

高居里温度铋层状结构钛钽酸铋($\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$)的压电、介电和铁电特性

郑隆立 齐世超 王春明 石磊

Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of high Curie temperature bismuth layer-structured bismuth titanate-tantalate ($\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$)

Zheng Long-Li Qi Shi-Chao Wang Chun-Ming Shi Lei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 147701 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190222

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190222>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多铁材料 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 的介电、铁磁特性和高温磁相变

Dielectric properties and high temperature magnetic behavior on multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ceramics

物理学报. 2015, 64(24): 247502 <https://doi.org/10.7498/aps.64.247502>

高温压电材料、器件与应用

Review of high temperature piezoelectric materials, devices, and applications

物理学报. 2018, 67(20): 207701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181091>

铋层状氧化物单晶薄膜多铁性研究进展

Research progress of multiferroicity in Bi-layered oxide single-crystalline thin films

物理学报. 2018, 67(15): 157702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181159>

Ca^{2+} 掺杂对 SmFeO_3 的介电、铁磁特性及磁相变温度的影响

Effects of Ca^{2+} doping on dielectric, ferromagnetic properties and magnetic phase transition of SmFeO_3 ceramics

物理学报. 2018, 67(6): 067501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172433>

钙钛矿结构 SnTiO_3 铁电相变的第一性原理研究

Ferroelectric phase transition of perovskite SnTiO_3 based on the first principles

物理学报. 2016, 65(23): 237101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.237101>

高居里温度铋层状结构钛钽酸铋 ($\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$) 的压电、介电和铁电特性*

郑隆立¹⁾²⁾ 齐世超²⁾³⁾ 王春明^{2)3)†} 石磊¹⁾²⁾

1) (山东省实验中学, 济南 250001)

2) (山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

3) (山东大学泰山学堂, 济南 250100)

(2019年2月19日收到; 2019年4月17日收到修改稿)

随着现代信息技术的飞速发展, 压电材料的应用范围进一步拓展, 使用的温度环境越来越严苛, 在极端环境下对压电材料的服役性能提出了新的挑战. 因此研究具有高居里温度同时具有较强压电性能的压电材料, 是迫切需要解决的问题. 本文利用普通陶瓷工艺制备了高居里温度铋层状结构钛钽酸铋 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9+x \text{ wt.}\% \text{ CeO}_2$ ($x = 0-0.8$, 简称为 BTT-10 x Ce) 压电陶瓷, 研究了钛钽酸铋陶瓷的压电、介电和铁电特性. 压电特性研究表明, 稀土 Ce 离子的引入可以提高 BTT 陶瓷的压电性能, BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷具有最大的压电系数 $d_{33} \sim 16.2 \text{ pC/N}$, 约为纯的 BTT 陶瓷压电系数 ($d_{33} \sim 4.2 \text{ pC/N}$) 的 4 倍. 介电特性研究显示, BTT 和 BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷均具有高的居里温度, T_C 分别为 $890 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $879 \text{ }^\circ\text{C}$, 同时稀土 Ce 离子的引入降低了 BTT 陶瓷的高温介电损耗 $\tan\delta$. 铁电特性研究表明, 稀土 Ce 离子的引入提高了 BTT 陶瓷的极化强度. 在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下和 110 kV/cm 的电场驱动下, BTT 和 BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷的矫顽场 E_c 分别为 53.8 kV/cm 和 57.5 kV/cm , 剩余极化强度 P_r 分别为 $3.4 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ 和 $5.4 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$. 退火实验显示: 稀土 Ce 离子组分优化的 BTT 压电陶瓷经 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温退火后, 仍具有优异的压电性能温度稳定性. 研究结果表明, BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷兼具高的居里温度 T_c 约为 $879 \text{ }^\circ\text{C}$ 和强的压电性能 d_{33} 约为 16.2 pC/N 、较好的压电性能温度稳定性, 是一类压电性能优异的高温压电陶瓷.

关键词: 铋层状结构铁电体, $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$, 压电陶瓷, 高居里温度

PACS: 77.84.-s, 77.84.Cg, 77.80.B-, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.68.20190222

1 引言

压电材料是一类能够将机械能和电能相互转换的信息功能材料, 广泛应用于驱动器、换能器、传感器、医学成像和引燃引爆装置等. 近年来, 随着现代信息技术的飞速发展, 压电材料的应用范围进一步拓展, 使用的温度环境越来越严苛, 在一些

极端环境下对压电材料的服役性能提出了新的挑战^[1]. 比如在能源冶金、航空航天、核能等技术领域, 许多压电驱动器、换能器、传感器的关键器件是在高温环境下工作, 内燃机中使用的燃油电喷压电阀, 航空航天领域压电加速度传感器, 核反应堆中使用的高温探测器等核心器件必须选用具有高居里温度的压电材料, 这样才能保证压电器件在高温环境下正常稳定工作.

* 山东省重点研发计划 (批准号: 2019GGX102064)、国家自然科学基金 (批准号: 51872166) 和山东大学基本科研业务费 (批准号: 2017JC032) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangcm@sdu.edu.cn

压电材料的工作温度常被限制在其居里温度的一半以下. 长期以来, 特种高温压电器件 ($\geq 400\text{ }^\circ\text{C}$) 不得使用生产工艺复杂、成本昂贵的压电单晶材料, 但是高温压电单晶的压电性能十分有限, 而且压电晶体在抗冲击和振动方面远不如压电陶瓷材料^[1]. 因此, 开发具有优异压电性能的高居里温度压电陶瓷材料已成为当务之急^[2]. 目前研究的高温压电陶瓷主要有钙钛矿型 ($\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$) 高温压电陶瓷^[3], 铈青铜结构压电陶瓷^[4] 和铋层状结构压电陶瓷^[5-7]. 其中铋层状结构氧化物压电陶瓷具有居里温度高、自发极化强、电阻率高、老化率低、谐振频率的时间和温度稳定性好、机械品质因数高和易烧结的特点, 在高温高频领域具有广泛的应用前景, 是铁电压电材料研究的重点和热点之一^[5-7].

铋层状结构氧化物由 Aurivillius 在 1949 年首次合成^[8], 其有趣的层状结构和较高的居里温度引起了科研工作者的广泛关注. 从结构上讲, 铋层状结构氧化物是由含铋的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和 ABO_3 结构的类钙钛矿层沿铋层状结构氧化物的 c 轴方向有规律地相互交替排列而成, 其化学通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 其中 A 代表 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , La^{3+} 等适合于 12 配位的 +1, +2, +3 价离子或由它们组成的复合离子, B 代表 Fe^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} 等适合于八面体配位的离子或由它们组成的复合离子, m 为整数, 对应 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层之间的类钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 内的八面体层数, 其值一般为 1—5. 通过对比常见的铋层状结构氧化物的居里温度 (T_C) 和压电性能 (d_{33})^[1], 可以发现目前见于报道的居里温度 $T_C \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ (工作温度 $T \geq 400\text{ }^\circ\text{C}$) 且具有较高压电性能的铋层状结构氧化物, 只有 $m = 2$ 铋层状结构铋酸盐, 且其原型化合物的压电系数 d_{33} 一般不高于 5 pC/N , 如 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($T_C \sim 940\text{ }^\circ\text{C}$, $d_{33} \sim 5\text{ pC/N}$)^[9] 和 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($T_C \sim 914\text{ }^\circ\text{C}$, $d_{33} \sim 3\text{ pC/N}$)^[10]. 然而, 与铋层状结构铋酸盐相对应的高居里温度 $m = 2$ 的铋层状结构钽酸盐及其压电性能研究却鲜见报道.

$\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ (BTT) 为 $m = 2$ 的铋层状结构钽酸盐, 具有较高的居里温度 ($T_C \sim 890\text{ }^\circ\text{C}$)^[11]. 图 1 为 $m = 2$ 铋层状结构氧化物的晶体结构示意图, 可以看到, $m = 2$ 的铋层状结构氧化物是由含铋的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和含 2 个 ABO_3 结构的类钙钛矿层沿铋层状结构氧化物的 c 轴方向有规律地相互交

替排列而成. 前人对 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 铁电特性有少许研究^[12-14], 但对其压电特性的研究很少^[15-17]. 近期, 科研工作者通过放电等离子烧结技术制备了结构化的 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 陶瓷, 其压电系数 $d_{33} (\perp) \sim 8.6\text{ pC/N}$, $d_{33} (//) \sim 1.4\text{ pC/N}$ ^[17]. 经过结构化的 BTT 陶瓷, 在性能方面具有很强的各向异性, 压电性能在特定方向 (\perp) 得到较大程度的提高. 但是放电等离子烧结技术仅用于实验室研究用, 研究成本甚为昂贵, 因此本文通过组分调控, 进一步提高 BTT 陶瓷的压电性能. 在本文中, 我们选取铋层状结构 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 作为研究对象, 通过稀土 Ce 离子取代 A 位 Bi 离子, 提高 BTT 的压电性能. 选择稀土 Ce 离子来优化 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 的压电性能是因为 Ce 离子经常用来提高钙钛矿结构压电陶瓷和铋层状结构压电陶瓷的压电特性^[18-21]. 研究表明: 在 $x = 0.6$ 组分处, BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷具有最大的压电系数 $d_{33} = 16.2\text{ pC/N}$, 约为纯的 BTT 陶瓷压电系数 ($d_{33} \sim 4.2\text{ pC/N}$) 的 4 倍, 且居里温度 T_C 为 $879\text{ }^\circ\text{C}$. 同时本文还研究了 BTT 陶瓷的介电、铁电特性.

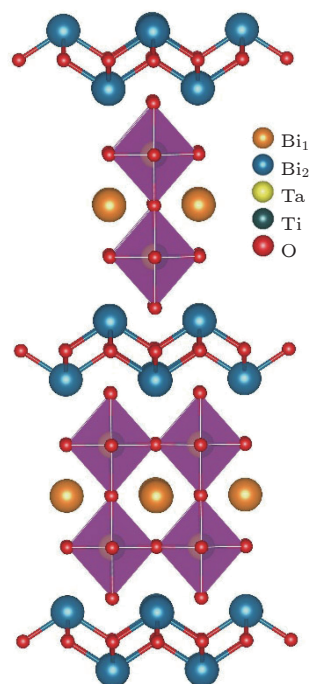


图 1 铋层状结构氧化物 ($m = 2$) 的晶体结构示意图
Fig. 1. Crystal structure schematic diagram of bismuth layer-structured oxides ($m = 2$).

2 实验过程

本实验采用分析纯的 Bi_2O_3 (99.8%), TiO_2

(99.8%), Ta₂O₅ (99.9%) 和 CeO₂ (99.9%) 粉料. 具体配比如下: Bi₃TiTaO₉+*x* wt.% CeO₂ (*x* = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 简称为 BTT-10*x*Ce). 按照配比, 原料经电子天平称出后, 置于加入适量蒸馏水的尼龙球磨罐中, 用 ZrO₂ 球磨 12 h, 球磨后的粉料烘干后, 在 850 °C 保温 3 h 预烧. 预烧后, 再进行二次球磨. 球磨后的粉料烘干, 加入聚乙烯醇 (PVA) 粘合剂造粒, 压制直径 11.0 mm, 厚度约 1.0 mm 的圆片样品. 在 650 °C 保温 1 h 将 PVA 粘合剂排除, 然后将样品置于 Al₂O₃ 坩埚内, 按 4 °C/min 的速率升温至 1110 °C 保温 3 h 后自然降至室温.

高温烧结后的样品质量密度由阿基米德法测出, 样品结构用 X 射线衍射 (XRD) 方法确定. 为测量样品的压电和铁电特性, 将样品研磨抛光至 0.4 mm, 然后在样品的两表面用丝网印刷的方式被覆银电极, 并在 600 °C 保温 30 min 处理. 被银后的样品在 180 °C 的硅油中施加 10 kV·mm⁻¹ 的直流电场极化 30 min. 极化后样品的压电系数 *d*₃₃ 由中国科学院声学所生产的 ZJ-2 型准静态 *d*₃₃ 测量仪测得. 样品的铁电特性利用 TF Analyzer 2000E 铁电分析仪测得. 为测量样品的介电温谱, 将样品研磨抛光至 0.8 mm, 在样品的两表面用丝网印刷的方式被覆铂电极, 并在 800 °C 保温 15 min 处理. 被覆铂电极的样品的介电温谱利用 Keysight E4991A 高频阻抗分析仪测得.

3 结果与讨论

图 2 为 Bi₃TiTaO₉ 陶瓷的室温粉末 XRD 图谱, 从图中可以看出稀土 Ce 离子掺杂的 BTT 陶瓷样品均为单一的 *m* = 2 的铋层状结构. 如图 1 所示, Bi₃TiTaO₉ 是由含铋的 (Bi₂O₂)²⁺ 层和含 2 个 ABO₃ 结构的类钙钛矿层沿 Bi₃TiTaO₉ 的 *c* 轴方向有规律地相互交替排列而成. 十二配位的 ^{XII}Bi³⁺ 的离子半径为 134 pm^[22], 除了位于 (Bi₂O₂)²⁺ 层中的 Bi 外, Bi 离子还位于类钙钛矿层中的 A 位, 如图 1 所示; 六配位的 ^{VI}Ti⁴⁺ 和 ^{VI}Ta⁵⁺ 的离子半径分别为 60.5 pm 和 64 pm^[23], 位于类钙钛矿层中的 B 位. 十二配位的 ^{XII}Ce³⁺ 的离子半径为 134 pm^[23], 大于 ^{VI}Ti⁴⁺ 和 ^{VI}Ta⁵⁺ 的离子半径, 与 ^{XII}Bi³⁺ 的离子半径一致. 稀土 Ce 离子进入 B 位 ^{VI}Ti⁴⁺ 和 ^{VI}Ta⁵⁺ 的位置需要更大的能量, 而 (Bi₂O₂)²⁺ 层中难

以进入其他离子, Bi 离子在烧结过程中易挥发, 因此稀土 Ce 离子应当进入类钙钛矿层中的 A 位, 填补(取代)由于 Bi 挥发造成的 Bi 缺位. 从 XRD 图谱还可以看出相对强度最大的衍射峰为 (115) 衍射峰, 这与铋层状结构氧化物的 X 射线衍射最强峰为 (112*m*+1) 的规律相符合^[24]. 通过阿基米德法, 我们得到了样品的密度, 纯的 BTT 陶瓷的密度为 8.713 g·cm⁻³, 约为理论密度 (9.003 g·cm⁻³) 的 97%; 稀土 Ce 离子掺杂的 Bi₃TiTaO₉ 陶瓷的相对密度也在理论密度的 93% 以上, 显示了 BTT 陶瓷材料具有较高的致密度.

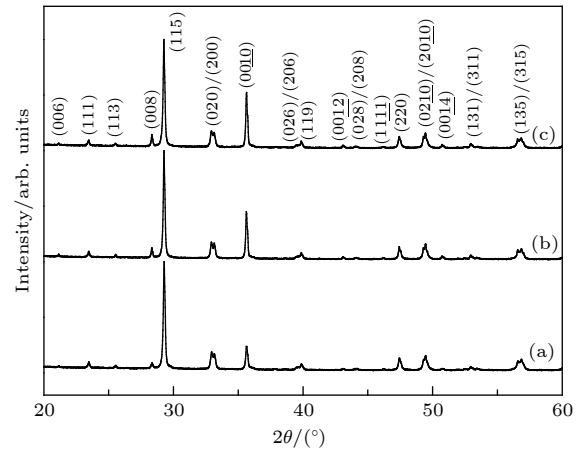


图 2 Bi₃TiTaO₉ 压电陶瓷的粉末 XRD 图谱 (a) *x* = 0; (b) *x* = 0.4; (c) *x* = 0.8
Fig. 2. Powder X-ray diffraction of Bi₃TiTaO₉ ceramics: (a) *x* = 0; (b) *x* = 0.4; (c) *x* = 0.8.

图 3 为 Bi₃TiTaO₉ 陶瓷的压电系数 *d*₃₃ 随稀土 Ce 离子含量 *x* 的变化图谱. 从图中可以看出纯的 BTT 陶瓷的压电系数 *d*₃₃ 值只有 4.2 pC/N, 其压电性能约为放电等离子烧结技术制备的组织化 Bi₃TiTaO₉ 陶瓷的压电性能 (~8.6 pC/N) 的一半^[17]. 随着 Ce 离子含量的增加, 压电系数 *d*₃₃ 值得到显著提高, 在 *x* = 0.6 处压电系数 *d*₃₃ 值达到峰值后缓慢下降. 在 Ce 含量为 0.6 wt.% 时, 即 *x* = 0.6 组分处, BTT-6Ce (*x* = 0.6) 陶瓷具有最高的压电系数 *d*₃₃ 值 (*d*₃₃ ~ 16.2 pC/N), 约为纯的 BTT 陶瓷压电系数 *d*₃₃ 的 4 倍. BTT-6Ce (*x* = 0.6) 的压电性能已超过商用的铋层状结构钛酸盐基高温压电陶瓷 (*T*_C > 800 °C) 的性能 (*d*₃₃ ~ 12 pC/N)^[1].

图 4 为压电性能最优的组分 BTT-6Ce (*x* = 0.6) 陶瓷平面振动模式的阻抗和相角频谱. 阻抗最低值和最高值对应的频率分别为谐振频率 (*f*_r) 和

反谐振频率 (f_a). 对于理想的压电体, 在谐振频率和反谐振频率之间的频段, 阻抗相角 θ 接近于 90° . 图 4 显示 BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷的阻抗相角在谐振频率和反谐振频率之间频段接近 90° , 这说明 BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷得到了充分极化.

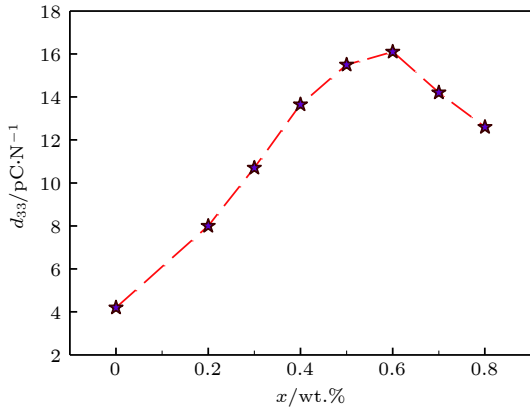


图 3 压电系数 d_{33} 随 x 的变化图谱

Fig. 3. Composition-dependent piezoelectric coefficient d_{33} .

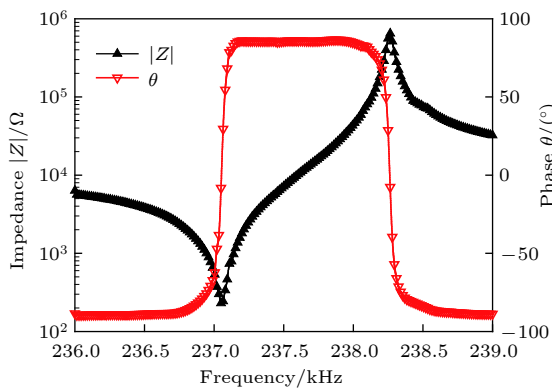


图 4 阻抗 $|Z|$ 和相角 θ 频谱

Fig. 4. Frequency dependence of impedance $|Z|$ and phase angle θ of BTT-6Ce in planar mode.

图 5 为 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 陶瓷的扫描电镜 (SEM) 图, 其中图 5 (a) 为纯的 BTT 陶瓷表面 SEM 图像, 图 5 (b) 为 $x = 0.6$ 的稀土 Ce 离子掺杂的 BTT 陶瓷表面 SEM 图像. 从图中可以看出, 晶粒呈现出明显的各向异性, 晶粒形貌成片 (盘) 状, 这是典型的铋层状结构压电陶瓷的微观形貌特征. 晶粒的各向异性生长是因为沿 a - b 面方向的生长速率远远大于沿 c 轴方向的生长速率. 从图中还可以看出, Ce 掺杂的 BTT 陶瓷晶粒尺寸明显增大, 这说明 Ce 对 Bi 的取代显著促进了 BTT 陶瓷晶粒的生长. 由于各种方位取向的片状晶粒堆积在一起, 我们从 SEM 图像上难以定量地给出晶粒尺寸的分布情况.

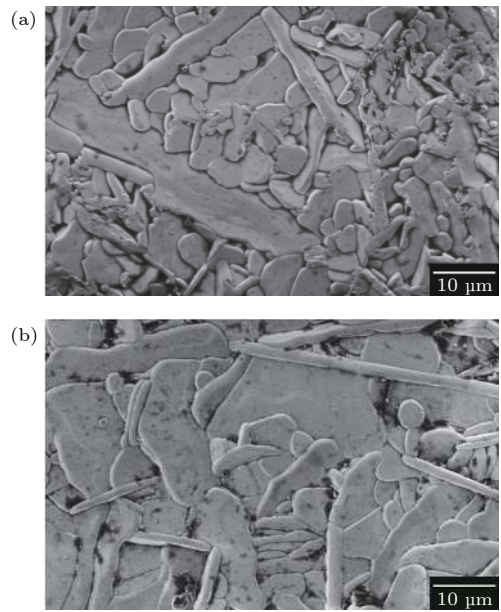


图 5 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 陶瓷表面扫描电镜 (a) $x = 0$; (b) $x = 0.6$

Fig. 5. Scanning electron microscopy images showing the surfaces of $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ ceramics: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.6$.

图 6(a) 和图 6(b) 分别为纯的 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 陶瓷和压电性能最优的 BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷在频率为 1 MHz 时的介电常数和介电损耗 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线图. 随着温度的增加, 样品的介电常数和介电损耗也逐渐增加. 介电频谱的峰值对应温度为铁电-顺电的相变温度, 即居里温度 T_C , 如图 6(a) 内插图所示. 纯的 BTT 陶瓷的居里温度 T_C 为 890°C , 这与文献报道的纯的 BTT 的居里温度为 890°C 相一致. BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷的居里温度 T_C 为 879°C , 表明 Ce 离子对 Bi 的取代降低了 BTT 的居里温度, 但仍接近于 900°C . 前人研究报道铋层状结构化合物的居里温度随着类钙钛矿层中 A 位离子半径的减小而升高^[25]. 在这里, Ce 取代 BTT 类钙钛矿层中 A 位 Bi 离子, 12 配位的 XII Ce^{+3} 和 XII Bi^{+3} 的离子半径均为 134 pm. 因取代量较少, 而且 XII Ce^{+3} 和 XII Bi^{+3} 的离子半径非常接近, 故 Ce 取代后的 BTT 陶瓷的居里温度变化很小, 但本实验显示 Ce 的引入降低了 BTT 陶瓷的居里温度. 图 6(b) 的介电损耗温谱显示 Ce 的引入显著降低了 BTT 陶瓷高温下的的介电损耗 $\tan\delta$, 特别是 400 — 600°C 温度区间的介电损耗. 在室温至 400°C 的温度区间内, BTT 陶瓷的介电损耗 $\tan\delta$ 在 0.02 以下, 当温度超过 400°C 时, 介电损耗急速增加, 如图 6(b) 内插图所示. 而

BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷的高温介电损耗, 在室温至 600 °C 的温度区间内, 仍在 0.02 以下, 这表明稀土 Ce 离子的引入极大地降低了 BTT 陶瓷的介电损耗. 在前人的研究中发现, 稀土 Ce 离子引入钙钛矿结构 PZT 压电陶瓷有许多优点, 能够降低

介电损耗, 提高压电性能^[26]. 这与本实验 Ce 离子取代 BTT 的 A 位 Bi 离子, 引起 BTT 陶瓷介电损耗降低、压电性能提高的结果是一致的. 但是, 对于 Ce 离子引入的作用机理, 目前尚未有明确的结论^[26].

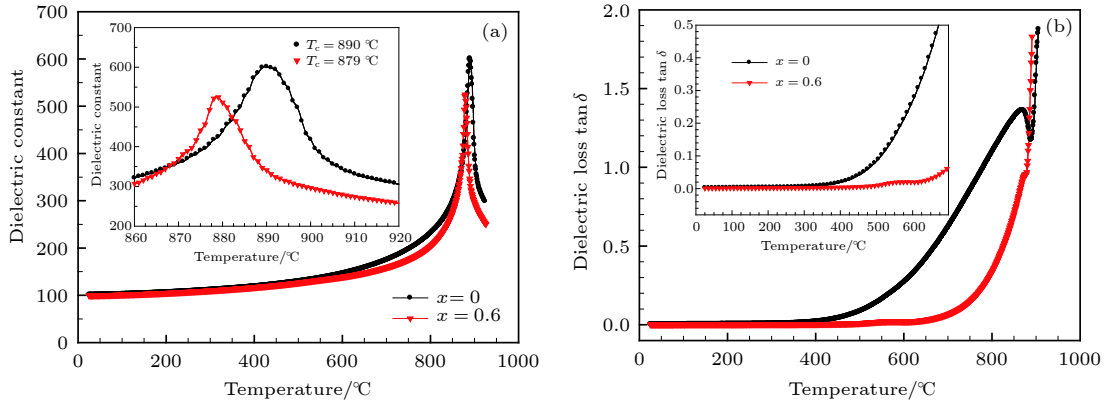


图 6 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 陶瓷的介电温谱 (a) 介电常数; (b) 介电损耗 (1 MHz)

Fig. 6. Temperature dependence of the dielectric constant (a), dielectric loss $\tan\delta$ for the $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ ceramics measured at 1 MHz (b).

图 7(a) 和图 7(b) 分别为纯的 BTT 和 BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷在电场为 90 kV/cm, 频率为 1 Hz 时的室温电滞回线 (P - E) 图以及电流 (I - E) 图. 在 90 kV/cm 的电场驱动下, P - E 回线几乎为线性, 而且没有极化电流出现; 当驱动电场超过 100 kV/cm 时, 样品容易被击穿. 图 7 I - E 图显示, BTT 和 BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷在 90 kV/cm 的电场驱动下未出现极化反转电流, 这说明 BTT 和 BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷的室温矫顽场 E_c 可能高于驱动电

场, 导致样品直至击穿也未得到饱和的电滞回线. 同时这种现象与 BTT 压电陶瓷在室温极化时, 即使样品被击穿也无法得到理想的压电性能是一致的. 因此, 在 180 °C (样品的极化温度) 对 BTT 压电陶瓷进行了测试. 电滞回线测试结果显示样品在 180 °C 可以承受更高的电场. 图 8(a) 和图 8(b) 分别为纯的 BTT 和 BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷在电场为 110 kV/cm, 频率为 1 Hz, 温度为 180 °C 时的 P - E 图以及 I - E 图. 纯的 BTT 压电陶瓷的矫顽

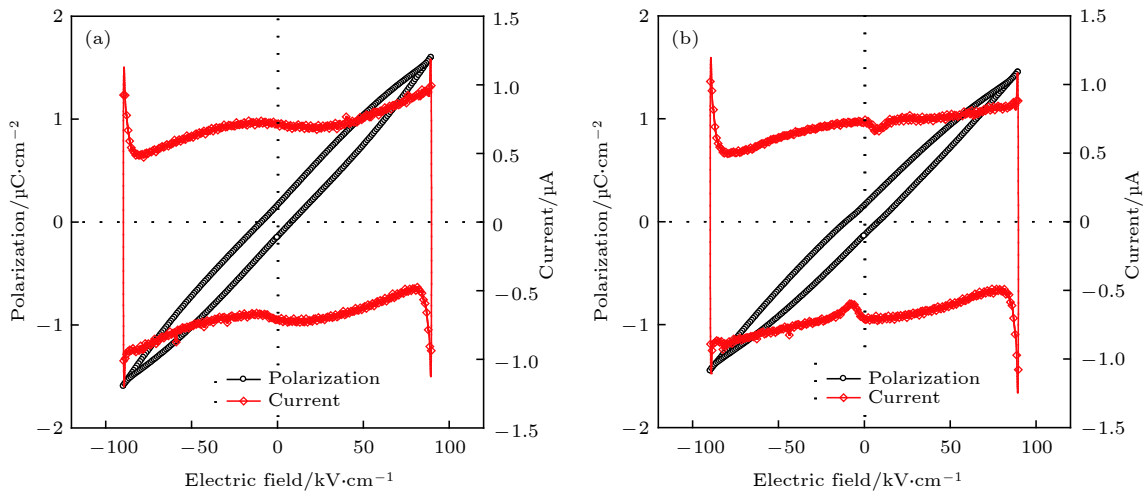


图 7 (a) BTT 和 (b) BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷的室温 P - E 和 I - E 图谱 (频率 1 Hz)

Fig. 7. The polarization-electric field hysteresis (P - E) loops and current-electric field (I - E) curves of BTT (a), and BTT-6Ce ($x = 0.6$) (b) ceramics measured at room temperature and at a frequency of 1 Hz.

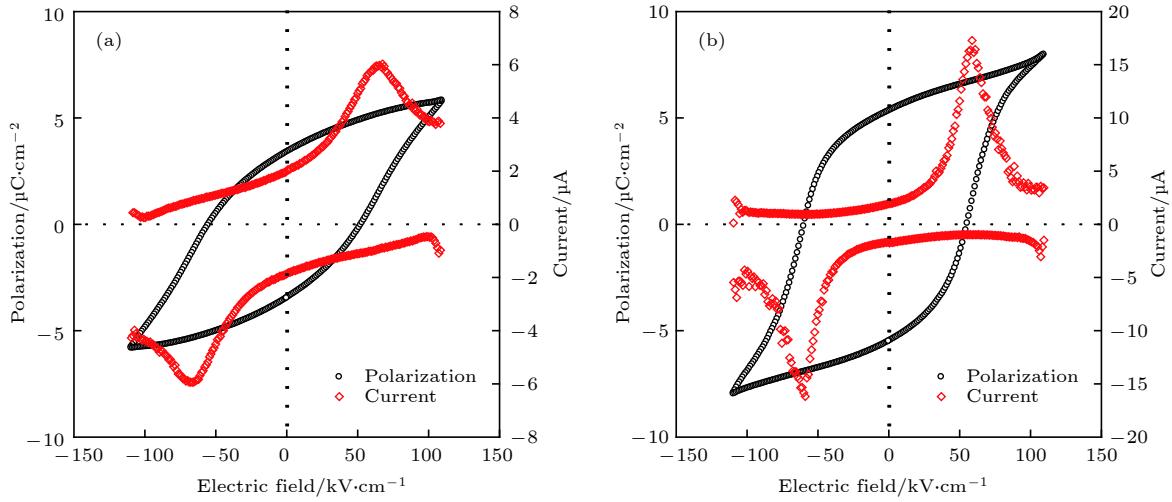

 图 8 (a) BTT 和 (b) BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷的 P - E 和 I - E 图谱 (180 °C, 频率 1 Hz)

Fig. 8. The polarization-electric field hysteresis (P - E) loops and current-electric field (I - E) curves of BTT (a) and BTT-6Ce ($x = 0.6$) (b) ceramics measured at 180 °C and at a frequency of 1 Hz.

场 $E_c = 53.8$ kV/cm, 剩余极化强度 $P_r = 3.4$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 最大极化强度 $P_{\max} = 5.8$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 图中也给出了 BTT 压电陶瓷电流强度 I 随驱动电场 E 的变化曲线图谱, 对应于在矫顽场 E_c 处, 电流 I 具有最大峰值 (或最小值, 对应 $-E_c$), 说明此处由于电畴的反转导致了电荷的快速传输, 极化电流峰越尖锐, 电滞回线显示也就越饱和. BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷的矫顽场 $E_c = 57.5$ kV/cm, 剩余极化强度 $P_r = 5.4$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 最大极化强度 $P_{\max} = 8.0$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 与纯的 BTT 陶瓷相比较, BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷的剩余极化强度 P_r 和最大极化强度 P_{\max} 显著提高. 高的极化强度往往伴随着强的压电性能^[27], 因此, BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷具有强的压电性能与其具有高的极化强度是一致的.

表 1 总结了高居里温度 ($T_C \sim 900$ °C) $m = 2$ 的铋层状结构氧化物压电陶瓷的电学性能参数 (居里温度 T_C 和压电性能 d_{33}). 从表中可以看出, 居里温度 T_C 在 900 °C 左右的原型铋层状结构压电陶瓷的压电系数 d_{33} 一般不高于 5 pC/N, 组分优化后的压电陶瓷的压电系数 d_{33} 可达 16 pC/N, 是原型铋层状结构压电陶瓷压电性能的 3—5 倍. 纯的 BTT 陶瓷的压电系数 d_{33} 为 4.2 pC/N, 经稀土 Ce 离子优化后, BTT-Ce 陶瓷压电性能大幅提高. BTT-6Ce ($x = 0.6$) 陶瓷压电系数 d_{33} 为 16.2 pC/N, 约为 BTT 陶瓷压电性能的 4 倍. 稀土 Ce 离子掺杂的 BTT 压电性能的提高可归因于 BTT-6Ce 具有更高的极化强度和较低的介电损耗.

表 1 高居里温度 ($T_C \sim 900$ °C) 铋层状结构氧化物压电陶瓷的电学性能参数: CaBi₂Nb₂O₉ (CBN), Bi₃TiNbO₉ (BTN), Bi₃TiTaO₉ (BTT)

Table 1. Electrical parameters of high Curie temperature ($T_C \sim 900$ °C) bismuth layer-structured oxide piezoelectric ceramics: CaBi₂Nb₂O₉ (CBN), Bi₃TiNbO₉ (BTN), Bi₃TiTaO₉ (BTT).

m	Ceramics	$T_C/\text{°C}$	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	Ref.
2	CBN	936	5	[9]
2	BTN	907	3	[10]
2	BTT	890	4.2	This work
2	CBN-NaCe	900	16	[28]
2	BTN-Ce	894	16	[29]
2	BTT-Ce	879	16.2	This work

图 9 为 BTT 和稀土 Ce 离子掺杂的 BTT 陶瓷的压电系数 d_{33} 值随退火温度的变化趋势图. 压电系数 d_{33} 值是在退火温度下保温 2 h 后在室温测得. 从图中可以看出, 即使经 800 °C 的退火处理, BTT 和 BTT-Ce 陶瓷的压电系数 d_{33} 值仍没有明显的下降, 这显示了 800 °C 的高温退火对铋层状结构 BTT 陶瓷的压电性能影响较小. 当退火温度接近 900 °C, 压电系数 d_{33} 值开始急速下降并趋于零. 压电系数 d_{33} 值随退火温度的变化趋势图表明稀土 Ce 离子掺杂的 BTT 陶瓷不仅具有强的压电性能和高的居里温度, 而且经 800 °C 的高温退火, 仍然具有较好的压电性能温度稳定性. 铋层状结构钽酸盐铋钽酸铋 (Bi₃TiTaO₉) 是一类可以在居里温度和压电性能方面与铋层状结构铋酸盐媲美的压电陶瓷.

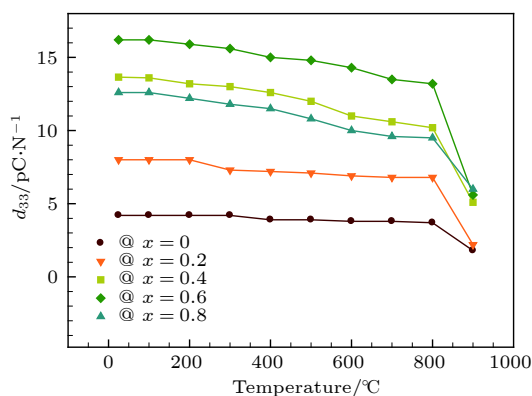


图9 退火温度对BTT陶瓷压电系数 d_{33} 的影响
Fig. 9. The piezoelectric coefficient d_{33} of the BTT and BTT-Ce ceramics as a function of annealing temperature.

4 结 论

利用普通陶瓷工艺制备了稀土Ce离子性能优化的铋层状结构钛钽酸铋 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 压电陶瓷,研究了稀土Ce离子对 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 陶瓷的压电、介电和铁电特性的影响.研究表明稀土Ce离子的引入可以提高BTT陶瓷的压电性能,降低BTT陶瓷的高温介电损耗 $\tan\delta$,提高BTT陶瓷的极化强度. BTT-6Ce ($x = 0.6$)陶瓷具有最大的压电系数 $d_{33} = 16.2 \text{ pC/N}$,约为纯的BTT陶瓷压电系数($d_{33} \sim 4.2 \text{ pC/N}$)的4倍,同时BTT-6Ce还具有高的居里温度 $T_C \sim 879 \text{ }^\circ\text{C}$. 研究结果表明:铋层状结构 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 陶瓷是一类性能优异的高温压电陶瓷.

参考文献

[1] Wu J G, Gao X Y, Chen J G, Wang C M, Zhang S J, Dong S X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 207701 (in Chinese) [吴金根, 高翔宇, 陈建国, 王春明, 张树君, 董蜀湘 2018 *物理学报* **67** 207701]
[2] Zhang S, Yu F 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 3153
[3] Zhao T L, Bokov A A, Wu J G, Wang H L, Wang C M, Yu Y, Wang C L, Zeng K, Ye Z G, Dong S X 2019 *Adv. Funct.*

Mater. **29** 1807920
[4] Zhu X, Fu M, Stennett M C, Vilarinho P M, Levin I, Randall C A, Gardner J, Morrison F D, Reaney I M 2015 *Chem. Mater.* **27** 3250
[5] Zhang L N, Zhao S C, Zheng L Y, Li G R, Yin Q R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2346 (in Chinese) [张丽娜, 赵苏申, 郑嘹赢, 李国荣, 殷庆瑞 2005 *物理学报* **54** 2346]
[6] Shan D, Zhu J C, Jin C, Chen X B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7235 (in Chinese) [单丹, 朱珺钊, 金灿, 陈小兵 2009 *物理学报* **58** 7235]
[7] Sun L, Chu J H, Yang P X, Feng C D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5790 (in Chinese) [孙琳, 褚君浩, 杨平雄, 冯楚德 2009 *物理学报* **58** 5790]
[8] Aurivillius B 1949 *Ark. Kemi* **1** 463
[9] Wang C M, Wang J F, Zhang S J, Shrout T R 2009 *Phys. Status Solidi (RRL)* **3** 49
[10] Moure A, Pardo L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 084103
[11] Muneyasu S, Hajime N, Jin O, Hiroshi F, Tadashi T 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 6090
[12] Noguchi Y, Satoh R, Miyayama M, Kudo T 2001 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **109** 29
[13] Xie D A N, Zhang Z, Ren T, Liu L 2006 *Integr. Ferroelectr.* **79** 227
[14] Suzuki M, Inai S, Tokutsu T, Nagata H, Takenaka T 2007 *Ferroelectrics* **356** 62
[15] Nagata H, Itagaki M, Takenaka T 2003 *Ferroelectrics* **286** 85
[16] Suzuki M, Nagata H, Funakubo H, Takenaka T 2003 *Key Eng. Mater.* **248** 11
[17] Sun Y, Li Z, Zhang H, Yu C, Viola G, Fu S, Koval V, Yan H 2016 *Mater. Lett.* **175** 79
[18] Long C, Fan H, Wu Y, Li Y 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 074111
[19] Long C, Fan H, Li M 2013 *Dalton Trans.* **42** 3561
[20] Troyanchuk I O, Karpinsky D V, Bushinsky M V, Mantyskaya O S, Tereshko N V, Shut V N 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 4502
[21] Wang C M, Wang J F, Gai Z G 2007 *Scripta Mater.* **57** 789
[22] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, Rehrig P W, Hackenberger W, Park S E 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 5999
[23] Shannon R 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
[24] Wang C M, Zhao L, Liu Y, Withers R L, Zhang S, Wang Q 2016 *Ceram. Int.* **42** 4268
[25] Frit B, Mercurio J P 1992 *J. Alloy. Compd.* **188** 27
[26] Xu Y H 1978 *Ferroelectric and Piezoelectric Materials* (Beijing: Science Press) p161 (in Chinese) [许煜寰 1978 *铁电与压电材料* (北京: 科学出版社) 第161页]
[27] Chen J, Cheng J, Dong S 2014 *J. Adv. Dielect.* **4** 1430002
[28] Wang C M, Zhang S J, Wang J F, Zhao M L, Wang C L 2009 *Mater. Chem. Phys.* **118** 21
[29] Wang Q, Wang C M, Wang J F, Zhang S 2016 *Ceram. Int.* **42** 6993

Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of high Curie temperature bismuth layer-structured bismuth titanate-tantalate ($\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$)*

Zheng Long-Li¹⁾²⁾ Qi Shi-Chao²⁾³⁾ Wang Chun-Ming^{2)3)†} Shi Lei¹⁾²⁾

1) (*Shandong Experimental High School, Jinan 250001, China*)

2) (*School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China*)

3) (*Taishan College, Shandong University, Jinan 250100, China*)

(Received 19 February 2019; revised manuscript received 17 April 2019)

Abstract

Piezoelectric materials have been extensively employed in numerous devices. With the rapid development of modern information technology, the high temperature piezoelectric materials that can work in extreme environments are in great demand. Therefore, it is urgent to investigate piezoelectric materials with high Curie temperature and strong piezoelectric performance. This paper reports the significantly improved piezoelectric properties of high temperature bismuth titanate-tantalate ($\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$, BTT) polycrystalline ceramics. In this work, the rare-earth cerium ions modified $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ piezoelectric ceramics are prepared by the conventional ceramic technique. The introduction of Ce ions significantly enhances the piezoelectric performance of BTT ceramics. The BTT-6Ce (BTT+0.6 wt.% CeO_2) exhibits optimized piezoelectric properties with a piezoelectric coefficient d_{33} of 16.2 pC/N, which is four times the value of unmodified BTT (d_{33} ~4.2 pC/N). The dielectric and ferroelectric measurements indicate that Ce ions remarkably reduce the dielectric loss $\tan\delta$ and increase polarizations, which are beneficial to the piezoelectric properties. The BTT and BTT-6Ce ($x = 0.6$) ceramics each have a high Curie temperature T_C : ~890 °C and 879 °C, respectively. The coercive field E_c of BTT and BTT-6Ce ceramics are 53.8 kV/cm and 57.5 kV/cm, respectively, while the remnant polarizations P_r of BTT and BTT-6Ce ceramics are 3.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 5.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively, at a frequency of 1 Hz, temperature of 180 °C, and drive field of 110 kV/cm. The thermal annealing measurements indicate that the BTT ceramics still possess stable piezoelectric properties after being annealed at 800 °C. The results exhibit that the cerium-modified BTT ceramics are good materials for high temperature applications.

Keywords: bismuth layer-structured ferroelectrics, $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$, piezoelectric ceramics, high Curie temperature

PACS: 77.84.-s, 77.84.Cg, 77.80.B-, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.68.20190222

* Project supported by the Key Research and Development Program of Shandong Province, China (Grant No. 2019GGX102064), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51872166), and the Fundamental Research Fund for Shandong University, China (Grant No. 2017JC032).

† Corresponding author. E-mail: wangcm@sdu.edu.cn