

## 铋酸铋锆基铋层状结构复相陶瓷的介电弛豫性能

周 康, 杜慧玲, 郝星辰, 姚 淼

(西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710054)

**摘 要:** 采用分步固相烧结工艺制备 $(1-x)\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (SBN-NBT)铋层状结构复相无铅压电陶瓷。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜及介电和压电测试系统等对陶瓷样品的相结构、微观形貌和电性能进行表征。结果表明: 样品均形成了钙钛矿结构相与铋层状结构相两相共存的复相结构, 铋层状结构相随 NBT 引入量增多由 SBN 逐渐转变为 2 层与 3 层 BLSF 插层结构相, 再转变为 3 层铋层状相。随着 NBT 组分增加, 相变峰向高温移动, 铁电-顺电相变峰值介电常数随之减小, 相应的介电峰半高宽的弥散度增大, 铁电-顺电相变弥散程度增强。当  $x=0.4$  时, 样品弥散因子  $\gamma$  达到 1.95, 表现出典型的弛豫铁电体的相变特征; 当  $x=0.1$  时, 样品的电性能达到最佳值: Curie 温度  $T_C$ 、室温介电常数和  $d_{33}$  分别达到 474 °C、177 和 13 pC·N<sup>-1</sup>。

**关键词:** 铋层状结构; 弥散相变; 弛豫铁电体; 介电性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)06-0801-07

网络出版时间: 网络出版地址:

## Dielectric Relaxation Properties of Strontium Bismuth Niobate-based Bismuth Layer Structure Composite Ceramics

ZHOU Kang, DU Huiling, HAO Xingchen, YAO Miao

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:**  $(1-x)\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (SBN-NBT,  $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) ceramics were fabricated *via* a step ceramic processing. The crystal structure, microstructure and electrical properties were investigated. The coexisted structures of the bismuth layer structured phase and the perovskite  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  phase in the ceramics were determined by dielectric spectrum, analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, respectively. The phase transition characteristics were investigated. The results show that two-layered SBN forms two-layered and three-layered BLSF inserted layer compounds, and subsequently form three-layered BLSF compounds. The structural, dielectric and piezoelectric properties were analyzed with respect to the influence of the NBT content. The phase transition peaks shift to a high temperature region, the peak value  $\epsilon_r$  reduces and the dispersion degree of peak FWHM increases with increasing the NBT content. According to the dielectric response behaviors, normal ferroelectric-paraelectric phase transition to a relaxor-like behavior occurs when NBT content increases. When  $x=0.4$  and  $\gamma=1.95$ , the sample shows the phase transition characteristics of typical relaxation ferroelectrics. As a result, optimized comprehensive electrical properties are obtained in the 0.9SBN-0.1NBT composition, i.e.,  $T_C=474$  °C, dielectric constant  $\epsilon_r=177$  and  $d_{33}=13$  pC/N.

**Keywords:** bismuth layer structured; diffuse phase transition; relaxor ferroelectric; dielectric properties

铋层状结构材料(Bismuth layer-structured ferroelectrics, BLSF)由类钙钛矿层( $A_{m-1}B_mO_{3m+1}$ )<sup>2-</sup>与铋氧层( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup>沿  $c$  轴有规则地交替排列而成,

这种特殊结构使其具有高 Curie 温度、低介电常数、低老化率、高击穿场强、高机械品质因数和优异的谐振频率稳定性<sup>[1-9]</sup>, 在高温、高频以及信息存储领

收稿日期: 2016-01-31。 修订日期: 2016-02-19。

基金项目: 国家自然科学基金(51372197); 陕西省重点科技创新团队(2014KCT-04); 陕西省国际科技合作重点项目(2012KW-10)资助。

第一作者: 周 康(1990—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 杜慧玲(1972—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2016-01-31. Revised date: 2016-02-19.

First author: ZHOU Kang (1990-), male, Master candidate.

E-mail: zhoukangno1@163.com

Correspondent author: DU Huiling (1972-), female, Ph.D., Professor.

E-mail: hldu@xust.edu.cn

域有着重要的应用前景。

随着研发无铅压电器件的大趋势，在某些领域，铋层状结构压电材料可以作为传统铅基压电材料的替代品。铋层状结构材料作为压电元器件开发需降低材料的合成温度、提高材料的压电常数和机电耦合系数、降低材料的谐振频率温度系数。经过多年研究，在配方改性和工艺改性方面取得了显著成果。工艺方面主要是采用使晶粒定向排列的晶粒取向技术，如模板晶粒生长法(TGG)、热压(HF)、流延等方法；配方改性方面一是指利用同价或异价离子，如 Ba<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、V<sup>5+</sup>和 W<sup>6+</sup>等对陶瓷 A 位取代<sup>[1-9]</sup>；二是将两个性能互补的铋层状结构化合物复合构建共生结构(Intergrowth structure)或前驱体固溶制备多元混合体系<sup>[10]</sup>；三是将铋层状化合物与钙钛矿结构的化合物复合<sup>[11-16]</sup>。Orapim 等<sup>[12]</sup>制备出 (1-x)Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>-xSrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 体系样品，当 x=0.1 时，样品 P<sub>r</sub> 达到 13.10 μC/cm<sup>2</sup>，均大于单体系 PZT 与 SBN；当 x=2 时，Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>4.5</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>-(x-1)Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 体系中形成了 Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>4.5</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 相与 Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 相共存的复相陶瓷<sup>[13]</sup>。x=2~4、600 °C 时，样品 d<sub>33</sub> ≥ 11 pC/N，提高了样品高温压电稳定性。

基于此，为进一步研究高性能无铅压电材料，选取性能优异的铋层状结构化合物 SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 与钙钛矿结构 Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 进行复合，制备出 (1-x)SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-xNa<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (SBN-NBT, x=0.1、0.2、0.3、0.4、0.5) 铋层状结构复相无铅压电陶瓷，对其高温下的介电与压电性能进行研究，寻求适用于高温固态传感器和探测器的复相结构新材料。

### 1 实验

#### 1.1 样品制备

采用分步固相烧结工艺制备 (1-x)SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-xNa<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 复相陶瓷。将分析纯的 SrCO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 TiO<sub>2</sub> 分别按 SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 和 Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 化学配比称量，用玛瑙球和酒精作为球磨介质，球磨 4h，烘干并在 850 °C 预烧 2 h，得到 SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 和 Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 的预合成粉，将 2 种粉料按比例共混球磨、造粒、压片，样品于 1080~1120 °C 烧结。

#### 1.2 样品表征

用 PHILIPS PW1840 型 X 射线衍射仪分析烧结后样品的物相组成。用 FEIQUANTA200 型扫描电子显微镜观察样品的显微结构。用 HP4284ALCR 型测试仪与高温测试炉组成的高温介电测试系统，在不

同频率下测量样品的介电常数(ε<sub>r</sub>)与介电损耗(tgδ)随温度变化曲线及高温下介电常数随频率的变化。利用 ZJ-3A 型准静态 d<sub>33</sub> 测量仪测定其压电常数 d<sub>33</sub>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相结构分析

图 1 为 (1-x)SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-xNa<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 陶瓷样品 2θ 角在 10°~70° 范围内的 X 射线衍射(XRD)谱。从图 1 可以看出，随着 NBT 引入量增加，最强峰出现了劈裂形成新峰，并出现了杂相，说明引入的钙钛矿结构 NBT 改变了材料的相结构和晶体结构，对 2 层 BLSF 晶格畸变影响较大。通过对比可以发现：0.9SBN-0.1NBT 样品以 SBN 衍射峰为主，随着 NBT 引入量增大，在 x=0.2、2θ 约为 29.5° 时出现正交相 Bi<sub>3</sub>TiNb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(118) 衍射峰，且强度随 NBT 含量的增加而增大，这是由于钙钛矿结构 NBT 的引入，在高温下与类钙钛矿结构层间通过离子扩散和取代等方式相互作用引起的，类似结果见文献[14]。随着 (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 引入量不同，其固溶反应形成的铋层状结构也不同，如当引入量为 35% 时，铋层状相属于三方相的 Cmm2 空间群，似于 BaBi<sub>8</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>27</sub>，当引入量为 55% 时，形成 m=4 的铋层状结构。对于分步固相烧结工艺制备的 SBN-NBT 体系，由于 NBT 满足钙钛矿层中离子堆积几何规则以及层间链接弹性应变条件(如 Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>4.5</sub>TiO<sub>15</sub>、Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>2.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)，NBT 可以在高温通过扩散或取代方式与 SBN 形成新的铋层状结构相。

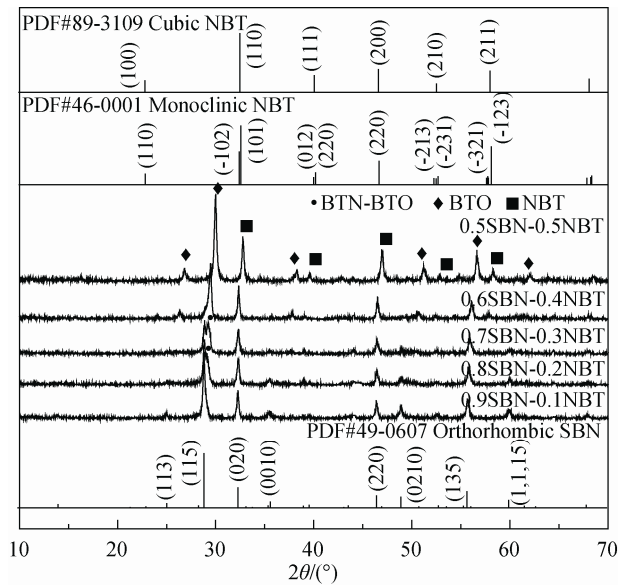


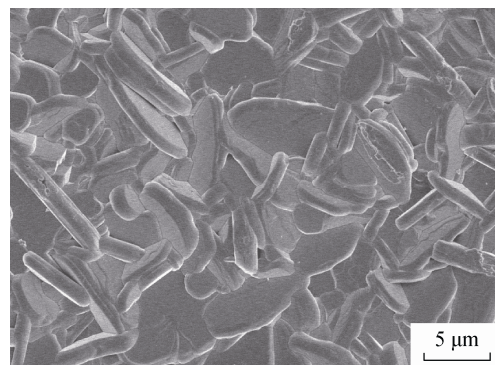
图 1 (1-x)SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-xNa<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 陶瓷样品的 XRD 谱 Fig. 1 XRD patterns of (1-x)SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-xNa<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics

由图 2 还可以看出, 随着 NBT 组分增多, SBN 相衍射峰逐渐消失, 新铋层状相衍射峰逐增强, 并向高角度偏移, 当  $x=0.4$  时, 样品在  $2\theta=26.52^\circ$ 、 $38.08^\circ$ 、 $42.59^\circ$  等处出现了新的衍射峰, 且强度随 NBT 组分的增多而增大; 在  $x=0.5$  时, 这些衍射峰与  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (PDF 65-2527) 标准峰非常接近, 说明样品中铋层状相的结构随 NBT 组分变化。在  $x=0.2$  时, 样品出现了正交相  $\text{Bi}_3\text{TiNb}_2\text{O}_9\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BTN-BTO) 衍射峰, 说明样品中形成了 2 层与 3 层 BLSF 插层结构相,  $x=0.4$  时, SBN 相消失,  $x=0.5$  时, 样品铋层状相衍射峰为正交相 BTO 衍射峰, 说明  $x=0.5$  时样品中铋层状相为类似于 BTO 的 3 层铋层状结构相, 从晶体结构和相结构角度, NBT 相的引入, 改变了样品中铋层状相组分, 使铋层状相由 SBN 逐渐转变为 2 层与 3 层 BLSF 插层结构相, 再转变为 3 层铋层状相。当  $x=0.1$  时, 在  $2\theta=32.3^\circ$ 、 $46.4^\circ$  处出现了双衍射峰, 分析发现是 SBN 的 (020)、(220) 晶面衍射峰与 NBT 的 (110)、(220) 晶面衍射峰重叠在一起, 表明 0.9SBN-0.1NBT 无铅压电陶瓷中已含有少量的 NBT 钙钛矿相, 此时样品形成了钙钛矿结构与铋层状结构共存的复相压电陶瓷。随着 NBT 增多, 铋层状相衍射峰由 SBN 衍射峰逐渐转变为新铋层状相衍射峰, 钙钛矿结构 NBT 的衍射峰逐渐增强, 说明在  $(1-x)\text{SBN-xNBT}$  体系中大部分组分范围内, 都是钙钛矿结构与铋层状结构 2 相共存, 其中, 钙钛矿结构组分为 NBT 固溶体相, 铋层状相组分随着 NBT 引入量变化, 这与固相烧结工艺制备的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-BiFeO}_3$  无铅压电陶瓷结构变化有很大不同。

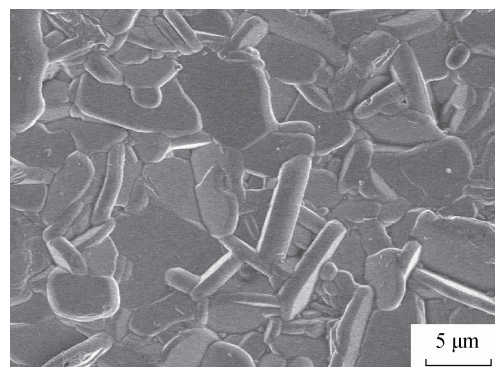
## 2.2 微观结构分析

图 2 为  $1100^\circ\text{C}$  烧结条件下 SBN-NBT 无铅压电陶瓷的 SEM 照片。从图 2 可以看出: 0.9SBN-0.1NBT 无铅压电陶瓷的晶粒由片状组成, 晶界规则, 随机排列, 分布比较均匀, 存在少量的小型片状晶粒, 是典型的铋层状结构陶瓷<sup>[10-15]</sup>。随着  $x$  的增大, 样品出现了颗粒状晶粒, 这些颗粒状晶粒呈现方形, 结合 XRD 结果可知, 样品中形成了钙钛矿组分 NBT。对于 0.5SBN-0.5NBT 无铅压电陶瓷, 晶粒大小不均匀, 较大的片状晶粒与较小的颗粒状晶粒混杂排列一起, 晶粒形状较不规则, 出现了很多小的方形或三角形晶粒, 晶粒间隙相对较大。由于铋层状结构陶瓷存在独特的层状结构, 其各向异性导致样品的晶粒在不同晶向上的生长趋势各向异性, 当引入 NBT 使得小离子半径的  $\text{Na}^{2+}$  ( $r=0.103\text{ nm}$ ) 和

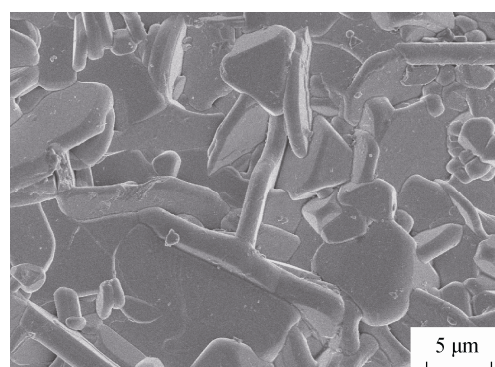
$\text{Bi}^{3+}$  ( $0.102\text{ nm}$ ) 取代大离子半径的  $\text{Sr}^{2+}$  ( $0.126\text{ nm}$ ), 导致样品熔点降低, 离子扩散加快, 使  $a$ - $b$  面方向的生长速率增大<sup>[6-7]</sup>, 同时 NBT 组分增多使得 NBT 晶粒彼此接触充分, 可以快速长大, 陶瓷样品的片状、颗粒状晶粒尺寸增大。



(a) 0.9SBN-0.1NBT



(b) 0.7SBN-0.3NBT



(c) 0.5SBN-0.5NBT

图 2 SBN-NBT 系列陶瓷表面的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM photographs of SBN-BT ceramics

## 2.3 相对介电常数与压电性能分析

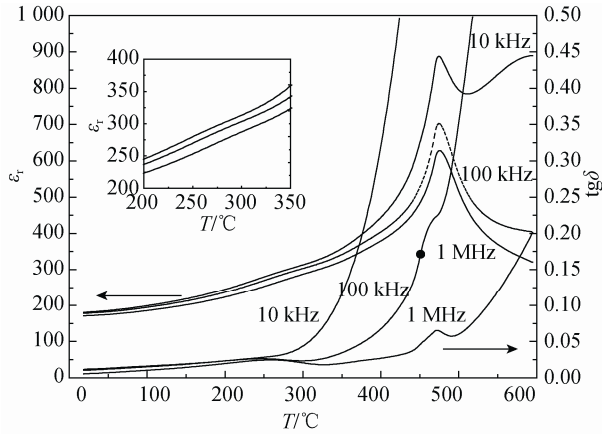
图 3 为样品的相对介电常数  $\epsilon_r$  及介电损耗  $\text{tg}\delta$  随温度变化曲线。从图 3 可以看出, 在  $x=0.1$  时, 样品在  $275^\circ\text{C}$  附近, 相对介电常数随温度变化出现微弱的起伏(拐点), 介电损耗在  $260^\circ\text{C}$  处也略有上

浮, 此时样品表现出铋层状结构特性, 且在 472 °C 处, 相对介电常数出现了尖锐的峰值。随着  $x$  的增大, 在 300~400 °C 出现了介电峰, 此时介电响应与温度的关系表现出典型的弥散性特征, 且介电峰的峰温  $T_{m1}$  随 NBT 的含量增多向高温区域移动。同时, 样品在 500~600 °C 仍存在介电峰, 随着  $x$  的增大, 由尖锐介电峰逐渐转变弥散介电峰, 峰值介电常数

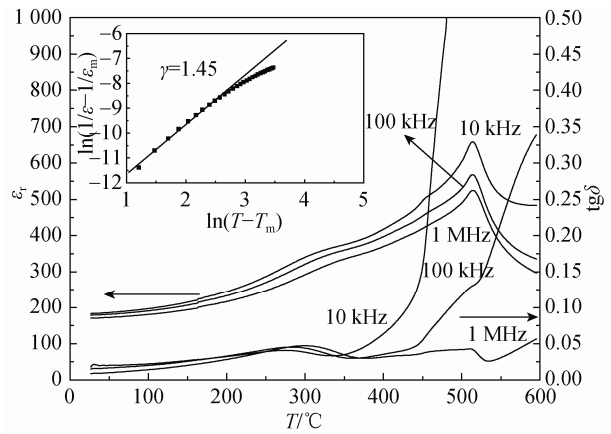
有所减小, 表现出典型的弥散性。对于弥散相变, 在  $T_{m2}$  以上, 相对介电常数不再服从 Curie-Weiss 定律, 而可用下述公式:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = C^{-1}(T - T_m)^\gamma \quad (1)$$

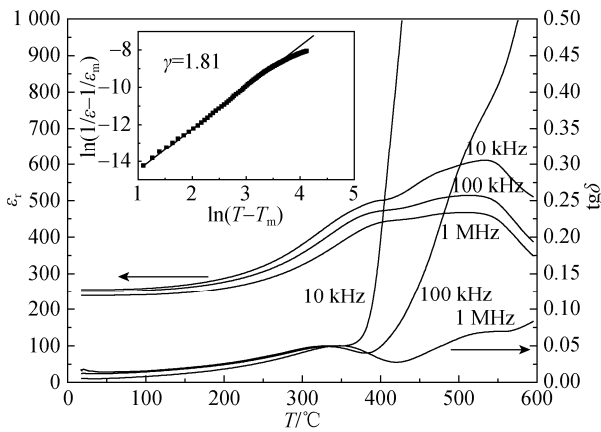
其中:  $C$ 、 $\gamma$  为常数<sup>[17]</sup>, 在  $x=0.2$ 、 $0.3$ 、 $0.4$  时, 对样品在 10 kHz 条件下的介电常数曲线进行拟合, 得



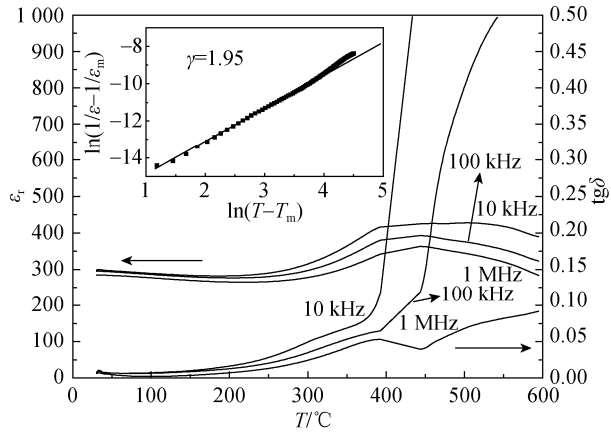
(a) 0.9SBN-0.1NBT



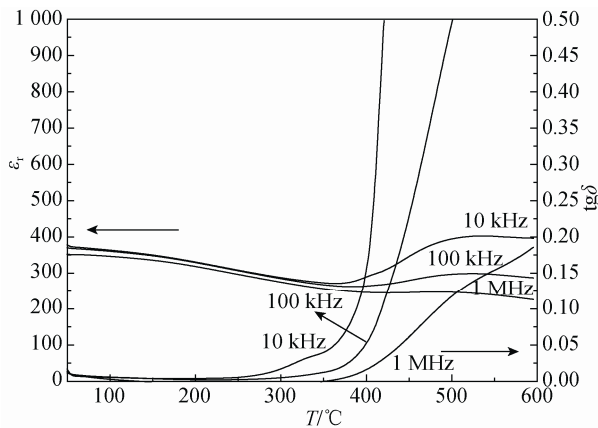
(b) 0.8SBN-0.2NBT



(c) 0.7SBN-0.3NBT



(d) 0.6SBN-0.4NBT



(e) 0.5SBN-0.5NBT

图 3 样品的相对介电常数  $\epsilon_r$  及介电损耗随温度变化曲线

Fig. 3 Dependence of relative dielectric constant  $\epsilon_r$  and dielectric loss  $tg\delta$  on temperature of samples



到弥散因子  $\gamma$  为 1.45、1.81、1.95。 $x=0.3、0.4$  时，样品  $\gamma$  值已经接近理想弛豫电体的弥散因子 2，表明陶瓷的相变弥散程度非常大。在整个测量频率范围内， $T_{m2}$  的位置随频率增大而增大，同时也随着 NBT 的含量增多而增大。由此可见： $x=0.3、0.4$  时，样品具有典型的弛豫铁电体的特征，是弛豫铁电体。根据 Smolenskii 的成分起伏理论，对于 SBN-NBT 陶瓷体系，其组成复杂， $Sr^{2+}、Na^{2+}、Bi^{3+}$  在  $A$  位上为共同占位的复合体系，其化学组成和晶体结构在纳米尺度上不均匀，在材料内部形成不同组分的富集区，畴结构细化，使得正常铁电-顺电相变温度扩展为一个相变温区，即 Curie 温度扩展为 Curie 温区，在材料中形成极化行为不同的微区。微区的存在，使材料在弱场中发生极化弛豫，正常铁电体演化为弛豫型铁电体。半径稍小的  $Na^{2+}(r=0.103\text{ nm})$  和  $Bi^{3+}(0.102\text{ nm})$  不等价取代  $Sr^{2+}(r=0.126\text{ nm})$ ，易于在  $A$  位产生氧空位，空位会抑制  $ABO_3$  结构中  $BO_6$  八面体间的耦合，使得材料的畴结构向纳米级演化。铁电-顺电相变的弥散现象和相对介电常数与频率的依赖特性正是这种铁电极化弛豫和畴结构细化的表现<sup>[21-24]</sup>。

从结构方面分析，BLSF 可以看作是类钙钛矿层与铋氧层的共生结构，两者间存在横向尺寸的失配问题。对钙钛矿层与  $(Bi_2O_2)^{2+}$  层之间失配问题，主要借助弹性型，文献[18-21]将其用于讨论共生结构的形成机理。基于弹性模式，Kikuchi 等<sup>[20]</sup>给出了 BLSF 中在  $a-b$  面内失配应变能的计算公式：

$$E = 0.5k_B\Delta V = 0.5k_B \times [V'_B(1 - \frac{a^2}{a_B^2})^2 + mKV'_p(1 - \frac{a^2}{a_p^2})^2] \quad (2)$$

其中： $V'_B$  为未受约束的  $(Bi_2O_2)^{2+}$  层的单胞体积； $a$  为已知晶体的晶格参数； $a_B'$ 、 $a_p'$  分别为  $(Bi_2O_2)^{2+}$  层、类钙钛矿层晶格参数。计算结果表明： $m$  值的增加将提高体积差变  $(\Delta V)$  和应变能  $(E)$ ，从而降低结构稳定性低。对于 SBN-NBT 陶瓷体系，随着 NBT 含量的增加，晶格发生畸变， $m$  值增大，使得  $a-b$  面内失配应变能增大，抑制了氧八面体极化翻转，从而铁电-顺电相变呈现弥散现象。

对于  $T_{m1}$  对应的介电峰，介电损耗  $tg\delta$  在稍低的  $T_{m1}$  左侧也出现了 1 个明显的损耗峰，这主要是由于畴运动加剧，能量损耗与畴壁摩擦增大，使得  $tg\delta$  的峰值出现在  $\epsilon_r$  随温度变化最快的温度，而不是在  $\epsilon_r$  达到最大值时的温度。在 2 个单体系中，NBT 为典型的弛豫铁电体，其 Curie 温度为  $320\text{ }^\circ\text{C}$ ，与

$x=0.1、0.2$  时的样品  $T_{m1}$  非常接近，说明此介电峰是 NBT 相的铁电-顺电相变峰。 $x=0.3、0.4、0.5$  时，样品  $T_{m1}$  远大于  $320\text{ }^\circ\text{C}$ ，说明此峰并不是 NBT 的铁电-顺电相变峰，这表明，介电损耗峰是 1 个典型的热激活弛豫过程，NBT 相变受到抑制，可能是因为随着 NBT 含量的增多，有少量 SBN 固溶到 NBT 中，形成了富含 NBT 的 NBT 基固溶体，使得室温下 NBT 由三方相转变为立方相，立方相 NBT 在高温下不发生相转变，因此在  $x=0.3、0.4、0.5$  时，样品介温曲线上没有发现 NBT 的相变峰，与 Orapim 等<sup>[12]</sup>报道的结果一致。

图 4 为样品在  $100\text{ kHz}$  下  $\epsilon_r$  与温度关系曲线。由图 4 可以看出：随着 NBT 含量的增加，相变峰向高温移动(Curie 温度从  $470\text{ }^\circ\text{C}$  增加到  $600\text{ }^\circ\text{C}$  以上)，相变峰所对应的  $\epsilon_r$  值减小，其相应的介电峰半高宽弥散度增大，样品表现出明显的移峰效应和压峰效应，这是由于随着 NBT 组分增多，部分  $Na^{2+}、Bi^{3+}$  取代  $Sr^{2+}$  形成固溶体，使相变温度升高，NBT 与 SBN 高温烧结形成新铋层状相，少量的  $Ti^{4+}$  取代  $Nb^{5+}$  降低了晶体结构的对称性，相变温度升高。对于 SBN-NBT 体系，由 Kikuchi<sup>[20]</sup>研究可知， $m$  值增大，使得  $a-b$  面内失配应变能增大，为了平衡增大的应变能，将导致在晶粒内出现大量缺陷，从而使畴结构细化，或将 SBN-NBT 看作  $Na^{2+}、Bi^{3+}、Sr^{2+}$  共同占据  $A$  位和  $Ti^{4+}、Nb^{5+}$  共同占据  $B$  位的体系，有序化程度降低，无序畴增多。畴壁通常位于晶体缺陷附近，缺陷区存在内应力，畴壁不易移动，因此 NBT 含量增多，降低了样品  $\epsilon-T$  非线性，使样品表现出压峰效应。

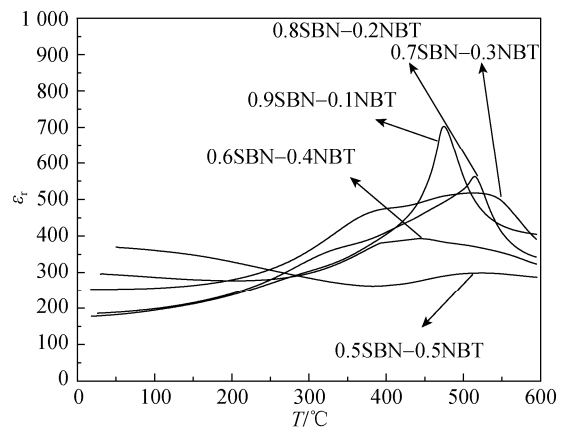
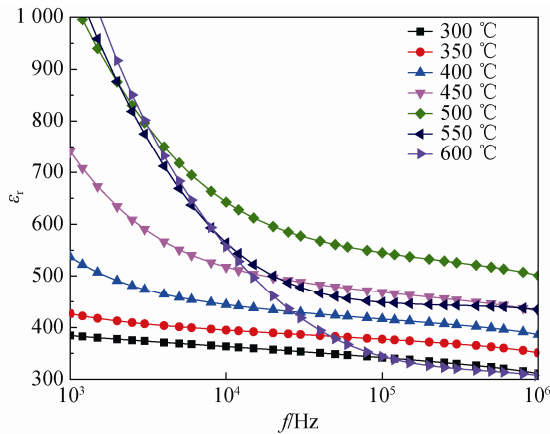


图 4 SBN-NBT 在  $100\text{ kHz}$  下  $\epsilon_r$  随温度变化曲线

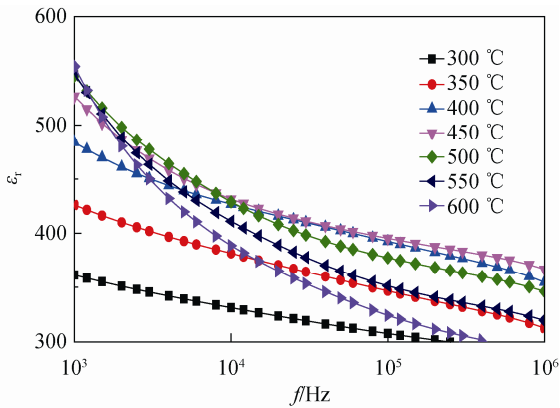
Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constants of SBN-NBT ceramics at  $100\text{ kHz}$  frequency

图 5 为 SBN-NBT( $x=0.2、0.4$ ) 样品在  $300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$

(相变温区)下相对介电常数随频率的变化关系曲线。从图 5 可以看出,随着 NBT 含量的增多,高温下  $\epsilon_r$  频率色散减弱,且对样品的介电性能影响逐渐减弱。这主要是由于复相材料中 NBT 含量增大,在陶瓷内部形成具有不同组分的富集区,使畴结构细化。半径稍大的  $\text{Sr}^{2+}$ (0.118 nm)与  $\text{Bi}^{3+}$ (0.103 nm)和  $\text{Na}^+$ (0.102 nm)不等价相互取代,易在氧空位产生,而空位的存在会遏制钙钛矿结构中八面体之间的耦合,使样品在相变温区下电畴难以完全转向,电畴转向率降低,相变温区扩大,样品对频率的依赖性下降。



(a) 0.8SBN-0.2NBT



(b) 0.6SBN-0.4NBT

图 5 高温下(1-x)SBN-xNBT(x=0.2,0.4)样品  $\epsilon_r$  随频率变化曲线

Fig. 5 Dielectric constant for SBN-NBT(x=0.2,0.4) as a function of frequencies at high temperature

表 1 为 SBN-NBT 陶瓷样品的密度及电学性能。由表 1 可以看出,随 NBT 引入量的提高,陶瓷样品的体积密度逐渐减小,  $x=0.5$  时,陶瓷样品的密度最小,为  $6.5588 \text{ g/cm}^3$ ,趋近于 NBT 压电陶瓷的密度值,样品已经达到了很好的成瓷效果和致密程

度,说明 NBT 含量对 SBN-NBT 系列陶瓷样品的致密化具有重要影响。由表 1 还可以看出,在  $x=0.1$  时,样品  $d_{33}$  最大,达到  $13 \text{ pC/N}$ ,比 SBN 的压电性能好( $d_{33}=10 \text{ pC/N}$ ),说明适量的 NBT 引入到 SBN 中形成复相结构有利于提高铋层状材料的压电性能。这是由于 SBN 自发极化主要来自 3 部分: B 位离子的移动,氧八面体沿  $c$  轴倾侧,氧八面体在  $a-b$  面内的旋转。适量 NBT 的引入,可使少量的  $\text{Na}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  取代  $\text{Sr}^{2+}$ ,使氧八面体之间间隙变大,氧八面体的倾侧、旋转变得更容易,为了满足 Bi-O 键成键要求,氧八面体会在  $c$  方向被拉长,样品晶格畸变则会增大,Nb、Ti 原子沿  $c$  轴移动距离增大,从而增大自发极化,压电活性提高。过量 NBT 的引入,使畴结构细化,缺陷增多,电畴难以转向,自发极化减小,压电活性降低。

表 1 SBN-NBT 陶瓷的密度及电学性能

Table 1 Density and electrical property of SBN-NBT ceramics

Sample	Bulk density/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\epsilon_r$	$\text{tg}\delta/\%$	$T_c/\text{ }^\circ\text{C}$	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$
SBN		110		440	10
0.9SBN-0.1NBT	7.1825	177	1.029	474	13
0.8SBN-0.2NBT	7.0955	183	1.825	513	9
0.7SBN-0.3NBT	6.8301	250	1.704	525	5
0.6SBN-0.4NBT	6.6250	295	0.789	560	3
0.5SBN-0.5NBT	6.5588	360	0.518	>600	2

$\epsilon_r$ -Relative dielectric constant;  $\text{tg}\delta$ -Dielectric loss;  $d_{33}$ -Piezoelectric constant.

### 3 结论

采用分步固相烧结工艺成功制备  $(1-x)\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  铋酸铋锶基铋层状结构复相陶瓷样品。样品中均形成了钙钛矿结构与铋层状结构两相共存复相陶瓷,钙钛矿结构组分为 NBT,铋层状结构组分随着 NBT 引入,由 SBN 逐渐转变为 2 层与 3 层 BLSF 插层结构相,再转变为 3 层铋层状相。

在 SBN-NBT 体系中,随着 NBT 含量的增加,样品的 Curie 温度从  $470 \text{ }^\circ\text{C}$  增加到  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  以上, Curie 温度对应的相变峰峰值  $\epsilon_r$  由 887 减小到 397 (10 kHz),铁电-顺电相变弥散程度逐渐增强,由正常相变逐渐过渡到弛豫铁电-顺电相变行为。当  $x=0.4$  时,弥散

因子  $\gamma$  为 1.95, 具有典型的弛豫铁电体相变特征。

随着 NBT 引入量的增加, 室温下介电常数逐渐增大, 自发极化和离子极化减弱,  $d_{33}$  先增大后减小。当  $x=0.1$  时, 密度为  $7.1825 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $T_C=474 \text{ }^\circ\text{C}$ , 室温  $\varepsilon_r=177$ ,  $d_{33}=13 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 。

#### 参考文献:

- [1] TSYULNIKOVA N, SAFRONENKO M, FORTALNOVA E, et al. Phase formation and properties of doped SBN and SBT solid solutions[J]. *Solid State Ion*, 2012, 225(14): 672–675.
- [2] PENG Zhihang, CHEN Qiang, CHEN Yu, et al. Microstructure and electrical properties in W/Nb co-doped Aurivillius phase  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  piezoelectric ceramics[J]. *Mater Res Bull*, 2014, 59(59): 125–130.
- [3] WANG Wen, RAO Jiancun, KE Hua, et al. Domain structures in hot-press sintered  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_9$  and  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ferroelectric ceramics[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(5): 3963–3967.
- [4] 赵莹, 杜慧玲, 李会录, 等. 铋层状结构陶瓷的制备与性能优化[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(9): 1262–1266.  
ZHAO Ying, DU Huiling, LI Huilu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2008, 36(9): 1262–1266.
- [5] ADAMCZYKA M, KOZIELSKIA L, PILCH M, et al. Influence of vanadium dopant on relaxor behavior of  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ceramics[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(4): 4589–4595.
- [6] NACEUR Hana, MEGRICHE Adel, EL MAAOUI Mohamed. Structural distortion and dielectric properties of  $\text{Sr}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8$  and  $1.0$ )[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 546(1): 145–150.
- [7] FANG Pinyang, FAN Huiqing, XI Zengzhe, et al. Structure and electrical properties of bismuth and sodium modified  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ferroelectric ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 550(15): 335–338.
- [8] KAJEWSKI D, UJMA Z. Impedance analysis of thermally modified  $\text{SrBi}_2(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_9$  ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(27): 7532–7536.
- [9] 江向平, 温佳鑫, 陈超, 等. Mn 改性  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$  高温压电陶瓷的研究[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(8): 827–832.  
JIANG Xiangping, WEN Jiaxin, CHEN Chao, et al. *J Inorg Mater(in Chinese)*, 2012, 27(8): 827–832.
- [10] PARIDA Geetanjali, BERAN J. Electrical properties of niobium doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  intergrowth ferroelectrics[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(2): 3139–3144.
- [11] 涂娜, 江向平, 傅小龙, 等.  $(1-x)\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  铋层状陶瓷的结构与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(12): 1953–1957.  
TU Na, JIANG Xiangping, LI Xiaohong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(12): 1953–1957.
- [12] ORAPIM Namsara, ANUCHA Watcharapasorn, SUKANDA Jiansirisomboon. Phase, microstructure and ferroelectric properties of new complex-structured ferroelectric ceramics in the PZT-SBN system[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(1): S103–S106.
- [13] ZHAO Minglei, WU Qingzao, WANG Chunlei, et al. Dielectric and piezoelectric properties of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ - $(x-1)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  composite ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 476(1): 393–396.
- [14] SANSON A, WHATMORE R W. Phase Diagram of the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BaTiO}_3$ - $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  System[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(11): 3147–3153.
- [15] YAO Zhongran, LI Hongyan, MA Mingzhen, et al. Preparation and electrical properties of  $(1-x)\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ - $x\text{BiFeO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(4): 5391–5396.
- [16] SRINIVAS A, BOEY F, SRITHARAN T, et al. Processing and study of dielectric and ferroelectric nature of  $\text{BiFeO}_3$  modified  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [J]. *Ceram Int*, 2004, 30(7): 1427–1430.
- [17] 黄海, 韩立波, 顾豪爽.  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷的介电与铁电性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2006, 25(6): 17–19.  
HUANG Hai, HAN Libo, GU Haoshuang. *Bull Chin Ceram Soc(in Chinese)*, 2006, 25(6): 17–19.
- [18] GARCÍA-GUADERRMA M, FUENTES L, MÁRQUEZ-LUCERO A, et al. Structural stability and cation disorder in Aurivillius phases[J]. *Mater Res Bull*, 2012, 47(11): 3850–3854.
- [19] KAJEWSKI D, UJMA Z, SAOT K, et al. Dielectric properties and phase transition in  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ - $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  solid solution[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(6): 2351–2355.
- [20] KIKUCHI T. Stability of layered bismuth compounds in relation to the structural mismatch[J]. *Mater Res Bull*, 1979, 14(12): 1561–1569.
- [21] KITTEL C. On infinitely adaptive crystal structures[J]. *Solid State Commun*. 1978, 25(8): 519–520.
- [22] 张发强, 李永祥. 铋层状结构铁电体的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(5): 449–460.  
ZHANG Faqiang, LI Yongxiang. *J Inorg Mater(in Chinese)*, 2014, 29(5): 449–460.
- [23] KANNAN B R, VENKATARAMAN B H. Effect of rare earth ion doping on the structural, microstructural and diffused phase transition characteristics of  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  relaxor ferroelectrics[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(10): 16365–16369.
- [24] 惠荣, 朱骏, 卢网平, 等. La 掺杂诱发层状钙钛矿型铁电体弛豫性相变的介电研究[J]. *物理学报*, 2004, 53(1): 276–282.  
HUI Ron, ZHU Jun, LU Wangpin, et al. *Acta Phys Sin*, 2004, 53(1): 276–282.