

Ta 掺杂 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的 显微结构和电性能

Microstructure and electrical properties
of Ta-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics

陈丹玲, 黄志强, 何新华

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641)

CHEN Dan-ling, HUANG Zhi-qiang, HE Xin-hua

(School of Materials Science and Engineering, South China

University of Technology, Guangzhou 510641, China)

摘要: 采用固相烧结法制备铋层结构 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ta}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_{15+0.5x}$ (NBT-Ta- x) ($x=0\sim0.20$) 压电陶瓷。采用 X 射线衍射、扫描电镜和自动控温测试系统研究 Ta^{5+} 的 B 位掺杂对 NBT-Ta- x 陶瓷的微观结构、电导、介电和压电性能的影响。结果表明: 随 Ta 掺杂量的增加, 晶粒尺寸和长径比逐渐减小, 表现出沿 c 轴的取向生长, 同时, 陶瓷的理论密度和体积密度增加, 在掺杂量 $x=0.05$ 时达到最高的相对密度 96.1%, Ta 在 NBT 晶格中的固溶极限在 0.10 附近。随 Ta^{5+} 掺杂量 x 增加到 0.20, 陶瓷的居里温度从 680 °C 降至 658 °C。 Ta^{5+} 掺杂使 NBT-Ta- x 陶瓷的电阻率增加了两个数量级, 压电常数 d_{33} 从 13.8 pC/N 增加到 23 pC/N。当 $x=0.04\sim0.05$ 时, NBT-Ta- x 陶瓷的综合电性能良好: $T_c=670\sim672$ °C, $d_{33}=21.8\sim23$ pC/N, $k_p=7.9\%\sim8.3\%$ 。

关键词: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; 铋层结构; Ta^{5+} 掺杂; 介电性能; 压电性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000685

中图分类号: TM282 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)09-0093-07

Abstract: Bismuth layer structured piezoelectric ceramics, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ta}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_{15+0.5x}$ (NBT-Ta- x) ($x=0\sim0.20$), were fabricated *via* a solid state sintering process. The effect of Ta^{5+} doping for B site on the microstructure, electrical conductivity, dielectric and piezoelectric properties of NBT-Ta- x ceramics was investigated by means of XRD, SEM and an automatic temperature control testing system. The results show that Ta doping brings about the decrease in grain size and aspect ratio of grain with a preferable orientation growth along c -axis. Meanwhile, both theoretical density and measured density of the ceramics is increased with increasing tantalum doping content, with the highest relative density of 96.1% at $x=0.05$, showing that the solid solution limit of tantalum in NBT lattice is in the proximity of $x=0.10$. The Curie temperature is decreased slightly from 680 °C to 658 °C with the increase of Ta^{5+} doping content x to 0.20. The electrical resistivity of NBT-Ta- x ceramics is increased as much as about two orders of magnitude by Ta^{5+} modification and the piezoelectric constant d_{33} values is increased significantly from 13.8 pC/N to 23 pC/N. The $x=0.04\sim0.05$ samples exhibit the optimal electrical performance: $T_c=670\sim672$ °C, $d_{33}=21.8\sim23$ pC/N, $k_p=7.9\%\sim8.3\%$.

Key words: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; bismuth layer structure; Ta^{5+} doping; dielectric property; piezoelectric property

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铁电体是一种重要的 Aurivillius 型无铅环保材料, 具有高居里温度 (>650 °C)、低损耗、良好的抗疲劳性等特点, 在高温高频压电领域和铁电随机存储器方面具有很大的应用潜力^[1-4]。该类材料是由类萤石结构的铋氧层 (Bi_2O_2)²⁺ 和类钙钛矿层 ($\text{A}_3\text{B}_4\text{O}_{13}$)²⁻ 沿 c 轴交替排列而成, 其独特的层状晶体

结构将自发极化限制在 a, b 二维平面内, 导致材料矫顽场强高, 难以极化, 压电活性低^[5]。采用热锻、模板晶粒生长法等工艺技术可以通过改善 NBT 材料的显微结构、在一定程度上提高压电常数。但从规模化生产的角度考虑, 离子部分替代仍然是改善陶瓷材料性能比较行之有效的方法, 因而对 NBT 材料的等价或

高价 A, B 位离子取代研究较为丰富。通过电荷补偿效应降低氧空位浓度,加强氧空位的化学稳定性,同时改变畴结构,减少畴钉扎,从而使剩余极化强度提高^[6-8]。

Ta^{5+} 是一种有效的改性离子,其价态高于 Ti^{4+} ,而离子半径与 Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 相差不大,在钙钛矿型铌酸盐和钛酸盐基无铅压电材料中已获得较好的应用。少量 Ta 掺杂有助于降低 $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3$ 陶瓷的烧结温度,细化晶粒^[9];并且能够促进 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 晶格由正交相向四方相或立方相的转变,在 $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ 基质中形成的富 Nb 区和富 Ta 区复合结构有利于提高压电活性^[10]。当 Ta 掺杂量 $< 0.6\%$ (质量分数)时, $0.50(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-0.50(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 压电陶瓷的退极化温度和相转化温度随 Ta 含量的增加而升高,进而扩展了材料的适用温度范围^[11];加入少量 Ta 还可以稳定 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ 陶瓷的反铁电相,提高能量存储密度的温度稳定性^[12]。对铌层结构压电陶瓷中的 Ta 掺杂也有一些研究。Ta 掺杂有助于 $Bi_4Ti_3-x/5Ta_{x/5}O_{12}$ 陶瓷的晶粒细化,电导率和介电损耗降低,极化特性获得明显改善,当 $x=0.2$ 时压电常数 d_{33} 由 6 pC/N 升高到最大值 21 pC/N^[13]; Nb^{5+}, Ta^{5+} 共掺杂也可使 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的压电常数提高了近 200%^[14];而 Sr/Ta 的 A/B 位共掺杂,可以显著提高 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 陶瓷的抗疲劳特性和剩余极化强度 $2Pr$ 值^[15]。Kaleva 等^[16] 通过对比 Ti, Cr, Ta 离子的等量 B 位取代对 $CaBi_4Ti_{3.6}B_{0.4}O_{15}$ 陶瓷的相结构和介电性能的影响,发现 Ta 掺杂的 $CaBi_4Ti_{3.6}Ta_{0.4}O_{15}$ 陶瓷的致密度最高 ($\approx 6.5 \text{ g/cm}^3$),而介电损耗和电导率最低,居里温度则略有升高 ($\approx 1077 \text{ K}$)。邵虹等^[17] 研究了 Nb/Ta 的 B 位共掺杂对 $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ 陶瓷的结构和电性能的影响,当 $x=0.02$ 时, $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_{4-2x}Nb_xTa_xO_{15}$ 获得最优电性能: $d_{33} = 17 \text{ pC/N}$, $k_p = 4.19\%$, $k_t = 18.1\%$ 。

对于铌层结构的材料,如果晶格中的类钙钛矿层数 m 增加,则类钙钛矿层与 $Bi_2O_2^{2+}$ 层之间的晶格失配加剧,所允许的晶格畸变程度减弱,因而容差因子的范围随层数 m 的增加而变窄。NBT 的类钙钛矿层数 $m=4$,容差因子 t 缩小为 $0.85 \sim 0.89$ ^[18],因而所能固溶进入晶格的离子范围极其有限。 Ta^{5+} 的离子半径 (0.064 nm) 与 Ti^{4+} (0.0605 nm) 极为接近,是 NBT 材料的有效改性离子之一,但目前尚缺乏直接将 Ta^{5+} 应用于 NBT 改性的系统研究, Ta^{5+} 离子对 NBT 陶瓷的结构和导电、介电、压电、阻抗特性的影响,及其在 NBT 晶格中的固溶极限和最佳掺杂量也需要进一步的探讨。

1 实验方法

以纯度为 99.9% 的 $Na_2CO_3, Bi_2O_3, TiO_2, Ta_2O_5$ 为原料,采用传统固相烧结法制备 $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ta_xTi_{4-x}O_{15+0.5x}$ (NBT-Ta- x) 陶瓷, $x=0 \sim 0.20$ 。首先按照化学计量比配料,以无水乙醇为球磨介质,经混合、850 °C 预烧、粉碎、造粒后,采用冷等静压于 180 MPa 下压成直径 $\approx 12 \text{ mm}$ 、厚度 $\approx 1 \text{ mm}$ 的圆片,在 1120 ~ 1170 °C 烧结 2 h。将烧结后的样品进行打磨、抛光、表面涂覆 Au 浆,通过 800 °C 高温烧渗工艺形成导电层,然后将样品置于甲基硅油中,在 10 kV/mm 的直流电场下极化 20 min,极化温度为 180 °C。

采用 X'Pert PRO X 射线衍射仪进行物相分析;使用 Nova Nano SEM430 扫描电镜观察陶瓷表面形貌和晶粒尺寸。利用 TongHui 2816A LCR 数字电桥和 Keithley 2410 数字源表测量样品的绝缘电阻;采用 WK 6500B 型精密阻抗分析仪测量样品的介电性能,结合自动控温系统测量由 25 ~ 800 °C 范围内交流电阻、 C_p 和 $\tan\delta$ 随温度和频率的变化;采用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪、Agilent 4294A 精密阻抗分析仪测量其压电参数。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为 NBT-Ta- x 陶瓷的 XRD 图谱。由图 1 可知,各样品的主晶相均与 NBT 的衍射图谱相对应,最强峰的晶面指数为 (119)。随着 Ta 含量 x 的增加,衍射图谱保持不变,但部分晶面的相对衍射强度发生了变化。从图 1(b) 中衍射角 2θ 介于 $29^\circ \sim 32^\circ$ 的放大图可以看出,最强峰随 x 的增加向小角度方向有所偏移,这主要来源于离子半径较大的 Ta^{5+} (0.064 nm) 取

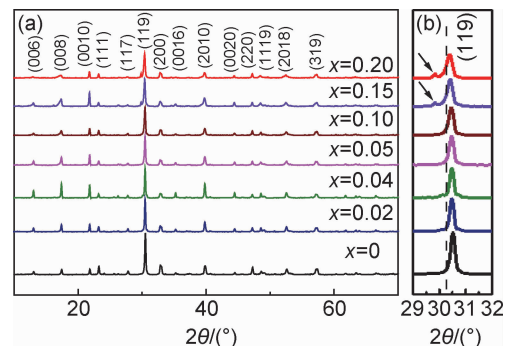


图 1 室温下 NBT-Ta- x 陶瓷的 XRD 图谱(a)和 2θ 介于 $29^\circ \sim 32^\circ$ 的 (119) 峰的放大图(b)

Fig. 1 XRD patterns of NBT-Ta- x ceramics(a) and enlargement of (119) peak at $29^\circ \sim 32^\circ$ (b)

代 Ti^{4+} (0.0605 nm)而引起的晶格畸变。当 $x>0.10$ 时,在 29.8° 附近出现了小的另相峰,该峰位置与 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (JCPDS No. 32-0118)的主峰相一致,并且该峰值随掺杂量的增大而升高。 Ta^{5+} 作为施主取代 Ti^{4+} ,可能同时会形成 A 空位如 Bi 空位以保持系统的电中性。当 Ta 的掺杂量较多时,晶格中 Ti^{4+} 的固溶度降低,也影响了 Bi 在晶格中的固溶,造成游离 Ti^{4+} 与 Bi_2O_3 发生反应而形成另相 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$,估计 Ta 在 NBT 晶格中的固溶极限是在 0.10 附近。表 1 列出了 Ta 掺杂 NBT 陶瓷部分晶面的相对衍射强度 I/I_0 随掺杂量 x 的变化。可以发现,各样品的(00 l)晶面如(006),(008),(0010),(0016),(0020)晶面以及(2010)晶面的相对衍射强度,随 x 的增加明显升高,当 $x=0.04$ 时达到最大值,之后则随 x 的继续增加而减小;而(111)和(200)晶面则呈现出与(00 l)晶面相反的变

化。与未掺杂的 NBT 相比,NBT-Ta-0.04 陶瓷各(00 l)晶面的相对衍射强度增加了 2 倍以上,(2010)晶面的增加值也不少于 1 倍。这在一定程度上表明掺杂后晶粒沿 c 轴取向程度增大,沿 a,b 平面取向的晶粒减少,即材料的形状各向异性明显减弱。图 2 示出各样品的显微结构和密度随 Ta 掺杂量的变化。从图 2 (a)~(e)中各样品的 SEM 图也可以看出,Ta 掺杂使晶粒尺寸基本呈现减小的变化趋势。随掺杂量的增加,晶粒尺寸由 $x=0$ 的 10 μm 左右减小到 $x=0.2$ 的 2~5 μm ,晶粒的厚度、长径比都出现明显的变化。 Ta^{5+} 取代 Ti^{4+} 后形成了 A 空位,由于系统的热力学稳定性,这些空位倾向于聚集在晶界^[19],因而在一定程度上阻碍了晶粒生长。所以 Ta^{5+} 掺杂的 NBT 陶瓷具有较小的晶粒。如图 2(f)所示,NBT-Ta- x 陶瓷的理论计算密度和所测得的体积密度随钽掺杂量的增加而

表 1 部分晶面相对衍射强度 I/I_0 随 Ta 掺杂量 x 的变化
Table 1 Variation of relative intensities of I/I_0 of some crystal planes with Ta doping content x

x	(006)	(008)	(0010)	(111)	(200)	(0016)	(2010)	(0020)
0	0.062	0.118	0.124	0.190	0.221	0.039	0.202	0.045
0.02	0.109	0.211	0.215	0.146	0.173	0.072	0.287	0.089
0.04	0.237	0.467	0.426	0.126	0.142	0.164	0.469	0.164
0.05	0.132	0.270	0.345	0.134	0.175	0.081	0.283	0.099
0.10	0.065	0.154	0.230	0.159	0.185	0.040	0.226	0.065
0.20	0.038	0.099	0.256	0.158	0.215	0.025	0.211	0.080

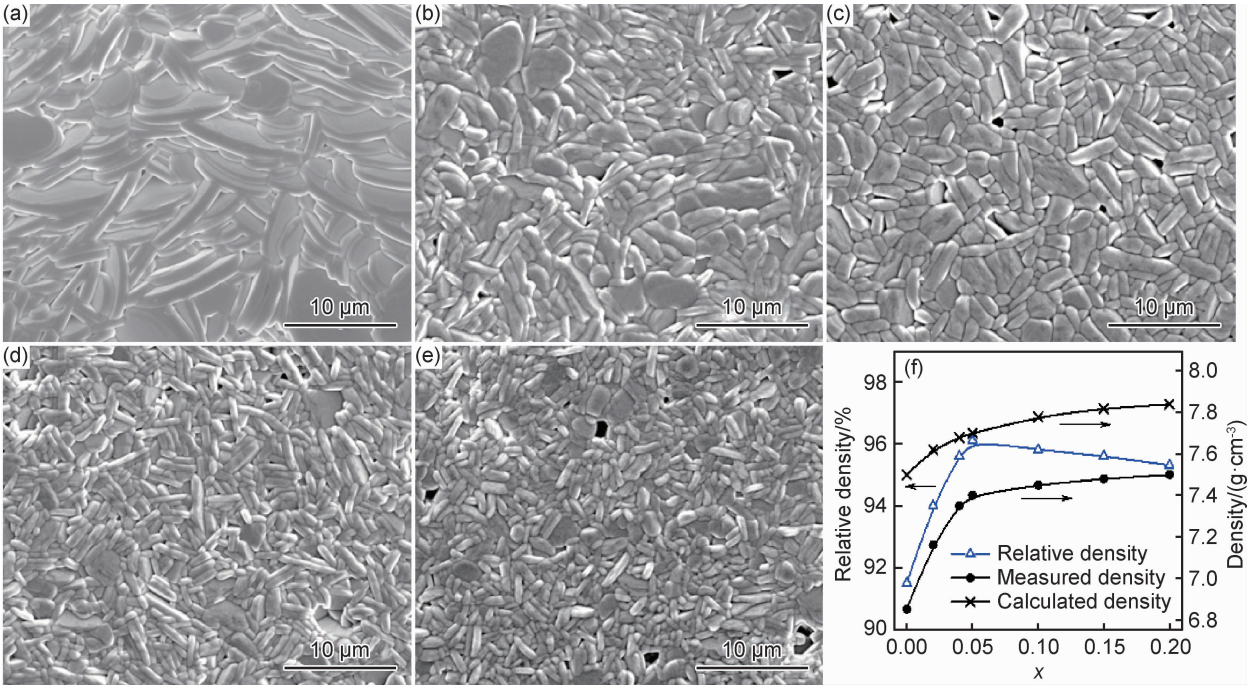


图 2 NBT-Ta- x 陶瓷的显微结构和密度
(a) $x=0$; (b) $x=0.02$; (c) $x=0.04$; (d) $x=0.10$; (e) $x=0.20$; (f) 密度
Fig. 2 Microstructures and density of NBT-Ta- x ceramics
(a) $x=0$; (b) $x=0.02$; (c) $x=0.04$; (d) $x=0.10$; (e) $x=0.20$; (f) density

升高,相对密度则在 $x=0.05$ 时达到最高值 96.1%。钽掺杂量 $x<0.05$ 时,陶瓷的体积密度和相对密度升高速率较快;但相对密度在 $x>0.05$ 后表现出缓慢减小的变化趋势,添加量达到 0.20 时 NBT 陶瓷仍然可以保持不低于 95% 的相对密度。理论密度和测量密度的增加不仅与陶瓷致密度的提高有关,还与 Ta 掺杂后 NBT 陶瓷摩尔质量的增加有关,因为 Ta 的相对原子量(180.95)远高于 Ti (47.87)。

2.2 电导性能

NBT-Ta- x 陶瓷的交流电导率 σ_{AC} 随温度和测试频率呈现出相似的变化,随温度和频率的升高而增大,如图 3 所示。各样品的 $\sigma_{AC}-1000/T$ 曲线可分为 3 个区域。在低温区即 I 区域($T\leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), σ_{AC} 随温度变化不大,仅随频率的升高而增加,这与低温区的导电主要是载流子在晶格点阵间的跳跃有关,频率增加,载流子能量增大,跨越势垒能力增强, σ_{AC} 增大^[20]。温度升高进入中温过渡区(II 区域),即 $300\text{ }^{\circ}\text{C}\leq T\leq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, σ_{AC} 随温度升高而呈指数增加,且随频率的升高 σ_{AC} 数值随温度增加幅度减慢。另外,在 1 MHz 的高频曲线中,接近 675 $^{\circ}\text{C}$ 的温度处,发现一个小的跳跃峰,电导率的陡增表明损耗的增加,该小峰处对应的温度与 T_c 极为接近^[21],并且该峰温度随 Ta 掺杂量的增加有所降低。NBT-Ta- x 陶瓷各样品的直流电导率 σ_{DC} 随温

度的变化曲线也示于图 3(a)~(c)中。可见,当温度继续升高到 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上时(III 区域),频率变化基本上不影响 σ_{AC} 值, σ_{AC} 只随温度的升高而增大,各频率下交流电导率的对数 $\ln\sigma_{AC}-1000/T$ 曲线近似呈线性变化重合在一起,且与直流电导率 σ_{DC} 保持一致。根据 $\ln\sigma_{DC}-1000/T$ 直线的斜率计算出直流电导激活能 E_a ,将 E_a 随 Ta^{5+} 掺杂的变化示于图 3(d),各样品的 E_a 值介于 1.3~1.6 eV 之间。铋层钙钛矿结构的 NBT 陶瓷属于 P 型导电,存在氧空位的移动, Ta^{5+} 掺杂的缺陷化学方程可表示为: $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \rightarrow 2\text{Ta}_{\text{Ti}}^{\bullet} + 5\text{O}_{\text{O}}$ 。Ta 作为施主杂质提供的电子与材料中带正电荷的氧空位复合,因此少量的 Ta^{5+} 掺杂($x<0.05$)可以降低材料中的氧空位浓度,电导激活能升高, $x=0.04$ 时达到最高值 1.57 eV;继续增加掺杂量($x>0.05$),在氧空位得到有效补偿后,电子载流子起主要作用,导致激活能减小。施主杂质的继续增加使得材料中载流子浓度越来越大,激活能也随之降低。晶粒尺寸的变化也会影响铋层结构材料电导率的数值,由于沿晶格中 a 、 b 平面的电导率高于沿 c 轴方向的,因而 Ta 掺杂后 NBT 晶粒的细化及长径比减小也会使材料的总电导率降低。另外,晶格畸变对钙钛矿氧化物的离子电导率影响很大,畸变程度越大,氧化物空位的迁移率越高,空位跳跃的激活能越低^[22]。因而 Ta^{5+} 离子的 B

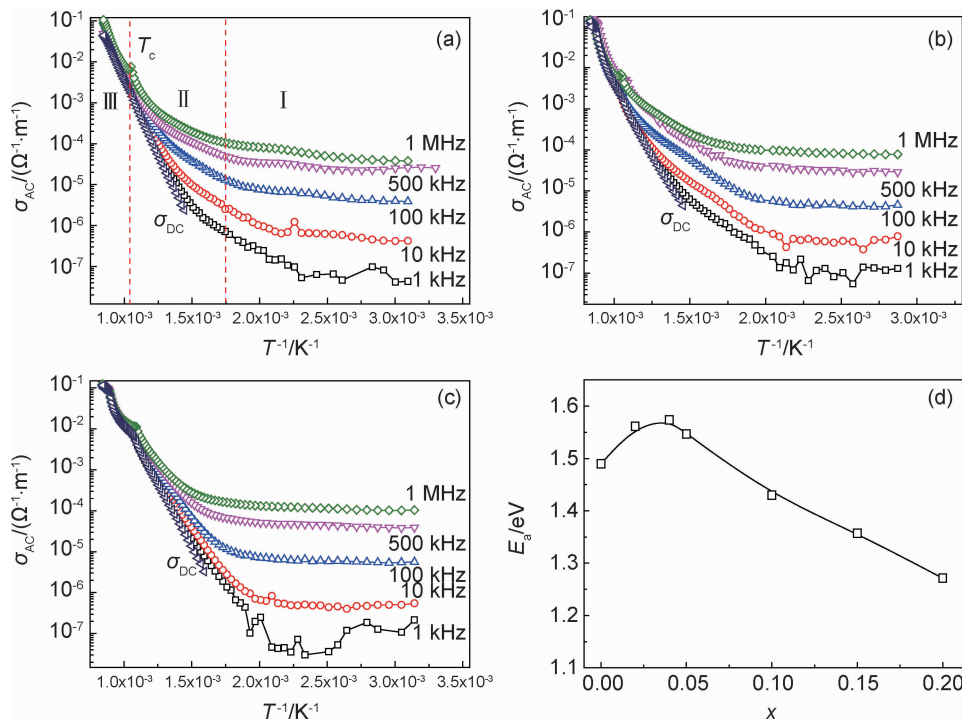


图 3 NBT-Ta- x 陶瓷的交流电导率 σ_{AC} 及激活能 E_a 的变化
(a) $x=0$; (b) $x=0.04$; (c) $x=0.20$; (d) E_a

Fig. 3 AC conductivity σ_{AC} and activation energies E_a of NBT-Ta- x ceramics
(a) $x=0$; (b) $x=0.04$; (c) $x=0.20$; (d) E_a

位掺杂量较多后会加大晶格畸变,也将导致 NBT 陶瓷的离子电导率增大。在温度约为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时, $x < 0.10$ 的样品的直流电阻率变化不大,仍然保持在 $10^5\text{ }\Omega\cdot\text{m}$ 数量级,表明其具有良好的温度稳定性,适合高温场合的应用。

2.3 介电与压电特性

图 4 示出频率为 200 kHz 时 NBT-Ta- x 陶瓷的相对介电常数 ϵ_r 和损耗 $\tan\delta$ 在 $25\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内的变化,居里温度 T_c 随掺杂量 x 的增加而减小,由 $x=0$ 的 $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降至 $x=0.20$ 的 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。Subbarao^[23] 认为,铋层结构材料的居里温度随掺杂离子半径的增大而降低,随掺杂离子电负性的增大而升高。 Ta^{5+} 的离子半径 (0.064 nm) 大于 Ti^{4+} (0.0605 nm), Ta^{5+} 取代 Ti^{4+} 后使 B 位离子半径增大,氧八面体间隙减小, T_c 降低,满足容差因子公式。 Ta 的电负性 (1.50) 小于 Ti (1.54), Ta^{5+} 掺杂降低了 B 位元素的价态,缓解

了由于氧空位浓度较高而产生的晶格畸变,在一定程度上起到稳定结构的作用,因此 T_c 随着掺杂量的增大呈现减小的趋势。另外, $x > 0.10$ 后 NBT 的居里温度随 Ta 掺杂的变化极小,从一定程度上也表明掺杂量接近了 Ta^{5+} 离子的固溶极限。从图 4(b) 中 $\tan\delta$ 随温度的变化可以看出,介电损耗随温度的升高而增大,在小于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内具有良好的温度稳定性, $\tan\delta$ 均保持在一个较低的水平 (< 0.07); 当温度达到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, $\tan\delta$ 呈指数式急剧增长。少量 Ta 掺杂 ($x \leq 0.05$) 进一步降低了高温介电损耗, $x=0.05$ 的陶瓷组成表现出最低的介电损耗,在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时介电损耗值仅占未掺杂样品的 $1/2$ 。从图 4(b) 中损耗的放大图还可以明显看出,各陶瓷样品在略低于居里点处,都存在一个损耗峰,该损耗峰主要来源于畴壁的运动, $x > 0.05$ 后该损耗峰明显升高,由 0.4 增大到 0.8 左右。

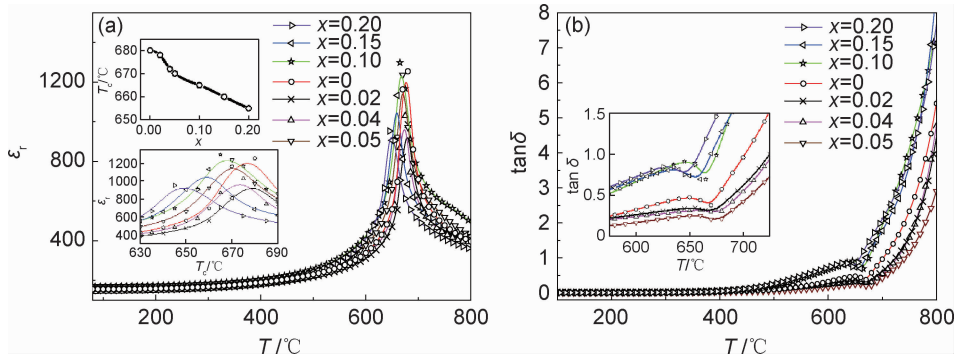


图 4 NBT-Ta- x 陶瓷的相对介电常数 ϵ_r (a) 和介电损耗 $\tan\delta$ (b) 随温度的变化

Fig. 4 Temperature dependence of relative dielectric constant ϵ_r (a) and loss tangent $\tan\delta$ (b) for NBT-Ta- x ceramics

NBT-Ta- x 陶瓷的室温介电性能和压电性能示于图 5。介电常数 ϵ_r 、压电常数 d_{33} 和平面机电耦合系数 k_p 随 Ta 掺杂量的增加明显提高: $x=0$ 时, $\epsilon_r=155$, $d_{33}=13.8\text{ pC/N}$, $k_p=5.2\%$; $x=0.04\sim 0.05$ 时, ϵ_r 和 d_{33} 达到最高值, $\epsilon_r=168\sim 170$, $\tan\delta=53\times 10^{-4}\sim 55\times 10^{-4}$, $d_{33}=21.8\sim 23\text{ pC/N}$, $k_p=7.9\%\sim 8.3\%$ 。文献[17]报道了 Nb/Ta 的 B 位共掺杂量为 $x=0.02$ 时, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_{4-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ 陶瓷可获得最高的压电系数 $d_{33}=17\text{ pC/N}$, 充分表现出多元素共掺杂的改性作用; 而通过本研究发现, 仅使用单一元素 Ta 掺杂可使 NBT 的压电常数和其他电性能获得进一步的提高。这一方面是由于 Ta^{5+} 半径与 Ti^{4+} 更为接近, 因而比 Nb^{5+} 有更高的固溶度; 另一方面与晶粒尺寸的变化、陶瓷致密度的提高密切相关, 如图 2(c) 所示。高价的 Ta^{5+} 取代 Ti^{4+} , 使氧空位浓度减少, 畴钉扎效应减弱, 材料易于极化。因此适当的 Ta 掺杂加强了压电性, 并使 ϵ_r 增大, 介电损耗降低。当 Ta 掺杂量较多

($x > 0.05$) 时, 可能会造成加大晶格畸变, 导致损耗随之增加, 介电常数减小, 材料压电性能下降, 另外掺杂过量 ($x \geq 0.15$) 时晶界产生的第二相 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 也会降低材料的压电性。

2.4 阻抗特性

陶瓷的复阻抗 Z 一般以晶粒和晶界的串联 RC 等效电路来表示, 复阻抗的实部和虚部的数学表达式分别为^[24]: $Z = Z' - jZ''$, $Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2}$, $Z'' = \frac{\omega C_g R_g^2}{1 + (\omega C_g R_g)^2} + \frac{\omega C_{gb} R_{gb}^2}{1 + (\omega C_{gb} R_{gb})^2}$, 其中 R_g, C_g 分别表示晶粒电阻和晶粒电容; R_{gb}, C_{gb} 分别表示晶界电阻和晶界电容。由阻抗 Z 的表达式绘制出的 $Z''-Z'$ 曲线称为 Cole-Cole 图。在 Cole-Cole 图中, 曲线与实轴的截距所表示的阻值是由晶粒电阻 R_g 和晶界电阻 R_{gb} 共同作用的结果: 高频处对应晶粒响应, 低频处对应晶界响应。图 6(a) 为 $1\text{ kHz}\sim 10\text{ MHz}$,

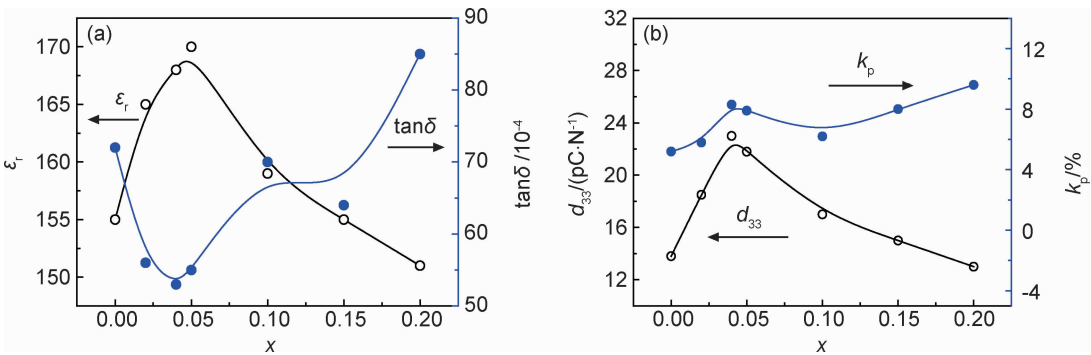


图 5 NBT-Ta- x 陶瓷的室温介电性能(a)和压电性能(b)

Fig. 5 Room-temperature dielectric(a) and piezoelectric(b) properties of NBT-Ta- x ceramics

600 ℃下测得的 NBT-Ta- x 陶瓷的 Cole-Cole 图, $x=0, 0.05, 0.10, 0.20$ 。各样品的 Cole-Cole 图均近似为半圆弧, 与标准 Debye 模型稍有偏离, 只能观察到对应晶界响应的圆弧, 表明晶界电阻对材料的阻抗性能起主要贡献。圆弧末端与实轴不相交, 当 $x=0.05$ 时圆弧直径最大, 当 $x>0.05$ 时圆弧直径随 x 的增大而减小。利用 Z-view 软件拟合得到的 R_g, R_{gb} 随 Ta 掺杂量 x 的变化示于图 6(b): 晶粒电阻 $R_g<815 \Omega$, 晶

界电阻 R_{gb} 介于 4~25 k Ω , 远高于晶粒电阻, 对抗起主要贡献, 在 $x=0.05$ 时达到最高值。适当添加 Ta, 材料中载流子浓度减小使得阻抗增大, 而随着 Ta 含量的增大, 过量的 Ta 形成缺陷载流子使阻抗减小, 材料发生过度的晶格畸变, 甚至在 $x=0.15$ 时晶界上有另相产生(见图 1), 从而使材料的阻抗减小。另外, Ta 掺杂引起的晶粒细化加大晶界的比例, 也会提高材料的总阻抗。

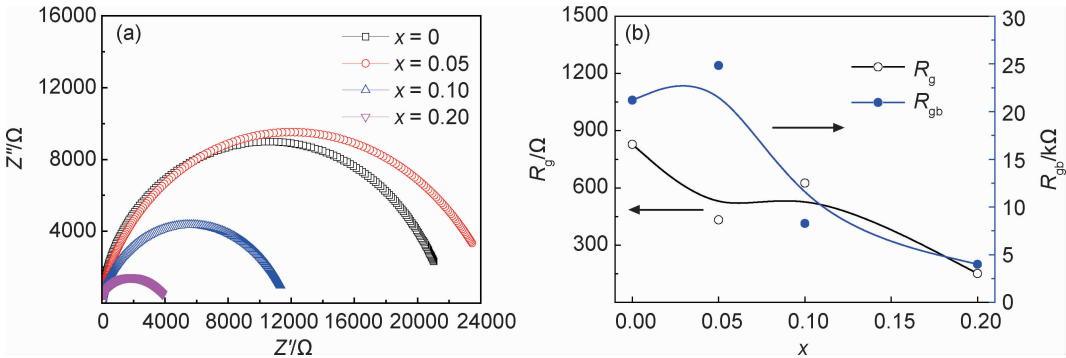


图 6 600 ℃下 NBT-Ta- x 陶瓷的阻抗 Cole-Cole 图(a)及 R_g 和 R_{gb} 随掺杂量 x 的变化(b)

Fig. 6 Nyquist plots(a) and R_g and R_{gb} as a function of x (b) for NBT-Ta- x ceramics at 600 ℃

3 结论

(1) Ta 的 B 位取代对 NBT 材料的显微结构和介电、压电性能具有明显的改善作用。Ta 在 NBT 晶格中的固溶极限为 0.10 左右, 当掺杂量不超过 0.10 时, NBT 陶瓷保持单一晶相、较高的致密度和均匀的显微结构, 同时具有良好的电性能, 特别是高温稳定性。当 Ta 掺杂量为 0.04~0.05 时, 在低于 500 ℃ 的温度范围内 NBT 材料的 $\tan\delta$ 都不超过 0.07, 其 d_{33} 和 k_p 的最高值分别为 23 pC/N 和 8.3%。

(2) Ta 掺杂对居里温度的影响不大, 掺杂量增加到 0.20 后, NBT 材料仍然保持不低于 650 ℃ 的居里温度, 满足高居里温度和压电性兼备的要求, 可应用于

高温压电传感方面。

参考文献

[1] ABAH R, GAI Z G, ZHAN S Q, et al. The effect of B-site (W/Nb) co-substituting on the electrical properties of sodium bismuth titanate high temperature piezoceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 664: 1-4.

[2] WANG C M, WANG J F, ZHANG S, et al. Electromechanical properties of A-site (LiCe)-modified sodium bismuth titanate ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) piezoelectric ceramics at elevated temperature [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105: 094110.

[3] DU H, SHI X. Dielectric and piezoelectric properties of barium-modified Aurivillius-type $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2011, 72: 1279-1283.

[4] ALBERTO M. Review and perspectives of Aurivillius structures

- as a lead-free piezoelectric system[J]. *Applied Science*, 2018, 8 (1): 62-77.
- [5] 黄新友, 童晓峰, 徐国强, 等. $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 基陶瓷的研究现状与发展趋势[J]. *电子元件与材料*, 2013, 32(1): 79-84.
HUANG X Y, TONG X F, XU G Q, et al. Research and development of $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -based ceramics [J]. *Electronic Components and Materials*, 2013, 32(1): 79-84.
- [6] YAO Z, CHU R, XU Z, et al. Thermal stability and enhanced electrical properties of Er^{3+} -modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ lead-free piezoelectric ceramics [J]. *RSC Advances*, 2016, 97 (6): 94870-94875.
- [7] CHEN Y, ZHANG C C, QIN L, et al. Enhanced dielectric and piezoelectric properties in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics with Pr-doping[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(15): 18264-18270.
- [8] 邢星河, 曹峰, 彭志航, 等. Co 掺杂对 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构和电学性能的影响[J]. *材料工程*, 2018, 46(8): 36-42.
XING X H, CAO F, PENG Z H, et al. Effect of Co doping on the structural and electrical properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(8): 36-42.
- [9] HAN W H, KOH J H. Shrinkage mechanism and enhanced piezoelectric properties of Ta doped $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 lead free ceramics [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 5352-5358.
- [10] JEAN F, SCHOENSTEIN F, ZAGHRIQUI M, et al. Composite microstructures and piezoelectric properties in tantalum substituted lead-free $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ceramics [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 9463-9471.
- [11] KUMAR K, SINHA N, BHANDARI S, Enhanced dielectric and piezoelectric properties of Ta-doped $0.50(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $0.50(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 10237-10242.
- [12] XU Y H, LIU X M, WANG G D, et al. Antiferroelectricity in tantalum doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics [J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 4313-4322.
- [13] HONG S H, HORN J A, TROLIER-MCKINSTRY S, et al. Dielectric and ferroelectric properties of Ta-doped bismuth titanate [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19 (18): 1661-1664.
- [14] HOU J G, KUMAR R V, QU Y F, 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.
- [15] NAGATA H, CHIKUSHI N, TAKENAKA T. Ferroelectric properties of bismuth layer-structured compound $\text{Sr}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38: 5497-5499.
- [16] KALEVA G M, POLITOVA E D, MOSUNOY A V, et al. Phase formation and dielectric properties of ferroelectric $\text{Ca-Bi}_4\text{Ti}_{3.6}\text{B}_{0.4}\text{O}_{15}$ ceramics (B-Ti, Cr, Ta) [J]. *Ferroelectrics*, 2012, 426(1): 152-159.
- [17] 邵虹, 江向平, 傅小龙, 等. 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[J]. *压电与声光*, 2015, 37(2): 307-310.
SHAO H, JIANG X P, FU X L, et al. 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 [J]. *Piezoelectrics and Acoustooptics*, 2015, 37(2): 307-310.
- [18] SUBBARAO E C. Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1962, 45(4): 166-169.
- [19] LI C, KHALIQ J, NING H, et al. Study on properties of tantalum-doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ferroelectric ceramics [J]. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2015, 5(1): 1550005.
- [20] 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]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105: 084105.
- [21] JIANG X P, JIANG X A, CHEN C, et al. Effect of potassium sodium niobate (KNN) substitution on the structural and electrical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics [J]. *Journal of Physics: D*, 2016, 49: 125101.
- [22] MOGENSEN M, LYBYE D, BONANOS N, et al. Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 174: 279-286.
- [23] SUBBARAO E C. A family of ferroelectric bismuth compounds with high Curie temperatures [J]. *IRE Transactions on Electron Devices*, 2005, 8(5): 422.
- [24] YUAN C L, LIU X Y, ZHOU C R, et al. Characterization of the BaBiO_3 -doped BaTiO_3 positive temperature coefficient of a resistivity ceramic using impedance spectroscopy with $T_c = 155^\circ\text{C}$ [J]. *Chinese Physics: B*, 2011, 20(4): 543-550.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1601208)

收稿日期: 2019-07-22; 修订日期: 2020-03-06

通讯作者: 何新华 (1969—), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为介电、压电陶瓷材料, 联系地址: 广东省广州市天河区五山路 381 号华南理工大学材料学院 (510641), E-mail: imxhhe@scut.edu.cn

(本文责编: 杨 雪)