

La/Ce 共掺对 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 高温压电陶瓷电性能的影响贺菁菁¹, 李 威¹, 姚赞峰², 沈 超², 盛林生¹, 郑 鹏³, 白王峰⁴

(1. 嘉兴南湖学院信息工程学院, 浙江 嘉兴 314001; 2. 嘉兴南湖学院机电工程学院, 浙江 嘉兴 314001;
3. 杭州电子科技大学电子科学与技术系纳米电子学与纳电子器件实验室, 杭州 310018; 4. 杭州电子科技大学,
传感器新型材料浙江省重点实验室, 杭州 310012)

摘 要: 钛酸铋钙($\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, CBT)因其高的居里温度(约 790 °C), 在高温无铅压电陶瓷中具有良好应用前景; 然而, 其压电性能常因 Bi 挥发导致缺陷及极化困难而受到限制。为解决这一问题, 本研究采用 La 与 Ce 共掺策略, 通过固相反应法合成了 CBT 基高温压电陶瓷, 并系统探究了掺杂对晶体结构、缺陷行为及电学性能的调控机制。结果表明, La/Ce 共掺不仅改善了陶瓷的晶体结构, 还有效抑制了 Bi 的挥发, 从而显著增强了压电性能。最优组分 $x = 0.075$ 样品居里温度保持在 791 °C 的同时, d_{33} 提升至 19 pC/N, 电阻率与介电损耗亦显著改善。研究表明, A 位稀土双离子掺杂策略能够有效突破 CBT 陶瓷性能瓶颈, 推动其在高温压电器件中的应用。

关键词: 无铅压电陶瓷; 钛酸铋钙; 镧铈共掺杂; 高温性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-1963-10

网络出版时间: 2026-05-12



压电陶瓷是一类能够实现电-机能量双向转换的关键功能材料, 广泛应用于电子、通信、传感及声学等领域。其中, 铅钛酸铅 $[\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3]$, PZT]基陶瓷因其优异的压电性能和良好的加工适应性, 在现阶段应用最为广泛。然而, PZT 中富含大量有毒氧化铅, 在制备、使用及回收过程中对生态环境和人体健康带来严重隐患。此外, PZT 的居里温度(T_C)通常低于 400 °C, 限制了其在高温和强辐射等极端环境下的应用潜力。

在已报道的无铅压电材料体系中, 钛酸铋钙(CBT)因具有层状 Aurivillius 结构和较高的热稳定性, 表现出高达 790 °C 的居里温度, 是目前高温无铅压电陶瓷的重要候选者之一。然而, CBT 陶瓷普遍存在压电常数低($d_{33} < 10$ pC/N)、介电常数小、极化能力差等问题, 难以满足实际器件对高压电响应和信号灵敏度的性能要求。其根本原因在于: 高温烧结过程中 Bi 易挥发, 导致化学计量比失衡、晶格缺陷增多、电阻率下降, 阻碍铁电畴极化过程, 进

而抑制压电性能的发挥。

为提升 CBT 陶瓷的综合性能, 近年来, 研究者普遍采用化学掺杂手段以调控 CBT 陶瓷的晶体结构和微观缺陷行为, 取得了初步进展。已有研究表明, A 位(Bi 位)引入镧系稀土离子(如 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ce^{3+} 等)或碱金属离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+)可在一定程度上抑制 Bi 挥发、诱导晶格畸变、调节烧结致密性, 从而提高极化行为和压电活性^[1]。例如, Peng 等^[2]通过稀土掺杂提高了 CBT 陶瓷的 d_{33} 至 20 pC/N; Nd-Ce 共掺 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的研究则实现了 d_{33} 达 28 pC/N 的显著提升^[3], 这表明稀土协同掺杂在改善晶体结构稳定性与缺陷调控方面具有显著协同效应^[4]。

尽管在铋层状结构铁电体(BLSFs)体系中稀土掺杂策略取得了积极进展, 但目前关于 La/Ce 共掺对 CBT 陶瓷微结构及压电性能协同调控机制仍缺乏系统性研究。由于 La^{3+} 与 Bi^{3+} 半径相近, 易固溶于 A 位, 有助于晶格稳定; 而 Ce 可通过电荷补偿

收稿日期: 2025-07-10。 修订日期: 2025-09-09。

基金项目: 嘉兴市科技计划公益性研究专项(2025CGZ047)。

第一作者: 贺菁菁(1987-), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 盛林生(1993-), 男, 硕士, 助理实验师。

Received date: 2025-07-10. Revised date: 2025-09-09.

First author: HE Jingjing (1987-), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: hejingjing@whu.edu.cn

Correspondent author: SHENG Linsheng (1993-), male, Master, Assistant Experimentalist.

E-mail: shenglinsheng@jxnhu.edu.cn

机制减少氧空位浓度、提高致密性，两者协同作用有望在提升极化能力与压电活性方面产生耦合效应。

基于此，本工作采用传统固相反应法合成了 La/Ce 共掺的 CBT 基高温压电陶瓷，围绕掺杂量变化，系统研究其对晶体结构、显微形貌及多种电学性能(包括介电、铁电和压电特性)的调控作用与演变规律。并探讨共掺杂在结构调控和压电性能提升中的作用机制，旨在为高温无铅压电陶瓷材料的设计与性能优化提供理论支持与实验依据。

1 实验

1.1 样品制备

所用原料为分析纯级的碳酸盐或氧化物，包括 CaCO_3 (99.99%)、 Bi_2O_3 (99.99%)、 TiO_2 (99.8%)、 CeO_2 (99.99%)和 La_2O_3 (99.99%)。根据掺杂设计方案 $\text{Ca}(\text{La}_{1/2}\text{Ce}_{1/2})_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CLaCe- x , $x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$)，按摩尔比准确称量各组分。将称量后的原料置于球磨罐中充分混合，经烘箱干燥处理后，在高温炉中于 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 4 h。预烧后的物料经冷却后进行 2 次球磨，以进一步提高混合均匀性。球磨干燥后的粉体进行造粒并压制成型，所得生坯于 $1025\sim 1075\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 1 h，制得目标陶瓷样品。

1.2 样品表征

烧结后的陶瓷样品经研钵研磨成粉，作为结构表征用样。采用日本理学株式会社(Rigaku Co., Tokyo, Japan)生产的X射线衍射仪(XRD)进行物相分析。采用RK2670A型耐压测试仪进行极化处理，施加电场强度为 10 kV/mm ，极化温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ ，持续时间为 60 min。样品的自然表面显微形貌及元素分布(mapping)采用日本电子株式会社(JEOL Ltd.)生产的JSM-6460型扫描电子显微镜(SEM)进行观察与分析。为测试陶瓷样品介电性能随温度的变化，采用美国安捷伦科技有限公司(Agilent E4990A)生产的阻抗分析仪测量介电常数与介电损耗。实验所用升温与测温装置由实验室自制，主要由高温箱式炉和热电偶温控系统构成，升温速率控制为 $4\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。样品的直流电阻率由Keithley 2410型数字源表进行测量。铁电性能测试所用设备为德国AixACCT公司(Aachen, Germany)生产的TF-2000型铁电测试系统。样品的温度稳定性测试方法如下：将样品置于不同温度($50\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ，温度间隔为 $50\text{ }^\circ\text{C}$)保温 1 h，冷却 24 h 后再测量其压电常数 d_{33} 。

2 结果与讨论

2.1 物相及微观结构分析

图 1 为 La/Ce 掺杂取代 Bi 位的钛酸铋钙基压电陶瓷样品的 XRD 谱。由图 1 可见，所有样品的衍射谱中未观察到第 2 相的衍射峰，表明 La 和 Ce 离子已成功固溶于原始晶格结构中；各样品的衍射峰特征表明，所形成的相为典型的 4 层 Aurivillius 层状结构，陶瓷的最强衍射峰对应于(119)晶面，该特征峰与铋层状铁电体所具有的(112 m +1)型衍射规律相一致^[1]。

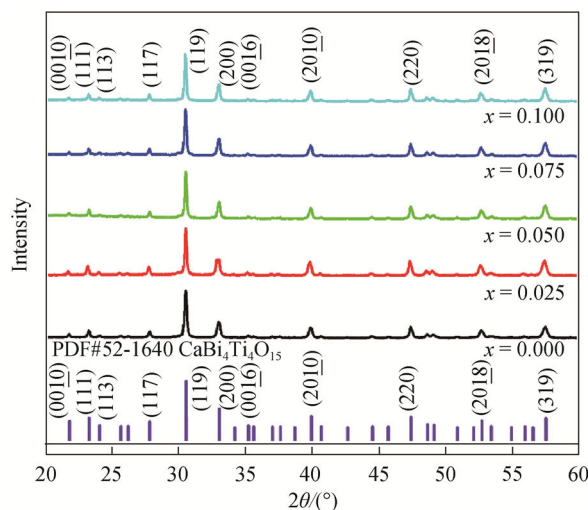


图 1 La/Ce 掺杂 CBT 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of La/Ce-doped CBT ceramics

为了更进一步地研究 La^{3+} 与 Ce^{3+} 掺杂 CBT 陶瓷对晶体微观结构的影响，借助综合结构分析系统(GSAS)软件对衍射数据进行了精修，并完美地拟合了实验数据。图 2 为室温下 CLaCe- x 高温压电陶瓷的精修图谱及晶胞体积参数。由图 2a~图 2e 可见，拟合的精修参数中 χ^2 值均小于 2， R_{wp} 值均小于 15%，表明拟合结果具有较高的可信度。由图 2f 可见，随着 La/Ce 掺杂量的增加，其晶胞体积 V 呈现出不断增大的趋势，这是因为掺杂 La/Ce($\text{La}^{3+}\sim 1.36\text{ \AA}$ 12CN, $\text{Ce}^{3+}\sim 1.34\text{ \AA}$ 12CN)离子半径的均值($1.35\text{ \AA}$)大于原位 Bi^{3+} ($\text{Bi}^{3+}\sim 1.17\text{ \AA}$ 12CN)^[2, 4-5]。正交结构的铋层状铁电体的晶格畸变度与晶胞的 b/a 值高度相关^[3]。

表 1 为 CLaCe- x 陶瓷的精修数据。由表 1 可以看出，随着掺杂量的增加， b/a 的值逐渐增大，由纯 CBT 陶瓷的 0.996 41 增至 CLaCe-0.100 的 0.997 40，这一现象是由于 La/Ce 稀土双离子掺杂减小了晶格的畸变程度，其晶格的结构对称性有所提升。

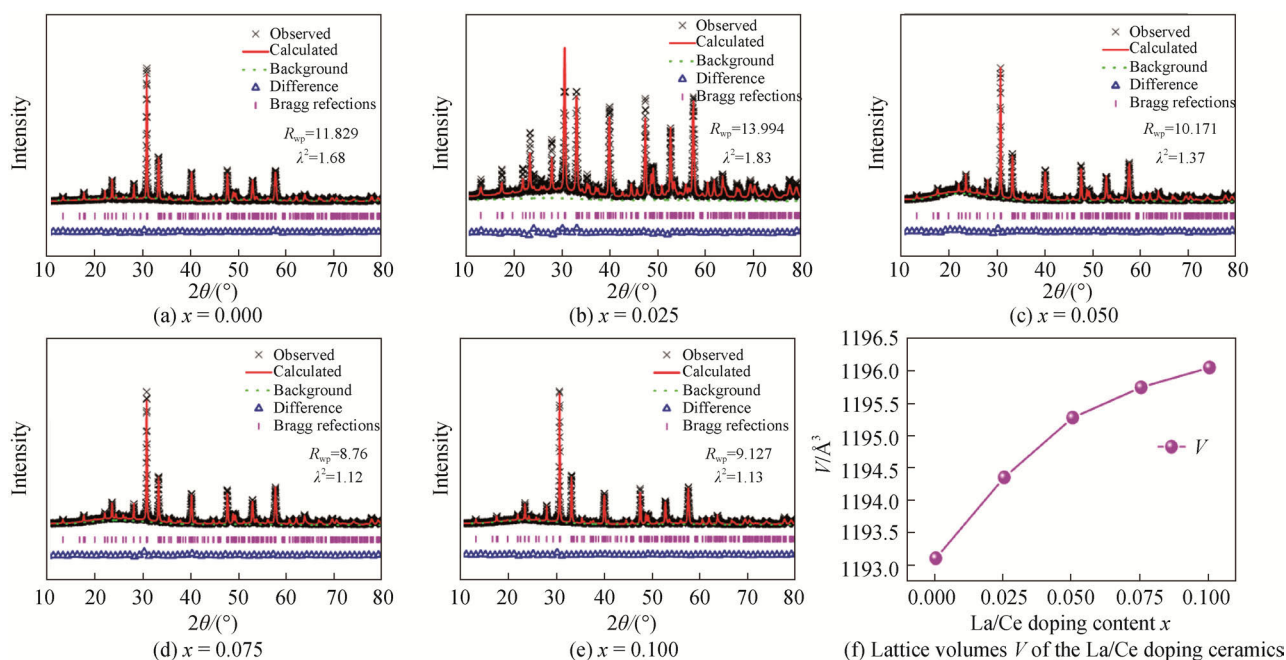
图 2 室温下 CLaCe- x 高温压电陶瓷的精修图谱及晶胞体积参数

Fig. 2 Rietveld refinements of the XRD patterns for CLaCe- x high temperature piezoelectric ceramics at room temperature and volume parameter of the CLaCe- x ceramics

表 1 CLaCe- x 陶瓷的精修数据
Table 1 Refinement data of CLaCe- x ceramics

x	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$b \cdot a^{-1}$
0.000	5.425 10	5.405 62	40.683 98	1193.101	0.996 41
0.025	5.425 30	5.407 01	40.714 66	1194.350	0.996 63
0.050	5.425 51	5.409 00	40.729 55	1195.273	0.996 96
0.075	5.425 54	5.411 00	40.730 27	1195.741	0.997 32
0.100	5.425 56	5.411 46	40.737 03	1196.047	0.997 40

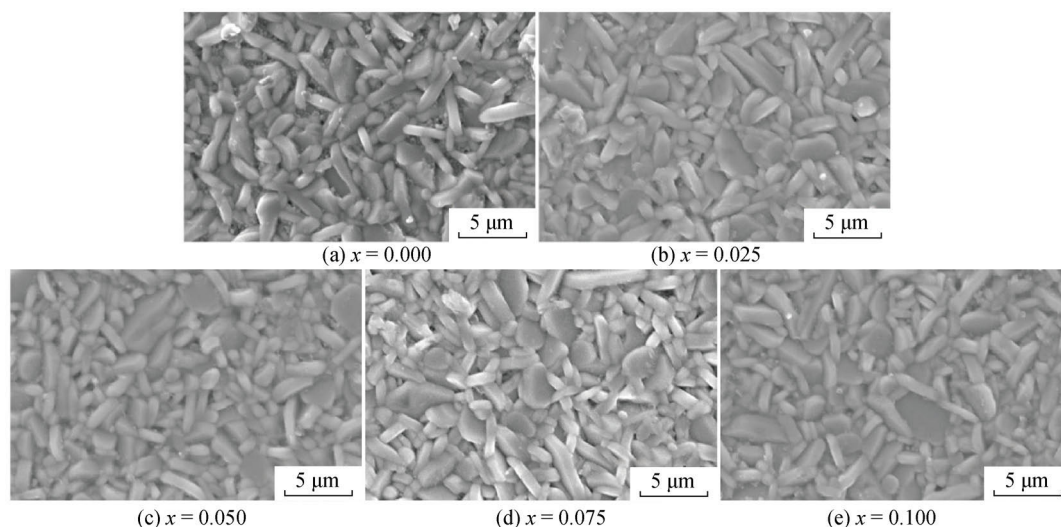


图 3 CLaCe- x 陶瓷样品的 SEM 照片
Fig. 3 SEM of CLaCe- x ceramic samples

图 3 为 CLaCe- x 压电陶瓷样品表面未处理状态下的扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 3 可以看出,

所有样品均具有显著的片状晶粒形貌, 体现出典型 Bi 层状结构陶瓷的微观结构特征。其形成归因于

Aurivillius 相在高温烧结过程中各向异性的晶体生长动力学行为,即在 a - b 平面方向的晶粒生长速率显著高于 c 轴方向,从而导致层状晶粒沿晶面平行方向扩展^[1]。经观察分析可知,不同掺杂含量样品的晶粒尺寸(a - b 面方向)均保持在约 $3\ \mu\text{m}$,说明 La/Ce 共掺对于 CBT 陶瓷的晶粒尺寸与形貌未造成显著变化,这是由于掺杂离子的半径与 Bi 相近,未显著改变晶粒生长机制或扩散动力学行为。进一步观察晶体的表面形貌发现,片状晶粒排列致密,几乎未观察到可识别的气孔,说明样品具有良好的烧结致密性。高度致密的显微结构对陶瓷的介电与压电性能具有积极影响,因其有助于降低界面缺陷和

内部散射,提升极化效率。上述结果表明,La/Ce 掺杂不仅保持了 BLSFs 的特有片状晶体结构,也确保了优良的烧结致密性。

图 4 为 $x = 0.075$ 的 CLaCe- x 陶瓷样品的面扫描元素分布图像。由图 4 可以看出,Ca、Bi、Ti、La、Ce 和 O 元素在样品中的分布较为均匀,未观察到明显的元素偏析或局部富集现象,表明各掺杂元素成功固溶于原晶格之中。结合前述 SEM 结果可进一步说明,样品具备良好的显微结构致密性和化学均匀性,这不仅验证了传统固相反应法对 CLaCe- x 陶瓷的有效合成能力,也为后续压电性能的提升提供了稳定的结构基础。

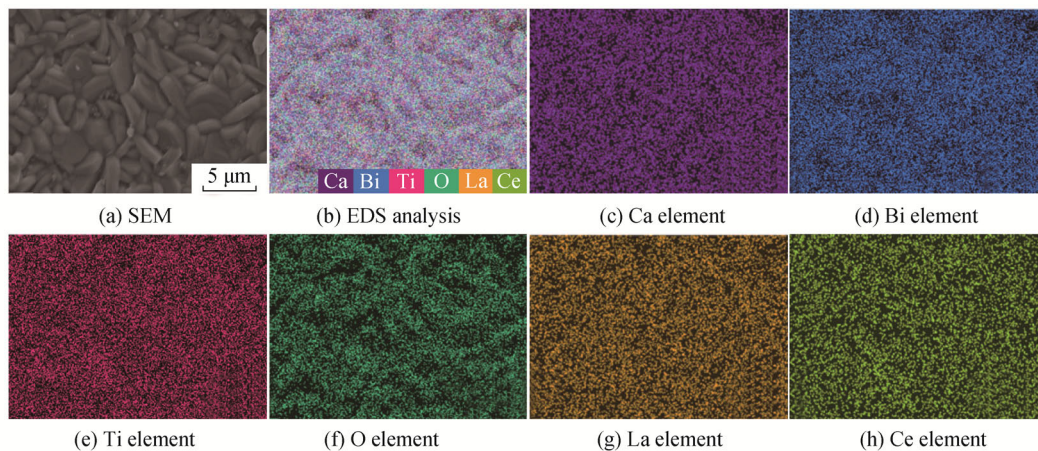


图 4 样品 CLaCe-0.075 的元素分布图

Fig. 4 Elemental distribution map of sample CLaCe-0.075

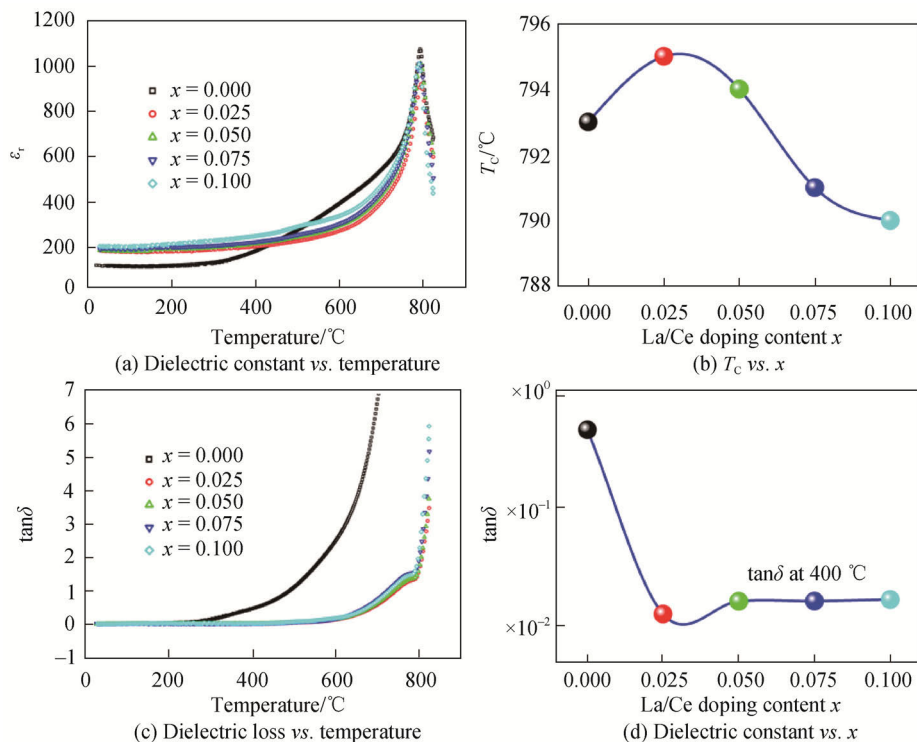


图 5 CLaCe- x 陶瓷样品的介电温谱和损耗温谱

Fig. 5 Temperature-dependent dielectric constant and loss tangent of CLaCe- x ceramic samples

2.2 介电性能分析

图 5 为 CLaCe-x 陶瓷样品的介电温谱和损耗温谱。由图 5a 与图 5b 可见。纯 CBT 陶瓷的居里温度 T_C 为 794°C 。当掺杂含量较低($x < 0.075$)时, 掺杂样品的 T_C 均高于未掺杂样品, 表明 La 和 Ce 的共掺杂有助于提高 CBT 陶瓷的居里温度。其中, $x = 0.075$ 组分的 T_C 为 791°C , 与纯 CBT 样品接近, 维持了较高的相变温度。通常情况下, A 位掺杂易导致晶体结构畸变, 进而引起 T_C 下降; 而 B 位掺杂则更容易提升 BLSFs 的居里温度。Suárez 等多种 BLSFs 材料进行了 X 射线衍射分析, 发现 B 位离子的调控对晶格稳定性和 T_C 具有重要影响^[6]。然而, 采用的 A 位稀土离子 La^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺杂, 在低掺杂浓度下同样展现出 T_C 提升的效果, 这与掺杂稀土离子 La/Ce 与原晶格中 Bi 离子的半径差异引起的晶格结构差异相关。由图 5c 可以看出, 掺杂组分的介电损耗均显著低于纯 CBT 样品, 尤其是 $x = 0.075$ 组分, 其 $\tan\delta$ 仅为 1.62%, 相比之下纯 CBT 样品的 $\tan\delta$

高达 46.06%, 说明适量 La/Ce 共掺有助于提高陶瓷的温度稳定性以及降低介电损耗。

2.3 压电性与压电老化性能

图 6 为 CLaCe-x 陶瓷压电性与掺杂量的变化曲线与报道 CBT 基压电陶瓷与本工作的性能对比图。图 6a 可见, 随着 La/Ce 取代量的增加, 样品的压电性能呈现先增强后减弱的变化趋势, 最大压电系数 d_{33} 可达 19 pC/N 。相比之下, 纯钛酸铋钙(CBT)陶瓷的 d_{33} 仅为 10 pC/N , 适量引入 La/Ce 离子可使其压电性能提升近 1 倍。然而, 当掺杂量进一步增加时, d_{33} 出现下降, 表明 La/Ce 离子的过量引入对压电性能产生不利影响。压电性能一般与材料铁电的矫顽场以及剩余极化强度有关^[7]。由图 6b 可见, 所制备陶瓷在维持较高居里温度的同时获得了优异的压电响应, 实现了热稳定性与压电活性的良好协同, 这一协同增强特性为高温压电器件的设计提供了有价值的研究基础和材料参考。

图 7 为不同 La/Ce 掺杂组分压电 d_{33} 的温度稳定

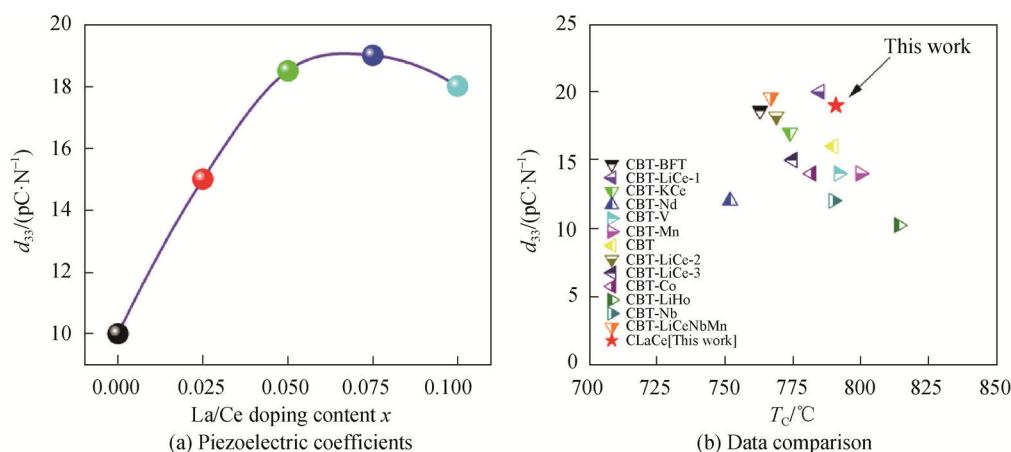


图 6 CLaCe-x 陶瓷压电性与掺杂量的变化曲线与报道 CBT 基压电陶瓷与本工作的性能对比图^[6-18]

Fig. 6 Variation of piezoelectric properties of CLaCe-x ceramics with doping content and comparison of piezoelectric performance between reported CBT-based ceramics and present work^[6-18]

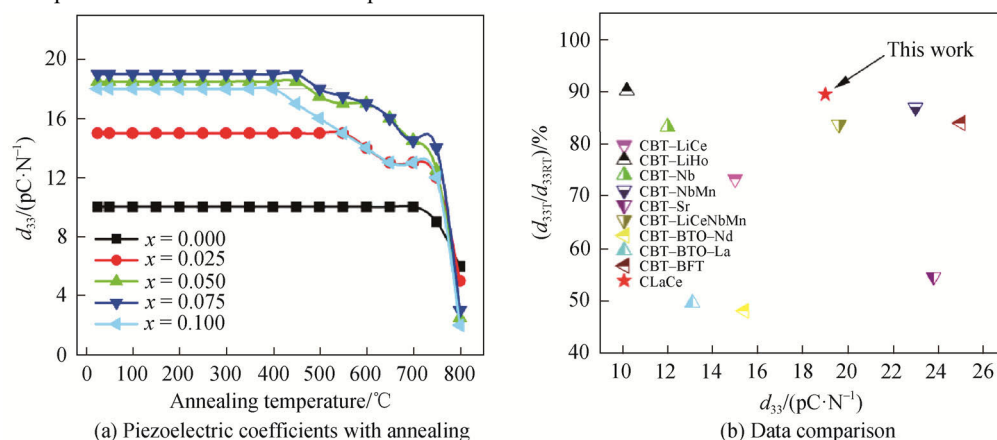


图 7 不同 La/Ce 掺杂组分压电 d_{33} 的温度稳定性图以及报道 CBT 基压电陶瓷与本文的性能对比图^[12,14-16,18-19]

Fig. 7 Temperature stability of piezoelectric coefficient d_{33} for different La/Ce co-doped compositions and comparison of piezoelectric performance between reported CBT-based ceramics and the present work^[12,14-16,18-19]

性图以及报道 CBT 基压电陶瓷与本文的性能对比图。由图 7a 可见,各样品在低温区域内压电性能稳定,随温度升高,部分组分出现退极化现象,且温度越高, d_{33} 下降越显著。压电性能最优的组分 $x = 0.075$ 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时未出现明显退极化, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上才开始出现缓慢衰减,至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (相变温度)时 d_{33} 迅速降低。与未掺杂的 CBT 陶瓷相比, $x = 0.075$ 的样品在高温下的老化性能略有下降,这是因为掺杂离子 La/Ce 的引入导致晶格变化,性能出现了恶化^[7]。在退火过程中,极化的压电陶瓷由于晶界处的应变不相容而产生了内应力。由 XRD 精修结果可知,在 CBT 陶瓷中引入 La/Ce 会导致晶格畸变度降低(b/a 值变大),这将以某种方式增加内应力,从而降低了 CLaCe- x 压电陶瓷的热稳定性^[13]。CLaCe-0.075 样品在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 d_{33} 为 18 pC/N ,保持了室温 d_{33} 的 95%;在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时仍有 16 pC/N ,对应保持率为 84%,这表明,CLaCe-0.075 压电陶瓷在高温环境下表现出优异的应用前景。由图 7b 可以看出,本工作所制陶瓷在居里温度与压电活性之间实现了良好的协同优化。

2.4 直流电阻率

图 8 为 CLaCe- x 陶瓷样品的直流电阻率曲线以

及高温激活能图。由图 8a 可以看出,掺杂后样品的电阻率随温度升高整体呈下降趋势,且具有较好的线性关系。与纯 CBT 陶瓷相比,引入 La、Ce 离子显著提高了材料的电阻率,在整个测试温区内均表现出优于 CBT 的电阻性能。由图 8b 可见,以 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为例,纯 CBT 样品的电阻率仅为 $6.8\times 10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$,而 CLaCe-0.075 样品的电阻率高达 $2.4\times 10^8\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$,提升幅度超过 2 个数量级,其有利于陶瓷样品在高温下的极化电畴翻转。 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下各组分样品电阻率随掺杂量的变化趋势,呈先升高后降低的变化规律。其中,CLaCe-0.025 样品的电阻率最高,为 $1.0\times 10^{11}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 。已有研究表明, CBT 陶瓷在低温区域的导电机理以杂质导电为主^[22]。稀土离子 La^{3+} 与 Ce^{3+} 的引入有助于抑制高温烧结过程中 Bi 的挥发,从而减少因 Bi 缺位导致的氧空位,降低了氧空位和空间电荷在晶界处的富集,抑制了空穴型载流子的生成,进而显著提高了低温下的电阻率^[2]。低温区域电阻率的增强不仅提高了材料的绝缘性能,也提升了其在极化过程中的承载能力,有助于增强电畴翻转行为,从而显著提升压电响应,进一步发挥铋层状结构铁电体在高温领域的材料潜力。高温区域电阻率的提升,则为 CBT 基压电陶瓷在严苛热环境中的应用提供

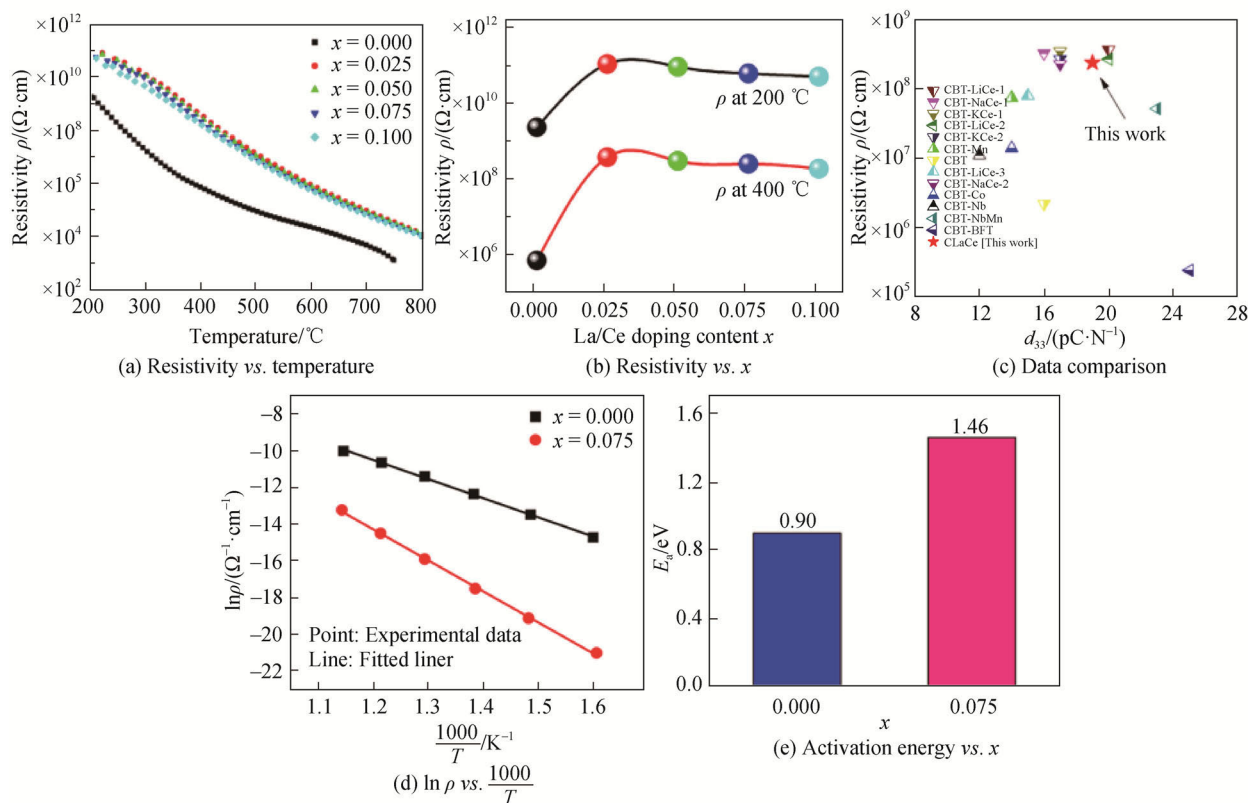


图 8 CLaCe- x 陶瓷样品的直流电阻率曲线以及高温激活能图^[9-13,15, 19-21]

Fig. 8 DC resistivity curves and high-temperature activation energy comparison of CLaCe- x ceramic samples^[9-13,15, 19-21]

了关键支撑。图 8d 为纯 CBT 与最优掺杂组分 CLaCe-0.075 样品在 $350\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内电阻率随温度变化的阿伦尼乌斯(Arrhenius)关系曲线。由图 8d 可见, 根据图 8e 中所示的拟合结果, 计算得到的激活能明显提高, 表明掺杂组分中氧空位浓度有所降低。图 8c 进一步对比了本工作与文献中 CBT 基陶瓷在压电系数和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下电阻率方面的性能差异, 结果显示, CLaCe-0.075 样品在这 2 个关键性能指标之间实现了良好的综合平衡。

2.5 铁电性

图 9 为 $\text{CLaCe-}x$ 压电陶瓷在 10 Hz 频率和 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的铁电性能测试结果, 测试过程施加最大电场为 150 kV/cm 。由图 9 可见, 蓝色曲线为极化电流随外加电场的变化关系(I - E 曲线), 结果显示, 各

试样在矫顽场附近均呈现出显著的极化电流反转峰, 这一现象证实: 在极化电流峰值位置, 电畴反转导致了电荷的快速迁移, 且极化电流峰越尖锐, 对应的电滞回线饱和程度越高, 说明所有样品在该测试条件下均获得了饱和的电滞回线^[10]。为深入分析材料的铁电特性, 图 9f 系统展示了掺杂含量(x)与剩余极化强度(P_r)、矫顽场(E_c)的依赖关系。实验数据显示, 剩余极化强度(P_r)呈现先升高后降低的变化规律: 未掺杂 CBT 陶瓷的 P_r 值为 $4.18\text{ }\mu\text{C/cm}^2$; 当掺杂量 $x = 0.075$ 时, P_r 达到最大值 $6.21\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, 较未掺杂样品提升 48% 。这种显著增强可能来源于以下机制: 通过 $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 对 A 位 Bi^{3+} 的协同取代, 有效抑制了 Bi 组分的挥发, 降低了晶格电荷失衡程度和氧空位浓度, 从而弱化了氧空位对铁电畴的钉

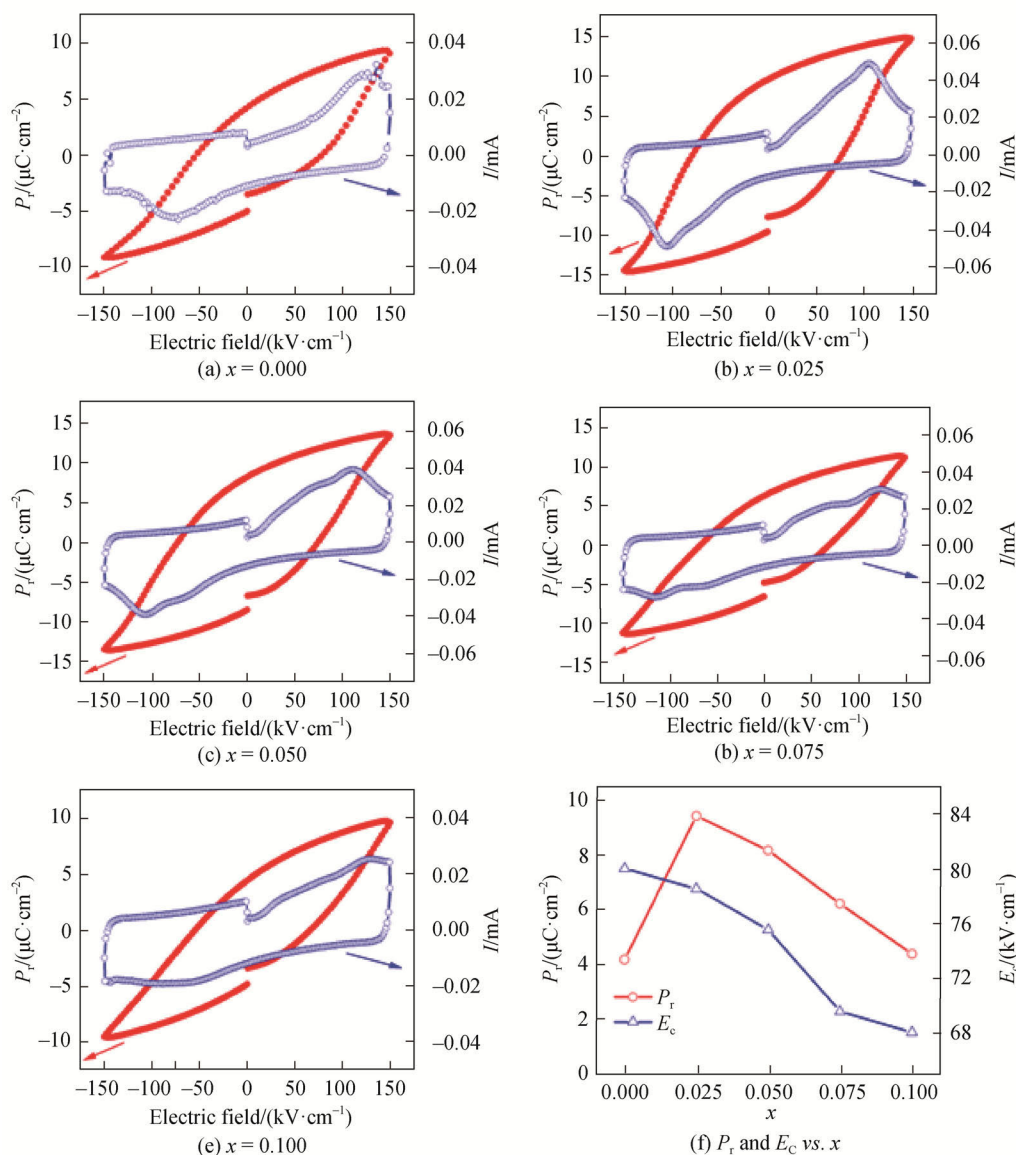


图 9 $\text{CLaCe-}x$ 陶瓷的电滞回线 P - E 及漏电流 I - E 曲线

Fig. 9 Polarization-electric field (P - E) hysteresis loops and leakage current-electric field (I - E) curves of $\text{CLaCe-}x$ ceramic samples

扎效应, 促使可翻转畴数量增加; 掺杂离子(La/Ce)与Bi离子的半径差异, 破坏了氧八面体周围电荷和结构的有序性, 这种无序化不仅扰乱了邻近电偶极矩的取向排列, 还抑制了部分氧空位等缺陷的迁移, 减少畴壁处的氧空位聚集, 最终导致陶瓷剩余极化强度 P_r 的显著提升。矫顽场(E_c)随掺杂量增加呈现持续降低趋势: 当掺杂量 $x = 0.075$ 时, E_c 值降至69.5 kV/cm, 较未掺杂CBT陶瓷(80.0 kV/cm)降低13%。矫顽场的值随着掺杂量的增多而逐渐降低, 这与更大掺杂离子半径($R_{La/Ce} \sim 1.35 \text{ \AA}$)引起的晶格体积变化有关^[20]。La/Ce共掺杂改性使CLaCe-0.075压电陶瓷矫顽场显著降低, 有效克服了纯CBT材料因高 E_c 而难以极化的缺点, 使材料更易于极化, 压电活性提高近1倍。

3 结论

本工作采用固相反应法制备了La/Ce共掺杂的CBT陶瓷, 系统研究了稀土掺杂对铋层状陶瓷结构与性能的影响。研究发现, 当掺杂量 $0 \leq x \leq 0.100$ 时, 材料保持纯相Aurivillius结构, 晶粒尺寸变化不明显, 致密度良好。优化组分($x = 0.075$)表现出优异的综合性能: 压电系数 d_{33} 达到19 pC/N, 较未掺杂样品提升90%, 同时居里温度维持在791 °C; 在高温条件下, 400 °C时的介电损耗降低至1.62%, 电阻率提升至 $2.4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。通过阻抗温谱数据分析发现, La/Ce共掺杂有效抑制了Bi元素的挥发, 使氧空位浓度降低, 这是材料性能提升的关键因素。研究表明, La/Ce双掺杂是一种能有效提升铋层状陶瓷高温压电性能的方法, 为开发新型高温压电材料提供了重要参考。

参考文献:

- [1] MAMATHA B, SARAH P. Effect of dysprosium substitution on electrical properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. *Mater Chem Phys*, 2014, 147(3): 375–381.
- [2] PENG Z H, HUANG F K, CHEN Q, et al. Microstructure and impedance analysis of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ piezoceramics with (LiCe)-modifications[C]//Proceedings of ISAF-ECAPD-PFM 2012. Aveiro, Portugal. IEEE, 2012: 1–4.
- [3] JIANG X P, FU X L, CHEN C, et al. High performance Aurivillius type $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ piezoelectric ceramics with neodymium and cerium modification[J]. *J Adv Ceram*, 2015, 4(1): 54–60.
- [4] CAI K, HUANG C C, GUO D. Significantly enhanced piezoelectricity in low-temperature sintered Aurivillius-type ceramics with ultrahigh Curie temperature of 800 °C[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2017, 50(15): 155302.
- [5] ZENG J T, LI Y X, WANG D, et al. Electrical properties of neodymium doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics[J]. *Solid State Commun*, 2005, 133(9): 553–557.
- [6] SUÁREZ 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.
- [7] ZENG J T, LI Y X, YANG Q B, et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of vanadium-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics[J]. *Mater Sci Eng B*, 2005, 117(3): 241–245.
- [8] MOURE C, LASCANO L, TARTAJ J, et al. Electrical behaviour of $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ and its solid solutions with $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. *Ceram Int*, 2003, 29(1): 91–97.
- [9] YAN H X, ZHANG Z, ZHU W M, et al. The effect of (Li, Ce) and (K, Ce) doping in Aurivillius phase material $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. *Mater Res Bull*, 2004, 39(9): 1237–1246.
- [10] ZHANG S J, KIM N, SHROUT T R, et al. High temperature properties of manganese modified $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ferroelectric ceramics[J]. *Solid State Commun*, 2006, 140(3–4): 154–158.
- [11] 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.
- [12] CHEN H B, SHEN B, XU J B, et al. Textured $\text{Ca}_{0.85}(\text{Li}, \text{Ce})_{0.15}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics for high temperature piezoelectric applications[J]. *Mater Res Bull*, 2012, 47(9): 2530–2534.
- [13] ZHAO T L, WANG C M, WANG C L, et al. Enhanced piezoelectric properties and excellent thermal stabilities of cobalt-modified Aurivillius-type calcium bismuth titanate ($\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)[J]. *Mater Sci Eng B*, 2015, 201: 51–56.
- [14] XIAO P, GUO Y Q, TIAN M J, et al. Improved ferroelectric/piezoelectric properties and bright green/UC red emission in (Li, Ho)-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ multifunctional ceramics with excellent temperature stability and superior water-resistance performance[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44(39): 17366–17380.
- [15] SHEN Z Y, SUN H J, TANG Y X, et al. Enhanced piezoelectric properties of Nb and Mn Co-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ high temperature piezoceramics[J]. *Mater Res Bull*, 2015, 63: 129–133.
- [16] XIN D Q, CHEN Q, WU J G, et al. Crystal structure, piezoelectric and dielectric properties of (Li, Ce)₄⁺, Nb⁵⁺ and Mn²⁺ Co-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ high-temperature ceramics[J]. *J Electron Mater*, 2016, 45(7): 3597–3602.
- [17] CHO S Y, CHOI G P, BU S D. Comparison between the electrical properties of bismuth layer-structured and intergrowth bismuth layer-structured ferroelectric ceramics[J]. *J Korean Phys Soc*, 2017, 70(10): 934–938.
- [18] NIE R, CHEN Q, LIU H, et al. MnO_2 -doped ($\text{Ca}_{0.4}, \text{Sr}_{0.6}$) $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ high-temperature piezoelectric ceramics with improved thermal stability[J]. *J Mater Sci*, 2016, 51(11): 5104–5112.
- [19] HUSSAIN A, QAISER M A, ZHANG J, et al. High-temperature piezoelectric properties of 0-3 type $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$: X wt% BiFeO_3 composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(8): 3522–3529.
- [20] YAN H X, LI C G, ZHOU J G, et al. A-site (M₁Ca) substitution effects on the structures and properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39(11R): 6339.
- [21] 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[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40(11R): 6501.
- [22] CHEN J, YUAN J, BAO S M, et al. Effects of (Li, Ce, Y) co-substitution on the properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ high temperature piezoceramics[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(6): 5002–5006.

作者贡献声明:

贺菁菁: 撰写初稿、分析 / 综合数据并推导结论、绘制图表、提供资源、获取资助

李 威: 实验实施、调查研究、数据管理、软件使用、验证

姚赞峰: 样品制备、实验测试、数据整理、绘制图表

沈 超: 电性能测试、数据验证、图表优化、初稿修订

盛林生: 论文构思、实验协助、数据采集、文献整理、文稿校对

郑 鹏: 监督指导、审阅与修订、理论分析

白王峰: 项目管理、监督指导、审阅与修订

Effect of La/Ce Co-Doping on Electrical Properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ High-Temperature Piezoelectric Ceramics

HE Jingjing¹, LI Wei¹, YAO Yunfeng², SHEN Chao², SHENG Linsheng¹, ZHENG Peng³, BAI Wangfeng⁴

(1. College of Information Engineering, Jiaying Nanhu University, Jiaying 314001, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Jiaying Nanhu University, Jiaying 314001, Zhejiang, China; 3. Lab for Nanoelectronics and Nanoelectronic Devices, Department of Electronics Science and Technology, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 4. Key Laboratory of Novel Materials for Sensor of Zhejiang Province, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310012, China)

Extended Abstract

Introduction Piezoelectric ceramics are widely used in the fields such as electronics, telecommunications, sensing, and acoustic due to their capability for bidirectional conversion between electrical and mechanical energy. The existing lead zirconate titanate ceramics dominate a wide range of practical applications due to their excellent piezoelectric properties and good manufacturability. However, lead is toxic to human-being health and environment during the processing, application, and disposal. Furthermore, their low Curie temperature ($T_C < 400\text{ }^\circ\text{C}$) limits their application potential in the field of high temperature environment. $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) is one of the piezoceramics with the T_C of $< 790\text{ }^\circ\text{C}$ and high thermal stability, which makes it a leading candidate for high-temperature applications. The potential ultrahigh temperature employment of CBT-based ceramics is, nevertheless, constrained by a low piezoelectric coefficient ($d_{33} < 10\text{ pC/N}$), small dielectric constant, and poor poling capability. It is difficult to fully pole these ceramics in high electric fields because the volatilization of Bi during high-temperature sintering results in a stoichiometric deviation, a higher density of lattice defects, and reduced electrical resistivity. Recently, numerous researchers use chemical doping strategy to tailor the crystal structure and modify microdefects, yielding an initial success. The A-site doping of rare-earth ions (e.g., Er^{3+} , Nd^{3+} , and Ce^{3+}) or alkali metal ions (e.g., Na^+ , K^+ , and Li^+) is a practical way of improving the piezoelectric property *via* suppressing Bi volatilization, inducing lattice distortion and tailoring densification. According to some previous reports, rare-earth element doping promotes the d_{33} of CBT-based ceramics to 20 pC/N . It is reported that Nd/Ce co-doping substantially elevates the d_{33} to 28 pC/N in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, demonstrating that synergistic rare-earth element co-doping plays a critical role in enhancing crystal structure stability and defect control. Despite the promising progress of rare-earth element doping in bismuth layer-structured ferroelectrics, there is still little systematic research regarding the synergistic mechanisms of La/Ce co-doping in regulating the microstructure and piezoelectric properties of CBT ceramics. La^{3+} can incorporate into the A-site in CBT-based ceramics due to the similar ionic radius of La^{3+} and Bi^{3+} , enhancing the lattice stability. Meanwhile, Ce can reduce oxygen vacancy concentration by charge compensation mechanism and improve densification. The synergistic interaction between them can boost polarization and piezoelectric property. In this work, CBT-based ceramics with La/Ce co-doping were prepared *via* conventional solid-state reaction. Moreover, the effect of doping concentration on the crystal structure, microstructure, and various electrical properties, including dielectric, ferroelectric, and piezoelectric characteristics was systematically investigated.

Methods $\text{Ca}(\text{La}_{1/2}\text{Ce}_{1/2})_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CLaCe- x , $x = 0.000, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$) ceramics were synthesized *via* solid-state reaction. The raw materials were CaCO_3 (99.99%), Bi_2O_3 (99.99%), TiO_2 (99.8%), CeO_2 (99.99%) and La_2O_3 (99.99%). First, all the starting materials were weighed according to different stoichiometric ratios and ground in a ball mill with alcohol for 12 h. Then, the wet slurries were dried at $80\text{ }^\circ\text{C}$ and calcined at $82\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h. Afterwards, the powder was further ground. Consecutively, the dried powder with 0.5% polyvinyl alcohol was pressed into discs with a thickness of 0.7 mm and a diameter of 12 mm. The pellets were sintered at $1025\text{--}1075\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h.

Results and discussion An improved piezoelectric coefficient of 19 pC/N is obtained, along with an outstanding Curie temperature of $791\text{ }^\circ\text{C}$ can be achieved in the ceramic. The XRD patterns and SEM images confirm that all the ceramics show a pure single phase, indicating that La/Ce ions are dissolved into the original crystal lattice. Furthermore, the influence of doping ions on the grain size is negligible. The co-doping bigger radius ions at the A-site induce the expansion of lattice, which can improve the crystal structure. The dielectric loss of the ceramic is reduced, and its impedance is increased by over one order of magnitude at a high temperature due to this structure modification. The activation energy is calculated with the Arrhenius relation, manifesting that the oxygen vacancy concentration can reduce. Consequently, the ceramic resistivity is a boosted result from a lower concentration of hole carriers. This improved resistivity facilitates the poling process in high electric fields, leading to a sharp increase in the piezoelectric coefficient.

Subsequently, P - E hysteresis loops are measured at 100 °C. The CLaCe-0.075 ceramic exhibits a larger remanent polarization (P_r) than pure CBT, which is consistent with the enhancement in piezoelectric property. In summary, the La/Ce co-doping ceramics demonstrate the superior d_{33} , T_C , resistivity, and thermal stability, compared to most bismuth-layered piezoelectric ceramics. This work confirms that the rare-earth element co-doping is an efficient strategy for elevating the electrical performance of CBT-based ferroelectrics.

Conclusions La/Ce co-doping CBT ceramics were fabricated *via* a solid-state reaction. The effect of rare-earth element doping on the structure and properties of bismuth-layered ceramics was systematically investigated. The results revealed that the ceramics remained phase-pure Aurivillius structures with a high relative density and a negligible variation in grain size. The high d_{33} of 19 pC/N and T_C of 791 °C of the CLaCe-0.075 ceramic were achieved. In addition, the dielectric loss reduced to 1.62%, and the resistivity increased to $2.4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ at 400 °C. The impedance spectroscopy analysis revealed that La/Ce co-doping effectively inhibited Bi volatilization, leading to a reduced oxygen vacancy concentration, which was responsible for the enhanced piezoelectric property. This work demonstrated that La/Ce co-doping could be an effective strategy for enhancing piezoelectric property of bismuth layer-structured ferroelectrics, providing valuable insights for the development of novel high-temperature piezoelectric materials.

Keywords lead-free piezoelectric ceramics; calcium bismuth titanate; lanthanum/cerium co-doping; high-temperature performance