

Sr 位 Nd 掺杂对 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 性能的影响及机理研究*

孙琳^{1)†} 褚君浩¹⁾ 杨平雄¹⁾ 冯楚德²⁾

1) 华东师范大学信息科学技术学院 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

2) 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2008 年 10 月 14 日收到, 2009 年 1 月 21 日收到修改稿)

采用传统固相法制备了 $(\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x)\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ 和 0.2) 陶瓷, 并系统研究了 Nd 离子取代 Sr 离子对 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 性能的影响及其作用机理. 研究表明 $(\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x)\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的介电常数和介电损耗随温度变化的行为具有明显的离子松弛极化特征. Nd^{3+} 对 Sr^{2+} 的部分取代, 导致 $(\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x)\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 剩余极化强度 P_r 稍有下降, 但其压电系数 d_{33} 却有所增加. 根据铁电热力学理论, 这是 Nd^{3+} 对 Sr^{2+} 取代导致材料介电常数增大所致. $(\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x)\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的居里温度 (T_C) 没有随 Nd 含量的增加而变化. 拉曼光谱技术分析表明这是其 NbO_6 八面体畸变程度没有发生变化所致. Nd^{3+} 取代 Sr^{2+} 提高了材料的介电常数 ϵ_r 、压电系数 d_{33} 、机电耦合系数 K_p , 同时降低了机械品质因数 Q_m , 但是谐振频率温度系数 C 值没有改变.

关键词: 压电陶瓷, 介电性能, 压电性能, 拉曼光谱

PACC: 7740, 7830

1. 引言

含 Bi 层状结构铁电 (BLSFs) 材料如 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (简记为 SBN) 在非挥发性铁电薄膜存储器应用中具有很好的抗疲劳特性, 从而吸引了许多研究者的关注^[1-3]. 为了提高 BLSFs 材料的性能, 扩大其应用范围, 人们进行了大量的摸索与研究. Ando 等^[4-6] 研究报道了 SBN 压电陶瓷因为具有低介电常数、低损耗以及较好的谐振频率温度稳定性从而能够应用于细小公差振荡器中, 为 SBN 材料找到了一个新的应用方向. 细小公差的含义是与振荡器的设定频率只有非常小的偏差, 应用在细小公差振荡器中的 BLSFs 材料要求具有低的介电常数 ϵ_{33}/ϵ_0 , 高的机械品质因数 Q_m 以及低的机电耦合系数 K_p ^[7]. 我们知道, 具有低 ϵ_r (即 ϵ_{33}/ϵ_0) 和高 Q_m 的压电材料适用于高频领域. 另外, 低 K_p 对于应用在细小公差振荡器中压电材料是必要的. 这是因为

对于高 K_p 材料, 当振荡器电路条件改变时, 高的 K_p 将会导致频率发生大的变化^[7]. 此外, 与应用在铁电薄膜存储器中的 BLSFs 要求具有好的抗疲劳性不同, 应用在细小公差振荡器中的压电材料还特别需要具有很高的谐振频率的温度稳定性, 即小的谐振频率温度系数 (TCF) C 值. 我们小组曾经系统研究了 $\text{SrBi}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_9$ 材料体系的铁电性能和压电性能, 研究结果表明: 该材料体系具有低 ϵ_r 、高 Q_m 和低 K_p , 同时 C 值也较小, 但是 Ta 取代 Nb 会增大材料的 C 值, 因此在 $\text{SrBi}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_9$ 材料体系中, SBN 具有最好的谐振频率温度稳定性, 在细小公差振荡器中具有潜在应用价值^[8].

尽管 SBN 具有较小的 C 值, 但是对于在细小公差振荡器中的应用而言, 如高速数据传输系统, 还不够小. 幸运的是, 通过掺杂取代法可以优化该材料的性能. 例如, 以 Ando 等为代表的一些材料科学家研究发现通过对 SBN 的 Sr 离子进行置换取代, 有可能进一步降低材料的 C 值; 而 Ba^{2+} 和 Nd^{3+} 对 SBN 中

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB924901) 国家自然科学基金 (批准号: 60677022) 和上海市科学技术委员会基础研究重点项目 (批准号: 07DZ22943) 资助的课题.

† E-mail: lsun@ee.ecnu.edu.cn

Sr^{2+} 进行取代,形成的 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 和 $(\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷具有更低的 TCF 值,从而更接近实际使用要求^[4].但是目前来看,针对应用在振荡器中的 BLSFs 材料的压电性能研究报道还不多见.因此与 Ando 等^[4]的掺杂方法不同,本研究采用稀土元素 Nd^{3+} 等价取代 Sr^{2+} (即 2 个 Nd^{3+} 置换 3 个 Sr^{2+}) 的方法,利用固相反应制备得到 $(\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x)\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ 和 0.2) 一系列的陶瓷样品,系统研究了 Sr 位 Nd 掺杂对 SNB 陶瓷的介电、压电性能、TCF 的影响和作用机理.

2. 实验方法

2.1. 样品制备

采用稀土元素 Nd^{3+} 取代 Sr^{2+} ,利用传统固相反应烧结法制备 $(\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x)\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ 和 0.2) 陶瓷样品,其中 A 代表 Sr 空位.首先按照化学配比式配得定量的 SrCO_3 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , Nd_2O_3 等原料,用去离子水球磨、混料、烘干,然后在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下合成.合成后的块体捣碎,研磨过 40 目筛后,采用 Zr 球加去离子水细磨 24 h, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干.然后按质量分数 8% 加入浓度为 5% 的 PVA 造粒,压成直径为 16 mm、厚度约为 3 mm 的圆片.样片在 $1125\text{--}1175\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h 条件下烧结成陶瓷片.烧成的陶瓷圆片双面平行磨至 0.5 mm 厚.超声清洗干净后,双面镀上 Ag 电极,最后进行样品性能测试.

2.2. 分析测试

实验样品的物相结构分析采用日本理学 RINT2000 型 X 射线衍射 (XRD) 仪,样品的介电温谱通过计算机控制的加热炉和 HP4284A 型阻抗分析仪联合测试得到.实验样品的电滞回线采用德国 aixACCT 公司生产的 TF 2000 型铁电分析仪测量得到.测试条件如下:温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$,频率为 1 Hz.实验样品的 d_{33} 是采用中国科学院声学研究所生产的 ZJ-2 型准静态 d_{33} 测量仪测得.样品的机电耦合系数 K_p 和机械品质因数 Q_m 利用 Agilent4294A 型精密阻抗分析仪测得谐振反谐振频率后通过查表计算得到. C 值反映了谐振频率的温度稳定性,其计算公式如下:

$$C = \Delta f_r / (f_{r0} \times 100), \quad (1)$$

其中 Δf_r 是测量温度范围内的谐振频率的变化, f_{r0} 是

$20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的谐振频率.采用法国 JobinYvon 公司生产的 T64000 型拉曼光谱分析仪对样品进行结构分析.

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 1(a) 和 (b) 为 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ 和 0.2) 陶瓷粉末在室温下的 XRD 谱.从图中可以看出,所有样品都能根据 JCPDS 卡片中 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的标准衍射图谱进行指标化,其中室温下的 SBN 属于正交晶系, $A2_1am$ 空间群.指标化结果表明,所有样品都能顺利指标化,没有第二相的出现.部分 Nd^{3+} 取代 Sr^{2+} 没有改变 SBN 的晶体结构.值得注意的是,部分 Nd^{3+} 进入 Sr^{2+} 位,引起衍射峰向高角度方向偏移,并且 Nd 含量越高,衍射角度偏移量越大,如图 1(b) 所示.导致这种衍射峰偏移的原因有两种:其一, Nd^{3+} (0.127 nm , 配位数为 12) 的

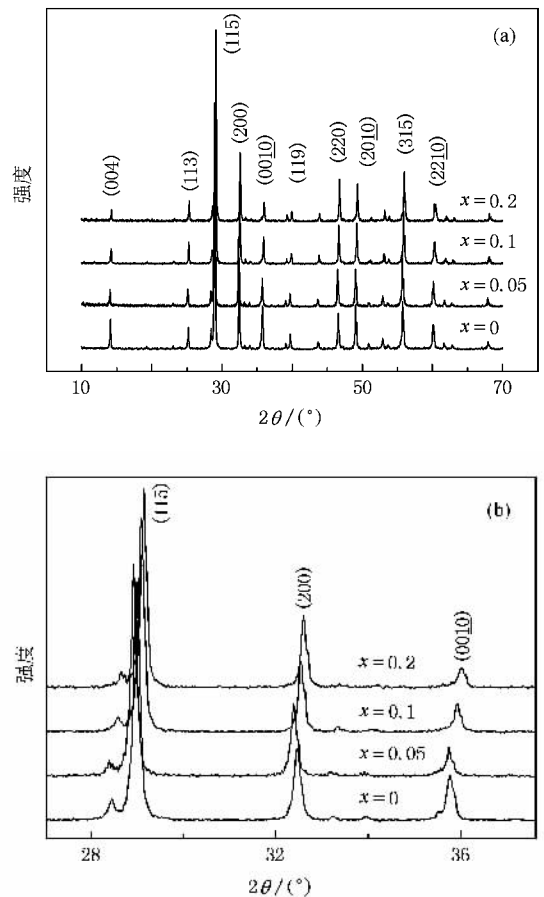


图 1 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷粉末的 XRD 谱 (a) $10\text{--}70$, (b) $27\text{--}37$

半径比 Sr^{2+} (0.144 nm, 配位数为 12) 的半径小^[9], 置换后导致晶面间距 a 值减小; 其二, 高价离子 Nd^{3+} 取代低价离子 Sr^{2+} , 为了保持电中性, 掺杂 Nd 的样品中出现 Sr^{2+} 空位, 而 Sr^{2+} 空位的出现可能导致晶胞发生收缩畸变, 晶面间距 a 值变小^[10]. 在 XRD 谱上表现为衍射峰向高角度方向移动.

3.2. 介电温谱

介电常数和介电损耗是表征铁电体材料的基本参量, 它们反映了电场对材料内部极化的作用和影响. 通过研究铁电体的介电行为(介电常数和介电损耗)在不同的条件(温度和频率等)下的变化规律, 可以获得其结构、相变以及缺陷等方面的重要信息.

图 2 为 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ 和 0.2) 陶瓷的介电温谱. 从图 2 可以看出, 含 Nd 的样品的介电温谱与 SBN 明显不同. 没有掺杂的 SBN 在 438 °C 附近所有测试频率下呈现尖锐的介电常数峰值和介电损耗峰值. $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的介电温谱与 SBN 相比, 低频的介电常数曲线在高温段(居里温度 T_C 以后)出现上翘现象, 尤其是 1 kHz 测试频率对应的介电常数曲线, 在相变温度 T_C 之后, 其介电常数不像纯 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 那样迅速下降, 在 T_C 处出现一个介电峰值. 与此相反, 掺杂 Nd 的样品的介电常数在 T_C 之后随着温度的升高增加极快, 几乎是直线上升, 从而掩盖了相变温度 T_C 处的铁电-顺电相变峰. 这可能是材料中存在离子松弛极化导致的结果^[11,12]. 由于 Nd^{3+} 对 Sr^{2+} 的不等价取代, 为了保持电中性, $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 中出现阳离子 Sr 空位这种点缺陷, 由于 Sr 离子空位的存在, 使得部分 Sr 离子变成弱联系离子, 其能量较高, 容易被活化迁移. 在外加电场作用下, 变成弱联系离子的 Sr^{2+} 可以通过 Sr 离子空位在缺陷区域内做近程迁移, 即从一个平衡位置到另一个平衡位置, 但是此过程不可逆. 离子松弛极化率比离子位移极化率和电子位移极化率高一个数量级, 因此具有离子松弛极化机制的材料通常具有较大的介电常数^[11]. 离子松弛极化与离子电导不同, 迁移离子仅作有限距离的移动, 假设离子发生松弛极化的迁移需要克服势垒 U_r , 对于 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷, 随着温度的升高, 在 Sr 离子空位所在的缺陷区域附近, 能够越过势垒 U_r 参加松弛极化的阳离子数会越来越多, 并且温度越高, 这种现象也就越显著.

另外, 离子松弛极化主要发生在低频段(无线电

频率以下), 因为它的松弛极化时间较长, 一般为 10^{-2} — 10^{-5} s. 因此, 在高频段, 无离子松弛极化出现或离子松弛极化不明显. 所以, 在 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的介电温谱中, 由于离子松弛极化的出现和加强, 低频下(1 kHz)对应的介电常数在高温段急剧地增加, 以至于掩盖了介电相变峰, 表现出了与 SBN 完全不同的介电常数曲线.

离子松弛极化同样在介电损耗温谱上有所反映. 如图 2 ($x = 0$) 所示, 铁电-顺电相变反映在介电损耗谱图上为 T_C 附近有介电损耗峰的出现. 对于 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷而言, 由于离子松弛极化的出现和加强, 低频段的介电损耗峰逐渐减弱, 到 $x = 0.2$ 时几乎完全消失. 因为离子松弛极化过程需要克服势垒 U_r 且不可逆, 所以有能量损耗. 此外, 考虑到材料中由于 Sr 离子空位的存在, 在较高温度时漏导损耗也会出现. 从图 2 中可以看到, 随着样品中 Sr 离子空位的增加(即 x 增大), 高温段(400 °C 以上)的介电损耗随着温度增加而迅速增大. 所以, 在高温阶段, $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷样品的介电损耗行为可能是离子松弛极化损耗和漏导损耗共同作用的结果.

3.3. 电滞回线

BLSFs 材料的矫顽场很大, 其电滞回线的测量和极化都十分困难. 由于矫顽场随着温度的升高而减小, 因此, 为了获得较为饱和的电滞回线, 电滞回线的测试实验在 150 °C, 频率为 1 Hz 条件下进行. 图 3 为 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0, 0.1$ 和 0.2) 样品在 150 °C 下的电滞回线. 从图 3 可以看出, 当 $x = 0$ 时, 样品的电滞回线在外加强场下基本达到饱和状态, 样品具有最大的矫顽场强 $2E_c = 92$ kV/cm 和剩余极化强度 $2P_r = 15.7$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 对于掺杂 Nd 样品 ($x = 0.1$ 和 0.2), 从电滞回线形状上分析, 由于 Sr 空位的存在, 可能导致样品的电导率相对较大, 在外加强场作用下, 可能有漏导产生, 从而导致其电滞回线无法完全饱和. 值得注意的是, 从电滞回线的矩形程度来判断, $x = 0.1$ 和 0.2 样品可能比 $x = 0$ 样品具有更大的漏导率. 因为材料的电导率对剩余极化强度 $2P_r$ 也会有所贡献, 所以, 掺杂 Nd 的样品 ($x = 0.1$ 和 0.2) 的真实剩余极化强度 $2P_r$ 可能比测量值(13.2 和 12.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 要小. 总之, Nd^{3+} 取代 Sr^{2+} 最终降低了 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的铁电性能.

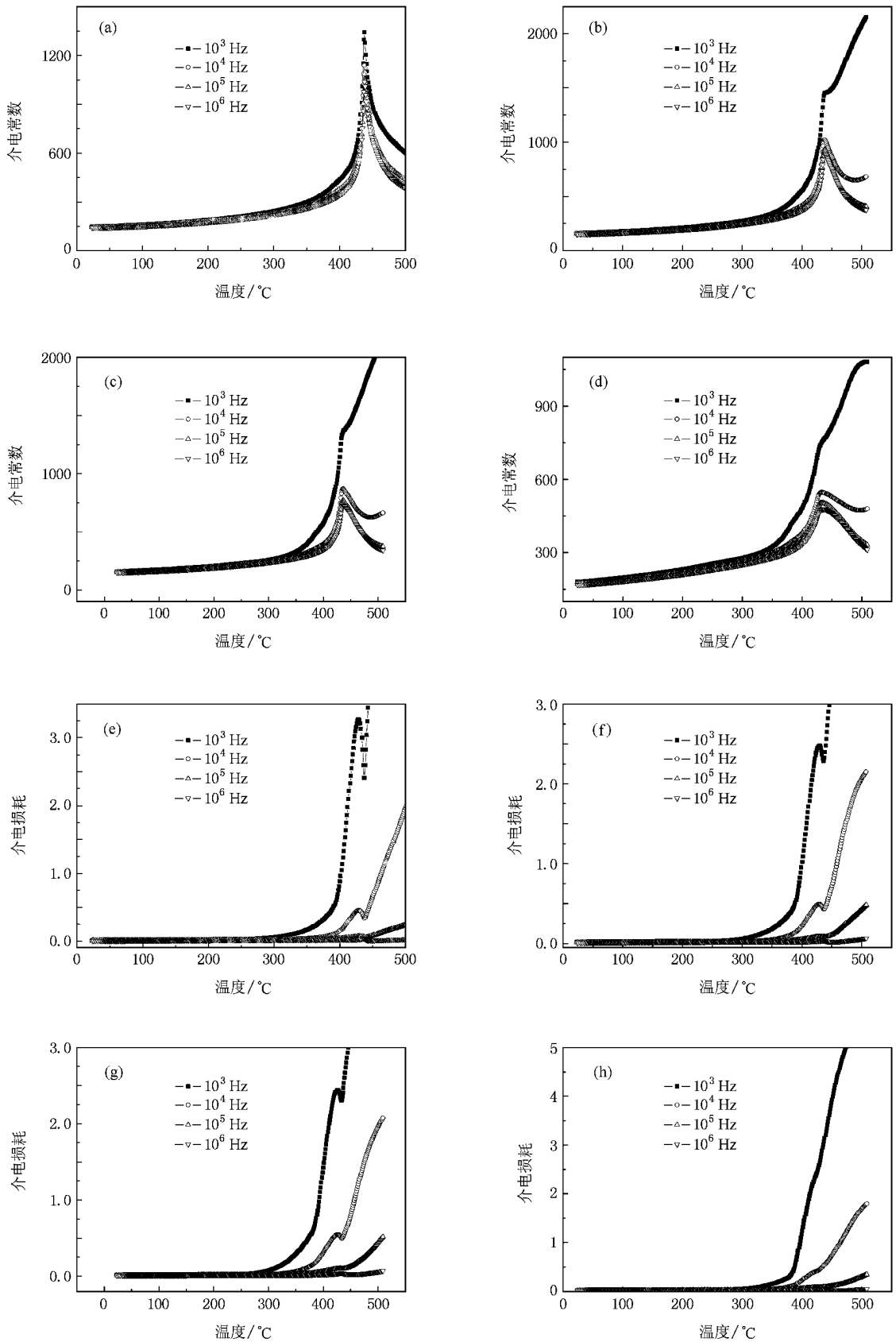


图2 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的介电温谱 (a)–(d)为介电常数随温度的变化 (e)–(h)为介电损耗随温度的变化。(a) $x=0$, (b) $x=0.05$ (c) $x=0.1$ (d) $x=0.2$ (e) $x=0$ (f) $x=0.05$ (g) $x=0.1$ (h) $x=0.2$

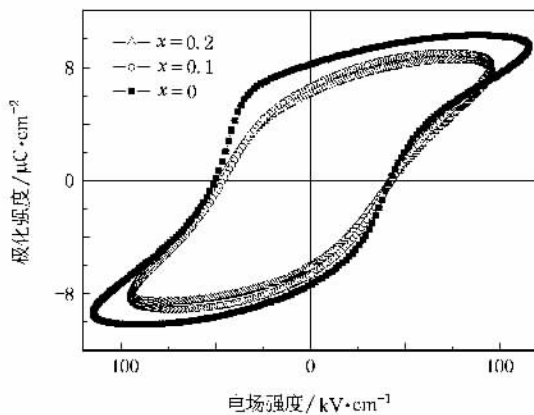


图3 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 样品的电滞回线

3.4. 压电性能和 TCF 特性

表 1 列出了 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷在室温下的压电性能参数.从表 1 可以看出,Nd 掺杂提高了材料的介电常数 ϵ_{33}/ϵ_0 、压电系数 d_{33} 和机电耦合系数 K_p ,同时降低了机械品质因数 Q_m .因为 Nd^{3+} 对 Sr^{2+} 的等价取代,为了维持电价平衡,必然伴随 Sr 空位的产生.每 2 个 Nd^{3+} 置换 3 个 Sr^{2+} ,使得类钙钛矿层中 A 位阳离子 (Sr^{2+}) 数减少.每 2 个 Nd^{3+} 便产生一个 Sr 空位.Sr 空位的出现使得 Nd^{3+} 对 Sr^{2+} 的取代具有软性掺杂的性质,使掺杂后材料压电性能变“软”.值得注意的是,在电滞回线中, Nd^{3+} 对 Sr^{2+} 取代的结果是材料剩余极化强度 $2P_r$ 减小,似乎预示着压电性能的下降.但从表 1 可以看出, Nd^{3+} 对 Sr^{2+} 取代并没有降低材料的压电性能反而提高了材料的压电系数 d_{33} .这一点可以从铁电热力学理论上得到解释.该理论指出,对于陶瓷多晶体材料,

$$d_{33} = 2Q_{11}P_r\epsilon_{33} \quad (2)$$

等式近似成立^[10],其中 Q_{11} 为电滞伸缩系数,近似于常数.由于 Nd^{3+} 对 Sr^{2+} 取代中导致介电常数快速增大,而剩余极化强度下降较小,所以,介电常数和剩余极化强度共同作用的结果是压电系数 d_{33} 有所增加.

表 1 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的压电性能 (1 kHz, 室温)

x	ϵ_{33}/ϵ_0	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$K_p/\%$	Q_m
0.0	145	11	4.5	3250
0.1	160	12	5.0	2640
0.2	180	13	6.4	2480

通过前人的研究,我们已经知道 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷本身就具有较小的 TCF 值.Ando 等研究报道 A 位稀土元素 Nd 掺杂的 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 能够进一步降低 TCF^[7].为了考察反映 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的谐振频率温度稳定性的 TCF,即 TCF 值,我们测试了 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 在 $-20\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 之间谐振频率随温度变化的关系.如图 4 所示,在测试温度范围内, Nd^{3+} 对 Sr^{2+} 的取代并没有改变样品的 TCF.一般认为,压电陶瓷的 TCF 值与其居里温度 (T_c) 有关,较高的居里温度的材料倾向于具有较小的 TCF 值^[4].从图 2 的介电温谱中可以看到 Nd 取代 Sr 后, $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的居里温度几乎没有发生变化,因此容易理解 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的 TCF 值并没有因为 Nd^{3+} 取代 Sr^{2+} 而发生改变.值得注意的是,我们的研究结果与 Ando 等报道的 Nd 掺杂能降低 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的 TCF 值的结果不相同,造成结果不同的原因可能是因为 Sr 离子空位存在的缘故.

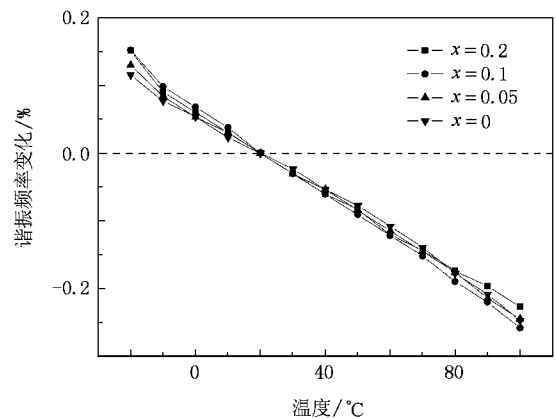


图4 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的谐振频率随温度变化的关系

3.5. 拉曼光谱

拉曼光谱对晶体结构中的细微变化(如阳离子置换、空位和长程有序等)都非常敏感,当晶体结构发生转变时,晶格振动模也随之改变.所以通过物质拉曼光谱的变化来研究其结构的某些特征,能够加深对铁电体宏观性能变化的认识.

图 5 为 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷粉末室温下的拉曼光谱.从图 5 可以看出,不同 Nd 含量的样品具有相似的拉曼光谱轮廓线.图 6 为不同 Nd 含量的样品室温拉曼模的频率位移.从图 6 可以看出,

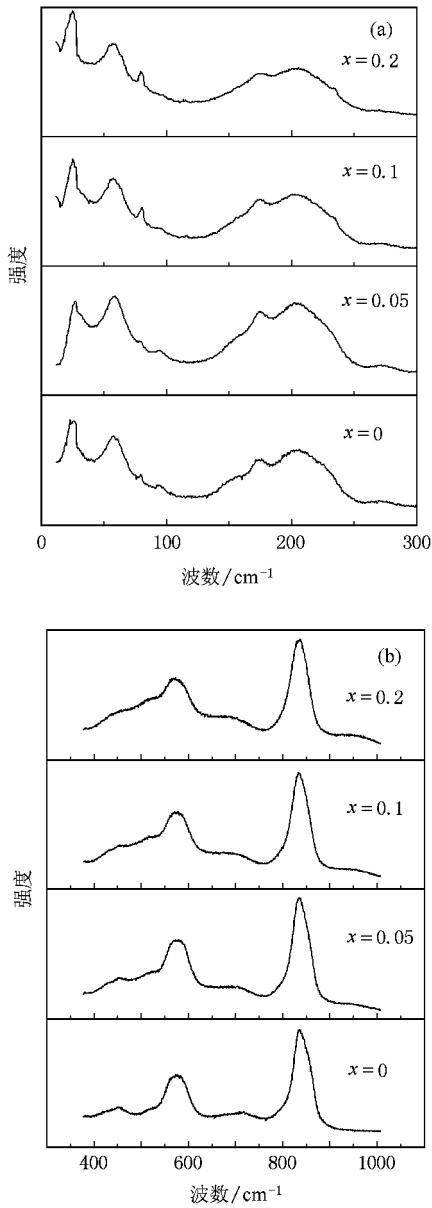


图 5 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷粉末室温拉曼光谱 (a) 低频部分 (b) 高频部分

$\nu = 25 \text{ cm}^{-1}$ 左右对应的结构相变的软模^[13-15], 随着 Nd 含量的增加没有发生明显变化, 这与 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 样品的居里温度 T_C 随 Nd 含量的增加基本不发生变化相一致。 $\nu = 58 \text{ cm}^{-1}$ 左右, 对应着 Bi_2O_2 层中声子模的频率^[13,16]。因为 Nd 离子取代类钙钛矿层 A 位 Sr 离子, 所以该模与置换离子 Nd 的增加无关, 因此图中显示, $\nu = 58 \text{ cm}^{-1}$ 的振动模随 Nd 含量的增加没有发生偏移。值得注意的是, $\nu = 80 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu = 173 \text{ cm}^{-1}$ 对应着类钙钛矿层中 A 位离子的振动模^[14,16], 但是从图 6 中也观察不到这两个模发生明显的频率移动。

从理论上分析, 质量较大的 Nd 离子(原子量为 144)取代质量较小的 Sr 离子(原子量为 88)应该导致 $\nu = 80 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu = 173 \text{ cm}^{-1}$ 振动模向低频方向移动, 实验结果却显示没有变化。我们推测由于 Nd^{3+} 等价取代 Sr^{2+} 伴随 A 位阳离子空位出现, 而阳离子空位的存在会弱化离子间的相互作用, 导致 A 位阳离子振动模的力学常数降低, 因此品质因数和力学常数的综合作用导致 A 位阳离子振动模 $\nu = 80 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu = 173 \text{ cm}^{-1}$ 没有随 Nd 含量的增加而变化。

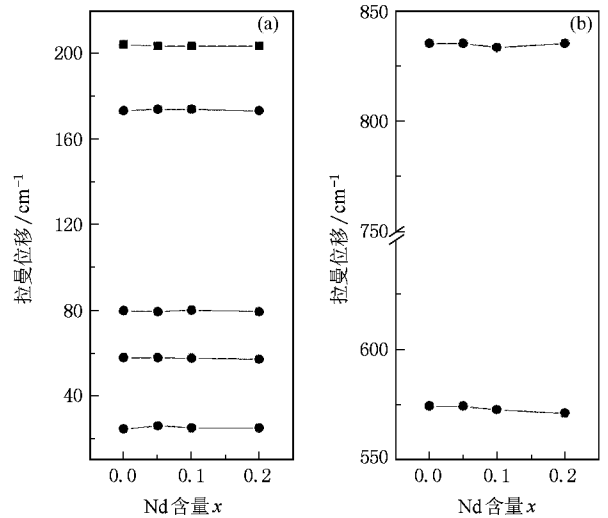


图 6 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷粉末室温拉曼模的频率位移 (a) 低频部分 (b) 高频部分

值得注意的是, $\nu = 204 \text{ cm}^{-1}$ 为 $\nu_6(F_{2u})$ 模, 起由于 NbO_6 八面体的畸变^[17], 从图 6 中可以看到, 该模频率不随 Nd 含量的增加而变化, 说明 NbO_6 八面体的畸变程度随 Nd 含量的增加没有发生改变。这也说明了样品的 T_C 没有变化是其 NbO_6 八面体畸变程度没有发生变化的结果。而 $\nu = 574 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu = 835 \text{ cm}^{-1}$ 对应于 NbO_6 八面体的内模振动^[13,16], 从理论上分析, 它们与类钙钛矿层中 A 位离子的置取代无关, 所以这两个高频模没有随 Nd 含量的增加而发生明显的频率移动。

4. 结 论

1) $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ 和 0.2) 的介电常数和介电损耗随温度变化的行为具有明显的离子松弛极化特征。

2) Nd^{3+} 对 Sr^{2+} 的取代, 导致 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

剩余极化强度 P_r 稍有下降,但其压电系数 d_{33} 却有所增加.根据铁电热力学理论,这是 Nd^{3+} 对 Sr^{2+} 取代导致材料介电常数增大所致.

3) $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{A}_{x/2}\text{Nd}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的居里温度 (T_C) 没有随 Nd 含量的增加而变化,借助拉曼光谱技术,研究

表明这是其 NbO_6 八面体畸变程度没有发生变化的结果.

4) Nd^{3+} 取代 Sr^{2+} 提高了材料的介电常数 ϵ_r 、压电系数 d_{33} 、机电耦合系数 K_p ,降低了机械品质因数 Q_m ,但是谐振频率的温度稳定性 (TCF) 没有发生变化.

- [1] Park B H ,Kang B S ,Bu S D ,Noh T W ,Lee J ,Jo W 1999 *Nature* **401** 682
- [2] Amamuma K ,Hase T ,Miyasaka Y 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 221
- [3] Furuya A ,Cuchiaro J D 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6788
- [4] Ando A , Kimura M , Sawada T , Hayashi K , Sakabe Y 2002 *Ferroelectrics* **268** 65
- [5] Ando A ,Kimura M ,Sakabe Y 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 150
- [6] Ando A ,Kimura M ,Minamikawa T ,Sakabe Y 2005 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2** 33
- [7] Ando A ,Sawada T ,Ogawa H ,Kimura M ,Sakabe Y 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 7057
- [8] Sun L ,Feng C D ,Chen L D ,Huang S M ,Wen X W 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **135** 60
- [9] Shannon R D 1976 *Acta Cryst.* A **32** 751
- [10] Yi M 1979 *Piezoelectric Ceramics* (Beijing :National Defence Industry Press) pp81—84 (in Chinese) [佚名 1979 压电陶瓷 (北京 :国防工业出版社) 第 81—84 页]
- [11] Guan Z D ,Zhang Z T ,Jiao J S 2000 *Physical Properties of Inorganic Materials* (Beijing :Tsinghua University Press) pp299—303 (in Chinese) [关振铎、张中太、焦金生 2000 无机材料物理性能 (北京 :清华大学出版社) 第 299—303 页]
- [12] Sun M Z 2000 *Fundament of Dielectric Physics* (Guangzhou :South China University of Technology Press) pp193—209 (in Chinese) [孙目珍 2000 电介质物理基础 (广州 :华南理工大学出版社) 第 193—209 页]
- [13] Dabal P S ,Katiyar R S 2002 *J. Raman Spectrosc.* **33** 405
- [14] Kojima S ,Imaizumi R ,Hamazaki S ,Takashige M 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 5559
- [15] Tomar M S ,Melgarego R E ,Dabal P S ,Jain M ,Katiya R S 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 3919
- [16] Ayyub P ,Multani M S ,Palkar V R ,Vijaraghavan R 1986 *Phys. Rev. B* **34** 8137
- [17] Kugel G E ,Bréhat F ,Wyncke B ,Fontana M D ,Marnier G ,Carabatos N C ,Mangin J 1988 *J. Phys. C* **21** 5565

Effects of substitutions of Nd³⁺ for Sr²⁺ on the properties of SrBi₂Nb₂O₉ ceramics and their mechanism

Sun Lin^{1)†} Chu Jun-Hao¹⁾ Yang Ping-Xiong¹⁾ Feng Chu-De²⁾

1 *Key Laboratory for Polar Materials and Devices of Ministry of Education, School of Science and Technology of Information, East China Normal University, Shanghai 200241, China*

2 *Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*

(Received 14 October 2008 ; revised manuscript received 21 January 2009)

Abstract

(Sr_{1-3x/2}A_{x/2}Nd_x)Bi₂Nb₂O₉ (x = 0, 0.05, 0.1 and 0.2) ceramics are prepared by traditional solid-reaction method, and effects of substitutions of Nd³⁺ for Sr²⁺ on the properties of SrBi₂Nb₂O₉ ceramics and their mechanism are investigated. The results show that the temperature spectra of dielectric constant and loss for these Nd-doped samples are obviously characteristic of ion relaxor polarization. The partial substitution of Nd³⁺ for Sr²⁺ leads to the slight reduction in remanent polarization (P_r) and the increase in piezoelectric coefficient d₃₃, which can be attributed to the increase in dielectric constant of samples according to ferroelectric thermodynamics theory. Raman spectrum shows that no change in the Curie temperature (T_C) of (Sr_{1-3x/2}A_{x/2}Nd_x)Bi₂Nb₂O₉ samples is observed, which might result from no appreciable variation in NbO₆ octahedron distortion. For (Sr_{1-3x/2}A_{x/2}Nd_x)Bi₂Nb₂O₉ ceramics, the substitution of Nd³⁺ for Sr²⁺ increases permittivity ε_r, piezoelectric coefficient d₃₃, and electromechanical coupling coefficient K_p and reduces mechanical quality factor Q_m, but it does not change temperature coefficient of harmonic frequency value.

Keywords : piezoelectric ceramics, dielectric properties, piezoelectric properties, Raman spectrum

PACC : 7740, 7830

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB924901), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60677022) and the Key Program for Basic Research of the Science and Technology Committee of Shanghai, China (Grant Nos. 07DZ22943, 08JC1409000).

† E-mail : sun@ee.ecnu.edu.cn