

文章编号:1004-2474(2015)02-0307-04

Nb、Ta 掺杂 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铋层状陶瓷的性能研究

邵虹¹, 江向平¹, 傅小龙², 涂娜¹, 李小红¹

(1. 景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西省先进陶瓷重点实验室, 江西 景德镇 333000;
2. 浙江嘉兴嘉康电子股份有限公司, 浙江 嘉兴 314000)

摘要:采用固相烧结法制备了 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ (NBTNT- x , $0 \leq x \leq 0.06$) 铋层状压电陶瓷材料, 研究了不同量 Nb、Ta 掺入对 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷结构和电性能的影响。结果表明, 所有样品均为单一的铋层状结构。适量 Nb、Ta 掺入能细化陶瓷晶粒, 提高其致密性, 降低电导率 σ 和介电损耗 $\tan \delta$; 同时, 居里温度 T_C 随 Nb、Ta 掺入量的增加而降低, 但均高于 610°C ; 当 $x = 0.02$ 时, 陶瓷样品电性能最佳, 即压电常数 $d_{33} = 17 \text{ pC/N}$, 机电耦合常数 $k_p = 4.19\%$, $k_t = 18.10\%$, 品质因数 $Q_m = 3527$, 剩余极化强度 $P_r = 10.50 \mu\text{C/cm}^2$ 。

关键词:铋层状; 介电性能; 压电性能; 铁电性能; $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$
中图分类号:TQ174 **文献标识码:**A

Study on Bismuth Layer-structured Piezoelectric Ceramics $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ with Niobium and Tantalum Modification

SHAO Hong¹, JIANG Xiangping¹, FU Xiaolong², TU Na¹, LI Xiaohong¹

(1. School of Material Science and Engineering, Jiangxi Key Lab. of Advanced Ceramic Materials, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333000, China; 2. Zhejiang Jiakang Electronics Co., Ltd, Jiaxing, 314000)

Abstract: Bismuth layer-structured piezoelectric ceramics $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ (NBTNT- x , $0 \leq x \leq 0.06$) were prepared by using the solid state processing. The effects of the different amount of Nb and Ta modification on the microstructure and electrical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics have been investigated. The results reveal that all of the samples have a pure Aurivillius type structure. The sizes of the grain become small and unanimity with a moderate addition of Nb and Ta, while the σ and $\tan \delta$ of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics are reduced. The Curie temperature (T_C) decreases with the addition increase of Nb and Ta. The T_C of all the samples is above 610°C . When $x = 0.02$, the ceramic exhibited optimum electrical properties: $d_{33} = 17 \text{ pC/N}$, $k_p = 4.19\%$, $k_t = 18.10\%$, $Q_m = 3527$, $P_r = 10.50 \mu\text{C/cm}^2$.

Key words: bismuth layer structure; dielectric properties; piezoelectric properties; ferroelectric properties; $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

0 引言

铋层状结构材料(BLSFs)因其无毒无污染, 适用于高温、高频领域而受到人们的广泛关注, 其化学通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 是由类钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 和铋氧层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 沿 c 方向交替排列而成的^[1-2]。

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NBT)作为一种典型铋层状结构铁电体材料, 因其高电阻率、高居里温度 ($T_C \approx 655^\circ\text{C}$) 及良好的抗疲劳性等特点而备受关注, 可作为一种制作高温加速度计的材料^[3]。纯NBT矫顽

场 E_c 较高, 极化率和致密度较低, 导致其电性能不佳, 阻碍了实际应用。高价 B 位离子掺杂是有效改善材料电性能的方法之一, 它主要通过高价离子来抑制 Bi_2O_3 的挥发, 减少氧空位, 减弱畴钉扎, 从而提高电性能^[4]。Bobic 等^[5] 研究 Nb^{5+} 掺杂对 $\text{Ba-Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的结构与电性能的影响, 发现其晶粒尺寸逐渐减少, 密度增大, 电性能得到提高。赵明磊等^[6] 研究发现, Ta^{5+} 掺入 $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 材料可降低样品的 E_c , 并同时获得较强的剩余极化强度 P_r 。但关于 B 位多元素共掺杂提高压电材料电性能的

收稿日期: 2014-07-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91022027), 江西省自然科学基金资助(20133ACB20002, 20132BAB202002, 20122BAB202001, 20122BAB203019), 江西省高等学校“先进陶瓷材料”科技创新团队基金资助项目, 江西省研究生创新基金资助项目(YC2013-S245)

作者简介: 邵虹(1991-), 女, 江西省人, 硕士生, 主要从事功能陶瓷及器件的研究。E-mail: shaohong19910610@163.com。通信作者: 江向平(1964-), 男, 江西省人, 教授, 博士。E-mail: jiangxp64@163.com。

研究报道较少。因此,本实验通过固相法合成 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ (NBTNT- x) 陶瓷,并研究 Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 共同掺杂对 NBT 陶瓷的结构和电性能的影响。

1 实验部分

采用固相烧结法制备出 NBTNT- x ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$) 铋层状陶瓷材料。以分析纯的 Bi_2O_3 (99.0%)、 TiO_2 (99.0%)、 Na_2CO_3 (99.8%)、 Nb_2O_5 (99.0%) 和 Ta_2O_5 (99.0%) 为反应原料,按相应的化学计量配比进行混合。混合后,放入球磨罐球磨 24 h,球磨后的原料压成大片在 780°C 下预烧 4 h。冷却后,把预烧好的粉料经充分研磨后再进行二次球磨,并加入 PVA 进行造粒,在 20 MPa 下压成直径 $\varnothing 15$ mm、厚约 1.5 mm 的圆片,最后在 $1060\sim 1090^\circ\text{C}$ 烧结 4 h,烧结后的陶瓷样品双面磨平后用烧渗法被银电极,在 180°C 的硅油中极化 60 min,极化后的样品放置 24 h 测试其性能。

采用压电常数测量仪 (ZJ-3A) 测量样品的压电常数 d_{33} 。通过 Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪测量样品的介电性能、平面机电耦合系数 k_p 和厚度机电耦合系数 k_t 。利用 X 线衍射仪对样品相结构进行分析。采用扫描电镜 (SEM) 观察样 (XRD) 品表面的形貌。并用铁电性能测试仪测试样品室温下的电滞回线。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1 为常温下 NBTNT- x 陶瓷的 2θ 在不同范围内的 XRD 图。

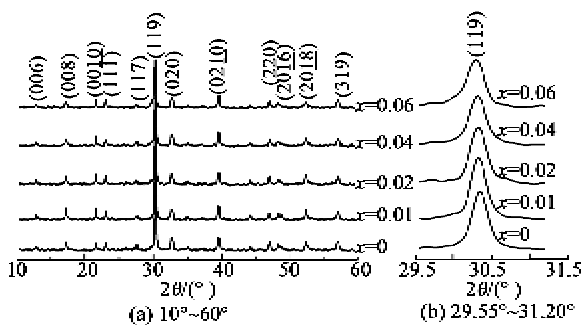


图 1 NBTNT- x 陶瓷的 XRD 图谱

由图 1(a) 可知,所有样品均形成了 $m=4$ (m 为相邻两铋氧层之间沿 c 轴方向的氧八面体的层数) 的铋层状结构,其最强峰的晶面指数为 (119),这与

铋层状结构陶瓷最强峰的晶面指数 ($11\ 2m+1$) 一致^[7]。随着 x 的增加,XRD 图谱形状基本未发生改变,无其他杂相产生,表明 Nb, Ta 的掺入并未改变 NBT 陶瓷的晶体结构。此外,从图 1(b) 可看出,随 x 的增加,样品 (119) 峰发生低角度偏移,这说明样品晶面间距变大。这可能是因为 Nb^{5+} (0.069 nm) 和 Ta^{5+} (0.064 nm) 的离子半径比 Ti^{4+} (0.0605 nm) 的离子半径大,引起一定的晶格畸变。

2.2 显微结构分析

图 2 为 NBTNT- x ($x=0, 0.02, 0.06$) 陶瓷样品热腐蚀表面的 SEM 照片。由图可知,所有样品表面晶粒均具有典型层状结构特征。由于铋层状材料具有各向异性,使烧结时晶粒沿 c 方向生长驱动力远小于沿 $a-b$ 方向的,导致晶粒沿直径方向尺寸 l 远大于沿厚度方向的尺寸 t ^[8]。同时适量 Nb, Ta 共掺杂后,样品的晶粒尺寸均趋于均匀,密度增加,晶粒尺寸减小,这可能是因为 Nb, Ta 的掺入使离子迁移活化能增加,而烧结与晶粒生长都与离子迁移有关,离子迁移活化能的增加,将抑制晶粒的生长,使晶粒尺寸减小^[9]。

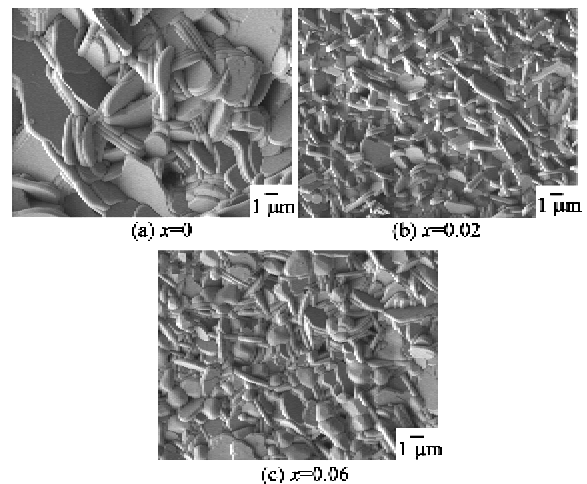


图 2 NBTNT- x 陶瓷热腐蚀表面的 SEM 照片

2.3 导电性能分析

图 3 为 NBTNT- x 陶瓷样品的直流电导率 σ 随 x 的变化关系图。随着 x 的增加,样品的 σ 呈先减后增的趋势,当 $x=0.02$ 时, σ 达到最小值。据报道,材料的 σ 主要与材料的晶体结构、晶体缺陷、均匀性和密度有关^[10-11]。Nb, Ta 的掺入会降低体系中的氧空位浓度 (缺陷方程: $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{V}_\text{O}^\bullet \rightarrow 2\text{Nb}_\text{Ti} + 5\text{O}_\text{O}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{V}_\text{O}^\bullet \rightarrow 2\text{Ta}_\text{Ti} + 5\text{O}_\text{O}$), 从而减少载流子浓度,导致样品的 σ 下降^[8,9,12]; Nb^{5+} 、

Ta^{5+} 取代 B 位的 Ti^{4+} 时, 由于它们之间离子大小的差异, 将增加晶体结构的非对称性, 引起一定的晶格畸变, 适当的晶格畸变有利于 σ 的降低, 而过度的晶格畸变则使电导率提高^[11]; 致密的微观结构与均匀的晶粒尺寸也会使 σ 下降^[13]。 σ 的降低有利于促进陶瓷样品的极化, 进而提高样品的电性能^[14]。

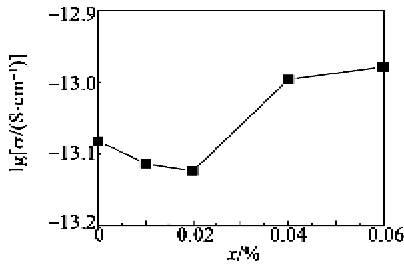


图 3 NBTNT- x 陶瓷的 σ 随掺杂量的变化关系

2.4 铁电性能分析

图 4 为 NBTNT- x 样品在 180 °C 下外加电场 80 kV/cm 的 P - E 电滞回线。由图可看出, 随着 Nb、Ta 掺入量的增加, 样品的 P_r 先增大后减小, 当 $x = 0.02$ 时, P_r 达到最大, P_r 由 $5.87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 提高到 $10.50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 提高了近 2 倍, 这可能受两种机制的影响:

1) 由于 Nb^{5+} (0.069 nm) 和 Ta^{5+} (0.064 nm) 的离子半径比 Ti^{4+} (0.060 5 nm) 的离子半径大, 造成 $[\text{TiO}_6]$ 八面体倾斜变大, 提高 P_r 。

2) Nb、Ta 的掺杂属于施主掺杂, 会产生一定的电荷补偿作用, 有效降低氧空位浓度, 减少畴钉扎, 使 P_r 提高。而当 $x > 0.02$ 时, P_r 降低, 这可能是由于过量 Nb、Ta 的掺入, 晶格畸变程度变大, 使畴钉扎效应变得明显所导致。

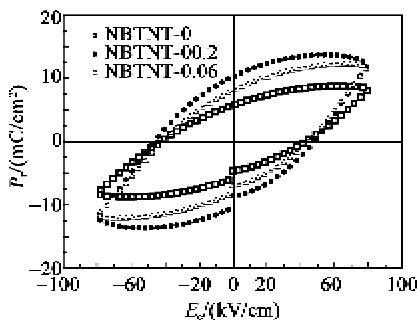


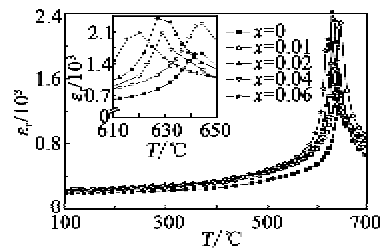
图 4 NBTNT- x 陶瓷的电滞回线

综上所述, 适量 Nb、Ta 的掺入能有效改善样品的铁电性, 从而提高样品极化率, 有利于提高 NBT 陶瓷的压电性能。

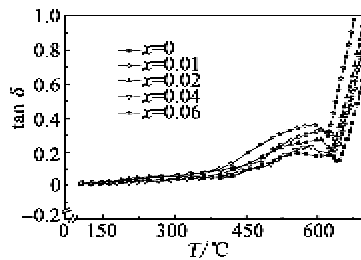
2.5 介电性能

图 5(a) 为 NBTNT- x 陶瓷样品在 100 kHz 下

介电常数 ϵ_r 随温度 T 的变化关系图。由图可知, 随着 x 的增加, 居里温度 T_c 从 642 °C 逐渐降到 619 °C (见表 1), 这可能是由于离子半径增大导致^[4]。图 5(b) 为 NBTNT- x 样品在 100 kHz 下的介电损耗 $\tan \delta$ 随 T 变化关系图。由图可知, 随着 x 的增加, 样品的 $\tan \delta$ 朝低温方向移动。在室温到 500 °C 范围内 $\tan \delta$ 保持在 4% 内; 另外由图 5(a) 可知, 在 $T < 500$ °C 时, 所有样品的 ϵ_r 随 T 的变化不明显, 这说明样品具有良好的热稳定性, 适用于高温环境下器件的应用。



(a) NBTNT- x 陶瓷的介电曲线



(b) $\tan \delta$ 随温度的变化曲线

图 5 NBTNT- x 陶瓷的介电曲线

表 1 NBTNT- x 系列陶瓷的电性能

$x/\%$	$T_c/^\circ\text{C}$	ϵ_r	$\tan \delta/\%$	$d_{33}/$ (pC/N)	Q_m	$k_p/\%$	$k_t/\%$
0	642	170	0.41	8	1 126	3.64	10.10
0.01	641	185	0.28	14	2 445	5.23	15.97
0.02	630	189	0.24	17	3 527	4.19	18.10
0.04	628	200	0.30	15	1 840	4.91	15.79
0.06	619	192	0.35	12	1 201	4.15	11.49

2.6 压电与机电性能

由表 1 可看出, 随着 x 的增加, T_c 逐渐减小, 但仍保持在 600 °C 以上; d_{33} 随 x 的增加而呈先增后减的趋势, 在 $x = 0.02$ 时, d_{33} 达到最大值 ($d_{33} = 17 \text{ pC/N}$)。据报道, ϵ_r 越大, P_r 越大, d_{33} 也越大^[16]。由表 1 还可看出, 掺杂对 NBTNT- x 陶瓷样品机电性能的影响。随着 x 的增加, Q_m 先增后减, 当 $x = 0.02$ 时 Q_m 达最大值 ($Q_m = 3 527$) (高于纯 NBT 陶瓷的 3 倍)。此外, k_p 、 k_t 在 $x = 0.02$ 时分别为 4.19%、18.10%, 表现出明显的各向异性, 显示

出良好的机电性能。

3 结论

1) 采用固相法制备了 NBTNT- x ($0 \leq x \leq 0.06$) 铋层状陶瓷材料, 研究发现 Nb、Ta 掺杂未引起杂相生成, 所有样品均为单一的 $m=4$ 的铋层状结构。

2) 随着 Nb、Ta 的掺入, NBT 基陶瓷材料晶粒尺寸逐渐减小, 且晶粒沿直径方向尺寸远大于厚度方向。

3) 适量 Nb、Ta 的掺入能降低 NBT 基陶瓷材料的 σ 和 $\tan \delta$, 改善其电性能。当 $x = 0.02$ 时, 其综合性能最佳: d_{33} 、 P_r 、 Q_m 、 k_p 和 k_t 分别为 17 pC/N、10.50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、3 527、4.19 % 和 18.10 %;

参考文献:

- [1] GAI Z G, WANG J F, ZHAO M L, et al. The effect of (Li, Ce) doping in aurivillius phase material $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. *Scr Mater*, 2008, 59: 115-118.
- [2] KIM J W, DO D, RAGHAVAN C M, et al. Improved electrical properties of Nd-doped $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ thin films prepared by chemical solution deposition [J]. *Ceramic Int*, 2014, 40(1): 1111-1116.
- [3] 杨群保, 荆学珍, 李永祥, 等. 无铅压电陶瓷研究的新进展[J]. *电子元件与材料*, 2004, 23(11): 56-61.
YANG Qunbao, JING Xuezheng, LI Yongxiang, et al. New development of study on lead-free piezoelectric ceramics [J]. *Electronic Components & Materials*, 2004, 23(11): 56-65.
- [4] 江向平, 杨庆, 陈超, 等. Nb 改性 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 高温压电陶瓷的研究 [J]. *无机材料学报*, 2010, 25(11): 1169-1174.
JIANG Xiangping, YANG Qing, CHEN Chao, et al. Nb-modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ piezoelectric for high temperature applications [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(11): 1169-1174.
- [5] BOBIC J D, VIJATOVIC P M M, BANYS J, et al. Structure and properties of barium bismuth titanate prepared by mechanochemical synthesis [J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(8): 1874-1880.
- [6] 赵明磊, 王春雷, 钟维烈, 等. 铋层状化合物 $\text{Sr}_{1+x}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ ($x=0\sim 1$) 陶瓷的介电和铁电特性 [J]. *物理学报*, 2002, 51(2): 420-423.
ZHAO Minglei, WANG Chunlei, ZHONG Weilie, et al. Dielectric and ferroelectric properties of bismuth layer-structured compound $\text{Sr}_{1+x}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ ($x=0\sim 1$) [J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, 51(2): 420-423.
- [7] DIAO C L, XU J B, ZHENG H W, et al. Dielectric and piezoelectric properties of cerium modified $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics [J]. *Ceram Int*, 2013, 39: 6991-6995.
- [8] 张丽娜, 李国荣, 赵苏申, 等. Nb 掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 层状结构铁电陶瓷的电行为特性研究 [J]. *无机材料学报*, 2005, 20(6): 1389-1395.
ZHANG Lina, LI Guorong, ZHAO Suchuan, et al. Electrical Behavior of Nb-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ layer-structured ferroelectric ceramics [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, 20(6): 1389-1395.
- [9] HOU Jungang, KUMAR R V, QU Yuanfang, et al. B-site doping effect on electrical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61(6): 664-667.
- [10] 盖志刚, 王矜奉, 苏文斌, 等. LiCe 掺杂对铋层状材料 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的影响 [J]. *压电与声光*, 2008, 30(4): 0446-0449.
GAI Zhigang, WANG Jinfeng, SU Wenbin, et al. The effect of (Li, Ce) doping in aurivillius phase material $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2008, 30(4): 446-449.
- [11] MOGENSEN M, LYBYE D, BONANOS N, et al. Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides [J]. *Soild State Ionics*, 2004, 174(1/4): 279-286.
- [12] KIM J S, AHN C W, LEE H J, et al. Nb doping effects on ferroelectric and electrical properties of ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_3\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Ceramics International*, 2004, 30(7): 1459-1462.
- [13] TAKAHASHI M, NOGUCHI Y, MIYAYAMA M. Electromechanical conduction mechanism in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystal [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41(11B): 7053-7056.
- [14] 范素华, 张丰庆, 任艳霞, 等. 铋层状化合物 $\text{SrBi}_{4-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的铁电性能研究 [J]. *压电与声光*, 2007, 29(3): 315-317.
FAN Suhua, ZHANG Fengqing, REN Yanxia, et al. Ferroelectric properties of bismuth-layered compound $\text{SrBi}_{4-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2007, 29(3): 315-317.
- [15] 单丹, 朱钊, 金灿, 等. B 位等价掺杂 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铁电材料的性能研究 [J]. *物理学报*, 2009, 58(10): 7235-7240.
SHAN Dan, ZHU Chuan, JIN Can, et al. Effect of B-site equal-valent doping on ferroelectric properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(10): 7235-7240.