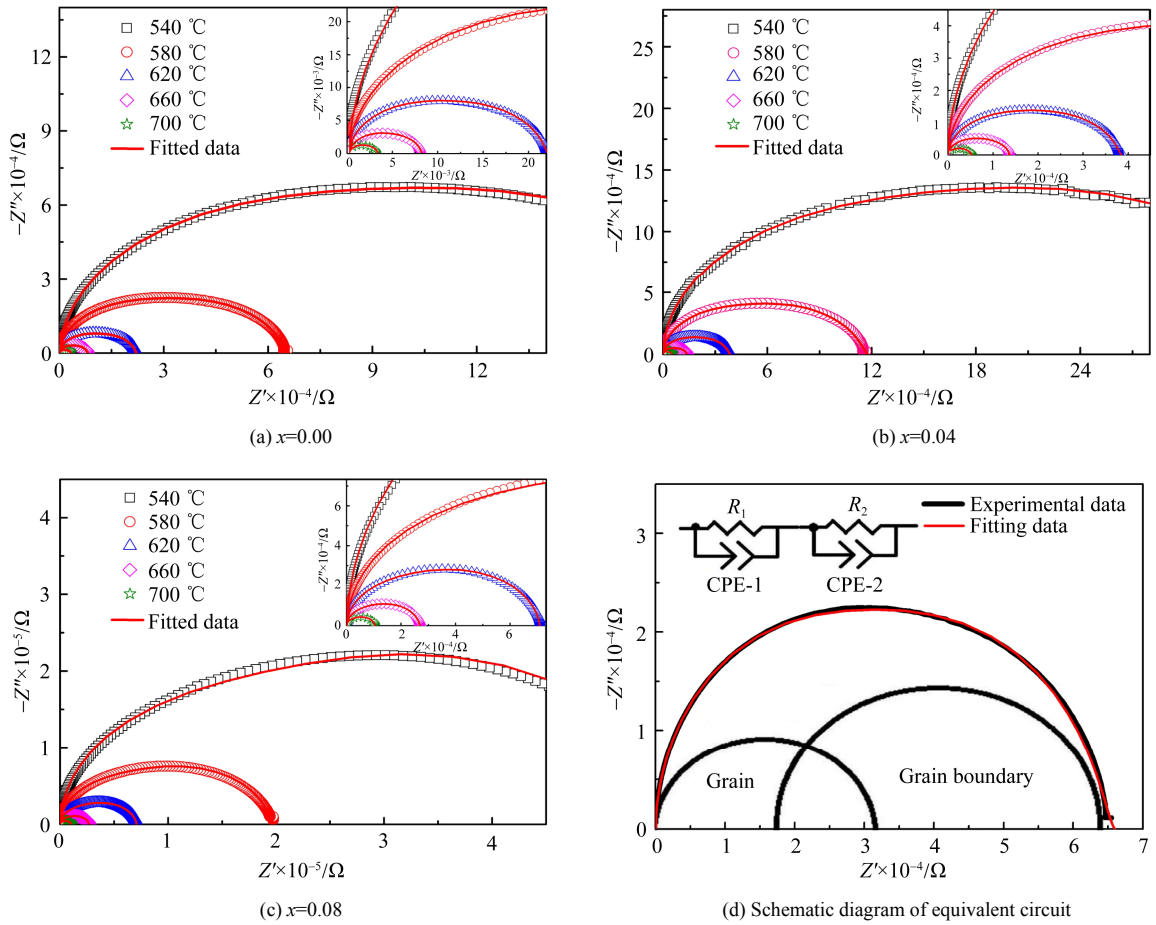


图 10　不同温度下 CBN–*x*La 陶瓷样品的复阻抗谱

Fig. 10　Complex impedance plots of CBN–*x*La ceramics atdifferent temperature

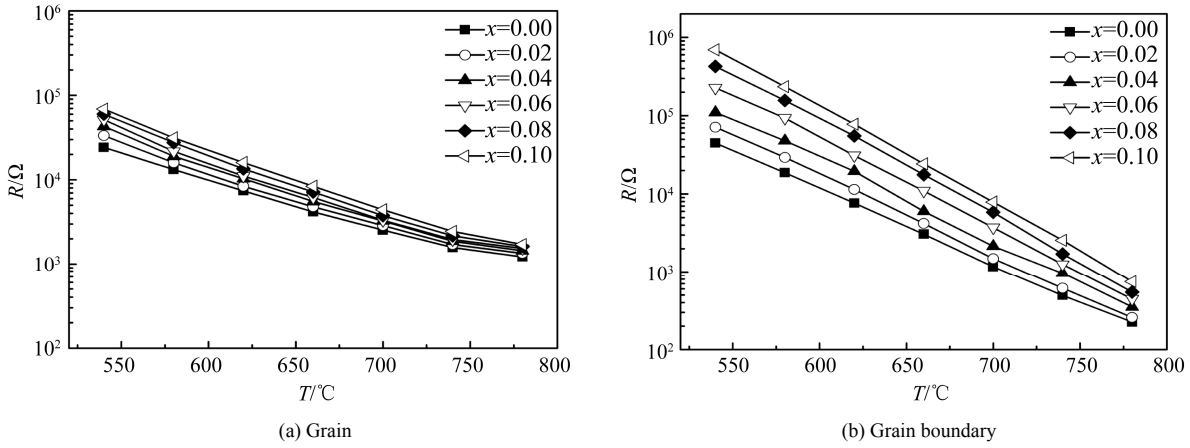
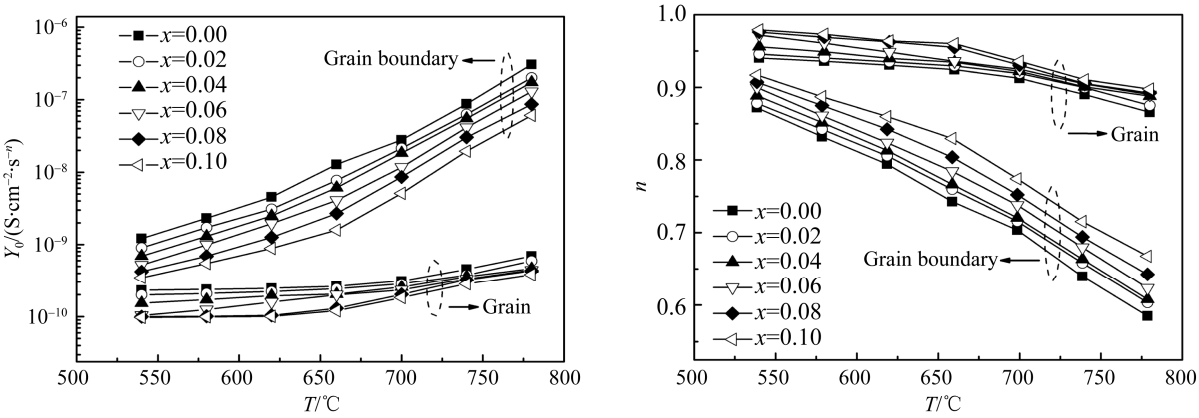


图 11　CBN–*x*La 陶瓷样品的晶粒晶界阻值随温度变化曲线

Fig. 11　Temperature dependent resistance of CBN–*x*La ceramics for grain and grain boundary



(a) *CPE* parameters　(b) Deviation index

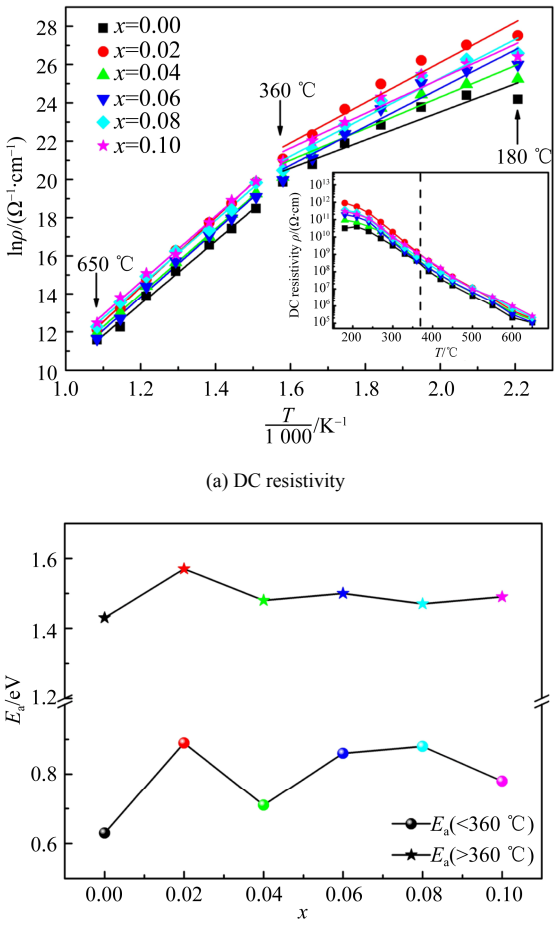
图 12　CBN–*x*La 陶瓷的 n 与 Y_0 晶粒和晶界的 n 与 Y_0 随温度变化曲线

Fig. 12　Temperature dependent n and Y_0 of CBN–*x*La ceramics for grain and grain boundary

电阻率也是用来评判压电陶瓷能否在高温条件下应用的一个重要指标。提高样品的电阻率有助于降低电场下的漏电流，从而提高极化率和压电性能，同时有利于降低高温下的介电损耗。图 13 为 CBN–*x*La 陶瓷样品在 180~650 ℃条件下的直流电阻率的变化曲线，各组分在不同温度下的电阻率如图 13b 插图所示。由图 13 可见，La^{3+}掺杂能显著地提高陶瓷电阻率，并呈现先增大后减小的趋势，在 550 ℃，CBN–0.08La 的电阻率为 3.02×10^6 Ω·cm，表明在高温传感器领域具有潜在应用。通过对实验数据进行线性拟合得出各组分斜率，结合 Arrhenius 式(2)~式(8)计算各组分的激活能 E_a。其计算公式如下：

$$\rho = A\exp(\frac{-E_a}{K_B T}) \tag{8}$$

其中：E_a 为直流激活能；K_B 为 Boltzmann 常数；A 为指前因子；ρ 为直流电阻率。根据式(8)得到的激活能，在 360 ℃附近可以分为 2 类不同的导电机制，各组分不同温度段下的激活能 E_a 如图 10c 所示，在 180~360 ℃测试范围内，激活能取值 0.63~0.89 eV，对应非本征电导，氧空位迁移在非本征电导过程中起主导作用。在 360~650 ℃的高温区。激活能取值 1.43~1.57 eV，对应的是混合电导，以热激活空间电荷移动的本征电导为主。掺入少量的 La^{3+}，有利于降低缺陷载流子浓度(氧空位)，且由上述缺陷方程式(3)可知，CBN 陶瓷是一类 P 型半导体材料[39]，施主掺杂多带来一个电子会抵消掉空穴，载流子浓度降低，高温电阻率得到提升；CBN–0.02La 组分的电阻率都得到显著的提高。当继续增加 La 的含量时，激活能与电阻率均有所降低，这与 NbO_6 八面体的倾斜畸变程度及晶粒尺寸有一定联系，由精修



(a) DC resistivity

(b) Activation energy

图 13　CBN–*x*La 陶瓷样品的电阻率随及激活能

Fig. 13　Temperature dependence of DC resistivity and activation energyof the CBN–*x*La ceramics

结果可知 NbO_6 八面体的畸变减弱，能削弱对载流子的阻碍作用，从而增加电导率[40]；随着晶粒尺寸的减小，使得晶界更容易聚集杂质离子和缺陷载流

子，也能增加晶界的电导率，导致电阻率有所降低，但所有改性后的组分任然都比纯体系的电阻率要高，表现出 La_2O_3 对 CBN 陶瓷样品的改性起积极作用。

3　结论

1) 采用传统固相法制备了呈单一相的 CBN–*x*La 陶瓷样品，XRD 与 Raman 结果均表明 La^{3+} 能降低晶格畸变程度，使得伪四方相结构得到增强，并且 La^{3+}能明显抑制样品晶粒长大，晶粒的减小对样品电学性能的提高起着促进作用。

2) La^{3+}施主掺杂能降低氧空位的钉扎效应，提高了 CBN–*x*La 陶瓷样品的电学性能，当 x=0.08 时，样品压电性能 d_{33}=11.7 pC/N，T_c=908 ℃，$2P_r$=9.51 μC/cm^2 以及在 550 ℃时介电损耗降至纯体系的一半($\tan\delta$=3.87%)。

3) CBN–*x*La 陶瓷样品的阻抗性能随掺杂量增加而逐渐增大的，且由晶粒晶界共同作用，且不同温度下对应不同的导电机制；在高温区域，La^{3+}能有效提高样品直流电阻率，当 x=0.08，在 550 ℃条件下具有 3.02×10^6 Ω·cm 的高电阻率，表明该材料在高温传感器、探测器等领域具备良好的潜在应用。

参考文献:

[1] ZHANG S, LI F, JIANG X, et al. Advantages and challenges of relaxor-$PbTiO_3$ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers–a review[J]. Prog Mater Sci, 2015, 68(3): 1–66.

[2] 赁敦敏, 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[J]. 功能材料, 2003, 34(3): 312–315.
LIU Dunmin, XIAO Dingquan, ZHU Jianguo, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2003, 34(3): 312–315.

[3] MOURE A, CASTRO A, PARDO L. Aurivillius-type ceramics, a class of high temperature piezoelectric materials: Drawbacks, advantages and trends[J]. Prog Solid State Chem, 2009, 37(1): 15–39.

[4] PELAIZ A, GONZALEZ Y. Ferroelectric ceramic materials of the Aurivillius family[J]. JAD, 2013, 3(4): 1–11.

[5] STEVENSON T, MARTIN D G, COWIN P I, et al. Piezoelectric materials for high temperature transducers and actuators[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2015, 26(12): 9256–9267.

[6] NEWNHAM R E, WOLFE R W, DORRIAN J F. Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family[J]. Mate Res Bull, 1971, 6(10): 1029–1039.

[7] SUBBARAO E C. A family of ferroelectric bismuth compounds[J]. J Phys Chiem Solids, 1962, 23(6): 665–676.

[8] YAN H X, ZHANG H T, UBIC R, et al. A Lead-Free High-Curie-Point Ferroelectric Ceramic, $CaBi_2Nb_2O_9$[J]. Adv Mater, 2005, 17(10): 1261–1265.

[9] CHEN H, ZHAI J. Enhancing Piezoelectric Performance of $CaBi_2Nb_2O_9$ Ceramics Through Microstructure Control[J]. J Electron Mater, 2012, 41(8): 2238–2242.

[10] 陈子龙, 江向平, 陈超, 等. La^{3+}掺杂 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ 陶瓷的结构和电学性能研究[J]. 陶瓷学报, 2020, 41(3): 350–355.
CHEN Zilong, JIANG Xiangping, CHEN Chao, et al. J Ceram (in Chinese), 2020, 41(3): 350–355.

[11] 尹娜, 王春明, 王矜奉. 稀土元素 Pr 替位改性的高温 $CaBi_2Nb_2O_9$ 压电陶瓷[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(2): 5–7.
YIN Na, WANG Chunming, WANG Jinfeng. Electro Comps Mater (in Chinese), 2011, 30(2): 5–7.

[12] QIN C, SHEN Z Y, LUO W Q, et al. Microstructure related properties enhancing in Ce-doped $CaBi_2Nb_2O_9$ high temperature piezoelectric ceramics[J]. Mater Res Express, 2019, 6(10): 106308–106315.

[13] LIU G, WANG D, WU C, et al. A realization of excellent piezoelectricity and good thermal stability in $CaBi_2Nb_2O_9$: Pseudo phase boundary[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(4): 1794–1804.

[14] CHEN Y, PEN Z, WANG Q, et al. Crystalline structure, ferroelectric properties, and electrical conduction characteristics of W/Cr co-doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics[J]. J Alloys Compd, 2014, 615(5): 120–125.

[15] 曾祥雄, 杨进超, 左联, 等. Li/Ce/La 共掺杂对 $CaBi_2Nb_2O_9$ 陶瓷晶体结构及电学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2019, 34(4): 33–40.
ZENG Xiangxiong, YANG Jinchao, ZUO Lian, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2019, 34(4): 33–40.

[16] FRIT B, MERCURIO J P. The crystal chemistry and dielectric properties of the Aurivillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures[J]. J Alloys Compd, 1992, 188(3): 27–35.

[17] VERMA M, SREENIVAS K, GUPTA V. Influence of La doping on structural and dielectric properties of $SrBi_2Nb_2O_9$ ceramics[J]. J App Phys, 2009, 105(2): 4511–4511.

[18] GUPTA H C, ARCHANA V. Lattice vibrations of $ABi_2Nb_2O_9$ crystals (A=Ca, Sr, Ba)[J]. Vib Spectrosc, 2011, 56(2): 235–240.

[19] 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. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(3): 346–353.

[20] HUANG S, LI Y, FENG C, et al. Dielectric and Structural Properties of Layer-Structured $Sr_{1-x}Ca_xBi_2Nb_2O_9$[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 91(9): 2933–2937.

[21] PHADTARE V D, PARALE V G, KULKARNI G K, et al. Microwave dielectric properties of barium substituted screen printed $CaBi_2Nb_2O_9$ ceramic thick films[J]. Ceram Int, 2018, 44(7): 7515–7523.

[22] SHI K, PENG L, et al. Structural distortion, phonon behavior and electronic transition of aurivillius layered ferroelectric $CaBi_2Nb_{2-x}W_xO_9$ ceramics[J]. J Alloys and Compd, 2015, 653(25): 168–174.

[23] DIAO C L, XU J B, ZHENG H W, et al. Dielectric and piezoelectric properties of cerium modified $BaBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics[J]. Ceram Int, 2013, 39(6): 6991–6995.

[24] LONG C, CHANG Q, WU Y, et al. New layer-structured ferroelectric polycrystalline materials, $Na_{0.5}Nd_xBi_{4.5-x}Ti_4O_{15}$: crystal structures, electrical properties and conduction behaviors[J]. J Mater Chem, 2015, 3(34): 8852–8864.

[25] ANG C, YU Z, JING Z, et al. Piezoelectric and electrostrictive strain behavior of Ce-doped $BaTiO_3$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(18): 3424–3426.

[26] SHIMAKAWA Y, KUBO Y, NAKAGAWA Y, et al. Crystal structure and ferroelectric properties of $ABi_2Ta_2O_9$ (A=Ca, Sr, and Ba)[J]. Phys B, 2018, 530(10): 69–74.

[27] IRIE H, SAITO H, OHKOSHI S, et al. Enhanced Ferroelectric Properties of Nitrogen-Doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ Thin Films[J]. Adv Mater, 2005, 17(4): 491–494.

[28] CHEN Z, ZHANG Y, HUANG P, et al. Enhanced piezoelectric properties and thermal stability in Mo/Cr co-doped $CaBi_2Nb_2O_9$ high-temperature piezoelectric ceramics[J]. J Phys Chem Solids, 2020, 136: 109195–109203.

[29] DAMJANOVIC D. Contributions to the Piezoelectric Effect in Ferroelectric Single Crystals and Ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 88(10): 2663–2676.

[30] LIU G, YUAN J, NIE R, et al. Electrical properties and thermal stability of Ce-modified $Ca_{0.80}(Li_{0.5}Bi_{0.5})_{0.2}Bi_2Nb_2O_9$ ceramics[J]. J Alloys Compd, 2016, 697(1): 380–387.

[31] TIAN X, QU S, MA H, et al. Effect of grain size on dielectric and piezoelectric properties of bismuth layer structure $CaBi_2Nb_2O_9$ ceramics[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2016, 27(12): 1–5.

[32] CHEN H, SHEN B, XU J, et al. Correlation between grain sizes and electrical properties of $CaBi_2Nb_2O_9$ piezoelectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(11): 3514–3518.

[33] KUMAR S, VARMA K B R. Dielectric relaxation in bismuth layer-structured $BaBi_4Ti_4O_{15}$ ferroelectric ceramics[J]. Curr Appl Phys, 2011, 11(2): 203–210.

[34] ZHANG, B C, 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 Appl Phys, 2016, 49(12): 125101–125113.

[35] XING H X, CAO F, PENG Z H, et al. Electrical properties and sintering characteristics of zirconium doped $CaBi_2Nb_2O_9$ ceramics[J]. Ceram Int, 2018, 44(14):17326–17332.

[36] JONSCHER A K. A new model of dielectric loss in polymers[J]. Colloid Polym Sci, 1975, 253(3): 231–250.

[37] 邢星河, 彭志航, 曹峰. B 位取代 $CaBi_2Nb_2O_9$ 陶瓷微观结构与电学性能对比研究[J]. 电子元件与材料, 2019, 38(4): 60–67.
XING Xinghe, PENG Zhihang, CAO Feng, Electro Comps Mater (in Chinese), 2019, 38(4): 60–67.

[38] XING X H, CAO F C, PENG Z H, et al. The effects of oxygen vacancies on the electrical properties of W, Ti doped $CaBi_2Nb_2O_9$ piezoceramics[J]. Curr Appl Phys, 2018, 18(10): 1149–1157.

[39] WATCHARAPASORN A, SIRIPRAPA P, JIANSIRIS S. Grain growth behavior in bismuth titanate-based ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(1): 87–93.

[40] MIYAYAMA M, NOGUCHI Y. Polarization properties and oxygen-vacancy distribution of $SrBi_2Ta_2O_9$ ceramics modified by Ce and Pr[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(12): 2477–2482.