

复合层状 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 铁电陶瓷的结构 与介电和压电性能研究*

张丽娜 赵苏串 郑嘹赢 李国荣† 殷庆瑞

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(2004 年 9 月 24 日收到, 2004 年 10 月 18 日收到修改稿)

制备了 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及 Nb 掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Nb-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 层状结构铁电陶瓷材料. 结合 Nb- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的介电温谱和退极化实验结果, 研究了 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的晶体结构对其介电、压电性能的影响. 高分辨透射电镜结果表明, 在 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 中, 沿着 c 轴方向 ($\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)²⁻ 和 (BiTiNbO_7)²⁻ 两个类钙钛矿层分别与 (Bi_2O_2)²⁺ 层叠加堆积而成. 这种晶体结构决定了 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的介电温谱在 668°C 和 845°C 出现介电双峰. 结合极化样品的退化实验分析, 说明材料在这两个温度附近发生了铁电—铁电相变、铁电—顺电相变, 分别是 ($\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)²⁻ 和 (BiTiNbO_7)²⁻ 层状结构发生微观结构相变的结果. 在退极化过程中, 由于受热时钙钛矿层内空位引起的缺陷偶极子的定向排列受到破坏, 引起材料部分退极化, 表现为 300°C 热处理后 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的压电活性降低了 10%, 显示了室温下材料的压电性能来源于自发极化的固有电偶极子和缺陷偶极子的共同贡献.

关键词: 介电性能, 压电性能, 缺陷偶极子, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$

PACC: 7780B, 7730, 7750

1. 引言

近年来, 铋层状结构化合物已经引起了人们的广泛关注. 这类化合物由于具有居里温度高, 介电系数小, 机电耦合系数各向异性明显, 温度稳定性好等特点, 特别适用于高温、高频场合. 铋层状结构化合物的化学通式为 $\text{Bi}_2A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+3}$, 其晶体结构是由 (Bi_2O_2)²⁺ 层和 ($A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}$)²⁻ 类钙钛矿层按一定规则共生排列而成, 式中 A 为适合于 12 配位的一、二、三价离子或这些离子的复合, B 为适合于氧八面体配位的离子或它们的复合, m 为每两个 (Bi_2O_2)²⁺ 层之间氧八面体的层数, 其值一般为 1—5, m 为整数^[1, 2]. 研究较多的这类化合物有 Bi_2WO_6 ($m = 1$), $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m = 2$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$), $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m = 4$) 等.

目前, 对 $m > 5$ 的化合物报道较少. 一般认为, 它是由 n 和 $n + 1$ 层结构化合物复合共生而成, 可

以用通式 $\text{Bi}_4A_{2n-1}B_{2n+1}O_{6n+9}$ 表示. $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 则是这种较为典型的复合型铋层状结构化合物之一, 它由 Kikuchi 在 1976 年首次合成, 其结构可看作是 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (2 + 3 层) 交替排列共生而成^[3]. $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的居里温度较高, 分别达到了 940°C 和 675°C, 然而它们的电导率很高, 矫顽场太大, 难以极化, 而且其自发极化转向受二维方向限制, 压电性能很低, d_{33} 仅达到 5 pC/N 和 3 pC/N^[4, 5]. 为了降低这类铋层状结构化合物的电导率, 提高压电活性, 一般采用高价离子 (如 W^{6+} , Nb^{5+}) 掺杂取代 B 位离子 (Ti^{4+}) 来实现^[6, 7]. 据文献报道, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 化合物的介电温谱在 670°C 和 850°C 附近呈现两个突变行为, 对这一问题直到近年来才形成了较为清晰的认识, 它们分别对应了 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的铁电—铁电相变和铁电—顺电相变^[8], 但目前对于引起这两种相变行为的原因仍存在争议. Korzunova 等人认为这两个介电突变是 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 各自发生从铁电相到顺电相

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号 2002CB613307) 资助的课题.

† E-mail: siccraln@yahoo.com.cn

的转变引起^[9],而 Chu 等人则认为由于 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 材料中存在 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 不规则的堆积, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 簇团的相变是引起低温介电突变的原因^[10].

本工作通过高分辨透射电镜观察了 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 陶瓷样品的二维超晶格结构,结合 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及 Nb 掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的介电和压电性能,指出了引起 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 介电突变的主要原因,并利用热激励去极化等手段,探讨了 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 材料中缺陷偶极子对其压电性能的影响.

2. 实验过程

本实验采用传统的固相反应方法、普通烧结工艺制备了 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ($\text{Nb-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 陶瓷. 将纯度超过 99% 的 Bi_2O_3 , TiO_2 和 Nb_2O_5 原料按一定比例用行星磨球磨 4h 混合均匀,在合适的温度下预烧直至形成 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的单相化合物, $\text{Nb-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品具有和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 一样的单相结构. 合成后的粉料经二次球磨,压成直径为 12mm,厚度为 1.5mm 的圆片,在 1050—1170℃ 保温 1h 烧成. 将这些陶瓷样品双面磨平至 0.5mm,涂 Ag 电极,并在 740℃ 烧银 20min. 样品在 140℃ 硅油中,10kV/mm 电场下极化 20min 获得压电活性.

使用 Guinie-Hägg 相机通过粉末衍射法来测定样品的相结构 (Si 粉为内标),并采用 PIRUM 程序计算晶胞参数. 将样品加工成 $\phi 3\text{mm} \times 30\mu\text{m}$ 的超薄片,经离子减薄后镀导电层,利用日本的高分辨分析透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM2010, 200kV) 进行样品的高分辨晶格像观察. 样品双面涂 Pt 电极,用 HP4294 阻抗分析仪测量介电温谱. 采用热分析-质谱仪 (NETZSCH STA 429C) 测试陶瓷粉末的相变吸热峰. 极化样品的热激励去极化电流由微电流计 R8240 测量,高阻仪 (KEITHLEY 6517A) 用来测量试样的直流电导率.

3 实验结果与讨论

图 1 是 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷粉末的 x 射线衍射 (XRD) 图谱. 从图中可以看出,所制备的陶瓷样品都形成了单一的正交相结构. 对该 XRD 数据进

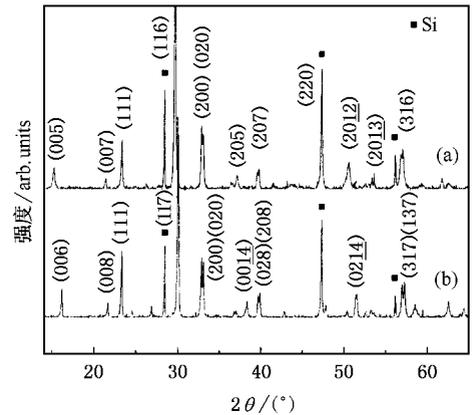


图 1 (a) $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 (b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷粉末的 x 射线衍射图谱

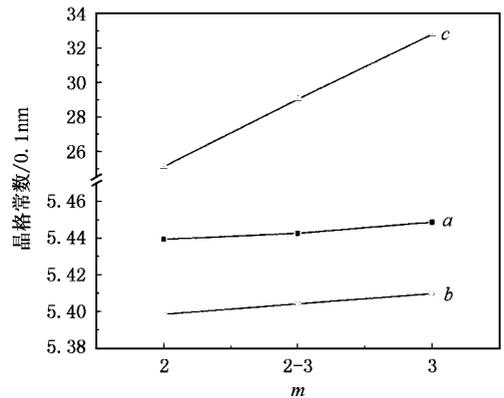


图 2 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的晶胞参数 ($\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的层数 m 用 2—3 表示)

行指标化,分别计算 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的晶胞参数 a , b , c . 为与 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的晶胞参数^[4]进行对比,将结果示于图 2. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 氧八面体中的 B 位原子 (Ti^{4+} , Nb^{5+}) 沿着极轴 a 轴偏离氧八面体运动,同时氧八面体绕着 c 轴旋转,这些运动导致正交畸变 a 大于 b ^[11],如图 2 所示. $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 材料的 a , b 介于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 之间,这是两个不同的钙钛矿层 ($\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)⁻ 和 (BiTiNbO_7)⁻ 沿着 a 轴和 b 轴方向相互交错排列共生引起晶格失配的结果,减小了这两个钙钛矿层之间晶胞尺寸的差别,有利于获得稳定的复合层状结构,表现为 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的 $a/b = 1.0071$,是这三种化合物中 a/b 最小值,说明了经过另外两种化合物的交错排列,使得它在 a - b 平面内的晶格畸变最小. $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的晶胞参数 c 为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 c 值之和的平均值,这是因为其晶胞是由这两种化合物晶胞单元的一半叠加而成^[12]. 图 3 示出了

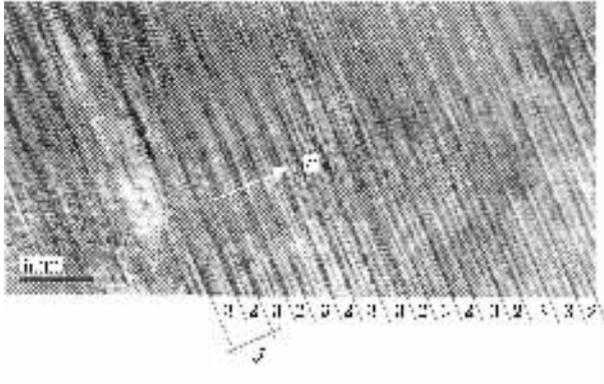
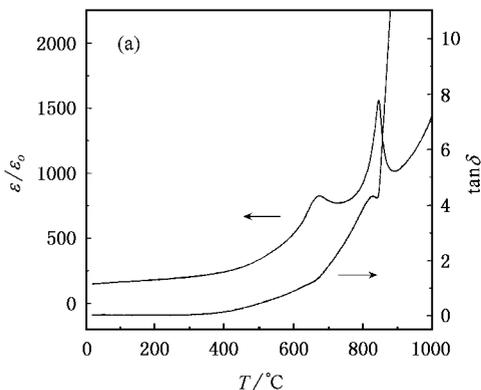


图3 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 沿 c 轴方向的高分辨超晶格像

$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 陶瓷材料沿 c 轴方向的高分辨超晶格像.从图中可以看到 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 是一种典型的复合型层状结构化合物,它表现为沿着 c 轴方向的层状排列 $\dots (\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} - (\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-} - (\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} - (\text{BiTiNbO}_7)^{2-} - (\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} \dots$. 这里类钙钛矿层 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 和 $(\text{BiTiNbO}_7)^{2-}$ 分别是由3个和2个氧八面体连接而成.但同时也可以发现在 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 陶瓷晶体结构内部并不是理想的、完全规则的“...3/2/3/2...”周期性排列,这可能是由于结构中不同种类位置的原子交换,表现为个别层状结构(如“3”)处在“错位”上,导致晶体结构的不完整性.沿 c 轴方向的一个晶胞的长度正好对应了晶胞参数 c .根据上述获得的 XRD 数据, $c = 2.9041\text{nm}$.结合图3中标注尺度的大小,通过计算可以得到图中相对应的距离为 5.87nm ,其值与利用直尺实际测量的距离 d 值($5.9 \pm 0.1\text{nm}$)基本符合.

图4(a)(b)分别为 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 $\text{Nb-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷试样的介电温谱.从图4(a)中发现, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$



陶瓷的介电常数和损耗随温度上升在 668°C 和 845°C 出现了介电双峰,即 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 在升温过程中发生了两次相变,且较低温处的介电峰与图4(b)中 $\text{Nb-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的居里峰温度(662°C)相一致.结合 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 晶体结构的特殊性,我们认为,3层的钙钛矿层 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 在该温度附近发生了晶体结构的相变,对 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的铁电性贡献消失,但整个材料仍呈现铁电相,即从宏观上, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 发生了铁电—铁电相变.随着温度继续升高至 845°C ,具有2层八面体的 $(\text{BiTiNbO}_7)^{2-}$ 钙钛矿层也发生结构变化, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的铁电性完全消失,进入顺电相状态.相比于 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的居里温度 940°C , $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 材料的高温相变温度低些.这可能是由于 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 钙钛矿层发生结构相变后,在 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的晶体结构内部有畴和无畴区域共存,引起材料中铁电畴状态不稳定,导致 $(\text{BiTiNbO}_7)^{2-}$ 钙钛矿层的相变温度降低,所以 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的高温相变向低温方向漂移.

为进一步分析这种相变行为,我们对 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 材料做了差示扫描量热法(DSC)和退极化实验研究.由 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷粉体的 DSC 结果发现, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 在 660°C 处有一明显的吸热峰,即在铁电—顺电相变的居里点处发生了一级铁电相变. $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 材料在 830°C 附近有较大的吸热反应峰,同时在 650°C 处存在一微弱的吸热峰.它们分别对应了该材料在 668°C 和 845°C 的两个相变行为^[13].这两个相变温度同步向低温方向漂移可能是由于不同的测试仪器产生实验误差造成的.

本工作对 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 $\text{Nb-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷样品

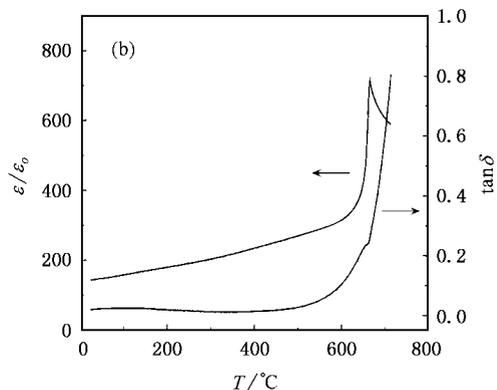
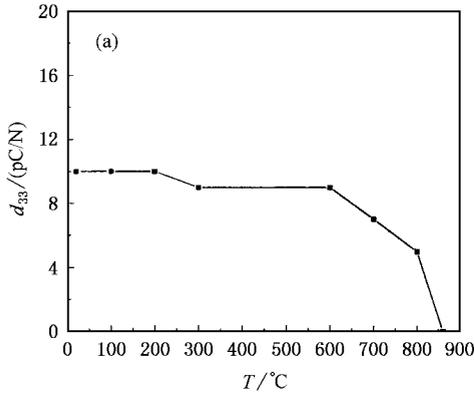


图4 (a) $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 (b) $\text{Nb-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电常数 $\varepsilon/\varepsilon_0$ 和损耗 $\tan\delta$ 与温度 T 的关系($f = 100\text{kHz}$)

进行了极化,其压电系数 d_{33} 分别为 10 和 16pC/N (因为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的电导率太大,我们很难极化它来获得压电活性,故选用与它具有相同结构的 $\text{Nb-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷).然后将具有压电活性的这两种陶瓷样品上下两电极面短路,置于电炉中升温并在各测试温度保温 10min 后取出测量 d_{33} ,结果如图 5 所示.由图 5(a), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 陶瓷经过 700°C 热处理,仍保留了 70% 的压电活性,随着温度继续升高,



$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的压电性能逐渐下降,经过 860°C 退极化处理, d_{33} 降为零.而 $\text{Nb-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷材料在 700°C 已几乎完全退极化,见图 5(b),因其居里温度为 662°C ,即 $\text{Nb-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 已经发生了由铁电相到顺电相结构的转变.该实验现象进一步证实了 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 材料在较低温处发生铁电—铁电相变,较高温处发生铁电—顺电相变,居里温度为 845°C .

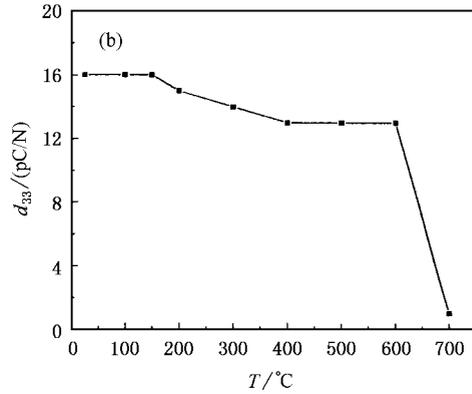


图 5 退火温度对 (a) $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 (b) $\text{Nb-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷压电性能 d_{33} 的影响

我们知道,电介质的极化由四部分组成^[14]

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s, \quad (1)$$

式中 α_e , α_i , α_d , α_s 分别表示电子极化率,离子极化率,固有电偶极子极化率和空间电荷极化率.由于 α_e 和 α_i 相对于 α_d 和 α_s 对陶瓷电介质极化的影响小得多,所以压电材料的极化主要来源于 α_d 和 α_s .由图 5(a) 的退极化实验我们发现, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 样品经过 300°C 热处理后,其压电活性下降 10%,很明显,它远低于由铁电—铁电相变和铁电—顺电相变引起的退极化效应,应该与自发极化偶极子的取向转向无关.由于极化过程中,铁电陶瓷在外电场作用下,除了电畴沿着电场方向定向排列外,空间电荷也受电场影响作定向排列,并对压电效应产生贡献.因此,我们认为当极化样品受热时,某种空间电荷的定向排列受到破坏,导致 d_{33} 下降.

热激励去极化电流(TSDC)可以研究电介质材料在受热过程中解除极化态时所产生的短路电流.TSDC 谱的电流可分为两类^[15-17]:一类描述由偶极子去极化产生;另一类由空间电荷去极化产生.当样品被加热时,被冻结的偶极子随着热运动增大而去极化,同时各种深度的陷阱中的空间电荷在不同温度下次第被释放出来.图 6 示出了 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 陶瓷

的去极化热激励电流.样品受热后,在 650°C 附近发现了一个窄的放电峰,结合图 4(a) 的介电温谱可知,这是由于在该温度处的铁电—铁电相变引起了其部分去极化造成.由于材料在更高温度下的电导率太大, 830°C 没有测得去极化电流峰.然而在 330°C 左右发现一宽的热激放电峰,对应于图 5(a) 中 300°C 热处理后压电系数 d_{33} 降低,这可能与材料钙钛矿层中的空间电荷(如缺陷)在外电场作用下被极化有关.这种空间电荷偶极子的束缚能级相比固有自发极化偶极子小,因而在较低温度范围即可发生偶极子的消取向.众所周知,铋的蒸气压很高,在 1570°C 为 $750\text{mmHg}^{[18]}$ (约 100kPa),使得 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 材料在 $1100-1170^\circ\text{C}$ 烧结过程中不可避免地存在铋挥发.根据电价平衡规则,必将带来氧空位存在于材料中^[19-21].极化时这些缺陷沿外电场方向排列,形成缺陷偶极子(如 $V_{\text{O}} - V_{\text{Bi}}''$),并对压电系数有一定贡献.这种缺陷偶极子的定向排列在一定温度下受到破坏,将引起材料部分退极化.由于 TSDC 温区范围的面积正比于陶瓷样品的极化强度 P_r 的大小^[16],由图 6 的 TSDC 图谱可以发现, 330°C 附近的 TSDC 温区比 650°C 左右的温区小很多,因而其对应的极化强度也比较小,表现在退极化时低温段的 d_{33}

仅下降 10%(见图 5(a)).由此,我们认为缺陷偶极子对低温阶段热激励去极化电流及退极化行为起作用.

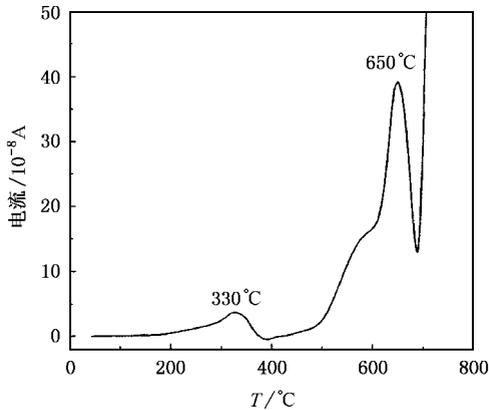


图 6 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 陶瓷的热激励去极化电流

图 7 示出了 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 陶瓷样品在 200—360°C 的电导率随温度的变化曲线. 根据 Arrhenius 公式

$$\sigma \propto \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

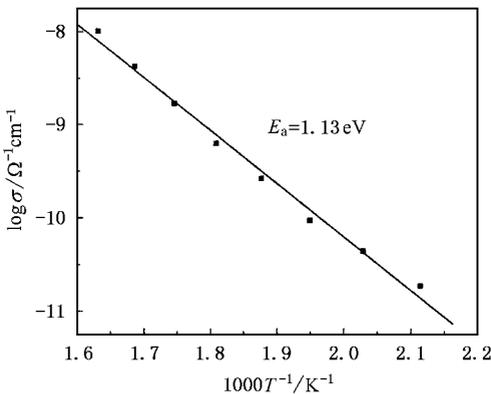


图 7 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 陶瓷电导率 σ 随温度变化关系的 Arrhenius 拟合

式中 E_a 为载流子传输的活化能, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度. 可以计算出在该温度范围内材料中载流子的活化能为 1.13 eV, 这正是氧空位参与电导的激活能 ($\sim 1\text{eV}$) 的阈值^[22, 23]. 所以我们可以确认在该温度区域材料中确实存在大量的氧空位参与了电导. 在 140°C 极化时, 这些氧空位和其他 A 位缺陷 (如 V''_{Bi}) 构成的缺陷偶极子产生了沿电场方向的取向, 对压电系数起正的贡献. 当在高于 200°C 热处理时, 缺陷偶极子逐渐发生消取向, 形成一种混乱无序的分布, 最终对压电性能的贡献消失.

4. 结 论

制备了具有单一正交相结构的 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 陶瓷. 高分辨透射电镜结果显示, 该材料中 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$, $(\text{BiTiNbO}_7)^-$ 两个类钙钛矿层与 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层沿着 c 轴方向相互交错排列共生, 导致了材料的介电和压电性能具有特殊性. $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 陶瓷的介电温谱存在两个介电峰, 采用差式扫描量热法和退极化实验进一步证实了该材料在 668°C 和 845°C 分别发生了铁电—铁电相变和铁电—顺电相变, 且较高温度对应了材料的居里点. 这两个相变可看作分别是由 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 结构中“3”和“2”层钙钛矿层的微观结构相变促成. 在 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 陶瓷样品的烧结过程中, 由于铋挥发而产生氧空位, 这些空间电荷在外电场的作用下定向排列形成缺陷偶极子, 并对材料的压电性能有一定的贡献作用. 故 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 材料的压电性能来源于固有电偶极子和空位引起的缺陷偶极子的共同作用.

- [1] Aurivilius B 1949 *Ark. Kem.* **1** 499
- [2] Hui R, Zhu J, Lu W P, Mao X Y, Qiang F and Chen X B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 276 [在中文] 惠荣、朱骏、卢网平、毛翔宇、羌锋、陈小兵 2004 物理学报 **53** 276]
- [3] Kikuchi T 1976 *J. Less-Common Met.* **48** 319
- [4] Woife R W, Newnham R E and Smith D K 1971 *Ferroelectrics* **3** 1
- [5] Dorrian J F, Newnham R E and Smith D K 1971 *Ferroelectrics* **3** 17
- [6] Shulman H S, Testorf M, Damjanovic D and Setter N 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 3124
- [7] Villegas M, Caballero A C, Moure C, Durán P and Fernández J F 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 2411
- [8] Maalal R, Von Der Mühl R, Troiliard G and Mercurio J P 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 1957
- [9] Korzunova L V, Brante I V, Peterson D K and Freidenfeld E Z 1987 *Inorg. Mater.* **23** 133
- [10] Chu F, Damjanovic D, Steiner O and Setter N 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 3142
- [11] Frit B and Mercurio J P 1992 *Journal of Alloys and Compounds* **188** 27
- [12] Kikuchi T, Watanabe A and Uchida K 1977 *Mat. Res. Bull.* **12** 299
- [13] Zhang L, Li G, Zhao S, Zheng L and Yin Q 2004 *Key Eng. Mater.* **280** 255
- [14] Li B, Zhu Z, Li G, Yin Q and Ding A 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 1458

- [15] Fang J X and Yin Z W 1998 *Physical Principles of the Dielectric* (Beijing Science Press) p.340 (in Chinese) 方俊鑫、殷之文 1998 电介质物理学(北京 科学出版社)第 340 页]
- [16] Xia Z F 2001 *Electre*(Beijing Science Press)p154(in Chinese) 夏钟福 2001 驻极化(北京 科学出版社)第 154 页]
- [17] Chu B J , Li G R , Yin Q R , Zhang W Z and Chen D R 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 201X (in Chinese) 初宝进、李国荣、殷庆瑞、张望重、陈大任 2001 物理学报 **50** 2012]
- [18] Wu Y , Forbess M J , Seraji S , Limmer S J , Chou T P and Cao G 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5647
- [19] Shulman H S , Damjanovic D and Setter N 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 528
- [20] Wang H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1265(in Chinese) 王华 2004 物理学报 **53** 1265]
- [21] Yao Y Y , Song C H , Bao P , Su D , Lu X M , Zhu J S and Wang Y N 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3126
- [22] Chan N H , Sharma R K and Smyth D M 1982 *J. Am. Ceram. Soc.* **65** 167
- [23] Wang Z Y and Chen T G 1998 *Phys. Stat. Sol. A* **167** R3

Microstructure , dielectric and piezoelectric properties of mixed-layered $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ferroelectric ceramics^{*}

Zhang Li-Na Zhao Su-Chuan Zheng Liao-Ying Li Guo-Rong[†] Yin Qing-Rui

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure , Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Science , Shanghai 200050 ,China)

(Received 24 September 2004 ; revised manuscript received 18 October 2004)

Abstract

$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and Nb-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ layer-structure ferroelectric ceramics were prepared. Microstructure , dielectric and piezoelectric properties of $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ were investigated by comparing with the electrical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and Nb-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. High resolution transmission electron microscopy result of $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ showed an intergrowth structure of perovskite-like $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$, $(\text{BiTiNbO}_7)^{-}$ layers and $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layer along c direction. Two dielectric anomalies of $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ occurred at 668 and 845 °C . The material underwent a ferroelectric-ferroelectric and a ferroelectric-paraelectric phase transition at the low and high temperatures. They were attributed to the microstructure transition of $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ and $(\text{BiTiNbO}_7)^{-}$ perovskite layers , respectively. During the depolarization , the piezoelectric coefficient d_{33} of $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ decreased by 10% of its initial value over 200 °C . The reason was that the directional arrangement of defect dipoles created by some vacancies was damaged. The results of depolarization experiment and thermally stimulated current measurement indicated that the piezoelectric properties of $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ came from the polarization of intrinsic dipoles and defect dipoles.

Keywords : dielectric properties , piezoelectric properties , defect dipole , $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$

PACC : 7780B , 7730 , 7750

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China(Grant No. 2002CB613307).

[†]E-mail : siceraln@yahoo.com.cn