

分类号：TB332

密 级：公开

学校代码：10363

学 号：2220220109



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 基铋层状结构高温压
电陶瓷的制备及其电学性能研究

论 文 作 者	张梦雪
校 内 导 师	左如忠、谢新春
校 外 导 师	姜知水
专业学位类别	材料与化工
研究方向（领域）	先进功能陶瓷材料

论文提交日期：2025 年 5 月 16 日

分类号：TB332

学校代码：10363

密 级：公开

学 号：2220220109

$\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 基铋层状结构高温压电陶瓷的制
备及其电学性能研究

Study on the preparation and electrical performances of
 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based bismuth layer structured
high-temperature piezoelectric ceramics

学生姓名：_____张梦雪_____

校内导师：_____左如忠、谢新春_____

校外导师：_____姜知水_____

专 业：_____材料与化工_____

研究方向：_____先进功能陶瓷_____

论文答辩日期：2025/5/10

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：张梦雪

日期：2025 年 5 月 16

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：张梦雪

日期：2025 年 5 月 16 日

指导教师签名：胡

日期：2025 年 5 月 16 日

Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb₂O₉ 基铋层状结构高温压电陶瓷的制备及其电学性能研究

摘 要

高温压电陶瓷材料因具有机械能与电能相互转换的特性,被广泛地应用在航天航空、国防工业、石油勘探等领域。随着科技迅速发展,对高温压电陶瓷材料的应用要求也越来越高。铋层状结构压电陶瓷材料因具有高居里温度、高电阻率、易烧结等优点,被广泛关注与研究。其中,Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb₂O₉ (NKBN) 压电陶瓷材料具有较高的居里温度 ($T_c \sim 650^\circ\text{C}$)、优良的耐疲劳性、以及较好的热稳定性,是应用于高温压电领域的优异候选材料之一。但是, NKBN 压电陶瓷由铋氧层夹着两层类钙钛矿层沿 c 轴按一定规则进行排列组成,由于结构取向的约束使极化难度增加,导致压电性能较低 ($d_{33} \sim 14 \text{ pC/N}$)。目前,主要通过掺杂改性的方法提高压电活性。另一方面,由于 Bi₂O₃ 的熔点是 817°C ,远远低于 NKBN 压电陶瓷的烧结温度 ($1100 \sim 1200^\circ\text{C}$)。因此, Bi₂O₃ 在陶瓷烧结过程中容易挥发,产生氧空位和空穴等缺陷,导致载流子浓度增加。针对上述问题,采用组成调控的策略,系统的研究了 A 位空位、离子掺杂对 NKBN 压电陶瓷的晶体结构、微观形貌、介电性能以及压电性能的影响。其主要研究内容如下:

(1) 在这项工作中,针对在 NKBN 烧结过程中 Bi₂O₃ 易挥发的问题提出 A 位空位方法,通过减少 Bi₂O₃ 的含量引起晶格畸变来改善 NKBN 的性能。采用固相合成法制备 Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5+x}Nb₂O_{9+3x/2} ($-100x\text{Bi-NKBN}$, $x = 0, -0.01, -0.03, -0.05, -0.07, -0.10$) 压电陶瓷。研究发现,减少 NKBN 中的 Bi 缺量,晶粒尺寸减小,氧空位浓度减小。其中,Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.45}Nb₂O_{8.925} 在 600°C 时,电阻率达到 3.3×10^5

$\Omega \cdot \text{cm}$ ，压电性能也得到了明显的提高，达到 20 pC/N ，经过 600°C 退火 2 小时后能够保持室温压电系数的 97%，具有优异的热稳定性。

(2) 利用 A/B 位协同调控策略，采用 Ce/W 元素共同取代 NKBN。通过固相合成法制备 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ (NKBC_xNW_y , $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$; $y = 0.02$) 压电陶瓷。研究发现采用 A/B 位共掺杂的方式，可以提高陶瓷材料的致密度、改变晶格畸变程度、细化铁电畴、提高畴壁密度。当 $x = 0.02$ 时，该组分的居里温度为 670°C ，压电系数 d_{33} 提高到 24.4 pC/N ，经过 500°C 退火 2 小时后维持室温压电系数 d_{33} 的 80%。该方法在保持高居里温度的同时，能够大幅度提高压电性能及其热稳定性。

(3) 在 Ce/W 共掺的基础上，系统研究了 B 位掺杂元素为变量时对 NKBN 微观结构和电学性能的影响。采用固相反应法成功制备了 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($x = 0.03, y = 0.01, 0.03, 0.05$) 压电陶瓷样品。研究发现随着 B 位掺杂元素 W 的增加，晶粒尺寸增加，晶格畸变增加以及具有微米级尺寸的畴和高密度的畴壁。当 $y = 0.01$ 时，该组分的居里温度为 690°C ，介电损耗仅为 0.006，压电系数达到 23.1 pC/N ，在 650°C 下退火 2 小时仍能维持初始值的 86%，获得了具有优异综合性能的高温压电陶瓷，为该材料体系的高温应用奠定了基础。

关键词： $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、组分调控、畴结构、压电性能、介电性能、热稳定性

STUDY ON THE PREPARATION AND ELECTRICAL
PERFORMANCES OF $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ -BASED
BISMUTH LAYER STRUCTURED HIGH-TEMPERATURE
PIEZOELECTRIC CERAMICS

ABSTRACT

High-temperature piezoelectric ceramic materials, due to their ability to convert mechanical energy and electrical energy, are widely used in aerospace, national defense, petroleum exploration, and other fields. With the rapid advancement of technology, the application requirements for high-temperature piezoelectric ceramics are becoming increasingly demanding. Bismuth layered structure piezoelectric ceramics have attracted extensive attention and research due to their high Curie temperature, high resistivity, and easy sintering characteristics. Among them, $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NKBN) piezoelectric ceramics exhibit a relatively high Curie temperature ($T_c \sim 650\text{ }^\circ\text{C}$), excellent fatigue resistance, and good thermal stability, making them one of the outstanding candidate materials for high-temperature piezoelectric applications. However, NKBN piezoelectric ceramics consist of bismuth oxide layers interleaved with two perovskite-like layers arranged along the c -axis in an ordered manner. The structural orientation constraints increase the difficulty of polarization, resulting in relatively low piezoelectric performance ($d_{33} \sim 14\text{ pC/N}$). Currently, doping modification is the primary approach to enhancing piezoelectric activity. On the other hand, Bi_2O_3 has a melting

point of 817 °C, which is significantly lower than the sintering temperature of NKBN ceramics (1100 ~ 1200 °C). Consequently, Bi₂O₃ easily volatilizes during the sintering process, leading to the formation of oxygen vacancies and hole defects, which in turn increase the carrier concentration. To address these issues, a composition regulation strategy has been adopted to systematically investigate the effects of A-site vacancies and ion doping on the crystal structure, microstructure, dielectric properties, and piezoelectric performance of NKBN piezoelectric ceramics. The main research contents are as follows:

(1) In this work, an A-site vacancy strategy was proposed to address the volatilization issue of Bi₂O₃ during the sintering of NKBN. By reducing the Bi₂O₃ content, lattice distortion was induced, thereby improving the performance of NKBN. The piezoelectric ceramics Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5+x}Nb₂O_{9+3x/2} (−100xBi-NKBN, $x = 0, -0.01, -0.03, -0.05, -0.07, -0.10$) were prepared using the solid-state synthesis method. The study found that reducing the Bi content in NKBN led to smaller grain sizes and a decrease in the concentration of oxygen vacancies. Among them, Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.45}Nb₂O_{8.925} exhibited a resistivity of $3.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ at 600 °C, while its piezoelectric performance also showed a significant improvement, reaching 20 pC/N. After annealing at 600 °C for 2 hours, the material retained 97% of its room-temperature piezoelectric coefficient, demonstrating excellent thermal stability.

(2) Employing A/B-site synergistic regulation strategy was employed by co-doping Ce and W elements into NKBN. The Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5-x}Ce_xNb_{2-y}W_yO₉ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04; y = 0.02$) ceramic samples were synthesized via the solid-state reaction method. The study found that using the A/B site co-doping method can improve the material's density, alter the degree of lattice distortion, refine the ferroelectric

domains, and increase the domain wall density. When $x = 0.02$, the Curie temperature of this composition is 670 °C, and the piezoelectric coefficient increases to 24.4 pC/N. After annealing at 500 °C for 2 hours, the material retains 80% of the room temperature piezoelectric coefficient. This approach significantly enhances the piezoelectric performance and thermal stability while maintaining a high Curie temperature.

(3) Based on Ce/W co-doping, a systematic study was conducted on the effects of varying B-site doping elements on the microstructure and electrical properties of NKBN. $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($x = 0.03, y = 0.01, 0.03, 0.05$) piezoelectric ceramic samples were successfully prepared using the solid-state reaction method. The study found that with the increase in the B-site doping element W, the grain size increased, the lattice distortion increased, and the material exhibited micron-sized domains and a high density of domain walls. When $y = 0.01$, the Curie temperature of this composition is 690 °C, the dielectric loss is only 0.006, and the piezoelectric coefficient reaches 23.1 pC/N. After annealing at 650 °C for 2 hours, 86% of the initial value is maintained, resulting in a high-temperature piezoelectric ceramic with excellent overall performance, laying a solid foundation for high-temperature applications of this material system.

Zhang Mengxue (Materials & Chemical)

Supervised by Zuo Ruozhong and Xie Xinchun

KEY WORDS: $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$, component regulation, domain structure, piezoelectric properties, dielectric properties, thermal stability.

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	VI
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 压电效应与压电陶瓷.....	2
1.3 高温压电陶瓷的分类.....	3
1.3.1 铋层状结构压电陶瓷.....	4
1.3.2 钙钛矿结构压电陶瓷.....	5
1.3.3 钨青铜结构压电陶瓷.....	6
1.4 铋层状结构压电陶瓷改性研究进展.....	7
1.4.1 制备工艺优化.....	7
1.4.2 掺杂改性.....	9
1.5 本文主要研究目的与内容.....	13
第 2 章 实验方法.....	15
2.1 实验材料.....	15
2.2 实验设备.....	15
2.3 实验样品制备.....	16
2.4 结构与性能表征.....	19
2.4.1 结构表征.....	19
2.4.2 性能表征.....	20
第 3 章 A 位空位对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构和性能的影响.....	22
3.1 引言.....	22
3.2 A 位空位对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构的影响研究.....	23
3.2.1 晶体结构.....	23
3.2.2 微观形貌.....	26

3.3 A 位空位对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷性能的影响研究	27
3.3.1 介电性能	27
3.3.2 电阻性能	28
3.3.3 压电性能	29
3.4 本章小结	31
第 4 章 A/B 共掺对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构和性能的影响	32
4.1 引言	32
4.2 A/B 共掺对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构的影响研究	33
4.2.1 晶体结构	33
4.2.2 微观形貌	35
4.2.3 畴结构	36
4.3 A/B 共掺对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷性能的影响研究	37
4.3.1 介电性能	37
4.3.2 电阻性能	38
4.3.3 压电性能	41
4.4 本章小结	42
第 5 章 A/B 共掺调控 B 位对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构和性能的影响	44
5.1 引言	44
5.2 A/B 共掺调控 B 位对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构的影响研究	45
5.2.1 晶体结构	45
5.2.2 形貌结构	48
5.2.3 畴结构	49
5.3 A/B 共掺调控 B 位对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷性能的影响研究	50
5.3.1 介电性能	50
5.3.2 电阻性能	51
5.3.3 压电性能	53
5.4 本章小结	54
第 6 章 结论与展望	56

6.1 总结.....	56
6.2 展望.....	57
参考文献.....	59
攻读学位期间主要研究成果.....	74
致谢.....	75

第 1 章 绪论

1.1 引言

压电陶瓷作为一种无机非金属功能材料，被广泛地应用于各个领域。例如，在传感器方面，它用于检测振动、压力和加速度，如汽车传感器和医疗超声波成像设备等。在换能器领域，压电陶瓷被用于超声波清洗、焊接以及声呐系统等。此外，它还用于精密定位设备（如原子力显微镜）和振动控制系统，以减少机械振动和噪声。在电子产品中，压电陶瓷为智能手机和游戏手柄提供触觉反馈等。压电陶瓷的高效能量转换性能和快速响应特性使其成为现代科技和工业中不可或缺的材料。

随着科技不断地发展，尤其是在航空航天、汽车、能源等领域的广泛应用，对能够在高温环境下稳定工作的传感器、驱动器和换能器的需求日益迫切。这些器件通常面临着极端温度条件下的挑战，因此，不仅需要具备出色的热稳定性，还需要其在高温下保持良好的压电性能、介电性能等^[1-3]。然而，压电陶瓷的实际工作温度只有居里温度（ T_c ）的 $1/2 \sim 3/4$ ，因为在接近 T_c 时会发生去极化现象，导致压电损失^[4]。目前，以 PZT 为代表的铅基压电陶瓷因有较高的压电活性，在商业应用中占据了重要地位。但是，其 T_c 仅有 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，这在一定程度上限制了其在高温环境下的实际应用^[5]。另外，由于 Pb 在高温环境下易挥发且含有毒性，在生产中对生态环境和人类身体健康容易造成一定的危害^[6]。随着全球对铅污染的关注，研发环保型以及能够稳定地在高温环境下工作的压电材料尤为重要。

铋层状结构（BLSFs, Bismuth Layer Structured Ferroelectrics）高温压电陶瓷因具有较高地 T_c 、低老化率以及易烧结等优点得到研究人员地广泛关注^[7-9]。其结构与传统的钙钛矿（Perovskite）压电材料不同，具有独特的层状晶体结构，使其在高温环境下展现出优异的稳定性和抗疲劳性，是目前国际上高温压电材料研究的热点。其中，铌酸铋钾钠基压电陶瓷 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ （NKBN）作为典型的铋层状结构材料之一，具有较高的 T_c （ $\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）以及高电阻率等特点，是目前压电陶瓷高温领域首选材料之一。但是 NKBN 基压电陶瓷也存在一些缺陷，

主要有以下几点：

(1) NKBN 压电陶瓷由铋氧层与两层类钙钛矿层沿 c 轴按一定顺序进行排列组成。由于结构取向的约束导致矫顽场较高，压电性能低。

(2) 由于 Bi_2O_3 的熔点仅为 817°C ，远低于 NKBN 的烧结温度，因此在高温烧结过程中容易挥发，进而导致气孔和氧空位等缺陷的产生。

(3) 高温环境下压电系数 d_{33} 稳定性较差，限制了在高温领域的实际应用。

为解决上述问题，本课题选择无铅环保型且具有高居里温度的 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NKBN) 基压电陶瓷作为研究对象，通过组分调控，系统研究离子掺杂对晶体结构（氧八面体畸变和倾斜、不同层之间的匹配）、介电性能、铁电性能和压电性能的影响。以及掺杂改性对 NKBN 基压电陶瓷的高温电学性能演变与结构变化的对应关系，为提高该体系高温稳定性提供指导。

1.2 压电效应与压电陶瓷

在 19 世纪末，物理学家们对晶体材料的电学性质非常感兴趣。尤其是在石英这类具有对称性较低的晶体中，科学家们开始研究它们的电性特征。1880 年 Jacques Curie 和 Pierre Curie 在研究石英晶体时，注意到当石英晶体受到外力（如压缩或拉伸）时，晶体的表面会产生电荷分布，从而发现电压，则压电效应被首次观察到^[10, 11]。

压电陶瓷是指能够将机械能（如压力或应变）转化为电能，反之，将电能转化为机械能的陶瓷材料。由于压电陶瓷内各个晶粒取向无序，宏观上自发极化为零，在外电场或者外力作用下无法展现出压电性能，只有在极化处理后才会展现出压电性能。而压电性能基于压电效应工作，即在外力（如压缩或拉伸）的作用下，材料内部会产生电荷分离，进而表现出电压或电流输出。这里将压电效应分为两种：正压电效应：当材料受到外应力作用时，电荷的变化如图 1-1 所示；逆压电效应：当材料施加电场时，材料发生形变，如膨胀或收缩，如图 1-2 所示。压电效应不仅是一个新的电学现象，还开创了机械力与电信号之间的关系。它打破了传统的电学与力学的界限。这一发现为后来的压电材料和器件（如压电传感器、超声波探测器、微型驱动器等）的开发奠定了基础。

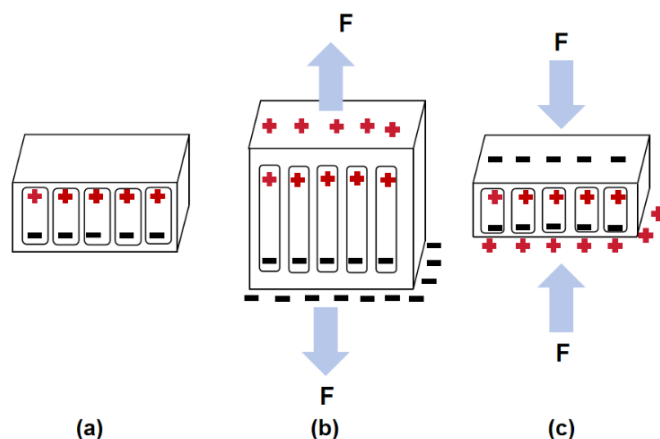


图 1-1 压电效应原理图: (a) 极化后的压电陶瓷, (b) ~ (c) 极化后的压电陶瓷电荷受不同方向的应力作用的变化

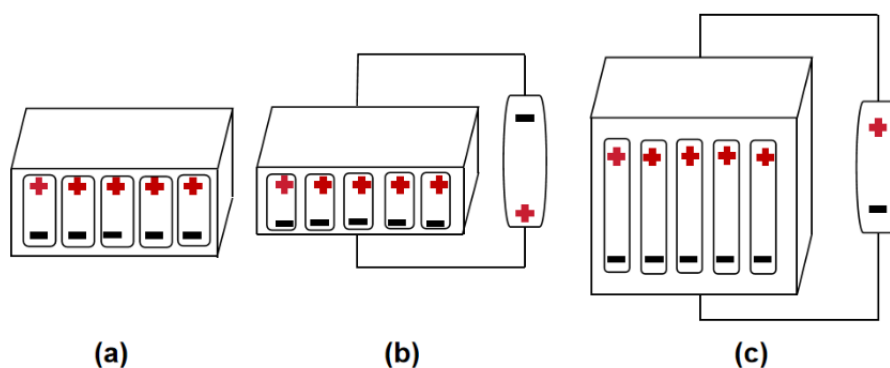
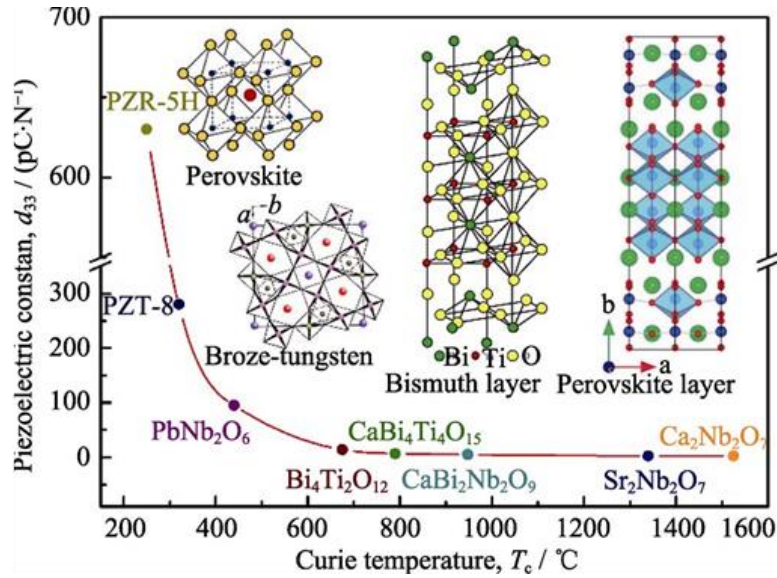


图 1-2 逆压电效应原理图: (a) 极化后的压电陶瓷, (b) ~ (c) 极化后压电陶瓷受不同方向的电场作用产生收缩和拉伸变形

1.3 高温压电陶瓷的分类

随着现代科技的快速发展,对压电材料在高温环境下的应用提出了越来越高的要求^[12]。为满足这些需求,研究人员依据材料的化学组成和晶体结构特征,将压电陶瓷系统性地划分为以下几类进行研究,如图 1-3 所示。并详细地介绍了以下几种常见高温压电陶瓷,主要有铋层状结构压电陶瓷、钙钛矿结构压电陶瓷、钨青铜压电陶瓷^[13]。

图 1-3 常见的压电陶瓷分类^[14]

1.3.1 铋层状结构压电陶瓷

1949 年, 瑞典科学家 Aurivillius 在研究铋氧化物时, 首次观察到铋氧化物中存在一种层状结构, 发现了这一类化合物的独特性质, 以及提出了铋层状化合物 (Bismuth Layered Compounds, BLS) 的概念, 又称 Aurivillius 相化合物^[15]。并且首次描述了铋层状化合物的独特晶体结构, 这些材料在其层状结构中, 由铋氧层和金属氧化物层交替堆叠构成。这一发现为后来的压电陶瓷、铁电陶瓷等领域的研究提供了基础。

铋层状结构化学通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 由铋氧层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 与类钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 沿 c 轴按一定的组合方式进行排列而成, A 表示为适合 12 面体配位的一价、二价、三价的阳离子 (例如: K^+ 、 Ca^{2+} 、 Bi^{3+} 等离子) 或者它们组合成的复合离子。B 一般表示为适合 8 面体配位的高价过渡金属离子 (例如: Ti^{4+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 等离子) 或者它们组合成的复合离子。 m 代表钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 内的八面体层数, 取值一般为 $1 \sim 5$ ^[16-18]。根据 m 的不同进行分类, 如图 1-4 所示。例如, 当 $m = 1$ 时的 Bi_2WO_6 , $m = 2$ 时的 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 等, 其结构如图 1-5 所示, $m = 3$ 时的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $m = 4$ 时的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 。由于特殊的晶体结构赋予了铋层状结构压电陶瓷较高的居里温度、高电阻率、环保以及压电和介电各向异性大等优点。但是, 作为高温压电材料, 铋层状结构高温压电陶瓷材料也存在一些缺陷, 一是由于自发极化受限于 $a-b$ 平面内, 导致压

电活性较低；二是铋层状压电陶瓷的层状结构使得其矫顽场较高，这意味着需要更强的外部电场才能重新定向偶极子。三是在烧结过程中，铋层状结构压电陶瓷中的铋（Bi）元素挥发会导致化学计量比偏离，这种偏离会影响晶体结构的稳定性，进而影响材料的压电性能^[7, 19]。目前，主要通过改善工艺和组分调控改性。

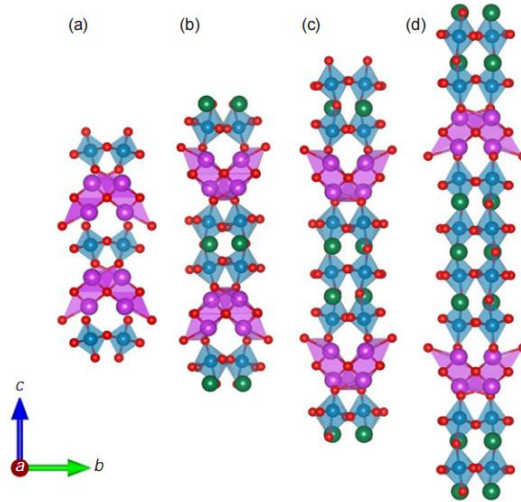


图 1-4 铋层状结构压电陶瓷根据 m 的不同进行分类^[20]

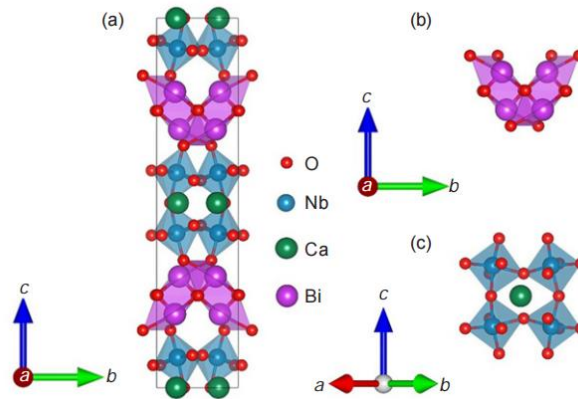


图 1-5 铋层状结构 $m = 2$ 的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 晶体结构^[20]

1.3.2 钙钛矿结构压电陶瓷

钙钛矿（Perovskite）这一结构最初是在 1839 年由俄罗斯矿物学家 L. Perovski 发现的^[21]。钙钛矿矿物的结构是一种独特的三维晶体结构，化学通式为 ABO_3 ，其晶体结构如图 1-6 所示。其中 A 位通常由半径较大的阳离子占据，如碱土金属离子（ Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} ）或稀土离子（ La^{3+} 等），B 位通常由较小的过渡金属离子占据，如 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 等，O 位：氧离子形成八面体配位，包围 B 位离子^[22]。同时，在钙钛矿结构中 A 位离子和 B 位离子要满足以下公式关系^[23]：

$$R_A + R_B = t\sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (1.1)$$

式中, R_A 为 A 位离子半径的值, R_B 为 B 位离子半径的值, t 为容限因子, R_O 为氧离子半径的值。当 $0.77 \leq t \leq 1.1$ 时, 钙钛矿结构能够保持稳定^[12]。

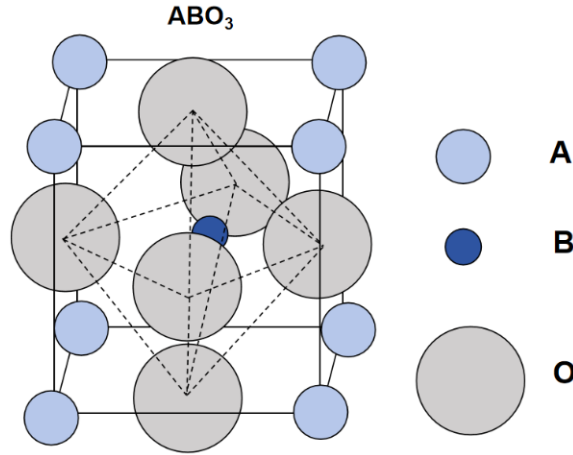
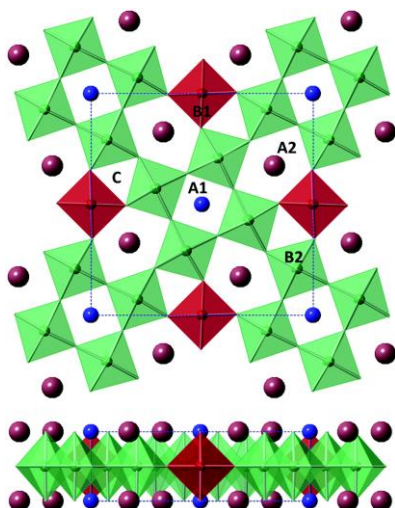


图 1-6 ABO₃ 型钙钛矿晶体结构

常见的钙钛矿结构材料有 BaTiO₃ (BT)、Ba_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ (KNN)、Ba_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) 等。其中, BT 由于其优异的电学性能, 特别是其压电特性, 一直是研究和工业应用中的核心材料。但是由于居里温度太低, 不适用于高温领域^[24-26]。

1.3.3 钨青铜结构压电陶瓷

钨青铜结构的发现标志着材料科学领域的一次重要进步。1949 年, 科学家们首次发现出钨青铜结构的独特性, 他们发现了钨 (W) 和一些过渡金属氧化物在特定条件下形成了具有特殊晶体结构的材料。这些钨氧化物的结构不同于常见的钙钛矿结构或其他传统的晶体结构, 而是一种层状的晶体结构, 具有较低的对称性并揭示了它在压电性能方面的潜力。钨青铜结构的铁电陶瓷的化学通式为 A₆B₁₀C₄O₃₀, 根据 A, B 位离子的占据, 也可以写为 [(A₁)₂(A₂)₄C₄][(B₁)₂(B₂)₈]O₃₀, 其结构如图 1-7 所示。A、B 和 C 分别代表不同类型的金属离子 (可能为过渡金属、碱土金属等), O 表示氧离子。其中 A₁、A₂ 的配位数分别为 15 和 12, 表示这些金属离子分别与 15 个和 12 个氧离子形成配位结构。C 的配位数为 9, 表示这些金属离子与 9 个氧离子配位。B₁、B₂ 的配位数均为 6, 表示这些金属离子与 6 个氧离子配位^[27]。

图 1-7 从[001]和[100]方向观察到的四方钨青铜结构^[28]

1.4 铋层状结构压电陶瓷改性研究进展

随着科技不断地发展对高温领域的压电陶瓷材料的要求也越来越高,研究者们对铋层状结构压电陶瓷进行了大量的研究,并且通过各种思路尝试改善其在压电性能方面的应用。通过研究发现,对于铋层状结构压电陶瓷主要通过优化工艺和掺杂改性两种方式来提高性能。

1.4.1 制备工艺优化

铋层状结构压电陶瓷的制备工艺优化是提升其性能的关键环节。通过改进制备工艺,可以调控材料的微观结构、致密度、晶粒尺寸和织构化程度,从而显著提高其压电、铁电和介电性能。以下是铋层状结构压电陶瓷工艺优化的主要方法:

1.4.1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种常用的方法用来合成压电陶瓷。通过溶胶-凝胶法可以在低温下合成具有优异压电性能的陶瓷材料,并且能够精确控制材料的成分、结构和尺寸。例如,Fang 等人采用溶胶-凝胶法合成 $(K_{0.16}Na_{0.84})_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ (KNBT),KNBT 陶瓷的居里温度为 $659\text{ }^{\circ}\text{C}$,比传统固相反应法制备的样品的居里温度高。然而,溶胶-凝胶法制备的 KNBT 陶瓷的电阻率(在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时高于 $10^7\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$)低于传统固相反应法制备的 KNBT 陶瓷(在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为 $10^8\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$),这主要是由于溶胶-凝胶法制备的 KNBT 陶瓷晶粒比传统固相反应法制备的晶粒尺寸小,导致 KNBT 陶瓷结构更致密^[29]。Zheng 等人利用溶胶-凝胶技术成功制备了铋层状结构 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ (NBN)化合物。研究表明,纯 NBN 纳米颗粒可以在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$

的低温下获得,其形态为片状,晶粒尺寸约为 40 nm。利用这些纳米颗粒,在 1100 °C 下烧结 2 h 制备了致密的 NBN 陶瓷。该陶瓷的居里温度和室温下的压电系数分别为 770 °C 和 11 pC/N^[30]。溶胶-凝胶法虽然能够顺利合成陶瓷提高居里温度,但也存在一定的缺陷,例如,处理时间较长,干燥过程中出现裂纹问题,溶液易受到温度、PH 值等影响,并且有些有机溶剂会对人体健康产生危害。

1.4.1.2 水热法

水热法是一种适用于制备复杂的无机材料的方法之一,如压电陶瓷材料等。水热法不仅能够在较温和的条件下合成高纯度的压电陶瓷,还能实现对材料形态、晶体结构、粒度和均匀性的精确控制。水热法在合成压电陶瓷中的应用越来越广泛,尤其是在合成纳米材料和薄膜方面。其基本原理是将粉末原料溶解在水中,然后将溶液置于密闭反应容器中(通常是高压釜),加热到一定温度下(一般为 150 °C 至 300 °C),通过水的溶解和反应力促进反应物的晶体生长,从而获得目标压电陶瓷。由于在高压和高温条件下进行反应,水热法能够促使一些常规方法难以实现的反应,如晶体的高效生长和均匀分布。例如, Tian 等人通过水热法合成了 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (CBNO) 粉末,并通过动态控制温度烧结制备了粒径为 $\sim 0.75 \mu\text{m}$ 的 CBNO 陶瓷。与传统的制备工艺相比,这种制备方法可以有效地控制铋层结构陶瓷晶粒的长径比,长径比降低,压电陶瓷更容易极化。水热法制备的 CBNO 陶瓷的压电系数 d_{33} 是传统方法制备 CBNO 陶瓷的 3 倍^[31]。

1.4.1.3 固相反应法

固相反应法是制备压电陶瓷材料的一种传统方法。固相反应法不依赖复杂的设备和昂贵的原料,具有较高的稳定性和可操作性,并且可以精确控制陶瓷中各组分的比例,从而获得所需的材料性能,因此特别适合大规模工业化生产。例如, Zhao 等人通过添加 V_2O_5 元素对 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 基压电陶瓷改性,并采用典型的固相反应方法制备了 $\text{CBNO-}x \text{ wt}\% \text{V}_2\text{O}_5$ 基压电陶瓷。结果表明,该材料获得了优异的电学性能,压电性能高达 21.5 pC/N、 P_r 为 $18.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以及 T_c 为 955 °C^[32]。 Wu 等人采用固相反应法制备了 $\text{Bi}_{3-x}\text{Ce}_x\text{TiNbO}_9$ (BTN-100xCe) 陶瓷,其中 BTN-7Ce 陶瓷的压电系数达到 17.1 pC/N,是 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的 6 倍, T_c 为 886.5 °C 以及较高的电阻率为 $1.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ @ 500 °C^[33]。 Han 等人采用固相合成的方法,研究

烧结温度对 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 晶粒尺寸的影响。研究表明，在 950°C 煅烧的 BBN 陶瓷的晶粒平均尺寸最大。而在 750°C 煅烧的 BBN 陶瓷的晶粒平均尺寸最小，如图 1-8 所示^[34]。综上，固相反应法具有以下等优点：①操作方便。②原料价格相对较低，适合大规模生产。③适用性广，可用于制备多种陶瓷、金属合金和功能材料。④高纯度，通过选择高纯度原料，可以获得高纯度的产物。因此，在本课题中所有的实验的制备方法均选择固相反应法。

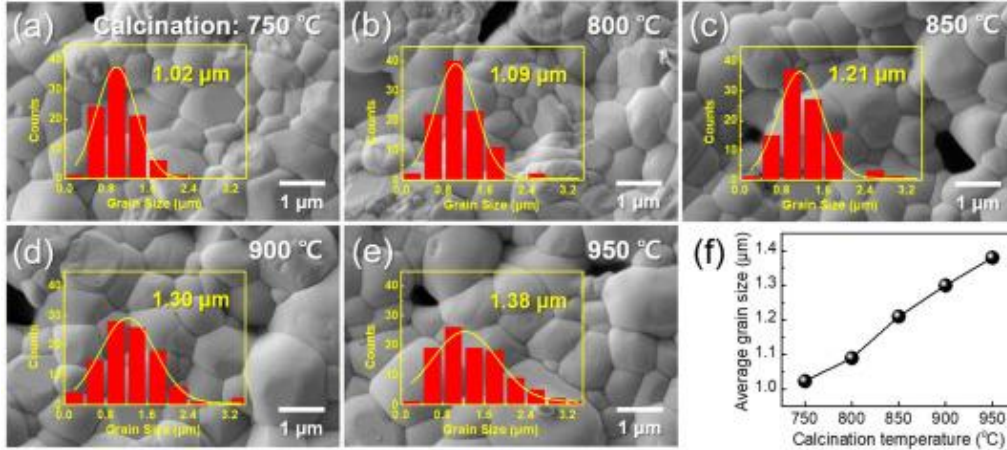


图 1-8 BBN 在 $750^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 时的 SEM 图^[34]

1.4.2 掺杂改性

掺杂改性是改善压电陶瓷性能的一种有效方法。通过掺入少量的其他元素或化合物，可以调节陶瓷的晶体结构、压电性能、温度稳定性等，从而优化其应用性能。在压电陶瓷的掺杂改性中，不同的掺杂改性方式对压电陶瓷的性能具有不同的影响，一般通过容限因子来确定掺杂离子的选择，容限因子公式为^[22]：

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_A + r_O)} \quad (1.2)$$

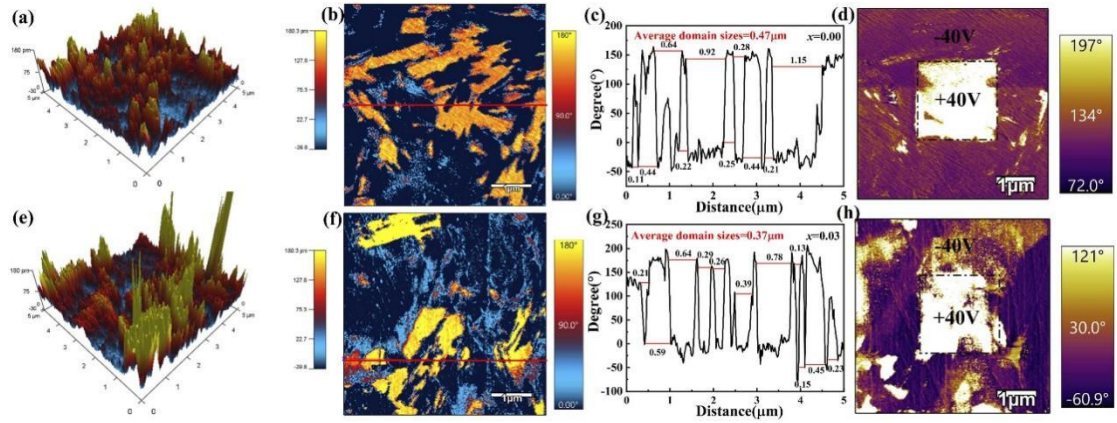
其中， r_A 为 A 位金属离子的离子半径， r_B 为 B 位金属离子的离子半径， r_O 为氧离子的离子半径。当 $t \approx 1$ 时钙钛矿结构通常稳定，此时 A 位和 B 位的离子半径匹配良好，结构不会产生严重的畸变。当 $t > 1$ 时结构会膨胀，可能导致氧-阳离子距离过长，从而影响结构的稳定性。在这种情况下，钙钛矿结构可能会发生畸变或转变为其他晶体结构。当 $t < 1$ 时结构会压缩，可能导致晶体不稳定，甚至可能出现畸变或裂解等问题。因此，在选择掺杂元素时要考虑到容限因子是否合理。

掺杂改性主要包括离子掺杂改性、复合掺杂改性以及化合物添加等。离子掺

杂改性是目前使用最多的方法，根据掺杂的位置不同可以分为 A 位掺杂、B 位掺杂、A/B 位共掺。这里对 A 位、B 位、A/B 位共掺对铋层状结构压电陶瓷的影响和应用做了详细解析：

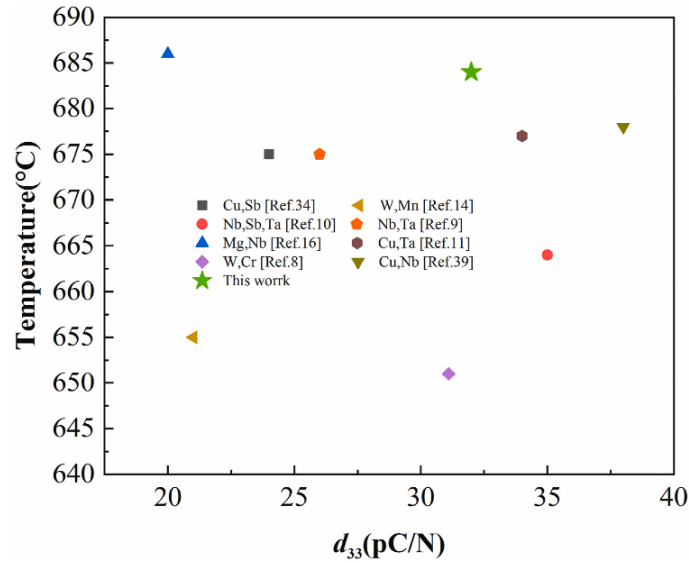
1.4.2.1 A 位掺杂改性

A 位掺杂改性是研究者们最早发现的一种改善压电陶瓷性能的方法。A 位掺杂一般选择一些半径较大的镧系离子或者碱金属离子，例如 Na^+ 、 K^+ 、 Ba^{2+} 、 Sm^{3+} 、 Ce^{4+} 等。由于掺杂取代后存在尺寸差异使晶格内部出现不同程度的晶格畸变导致压电陶瓷结构发生变化，能够有效的提高 BLSFs 的压电活性。Fang 等人利用 Ce 元素取代 NKBN 的 A 位，发生晶格畸变。当掺杂含量为 0.02(NKBN-Ce0.02)时，居里温度为 580 °C， d_{33} 达到最大值为 28 pC/N，当退火温度达到 500 °C 时， d_{33} 开始迅速下降^[35]。Gai 等人采用 A 位共同掺杂的方式，利用 Li，Ce 元素取代 NKBN 的 A 位，随着 Li，Ce 含量的增加晶粒尺寸生长，居里温度从 668 °C 增加到 684 °C，同时压电性能也得到了显著的提高，最大的 d_{33} 达到 28 pC/N^[36]。罗等人采用 Nd 元素取代 NKBN 的 A 位，随着 Nd 元素含量的增加晶粒尺寸减小，样品密度得到提高。适量的 Nd 元素将 NKBN 的压电性能提高到 24 pC/N，介电损耗为 0.40%^[37]。Xu 等人使用 A 位掺杂的策略，成功地合成了 $\text{Bi}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_{1.48}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_9$ (BTNW-xCe)陶瓷。Ce 离子掺杂到 BTNW 晶格中破坏了长程有序性并转变为伪四方相。同时，压电力显微镜 (PFM) 结果表明，畴尺寸的减小和 180°畴壁数量的增加有助于增强畴响应，如图 1-9 所示。通过微调内部晶格畸变和外部畴，最终获得了 BTNW-0.03Ce 陶瓷，其性能达到最佳 ($T_c = 734$ °C， $d_{33} = 22.5$ pC/N)^[38]。Yu 等人为了克服铋层状结构压电陶瓷现存的缺点，通过利用稀土镧离子取代部分铋离子进行成分优化。这种方法减少了 Bi 的挥发并稳定铋氧层(Bi_2O_2)²⁺，从而降低了氧空位的浓度，进而提高了压电性能并改善了直流电阻率，最佳组分的 d_{33} 达到 23.5 pC/N， T_c 为 778 °C，且具有较好的热稳定性^[39]。综上，我们发现通过 A 位掺杂能够有效的提高的压电活性。

图 1-9 BTNW- x Ce 陶瓷的 PFM 图像^[38]

1.4.2.2 B 位掺杂改性

有关研究表明 B 位掺杂也可以提高压电性能、电阻率和热稳定性等。B 位掺杂一般引入离子半径较小的阳离子，例如， W^{6+} 、 Zr^{4+} 、 Cr^{3+} 等。例如，Wang 等人利用 Co_2O_3 取代 NKBN 的 B 位，结果表明，随着 Co_2O_3 含量的增加，晶胞体积减小，居里温度从 $653\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加到 $662\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当加入 $0.20\text{ wt}\%$ 的 Co_2O_3 时，压电性能达到最大为 23 pC/N ，介电损耗为 0.35% ，品质因数为 3028 ^[40]。Wu 等人采用 Mn 元素取代 $Na_{0.5}La_{0.5}Bi_4Ti_4O_{15}$ (NLBT)的 B 位，晶粒长大，当加入 $0.2\text{ wt}\%$ 的 Mn， d_{33} 得到明显的提高为 28 pC/N ，居里温度为 $585\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[41]。Zhou 等人选择 W^{6+} 掺杂 Bi_3TiNbO_9 (BTNO)，研究了施主掺杂对结构、微观结构和电学性能的影响。 W^{6+} 的掺杂提高了 BTNO 电阻率，使得材料能够在足够高的电场下被极化，最大的 d_{33} 为 12.0 pC/N 以及提高了热稳定性^[42]。Wang 等人采用 Co 元素取代 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ (SBT)的 B 位掺杂策略，详细研究了 Co 元素对 SBT 的介电、压电和铁电性能的影响。结果表明，当加入 $3\text{ mol}\%$ 的 Co^{3+} 时 SBT-3Co 表现出最优化的压电性能，其压电常数 d_{33} 达到 28 pC/N ，这是迄今为止报道的改性 SBT 基压电陶瓷中的最高值。与温度相关的电阻抗、谐振频率以及机电耦合系数 (k_p 和 k_t) 表明 SBT-3Co 在高达 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下具有良好的热稳定性^[43]。Liang 等人采用 B 为共掺杂策略，利用 Mn/Ta 共同取代 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的 B 位，高价 Ta 和低价 Mn 离子共同取代 Ti^{4+} 离子降低了 BITMT 陶瓷中氧空位浓度缺陷。当 $x = 0.05$ 时，烧结样品在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的电阻率为 $7.19 \times 10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ，剩余极化强度为 $8.1\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，且压电常数达到 31 pC/N ，以及具有良好的热稳定性，如图 1-10 所示^[44]。综上，我们发现 B 位掺杂不仅能够提高压电活性还能大幅度提高电阻率以及热稳定性。


 图 1-10 不同 BIT 基压电陶瓷的 d_{33} 和 T_c 的对比^[44]

1.4.2.3 A/B 位共掺改性

目前, 许多研究者在 A 位掺杂的基础上进行 B 位掺杂, 或者在 B 位掺杂的基础上进行 A 位掺杂, 达到 A/B 共同掺杂的目的。例如: Wang 等人采用 Ce/W 元素共同取代 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 基压电陶瓷, Ce^{3+} 离子成功掺入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中, 诱导了 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的伪四方畸变, 改变了钙钛矿层与铋氧层之间的相互作用, 进而提高了材料的压电和铁电性能。同时引入的 Mn^{4+} 也成功进入 CBN, 材料的压电性能得到了显著的提升。最佳组分 $\text{CaBi}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{Nb}_{1.985}\text{Mn}_{0.015}\text{O}_9$ 的 d_{33} 达到 15.9 pC/N, 剩余极化增加到 20.78 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[45]。Peng 等人采用 Pr/Mn 共掺杂策略, 利用传统的固相合成法制备了 $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.05}[\]_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ([]表示 A 位空位) 压电陶瓷, 并研究了其微观结构和相关的电学性能。Pr/Mn 共掺杂导致晶格畸变, d_{33} 为 13.6 pC/N、 T_c 为 933 °C 且具有优异的热稳定性^[46]。Zhang 等人采用 $(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})$ 共同取代 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的 A 位点和 Mn 取代 B 位点的策略。Mn 与氧空位之间形成的缺陷偶极子限制了氧空位在高温下的迁移。同时, Ca 被 $(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})$ 共取代不仅降低了烧结温度, 还减少了烧结过程中 Bi_2O_3 的挥发。这种改性使得 $\text{Ca}_{0.96}(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.04}\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_9$ 陶瓷具有超高的居里温度为 928 °C 以及当 600 °C 时电阻率高达 2.85 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。此外, 该陶瓷还表现出卓越的压电性能为 15.2 pC/N 以及良好的热稳定性(在 900 °C 退火 2 小时后 d_{33} 仅下降 6%)如图 1-11^[47]。

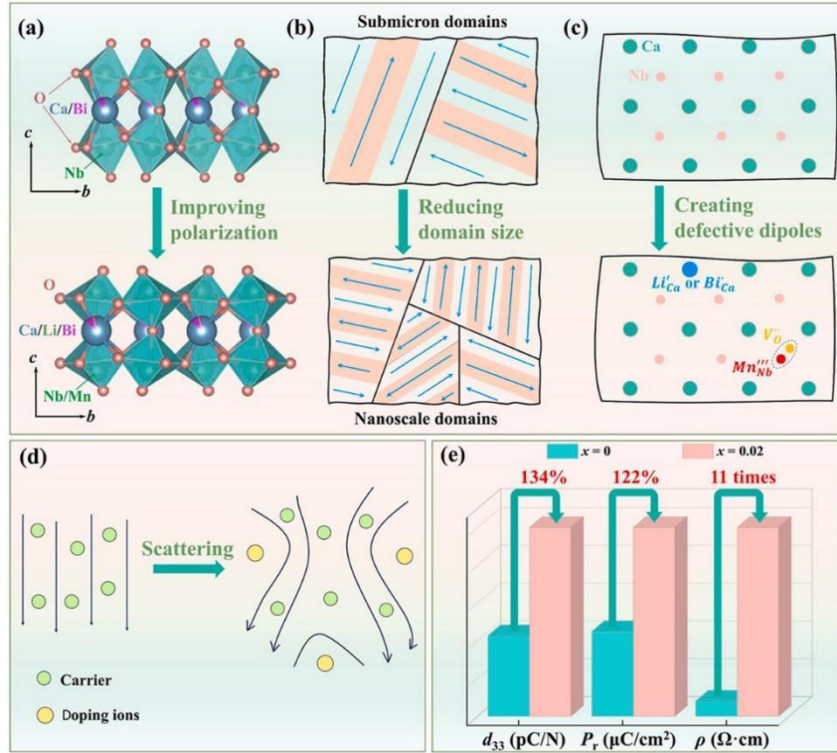


图 1-11 ($\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) 共取代 A 位点和 Mn 取代 B 位点对 CBNO 陶瓷的影响示意图^[47]

1.5 本文主要研究目的与内容

NKBN 基高温压电陶瓷因具有较高的居里温度、高电阻率以及较低的老化率等优点成为目前的研究热点。但是，NKBN 基压电陶瓷还存在以下缺点：

(1) NKBN 压电陶瓷由铌氧层与两层类钙钛矿层沿 c 轴按一定顺序进行排列。由于结构取向的约束导致矫顽场较高，压电活性低。

(2) 由于 Bi_2O_3 的熔点仅为 817°C ，远低于 NKBN 的烧结温度，因此在高温压电陶瓷的烧结过程中容易挥发，进而导致气孔和氧空位等缺陷的产生。

(3) 高温环境下压电系数 d_{33} 稳定性较差，限制了在高温领域的实际应用。

目前，还没有针对 Bi_2O_3 在 NKBN 基压电陶瓷高温烧结过程中易挥发的问题进行相关的研究。以及 A/B 位共掺对 NKBN 基压电陶瓷的晶体结构、电学性的影响还没有充分的研究。

根据上述 NKBN 基压电陶瓷目前存在的问题，采用组分调控的方法，深入揭示其在高温环境下的结构变化和性能演变规律，为 NKBN 基压电陶瓷建立完整的掺杂改性体系提供理论支撑。主要研究内容如下：

(1) 针对在 NKBN 烧结过程中 Bi_2O_3 易挥发的问题提出 A 位空位的方法，

通过减少 Bi_2O_3 的含量引起晶格畸变来改善 NKBN 的性能。采用传统的固相合成法制备 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5+x}\text{Nb}_2\text{O}_{9+3x/2}$ ($-100x\text{Bi-NKBN}$, $x = 0, -0.01, -0.03, -0.05, -0.07, -0.10$) 基压电陶瓷, 并系统地研究其微观结构、压电性能、介电性能等。

(2) 利用 A/B 位协同调控策略, 采用 Ce/W 元素共同取代 NKBN 的 A 位和 B 位。通过固相合成法制备 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ (NKBC_xNW_y , $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$; $y = 0.02$) 压电陶瓷, 系统地研究了 A/B 位共掺杂对压电陶瓷材料的致密度、晶格畸变程度、铁电畴、压电性能、介电性能等。

(3) 在 Ce/W 共掺的基础上, 系统研究了 B 位掺杂元素 W 为变量时对 NKBN 微观结构和电学性能的影响。采用固相反应法成功制备了 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($x = 0.03, y = 0.01, 0.03, 0.05$) 压电陶瓷样品, 系统地研究随着 B 位掺杂元素 W 的增加对压电陶瓷材料的微观结构、压电性能以及介电性能的影响。

第 2 章 实验方法

2.1 实验材料

对于制备压电陶瓷的材料来说,材料粉末的质量直接影响压电陶瓷最终的性能,因此对粉末的质量非常重要。本文所有的实验药品纯度均高于 99%,所选用的实验原料的纯度以及生产厂家如表 2-1:

表 2-1 原料的主要信息

原料名称	化学式	纯度	生产企业
碳酸钠	Na_2CO_3	99.80%	国药集团
碳酸钾	K_2CO_3	99.00%	国药集团
氧化铋	Bi_2O_3	99.00%	国药集团
氧化铈	CeO_2	99.99%	国药集团
氧化铌	Nb_2O_5	99.50%	国药集团
氧化钨	WO_3	99.80%	国药集团

2.2 实验设备

在本实验中使用的实验仪器主要包括陶瓷样品制备设备以及性能测试仪器,相关仪器名称、型号和生产商如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器名称、型号和生产商

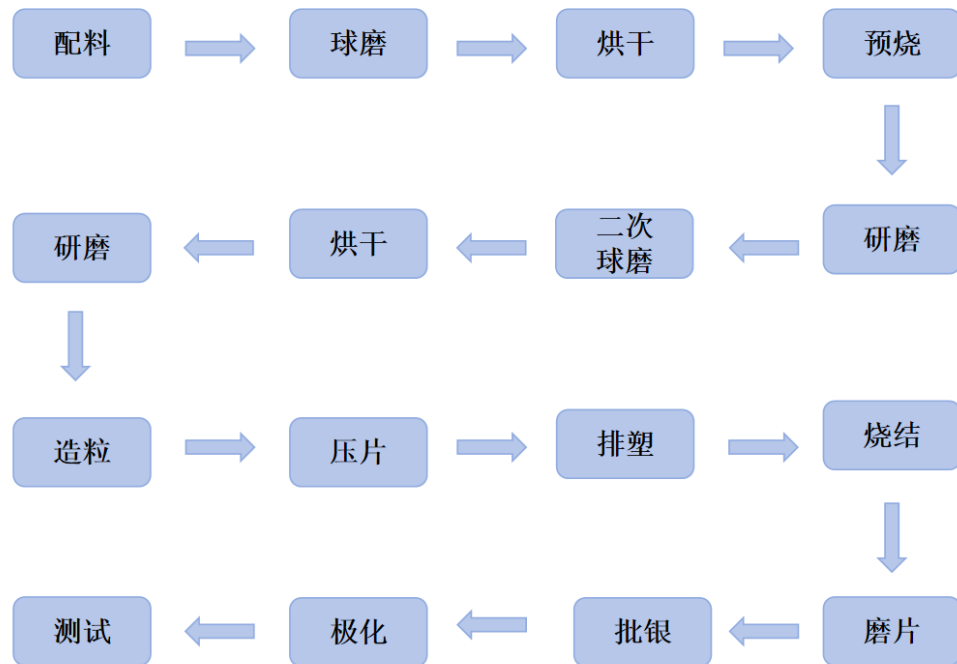
仪器名称	型号	生产商
电子天平	AUY-120	日本岛津株式会社
超声波清洗器	KQ-600E	昆山市超声仪器有限公司
行星式球磨机	QM-3SP2	南京南大仪器有限公司
鼓风干燥箱	DHG-9076A	上海精宏实验设备有限公司
箱式炉	KSL-1400X-A1	合肥科晶材料技术有限公司
迷你箱式炉	NBD-M1200	诺巴迪材料科技有限公司
粉末压片机	769YP-24B	天津科器高新技术有限公司

续表 2-2

仪器名称	型号	生产商
高温介电测试系统	HCT 1821	上海同果智能科技有限公司
离子溅射仪	SBC-12	北京中科科仪股份有限公司
台式扫描电子显微镜	EM-30AXP	库塞姆中国
阻抗分析仪	E4980	安捷伦科技（中国）有限公司
X 射线衍射仪	Smartlab SE	日本理学
高温电阻分析仪	HRMS-900	武汉佰力博科技有限公司
准静态 d_{33} 测试仪	ZJ-6A	中国科学院声学所
压电力显微镜	MFP-3D	牛津仪器
X 射线光电子能谱仪	Escalab 250Xi	赛默飞世尔科技公司

2.3 实验样品制备

本文中所有的实验制备方法均选择传统的固相反应法，成型方式选择模压成型，烧结方式选择传统的烧结方式，具体实验流程如图 2-1 所示。同时，对主要的实验流程作以下详解：



2-1 压电陶瓷制备实验流程

（1） 配料

在进行药品称重前，首先将药品进行干燥处理。其次检查电子天平仪将其归零校准。将这些准备工作完成后，才能进行药品称量。严格按照实验组成设计进行称量，称量结束等待 10 s，电子天平仪显示的数值无明显变化即可。

（2） 球磨

球磨是制备压电陶瓷的关键环节之一，主要目的是将原料粉末混合均匀并细化粒度，从而提高固相反应的效率和最终陶瓷的质量。在球磨过程中通过机械力作用使粉末颗粒发生碰撞和摩擦，从而达到粒度细化和均匀分散的目的。将称量好的药品倒入球磨罐中，并加入适量的粒径不同的二氧化锆球以及适量的无水乙醇。采用行星式球磨机，转速为 360 rpm，球磨 4 h。将球磨好的药品浆料放入鼓风干燥箱，在 100 °C 的温度下将其烘干，本实验所有球磨后的浆料均按此法烘干。

（3） 预烧

预烧在压电陶瓷样品制备中尤为重要，可有效去除一些溶剂和有机物，防止它们在高温烧结时导致气体释放，影响陶瓷的质量。提前消除这些气体，减少高温烧结过程中因热膨胀不均而导致的裂纹。其次，部分粉末在混合和球磨后可能出现团聚现象，预烧过程可以去除团聚，增强颗粒间的分散性，有助于后续烧结的均匀性。将烘干的浆料压制成块状放入氧化铝坩埚中，采用 2 °C/min 的升温速度升至 850 °C 保温 2 h。预烧后，粉末颗粒之间会有一定程度的接触和结合，形成较为坚固的初步结构，防止在后续烧结过程中粉末发生偏析或烧结不均匀。

（4） 二次球磨

二次球磨是为了细化预烧的药品。将预烧好的块状样品放入研钵中进行研磨，研磨至能通过 40 目筛。将过筛好的药品倒入球磨罐，同样采用行星式球磨机进行球磨，球磨条件与初次球磨的条件一样。球磨好后，将药品浆料进行干燥。

（5） 造粒成型

在固相反应法中，造粒是一个重要的步骤，主要用于将粉末通过一定的工艺形成颗粒，以便后续的压制成型和烧结处理。造粒可以改善粉末的流动性、可压缩性和均匀性，通过控制颗粒的大小、形状和分布，从而使得陶瓷材料在烧结过程中能够获得更好的致密度和性能。其中，湿法造粒能有效改善其流动性和压制

性，使颗粒均匀性较好，颗粒形态可控，并且能够增强颗粒的结合性，防止颗粒间的分散。因此，本文所有的实验中的造粒均选择湿法造粒。将二次球磨的浆料烘干后，将药品倒入研钵并加入 7 wt% 的粘结剂（PVA）进行研磨。研磨至药品形成明显的颗粒，然后过筛处理，放至 24 h 陈化。将陈化的药品放入 70 °C 的烘箱保温 30 min。采用直径 ϕ 为 10 mm 的模具，一片陶瓷样品需要取 0.6 ± 0.05 g 的药品颗粒，将其均分的倒入模具中，加压至 10 Mpa，保压 30 s 后取模。将压好的陶瓷片放入箱式炉，以 2 °C/min 的升温速度升至 750 °C 保温 2 h 进行排塑。

（6） 烧结

烧结是固相反应法制备陶瓷材料的最后一个关键步骤。在高温下，颗粒表面发生扩散，进而促进颗粒间的结合，使得颗粒间的孔隙逐渐消失，晶粒会逐渐长大，材料变得越来越致密。因此，优化烧结对于提高陶瓷材料的性能至关重要。根据不同的陶瓷类型，烧结参数和方法的选择需要精心设计和控制。根据不同的掺杂元素，多次调整烧结模式，最终确定本文所有的实验烧结模式均为：从室温 ~ 900 °C 的温度范围内以 3 °C/min 的升温速度进行升温，然后在 900 °C ~ 1100 °C 的温度范围内以 2 °C/min 的升温速度，保温 2 h。

（7） 磨片、批银

为了确保测试的准确性和提高材料性能的可靠性，在制电极前需要进行磨片，确保表面平整，去除表面缺陷、氧化层或杂质，提高电极的附着力，保证测试数据的准确性。本文所有的实验测试样品均打磨至 0.5 ± 0.05 mm 的厚度，并通过超声设备清洗干净，烘干。由于银浆具有较好的导电性、良好的吸附性以及价格便宜、易得等优点。所以，本文所有的实验测试样品均采用高温银浆作为电极材料，采用丝网印刷技术制备直径为 6 mm 的圆形电极，以 2 °C/min 的升温速度升至 850 °C 保温 30 min 烧制而成。

（8） 极化

压电陶瓷在没有经过极化时，电偶极子的排列是无序的。此时，压电陶瓷的宏观自发极化为零，不具备宏观压电性。通过极化过程，陶瓷内部的电偶极子（如原子或离子组成的电偶极矩）会沿外加电场的方向排列，从而赋予材料宏观的电偶极性，使其具有压电特性。因此，本实验所有极化的实验样品均放置在 180 °C

的硅油中进行极化，极化场强范围为 10 kV/mm~13 kV/mm。

2.4 结构与性能表征

2.4.1 结构表征

2.4.1.1 X 射线衍射分析 (XRD)

XRD 是一种常用的材料分析技术，用于研究物质的晶体结构、相组成、晶体大小、应力等信息。本文所有的实验样品的 XRD 数据均使用日本理学的 Smartlab SE 型 Cu-K α 系 X 射线测试获得，以 10 °/min 的速度在 2θ 为 5 °~120 ° 的区间进行扫描获得，同时利用 Jade 6 软件和 JCPDS 标准卡片对压电陶瓷结构进行分析。

2.4.1.2 扫描电子显微镜 (SEM)

扫描电子显微镜 (SEM) 是一种功能强大的微观分析工具，能够提供高分辨率的三维表面图像和丰富的元素分析信息，是研究样品微观结构、表面形态、缺陷分析等的重要设备。本论文所有实验样品的自然表面扫描电镜图像均来自韩国 COXEM 公司生产的 EM-30AXP 型扫描电子显微镜测试获得。

2.4.1.3 拉曼光谱测试仪 (Raman)

拉曼光谱测试仪是一种用于研究物质分子结构和化学组成的分析仪器。它基于拉曼散射效应，能够分析物质的振动、旋转和其他低频模式，从而获取有关样品化学结构和分子组成的信息。本论文所有实验样品的拉曼光谱均来自法国 HORIBA JobinYvon 公司生产的一款 LabRAM HR Evolution 型高分辨率拉曼光谱仪测试获得。

2.4.1.4 X 射线光电子能谱表征分析 (XPS)

X 射线光电子能谱 (XPS) 是一种用于分析物质表面化学组成、化学状态和元素分布的表征技术，能够提供高分辨率的元素分析。本文所有实验样品的 XPS 能谱均是由 ThermoFisher Scientific 公司生产的一款高性能 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测试获得。

2.4.1.5 压电力显微镜 (PFM)

压电力显微镜 (PFM) 是一种基于原子力显微镜 (AFM) 技术的测试方法。其工作原理是通过施加交变电压到样品表面，利用压电效应引起的样品表面微小

振动,再通过 AFM 探针检测这些振动信号,从而得到材料的局部压电响应分布。本文的畴结构表征均为英国牛津 Asylum Research 公司生产的 MFP-3D 仪器。

2.4.2 性能表征

2.4.2.1 介电性能测试

介电性能测试是用于评估压电陶瓷材料在电场作用下的电学响应特性,尤其是其介电常数 (ϵ_r) 和介电损耗 ($\tan\delta$) 等参数。本文采用上海同果智能科技有限公司的 HCT 1821 的高温介电测试系统连接美国 Keysight Technologies 公司生产的 Model E4990 型高性能 LCR 表 (电感、电容、电阻测试仪)。其原理为:通过测量压电陶瓷样品在不同频率或温度下的电容变化来计算介电常数。公式为:

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{A \cdot \epsilon_0} \quad (2.1)$$

其中, C 是样品的电容, d 是样品的厚度, A 是样品的电极面积, ϵ_0 是真空介电常数。所有实验样品的介电温谱测试温度范围为室温至 750 °C, 升温速率为 2 °C/min, 当到达一定温度时介电温谱出现峰值, NKBN 基压电陶瓷此时发生相变, 此温度点为居里温度 T_c 。

介电损耗 ($\tan\delta$) 是指表示材料在交流电场中因内部极化和导电损耗而转换为热能的程度。对于压电陶瓷而言, 较低的介电损耗通常意味着较高的效率和更好的压电性能。

2.4.2.2 阻抗测试

本文的阻抗测试是利用采用上海同果智能科技有限公司的 HCT 1821 的高温介电测试系统连接美国 Keysight Technologies 公司的 Model E4990 型高性能 LCR 表对陶瓷样品进行变温阻抗测试, 温度范围选择 450 °C ~ 550 °C, 间隔 50 °C 测试一次。阻抗的测量通常是基于以下的复阻抗模型:

$$Z = R + jX \quad (2.2)$$

其中, Z 是样品的阻抗, R 是电阻, X 是电抗, j 是虚数单位。

2.4.2.3 压电性能测试

压电常数 (d_{33}): 是描述压电材料所受的应力与产生电荷之间的关系, 单位通常为 pC/N (皮库伦/牛顿)。本文所有极化后的压电陶瓷样品均利用中国科学院

声学所的 ZJ-6A 准静态 d_{33} 测试仪进行测试，其原理如图 2-2，公式如下：

$$d_{33} = \frac{V}{F} \times \frac{A}{t} \quad (2.3)$$

其中： V 是施加力时测量到的电压， F 是施加的力， A 是样品的横截面积（电极面积）， t 是样品的厚度。通过上述公式，可以计算出 d_{33} ，即单位力下样品产生的电荷量。

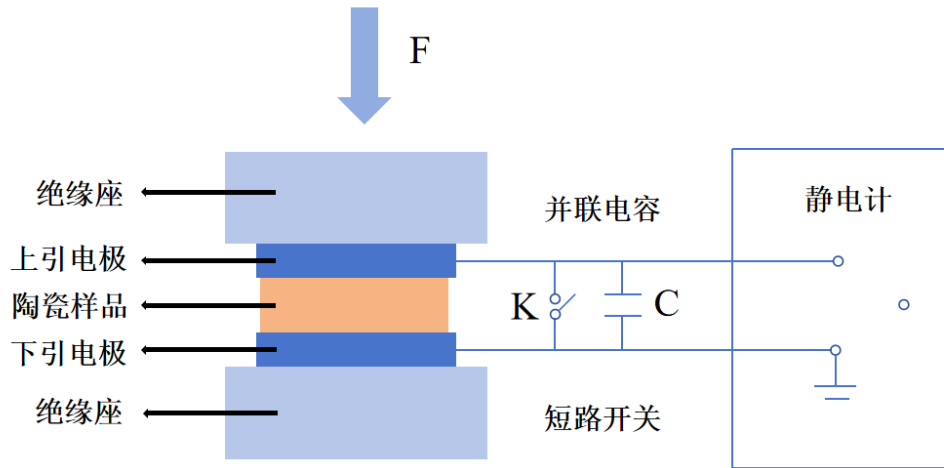


图 2-2 压电性能测试原理图

2.4.2.4 高温电阻率测试

高温电阻率测试对于开发和优化在高温工作条件下使用的压电陶瓷材料尤为关键。本文所有实验样品的高温电阻率均采用武汉佰力博科技有限公司生产的型号为 HRMS-900 高温电阻仪测试获得，测试温度范围为 $200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，测试电压为 10 V 。

2.4.2.5 热稳定性测试

将极化后的陶瓷样品放入箱式炉以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，每间隔一定的温度退火一次。每退火一次冷却至室温测量一次压电系数 d_{33} ，可以得到一系列样品在不同温度下的压电系数 d_{33} 。通过观察压电系数变化趋势，分析 NKBN 基压电陶瓷热稳定性的变化。

第 3 章 A 位空位对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构和性能的影响

3.1 引言

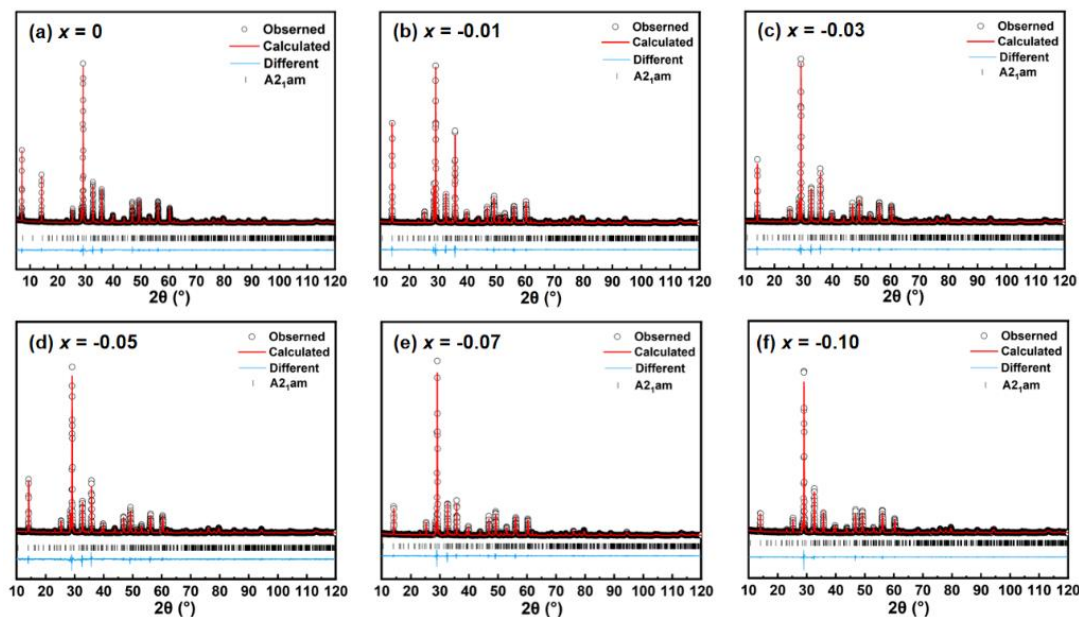
压电陶瓷利用机械振动与电信号相互转换的特性制造生产各种传感器。其中，高温压电传感器因其能够在极端温度下稳定工作，并提供高精度的测量和检测能力，被广泛应用于航空航天、电子和军事工业等领域^[1, 5, 48]。然而，压电陶瓷的实际工作温度通常只有居里温度 (T_c) 的 $1/2 \sim 3/4$ ，因为接近居里温度时会发生去极化现象，导致压电性能迅速丧失^[4]。由于铋层状结构压电陶瓷具有较高的居里温度、高电阻率和低老化率的特点，是当今高温传感器的首选材料之一^[49]。据报道， $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NKBN) 是一种典型的 $m = 2$ 的铋层状无铅压电陶瓷，拥有较高的 T_c 为 650°C ，高电阻率、低老化率等特点被广泛关注^[36]。然而，它也面临着与 BLSFs 相同的问题。一方面，由于受到结构取向的约束导致压电系数较低， d_{33} 为 14 pC/N 。目前，化学掺杂是提高 NKBN 材料压电活性和热稳定性的一种常用方法。例如，用 Ce、Co 和 Mn 掺杂 NKBN 后， d_{33} 分别提高到 28 pC/N 、 23 pC/N 和 25 pC/N ，但当温度接近 450°C 时， d_{33} 均迅速下降。显然，热稳定性还需要进一步提高^[50-52]。另一方面，由于 Bi_2O_3 的熔点为 817°C ，在陶瓷烧结过程中容易挥发，从而增加载流子浓度，生成氧空位和孔洞，这些变化可能影响陶瓷的电学性质，特别是在高温下的性能表现^[53]。关于解决 NKBN 基压电陶瓷中 Bi 挥发问题的报道较少。然而，针对这一问题已经在一些压电陶瓷体系中进行了研究，一般采用通过添加过量的 Bi 来进行补偿的办法。Xun 等人在 $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$ 基陶瓷中，发现适当的 Bi 补偿可以促进结构域切换，并在 $0.7\text{Bi}_{1.02}\text{FeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$ 组分中获得了最高的 d_{33} 为 214 pC/N ， T_c 为 528°C ^[54]。Liu 等人发现过量的 Bi 是减少 $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ 基陶瓷中氧空位的有效方法。其中 $0.96\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_3\text{-}0.04\text{Bi}_{0.525}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 的 d_{33} 达到最大值 522 pC/N ， T_c 为 235°C ^[55]。在 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 基陶瓷中，Li 等人使用过量的 Bi 来补偿挥发的损失，并取得了更好的性能。当 Bi 的补偿量为 0.04 时， d_{33} 达到 15.1 pC/N ，并在 900°C

时保持原始值的 90%， T_c 为 942 °C，在 600 °C 时的电阻率为 $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{[56]}$ 。在上述研究中，发现通过添加过量 Bi 来补偿 Bi 的挥发是提高压电性能和热稳定性的有效方法。在此基础上，提出通过 A 位空位的方法，从 NKBN 基压电陶瓷本身减少 Bi 的含量来达到减轻 Bi 挥发的目的。采用传统的固相合成法制备 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5+x}\text{Nb}_2\text{O}_{9+3x/2}$ ($-100x\text{Bi-NKBN}$, $x = 0, -0.01, -0.03, -0.05, -0.07, -0.10$) 基压电陶瓷，并系统地研究其微观结构、压电性能、介电性能等。

3.2 A 位空位对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构的影响研究

3.2.1 晶体结构

为了更好地分析 NKBN 基压电陶瓷的晶体结构随着 Bi 缺量的增加的变化趋势。本文使用 Jana 2006 软件，并利用 $A2_1am$ 空间群对 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 基压电陶瓷样品结构进行 XRD 精修，如图 3-1 (a) ~ (f) 所示。通过观察 XRD 图谱发现，所有陶瓷样品的主晶相的峰均与标准卡片 JCPDS No. 97-018-6933 的衍射峰相对应。并且所有的 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷样品没有出现杂峰，表明没有第二相生成。同时，我们发现 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷样品的最强峰为 (115) 峰，与 BLSFs 的最高衍射峰 ($112m+1$) 保持一致，这也进一步表明了 Bi 缺量的状态下成功合成了 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷。通过 XRD 精修，我们得到了一系列具体的 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷的晶胞参数，如表 3-1 所示。结果表明，可靠性因子分别为 $R_{wp} < 14\%$ 、 $R_p < 11\%$ 、 $R_{exp} < 4\%$ ， R_{wp} 、 R_p 、 R_{exp} 的值均在合理的范围内，则 XRD 精修结果与实验数据保持高度一致，说明 XRD 精修得到的结果具有可靠性。众所周知，在正交晶系中， a/b 比值表示晶格在 a 轴和 b 轴方向的相对长度比例。这个比值可以用来反映晶格的对称性和畸变程度。若 a/b 的比值接近 1，则意味着 a 轴和 b 轴的长度接近，晶格的畸变程度较小。相反，若 a/b 比值偏离 1，说明晶格在这两个方向上的拉伸或压缩较大，畸变程度较高^[57]。通过观察发现，NKBN 在 Bi 缺量状态时的陶瓷样品的 a/b 比值均比 NKBN 的 a/b 比值大且偏离 1，说明 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷的晶体结构发生扭曲导致晶格畸变增加。此外，Bi 缺量可能导致 NKBN 引入 A 位空位，改变畴的结构，改善晶体结构的极化，从而提高压电性能。

图 3-1 (a) ~ (f) $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷的 XRD 精修表 3-1 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷的晶格参数

Compound	$x = 0$	$x = -0.01$	$x = -0.03$	$x = -0.05$	$x = -0.07$	$x = -0.10$
Space group	$A2_1am$ (36)	$A2_1am$ (36)	$A2_1am$ (36)	$A2_1am$ (36)	$A2_1am$ (36)	$A2_1am$ (36)
a (Å)	5.4833(3)	5.4884(2)	5.4863(2)	5.4885(2)	5.4910(2)	5.4852(2)
b (Å)	5.4758(3)	5.4769(1)	5.4758(2)	5.4746(2)	5.4746(2)	5.4758(2)
c (Å)	25.043(1)	25.069(1)	25.063(1)	25.067(1)	25.077(1)	25.046(1)
V (Å ³)	751.91(9)	753.56(4)	752.96(8)	753.18(5)	753.77(8)	752.28(5)
R_{wp} (%)	9.39	9.89	9.66	12.95	13.08	13.82
R_p (%)	6.85	7.24	7.08	9.65	9.79	10.42
R_{exp} (%)	2.64	2.80	2.72	3.06	3.54	3.59
a/b	1.0013	1.0020	1.0020	1.0025	1.0030	1.0017

在压电陶瓷中，晶体结构的变化是影响压电陶瓷材料性能的重要因素之一。晶胞参数（如 a 、 b 、 c 、 V 、轴长度、角度等）决定了晶体的空间结构和晶格对外界因素（如电场、温度、压力等）的响应能力。对于 NKBN 基压电陶瓷来说，Bi 缺量引发的 A 位空位可能会影响晶胞参数，进而影响晶体的压电性能。为了进一步分析 Bi 缺量对 NKBN 基压电陶瓷结构的影响，系统分析晶格参数 a 、 b 、 c 和晶胞单位单元体积 V 值随着 Bi 缺量的增加的变化趋势，如图 3-2 所示。通过

观察, 可以发现 a 、 b 、 c 、 V 的值随着 Bi 缺量的增加有先增加后减少的趋势。Noguchi 等人通过计算空位能 (Evacancy) 发现, 与 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层相比, 钙钛矿层更容易产生 Bi 空位, 这表明 Bi 空位主要来源于钙钛矿层^[58]。此外, 由于 NKBN 两层的晶格参数不匹配, 钙钛矿层和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层之间存在压应力。空位的形成可以减少钙钛矿层和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层之间的不匹配, 从而缓解原本存在的压应力^[59, 60]。压应力的减小可能会导致晶胞体积的膨胀。因此, 适量的减少 Bi 含量可以减轻压应力, 从而导致晶胞体积增加, 但减少 Bi 含量过多, 空位的数量增加到一定程度, 晶体结构可能会变得不稳定, 大量空位可能导致晶胞内的原子无法有效排列, 这种不规则的结构可能会产生新的内应力, 使晶格收缩。

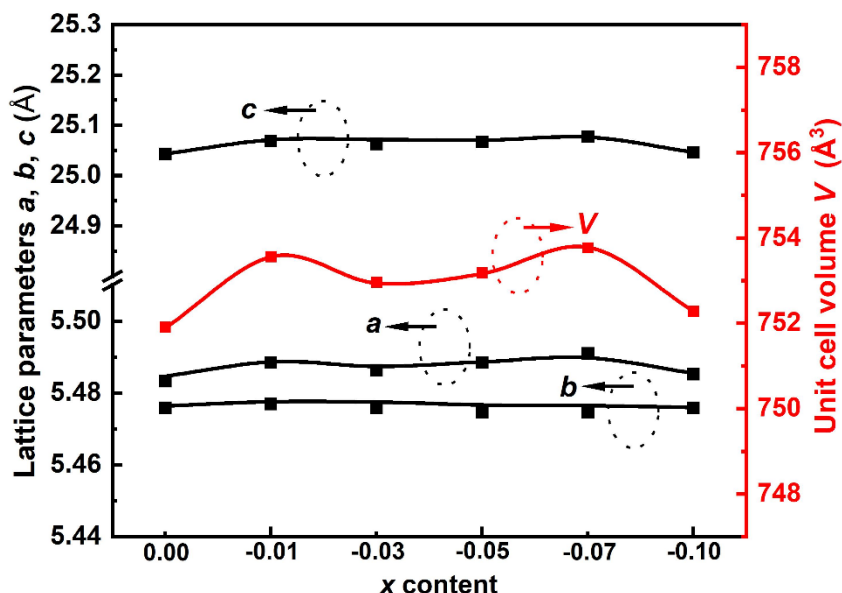


图 3-2 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷的晶格参数 (a 、 b 、 c) 和晶胞单元格体积 (V)

氧空位是压电陶瓷中一种常见的缺陷类型, 它对陶瓷材料的结构、电学性能和稳定性有着重要的影响。通过分析氧空位, 可以更好地理解陶瓷材料的行为, 优化其性能, 从而改善压电陶瓷的应用效果。 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷样品的烧结温度一般高达 1100°C , 但是 Bi_2O_3 的熔点为 817°C , 导致 Bi_2O_3 在陶瓷样品烧结过程中易挥发, Bi 离子减少时, 陶瓷材料的晶体结构需要保持电中性和稳定性。因此, 为了补偿 Bi 离子的缺失, 通常会生成氧空位 (O-vacancy) 来维持电荷平衡, 适量的氧空位能够增强压电材料的压电响应, 但过多的氧空位可能会破坏压电材料的晶体结构稳定性, 导致性能下降。为了分析 NKBN 陶瓷在 Bi 缺量状态下的氧空位浓度的变化, 我们对 NKBN 和 5Bi-NKBN 进行了 XPS 测试, 并根据公式

来计算氧空位浓度。图 3-3 (a) 和 (b) 分别显示了 NKBN 陶瓷和 5Bi-NKBN 陶瓷的 XPS 光谱及分峰拟合结果。本文利用 Advantage 软件对 XPS 光谱峰进行分峰拟合, 结果表明, NKBN 和 5Bi-NKBN 的 XPS 光谱通过分峰拟合得到两个峰。其中, 结合能为 531.1 eV 的峰为缺氧区 (与氧空位相关的区域) V_o'' , 结合能 530.5 eV 时的峰为晶格氧区 (与正常氧离子相关的区域) O_o^x 。一般来说, 氧空位浓度是样品中 V_o'' 的面积与 O_o^x 的面积比值^[61, 62]。计算结果表明, NKBN 陶瓷的氧空位浓度为 0.30, 5Bi-NKBN 陶瓷的氧空位浓度为 0.25。氧空位浓度明显降低, 说明 Bi 缺量可以减轻 NKBN 中 Bi_2O_3 的挥发。而氧空位浓度的降低有利于增加 -100xBi-NKBN 压电陶瓷的压电活性。

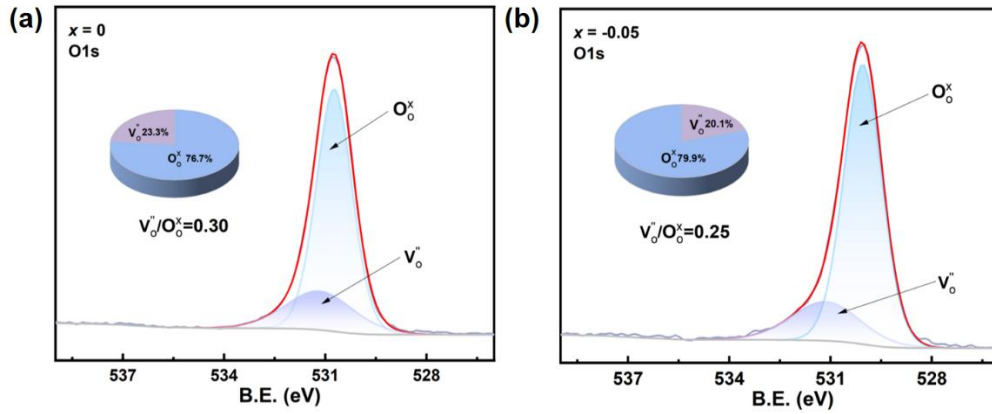


图 3-3 (a) NKBN 陶瓷的 XPS 拟合能谱, (b) 5Bi-NKBN 陶瓷的 XPS 拟合能谱

3.2.2 微观形貌

-100xBi-NKBN 陶瓷样品的自然表面电子扫描电镜图如图 3-4 (a) ~ (f) 所示, 可以观察到所有 -100xBi-NKBN 陶瓷样品的晶粒均呈现明显的层状结构, 这是由于 a - b 平面的表面自由能通常低于 c 轴方向 (垂直于层状结构的方向) 的自由能, 晶粒在该方向上的生长速度更快, 优先扩展, 从而形成层状结构, 导致所有陶瓷样品都表现出典型的 BLSFs 的层状结构^[63, 64]。此外, 所有的陶瓷样品自然表面没有明显的缺陷, 且结构致密, 说明烧结温度合适, 陶瓷样品烧结良好。我们发现随着 Bi 缺量的增加, 晶粒尺寸和晶粒厚度逐渐减小, 这可能是由于 Bi 缺量的陶瓷样品中熔融 Bi_2O_3 液体介质的减少。在制备压电陶瓷过程中, Bi_2O_3 作为一种液体介质, 通常在烧结过程中能够促进反应物的迁移和扩散。当 Bi 缺量增加时, Bi_2O_3 的含量减少, 导致陶瓷中液体介质减少, 进而阻碍了反应物的迁移和扩散, 导致晶粒尺寸发生变化^[65-67]。

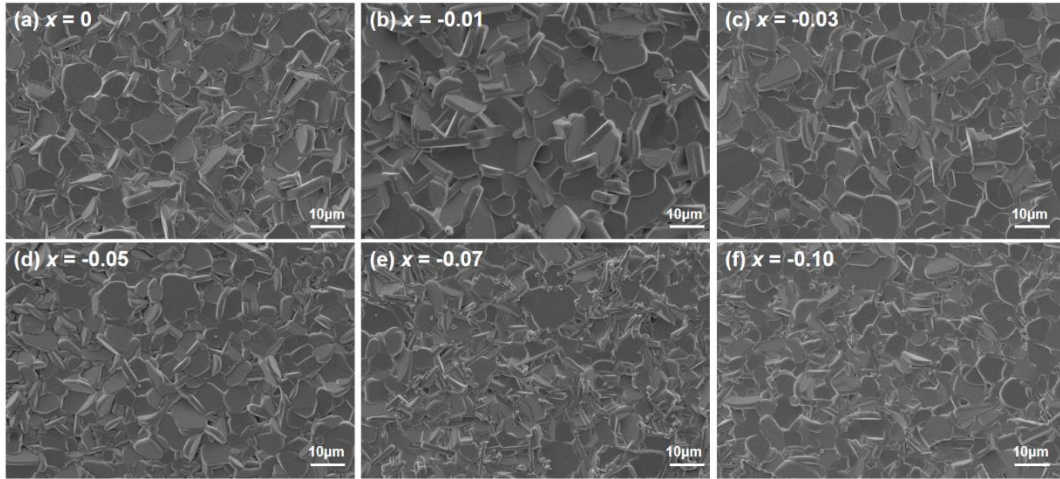


图 3-4 (a) ~ (f) $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷的自然表面扫描电镜图

3.3 A 位空位对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷性能的影响研究

3.3.1 介电性能

$-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷的 ε_r 和 $\tan\delta$ 在 1 MHz 下随温度变化趋势如图 3-5 (a) 所示。通过观察发现，所有 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷样品均有明显的介电峰，介电峰所对应的温度为居里温度 (T_c)。Bi 缺量陶瓷样品的 T_c 和 NKBN 的 T_c 相比略有降低。但是，所有 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷样品的 T_c 均高于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 。此外，介电损耗 $\tan\delta$ 在实际应用中是压电陶瓷材料重要的参数之一，直接影响器件的工作效率和发热情况。因此，研究和优化压电陶瓷的介电损耗对于提高器件性能具有重要意义。可以发现，所有的压电陶瓷样品的 $\tan\delta$ 均在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 后急剧上升，这是由于在高温下加剧了晶格振动和缺陷活动，导致压电陶瓷的介电损耗显著增大。为了进一步分析在高温下 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷的 T_c 和 $\tan\delta$ 的变化，将 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 T_c 和 $\tan\delta$ 随着 Bi 缺量的增加的变化趋势展示在图 3-5 (b) 中。其中 5Bi-NKBN 和 7Bi-NKBN 的 T_c 最低，即便最低的 T_c 也维持在 $651\text{ }^\circ\text{C}$ ，说明陶瓷样品在 Bi 缺量的条件下仍能保持较高的 T_c 。同时，即使在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时高温下，Bi 缺量的陶瓷样品的 $\tan\delta$ 仍能保持为 0.08，而在相同条件下 NKBN 陶瓷样品的 $\tan\delta$ 为 0.32，介电损耗明显降低。这可能是由于 Bi 缺量时氧空位浓度的降低导致缺陷减少。

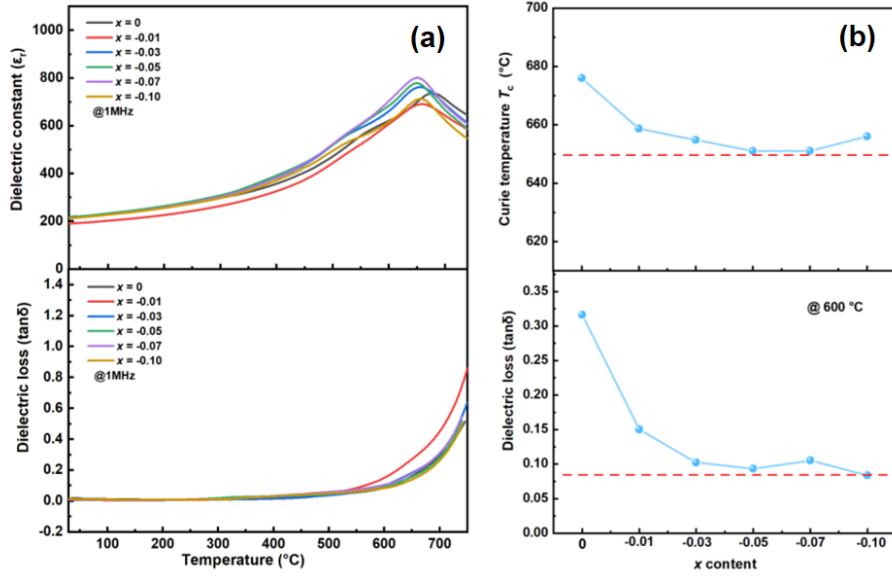


图 3-5 (a) $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷在 1MHz 频率下的 ϵ_r 和 $\tan\delta$, (b) $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷在 600 °C 时 T_c 和 $\tan\delta$ 的变化

3.3.2 电阻性能

一般来说, 陶瓷材料的电阻率越高, 其绝缘性越好, 能够承受更高的电场而不会发生击穿或电流泄漏, 越能够在较高的电场下极化, 从而获得更好的压电性能^[68,69]。其中, 直流电阻率是表征压电陶瓷材料绝缘性能的主要手段。如图 3-6 所示, $-100x\text{Bi-NKBN}$ 压电陶瓷在 200 °C ~ 600 °C 的直流电阻率。通过观察发现, 直流电阻率随温度的升高而显著降低, 直流电阻率与温度呈负相关。这可能是由于在高温下更多的空间电荷被激发、势垒降低、载流子浓度增加以及晶格振动的影响^[70]。此外, 在 600 °C 的高温时, 仍维持较高的电阻率为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。这可能是由于 Bi 缺量的 NKBN 陶瓷中 Bi_2O_3 的挥发得到减轻, 导致氧空位和空穴减少。如图 3-7 所示, 根据阿伦尼乌斯方程计算得到的 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷的载流子活化能 (E_a)。 E_a 表示载流子从初始位置逃逸所需的能量。因此 E_a 越高, 意味着载流子需要更多的能量才能逃逸到导电状态, 电阻率就越高, 如果 E_a 较小, 载流子更容易被激发到导电状态, 参与导电的载流子数量增加, 电阻率降低^[71]。 $-100x\text{Bi-NKBN}$ 压电陶瓷的 E_a 与 NKBN 压电陶瓷的 E_a 相比较低, 这可能是由于 Bi 缺量的 NKBN 陶瓷的晶粒尺寸和厚度减小, 缺陷载流子和杂质离子在晶界处积累所导致的^[72]。同时, 随着 Bi 缺量的增加, E_a 从 1.23 eV 增加到 1.42 eV, 可能是由于 NKBN 随着 Bi 缺量的增加, 导致带电载流子传输的势垒能量增加^[73]。

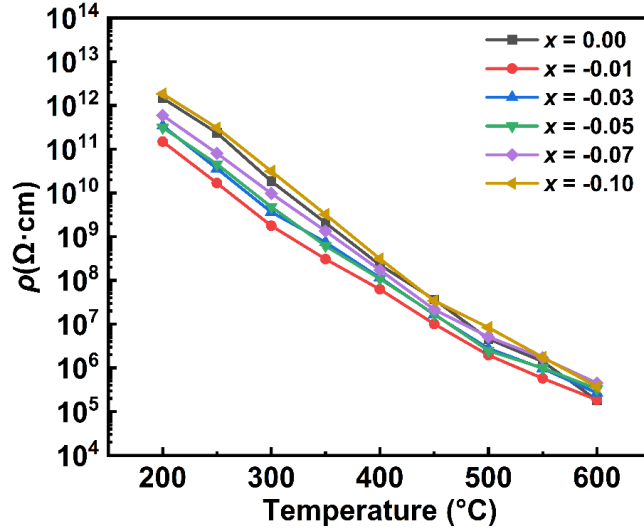


图 3-6 -100xBi-NKBN 陶瓷在 200 °C ~ 600 °C 的直流电阻率

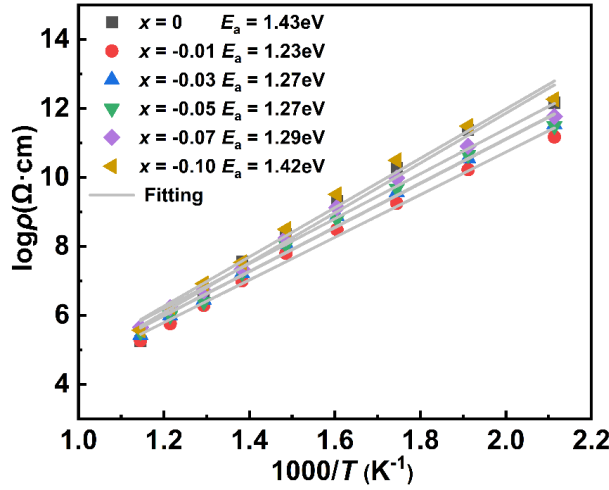


图 3-7 -100xBi-NKBN 陶瓷的载流子活化能 E_a

3.3.3 压电性能

图 3-8 为 NKBN 和 5Bi-NKBN 的雷达图，主要从以下五个方面进行综合考虑，其中包括 T_c 、 d_{33} 、 $\rho @600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\tan\delta @600\text{ }^\circ\text{C}$ 、氧空位浓度。雷达图由五个表达陶瓷性能的因素所组成，这也就表明五个影响因素包围的面积越大，综合性能越好。结果表明，5Bi-NKBN 陶瓷所形成的雷达图的面积最大，在保持较高 T_c 的同时， d_{33} 和直流电阻率也均相对有所提高，并且 $\tan\delta$ 和氧空位浓度也存在明显的降低。虽然 5Bi-NKBN 的 T_c 有所下降，但仍能保持在一个较高的水平 651 °C。除此之外，热稳定性也是压电陶瓷在实际应用中需要考虑的一个重要因素之一。为了研究 NKBN 在 Bi 缺量状态时的热稳定性，对所有陶瓷样品进行退火处理。-100xBi-NKBN 陶瓷的 d_{33} 随退火温度升高的变化趋势如图 3-9 所示。结果表明，

所有陶瓷样品的 d_{33} 均在超过 600 °C 时迅速下降。值得注意的是，当退火温度达到 600 °C 时，5Bi-NKBN 陶瓷的 d_{33} 仅略有下降，保持了 d_{33} 初始值的 97%。5Bi-NKBN 陶瓷的压电性能和热稳定性的提高可能是由于 Bi 缺量引起的结构扭曲和氧空位浓度的降低导致的。同时，其它不同 Bi 含量的组分的热稳定性也均有明显的提高。相比之下，NKBN 在 600 °C 时的 d_{33} 仅为初始值的 67%。这也证明了 NKBN 处于 Bi 缺量的状态下可以大大提高陶瓷样品的热稳定性，为 NKBN 基压电陶瓷在高温领域的应用奠定了良好的基础。

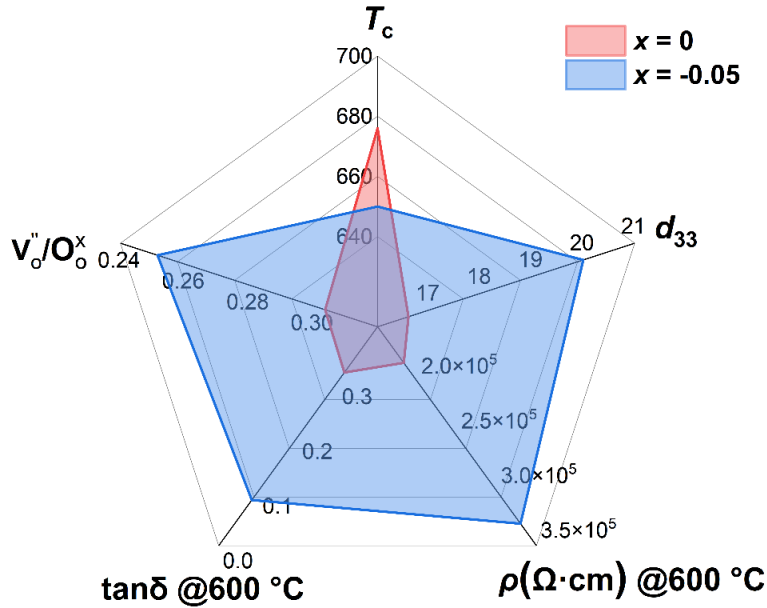


图 3-8 NKBN 和 5Bi-NKBN 的雷达图

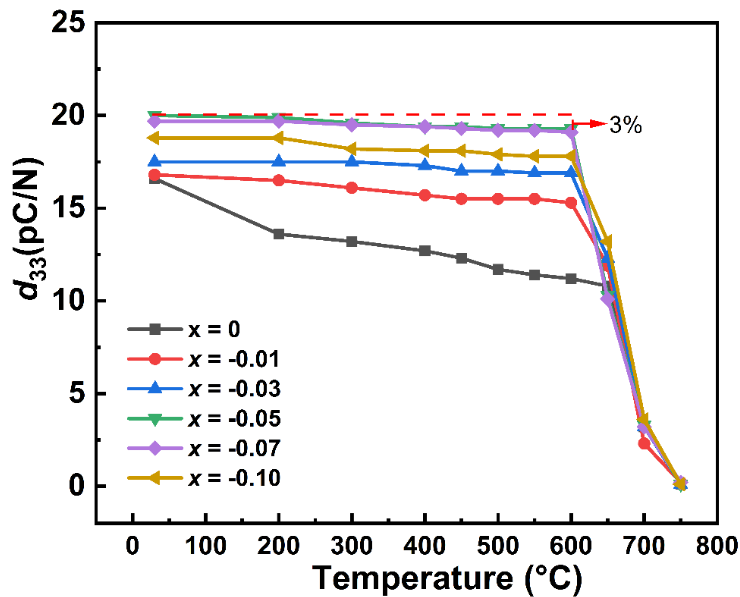


图 3-9 -100xBi-NKBN 的 d_{33} 随退火温度的变化

3.4 本章小结

通过 A 位空位的方法对 NKBN 基压电陶瓷进行组分调控, 采用固态反应法成功合成了 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5+x}\text{Nb}_2\text{O}_{9+3x/2}$ 基压电陶瓷。XRD 精修结果表明, $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷在 Bi 缺量条件下晶格畸变增加。通过陶瓷自然表面的电子扫描显微图像发现陶瓷样品结构致密, 说明陶瓷烧结良好。此外, 通过 XPS 表征计算了氧空位浓度, 发现在 Bi 缺量条件下氧空位浓度降低了。在所有的样品中, 5Bi-NKBN 的综合性能最好, d_{33} 高达 20 pC/N , 且保持着较高的居里温度为 651°C , 以及具有较高的直流电阻率, 在 600°C 时为 $3.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。值得注意的是, 当退火温度为 600°C 时, d_{33} 仍然保持初始值的 97%, 热稳定性得到了很大的提高。这些发现为提高 NKBN 基压电陶瓷的性能提供了新的思路, 并为 NKBN 基压电陶瓷在高温领域的应用奠定了基础。

第 4 章 A/B 共掺对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构和性能的影响

4.1 引言

铋层状结构铁电体 (BLSFs) 具有较高居里温度 ($500\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$)、良好的抗疲劳性和易烧结等优点, 是一种非常有前途的高温压电材料。BLSFs 材料适用于各种极端环境下的电光/光电器件 (如压电-热电器件、自旋电子器件、光学器件和传感器等), 同时也适用于氧化物离子导体 (如氧泵、固体氧化物燃料电池和透氧膜催化剂等) 器^[74-76]。在众多地铋层状结构压电陶瓷材料中, $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 基无铅压电陶瓷因具有较高的居里温度、高电阻率以及老化率低等优点受到广泛关注。但是, 由于自发极化被限制在 a - b 平面内, 导致 BLSFs 陶瓷的压电性能较差^[77, 78]。目前, 通过 A 位离子掺杂、B 位离子掺杂或 A/B 位离子共掺杂, 可以显著改善 BLSFs 陶瓷的压电性能^[79, 80]。将 Nd^{3+} 引入 NKBN 陶瓷的 A 位点, d_{33} 和 Q_m 得到显著提高, 以及 $\tan\delta$ 也发生明显的降低, 其中, $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.3}\text{Nd}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 样品获得了最大的 d_{33} 达到 24 pC/N 、较大的 Q_m 为 2449 以及较低的 $\tan\delta$ (0.40%), 同时还具有较高的居里温度 T_c 为 $632\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[81]。Wang 等人的报告指出, 通过在 NKBN 陶瓷的 B 位掺入 Co_2O_3 , 居里温度 T_c 保持在 $659\text{ }^{\circ}\text{C}$, d_{33} 也有明显的提高为 23 pC/N 。遗憾的是, d_{33} 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的退火温度下呈现出迅速下降的趋势^[51]。因此, NKBN 基陶瓷的压电性能有了显著提高, 但 NKBN 基陶瓷的压电性能的高温稳定性并不令人满意。据我们所知, 目前还没有合适的方法在获得具有高压电系数的同时获得优良的热稳定性的 NKBN 基陶瓷。以往的研究表明, Ce 离子是改善 BLSFs 陶瓷压电性能的 A 位有效添加剂。例如, Ce 离子的引入可以增加 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.94}\text{W}_{0.03}\text{Ta}_{0.03}\text{O}_{12}$ 陶瓷的结构畸变, 从而增强了极化开关和压电性能。其中, $\text{Bi}_{3.96}\text{Ce}_{0.04}\text{Ti}_{2.94}\text{W}_{0.03}\text{Ta}_{0.03}\text{O}_{12}$ 陶瓷的 d_{33} 达到最高为 17.2 pC/N , 与 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.94}\text{W}_{0.03}\text{Ta}_{0.03}\text{O}_{12}$ 陶瓷的 d_{33} 相比增加了 25% ^[82]。此外, B 位掺杂是 BLSFs 陶瓷在保持高 T_c 的同时提高电性能的有效方法。然而, 目前关于 NKBN 基压电陶瓷的 A/B 位共掺杂策略对陶瓷结构、畴结构和电学性能的影响的报道

较少。因此，本文选择 Ce 和 W 离子作为掺杂元素，并分别取代 A 位的 Bi^{3+} 离子和 B 位的 Nb^{5+} 离子，通过调控 A 位的掺杂元素 Ce 的含量，采用固相合成法制备 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ (NKBC_xNW_y , $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$; $y = 0.02$) 压电陶瓷，系统研究 A/B 位共掺对 NKBN 基压电陶瓷的结构、压电性能、畴结构等的影响。

4.2 A/B 共掺对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构的影响研究

4.2.1 晶体结构

NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的 XRD 图谱如图 4-1 (a) 所示。发现所有陶瓷样品的衍射峰均与标准卡片的衍射光谱 (PDF#97-018-6933) 保持一致，并表现为 $A2_1am$ 正交晶结构。并且 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的最大衍射强度均为 (115) 峰，与 BLSFs 的最高衍射峰 (112_{m+1}) 保持一致^[71, 83]。同时，所有的 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷样品没有出现杂峰，表明没有第二相生成，掺杂元素 Ce/W 已经顺利扩散进入 NKBN 晶格中，并且根据离子半径相似性 (Ce^{3+} : 1.143 Å, Ce^{4+} : 0.97 Å, Bi^{3+} : 1.17 Å, W^{6+} : 0.60 Å, Nb^{5+} : 0.64 Å)，Ce 和 W 分别进入了 NKBN 陶瓷的 A 位和 B 位，合成了 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷纯相^[84]。此外，如图 4-1 (b) 所示，将 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的 XRD 图谱的衍射角 2θ 从 29° 放大到 30° 。可以发现随着 Ce 含量的增加，(115) 峰衍射最大值对应的衍射角逐渐向更高的角度移动，这表明引入的 Ce/W 离子导致晶胞收缩。这是因为 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 离子的半径 (Ce^{3+} : 1.143 Å, Ce^{4+} : 0.97 Å) 比 Bi^{3+} 离子的半径 (Bi^{3+} : 1.17 Å) 小，而 W^{6+} 离子的半径 (W^{6+} : 0.60 Å) 比 Nb^{5+} 离子的半径 (Nb^{5+} : 0.64 Å) 小，这一结果与之前的报道相符^[85]。

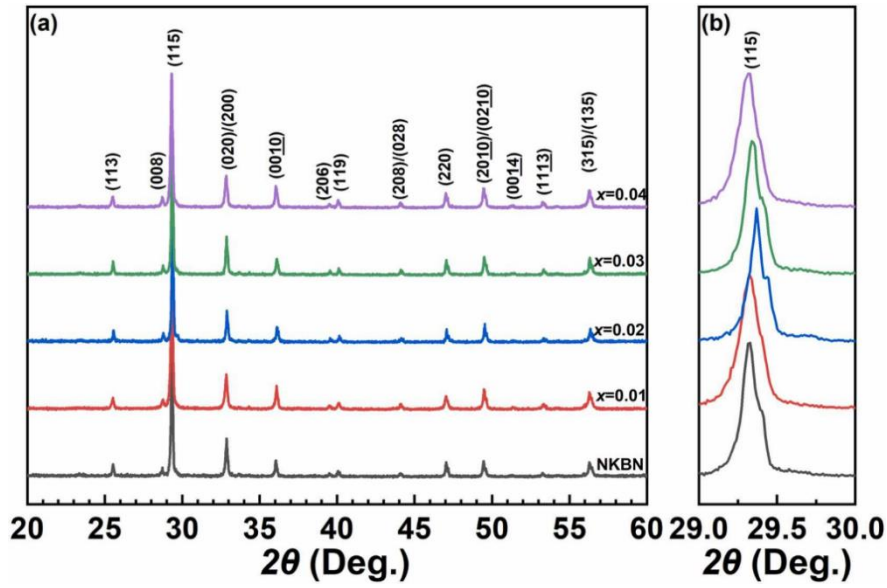


图 4-1 (a) NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的 XRD 图谱, (b) NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的 XRD 图谱衍射角 2θ 从 29° 放大到 30°

拉曼测试是一种利用拉曼散射效应来研究材料的分子和晶体结构、化学成分等重要技术。在压电陶瓷材料的研究中,拉曼测试有着重要的作用。它通过测量材料对激光的散射来获取与分子振动、晶格振动、电子跃迁等相关的信息。如图 4-2 所示为 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的拉曼光谱。在 62 、 83 、 112 、 178 、 216 、 267 、 432 、 561 和 839 cm^{-1} 处可以观察到明显的振动模,这里将光谱大致可分为三个区域,分别为 A-site、 NbO_6 八面体、Nb-O。在 50 cm^{-1} 至 250 cm^{-1} 范围内, 83 、 112 、 178 和 216 cm^{-1} 处出现了明显的拉曼峰,这是可能是由于 A 位的离子 Na、K、Bi 以及引入的 Ce 引起的振动。 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的这些峰值频率向更高频率偏移,这是由于 Ce 的质量 (140.12 g/mol) 比 Bi 的质量 (208.98 g/mol) 小。为了更详细的分析 Ce/W 掺杂引起的晶格振动,将所有陶瓷样品在 250 cm^{-1} ~ 950 cm^{-1} 范围内的拉曼光谱通过峰拟合分解为 8 个相对独立的高斯和洛伦兹分量,并标记为 $\nu_6 \sim \nu_{13}$,如图 4-3 所示。由于 W 的掺杂,与 NbO_6 八面体畸变相关联的 ν_8 和 ν_9 振动模式的强度呈现显著下降趋势,表明 W 的引入减少了正交相畸变^[86]。此外,随着 Ce 元素的增加, ν_{10} 和 ν_{11} 模式变弱,而在 835 cm^{-1} 处的 ν_{13} 模式变强,说明 Nb-O 键的拉伸也发生了变化。

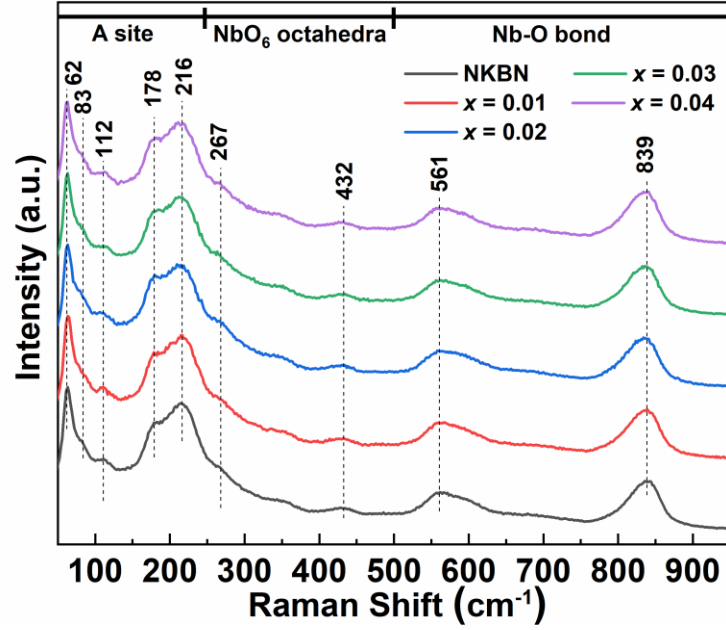


图 4-2 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的拉曼光谱

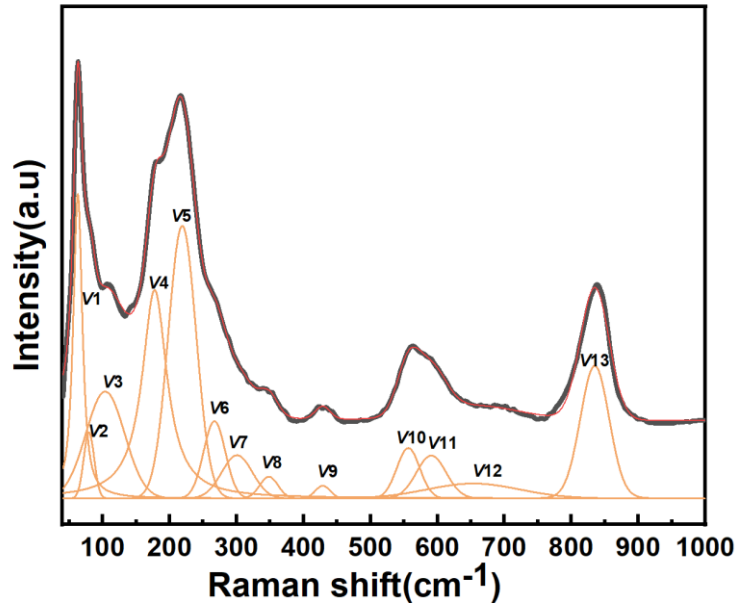


图 4-3 NKBN 陶瓷的拉曼分峰拟合光谱

4.2.2 微观形貌

如图 4-4 所示，展现了 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷样品的自然表面扫描电镜图。NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷均呈现明显的层状结构。这是因为在晶体生长过程中，不同晶面的表面自由能存在显著差异。对于 BLSFs 压电陶瓷， $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的 a - b 平面（平行于层状结构的平面）表面自由能较低，而垂直于 c 轴的平面表面自由能较高。根据晶体生长理论，晶体倾向于沿表面自由能较低的方向快速

生长，因此晶粒在 a - b 平面上的生长速度更快，形成了层状结构^[87,88]。此外，所有的陶瓷样品表面致密，无明显的孔洞等缺陷。样品的密度对于压电陶瓷的应用来说也十分重要，NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 样品的相对密度如图 4-4 (f) 所示。所有样品的相对密度均大于 94%，说明选择 1100 °C 作为烧结温度非常适合，进一步提高烧结温度后，晶粒尺寸会增大，并且可能在显微形态中出现孔洞^[89,90]。且随着 Ce/W 的引入，晶粒尺寸和相对密度均有所增加，这个结果与其他压电陶瓷中研究结果相似^[91,92]。这可能是由于 Ce/W 掺杂降低了晶界能量、引入缺陷和空位以及改善烧结动力学等多种机制，使得晶界扩散变得更加容易，从而显著增强了材料的烧结能力^[93]。同时，Bi 的挥发减缓了扩散机制的动力学过程，从而导致 NKBN 基陶瓷中的晶粒生长减缓。此外，随着 Bi 挥发减少和氧空位的减少，NKBN 基陶瓷的晶粒尺寸增大^[94,95]。

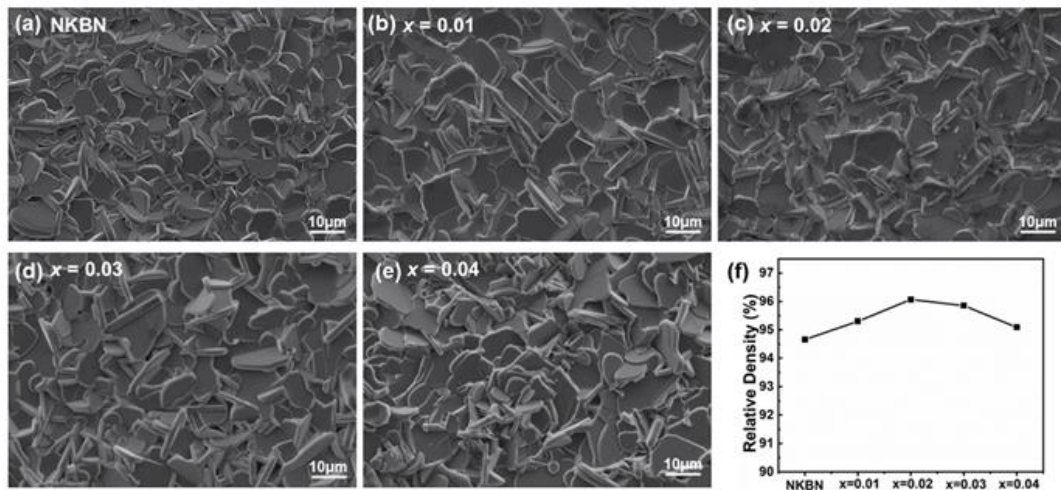


图 4-4 (a) ~ (e) NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷样品的自然表面扫描电镜图，(f) NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷样品的相对密度

4.2.3 畴结构

压电力显微镜 (PFM) 能够提供有关铁电畴结构的高分辨率成像和极化方向等相关信息^[96,97]。为了更好地分析畴结构变化，本文采用 Gwyddion 软件对畴结构图像进行处理。NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.02}\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的 PFM 振幅和相位分别如图 4-5 (a1)、(a2)、(b1)、(b2) 所示。通过观察发现 NKBN 样品的畴结构为不规则的形状，并且尺寸大小呈微米级（大部分大于 2 μm）。与 NKBN 陶瓷样品相比， $\text{NKBC}_{0.02}\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的畴结构发生了明显的变化， $\text{NKBC}_{0.02}\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷畴结构图

像中微米级尺寸的畴占比明显减少，并存在较小的岛状畴。当畴尺寸减小时，陶瓷材料内部的畴壁密度显著增加。众所周知，压电响应与畴结构的尺寸大小以及畴壁密度密切相关。通常较小的畴尺寸有助于提高压电性能，因为小尺寸的畴更容易在外加电场下重新取向或翻转。此外，畴壁密度的增加，意味在外加电场作用下，畴壁可以更容易移动或翻转。因此，可以合理地推断， $\text{NKBC}_{0.02}\text{NW}_{0.02}$ 样品的压电性能的提高，可能由于畴的尺寸减小和畴壁密度增加使畴更加容易翻转重新排列。这表明 Ce/W 掺杂可以细化 NKBN 陶瓷的畴结构，从而提高其压电性能^[98-100]。

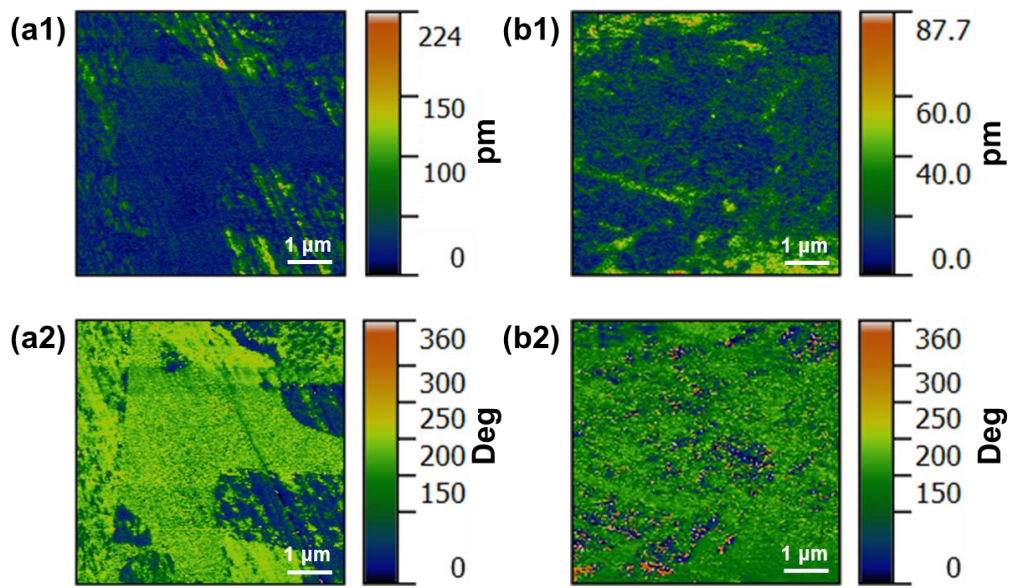


图 4-5 (a1) NKBN 陶瓷的振幅，(a2) NKBN 陶瓷的相位，(b1) $\text{NKBC}_{0.02}\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的振幅，(b2) $\text{NKBC}_{0.02}\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的相位

4.3 A/B 共掺对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷性能的影响研究

4.3.1 介电性能

在 1 MHz 的频率下 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的 ϵ_r 随温度变化趋势如图 4-6 (a) 所示。 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的 ϵ_r 在室温时约为 220，当温度升高到 650 °C 左右时，所有的陶瓷样品均出现了明显的介电峰，这是由于压电陶瓷材料从铁电相转变为顺电相，自发极化消失，不再具有铁电性^[101, 102]。其中，介电峰对应的温度为压电陶瓷材料的居里温度。通过观察发现，所有陶瓷样品的居里温度 (T_c) 均在 650 °C 以上，表明通过引入 Ce/W 掺杂改性后的 NKBN 陶瓷仍能保持着较高的居里温度 T_c 。此外，观察到 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的介电峰在 500 °C

~650 °C展宽，这可能与 Ce/W 的掺杂引起晶格的波动和原子无序性有关^[103]。此外，压电陶瓷材料的介电损耗是衡量压电陶瓷材料性能的重要参数之一，NKBN 和 NKBC_xNW_{0.02} 陶瓷的 $\tan\delta$ 随温度变化的趋势如图 4-6 (b) 所示。所有陶瓷样品的 $\tan\delta$ 在 25 ~ 500 °C较宽的温度范围内保持相对稳定，当温度为 500 °C时 NKBC_xNW_{0.02} 陶瓷的 $\tan\delta$ 低于 0.06。超过 500 °C时，所有的陶瓷样品的 $\tan\delta$ 均呈现迅速增加的趋势。结果表明，NKBC_xNW_{0.02} 陶瓷拥有较高的居里温度的同时介电损耗也较小，为 NKBN 基压电陶瓷在高温领域的应用奠定了坚实的基础。

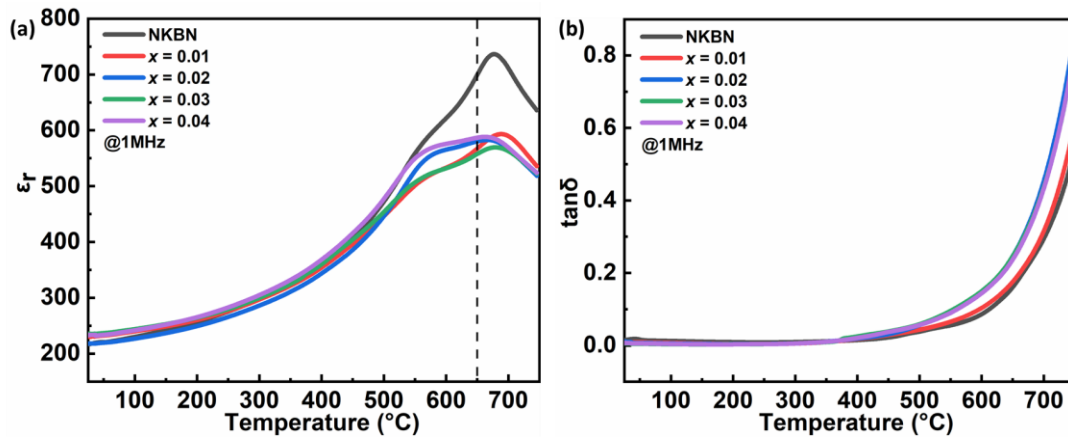


图 4-6 在 1 MHz 的频率下 NKBN 和 NKBC_xNW_{0.02} 陶瓷随温度变化的 ϵ_r 和 $\tan\delta$

4.3.2 电阻性能

阻抗图谱是由复数阻抗的实部 (Z') 作为横轴，虚部 (Z'') 作为纵轴绘制而成，能够直观地表达陶瓷材料的电阻、电容特性、和界面效应等信息。通过分析阻抗图谱，可以深入理解材料的电学性能和物理机制，为优化材料性能提供重要依据。NKBN 和 NKBC_xNW_{0.02} 陶瓷的复阻抗谱图如图 4-7 (a) ~ (e) 所示，测试温度范围为在 450 °C ~ 550 °C，间隔 50 °C 测量一次。通过观察发现在 100 Hz 到 10⁶ Hz 频率范围内所有的陶瓷样品阻抗曲线的实部和虚部之间的关系均表现为一个弧形。使用 Zview 软件，利用单个 R-CPE 电路对阻抗图谱进行拟合，全部拟合成半个圆弧，表明 NKBN 和 NKBC_xNW_{0.02} 陶瓷样品的导电行为可能主要来源于晶粒。阻抗图谱拟合曲线与水平轴的交点随着温度的升高逐渐向原点移动，表明宏观电阻随着温度的升高而减小，则电阻与温度成负相关性^[104]。不幸的是，由于 Ce/W 共掺杂的引入，电阻发生下降。同时，随着 Ce 含量的增加宏观电阻呈现逐渐下降的趋势，电阻下降的原因可能是 Ce 替代了 (Bi₂O₂)²⁺ 层中的 Bi³⁺，

从而改变了周围环境^[57]。为了更具体地分析 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的电阻随温度的变化，本文测试了陶瓷样品在 $200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的直流电阻率，如图 4-8 所示。随着温度的增加，所有陶瓷样品的直流电阻率随着温度的升高而下降，电阻与温度呈现负相关性，这与前文的阻抗图谱规律一致。通过观察发现，在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的直流电阻率也能维持在 $10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 左右，即使在高温下也能维持较高的直流电阻率，这为 NKBN 基压电陶瓷的应用奠定了良好的基础。

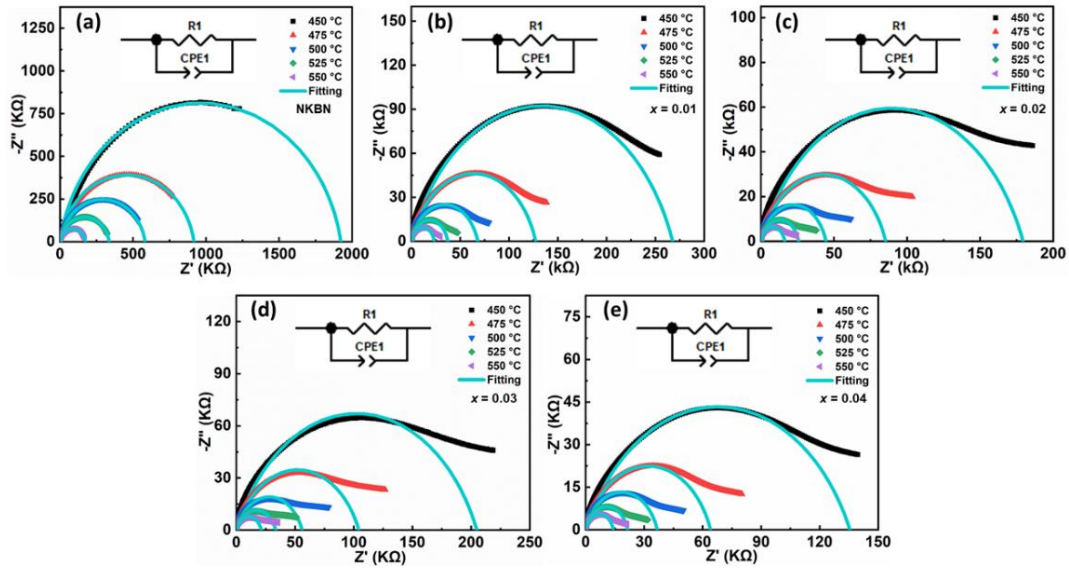


图 4-7 (a) ~ (e) 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的阻抗图谱

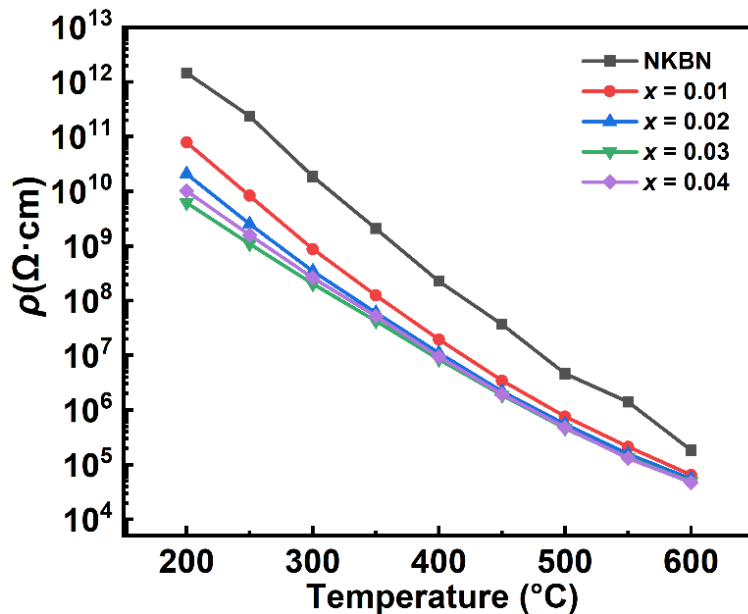


图 4-8 $200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷直流电阻率

阻抗虚部 Z'' 与频率的关系通常反映了压电陶瓷材料的电抗行为，为了进一步分析 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷之间在电学性能之间的区别，在 $450\text{ }^\circ\text{C} \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内，间隔 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 提取一组数据，阻抗虚部与频率的关系如图 4-9 (a) ~ (e) 所示。NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷样品在不同的温度下均能观察到一个特征峰，这也验证了前文中提出的单个 R-CPE 电路模型的合理性^[105, 106]。随着温度的升高，所有陶瓷样品的特征峰的峰值逐渐降低，同时峰值向更高频率偏移。这是因为随着温度升高，陶瓷材料内部的原子热振动增强，使得载流子或偶极子的弛豫时间 τ 变短，根据 Arrhenius 关系，弛豫时间 τ 随温度变化的表达式为^[8]：

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (4.1)$$

其中， τ_0 为指数因子， E_a 为活化能， K_B 为玻尔兹曼常数， T 为温度，由于温度升高， τ 变小，导致阻抗峰值对应的弛豫频率 f_{relax} 按以下关系向高频方向移动：

$$f_{\text{relax}} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (4.2)$$

通过阿伦尼乌斯关系计算得到 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的弛豫激活能，如图 4-9 (f) 所示。通过计算得到 E_{rel} 的范围为 1.23-1.43 eV，则表明弛豫过程与氧空位缺陷有关^[107, 108]。这是由于在陶瓷烧结过程中铋的挥发导致氧空位产生，氧空位产生的原理可以用以下化学方程式表示：



这也进一步说明了 NKBN 基压电陶瓷在高温烧结下 Bi 易挥发，产生氧空位是一种普遍现象^[109, 110]。

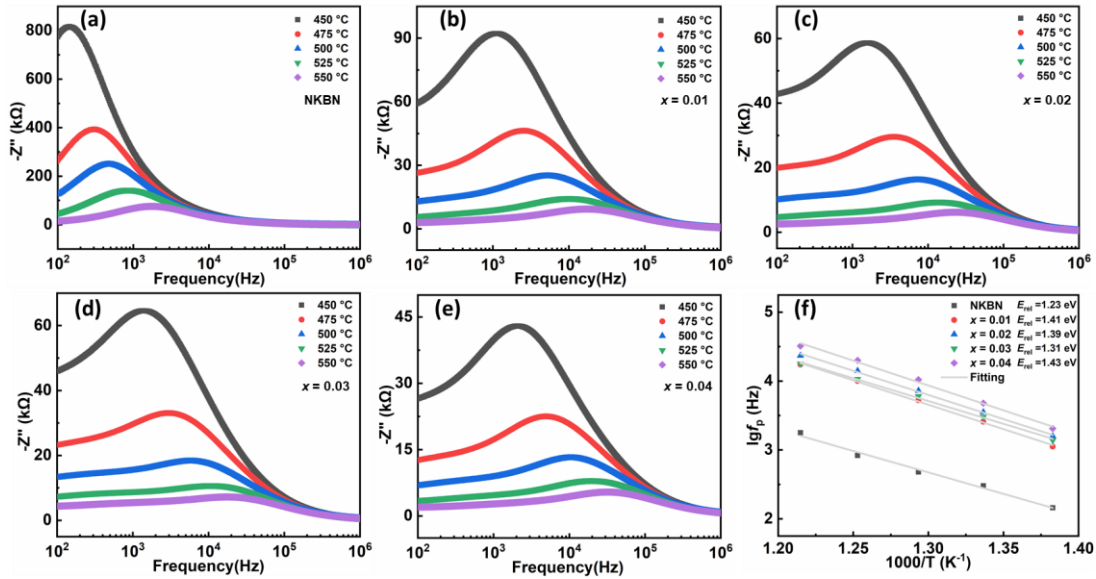
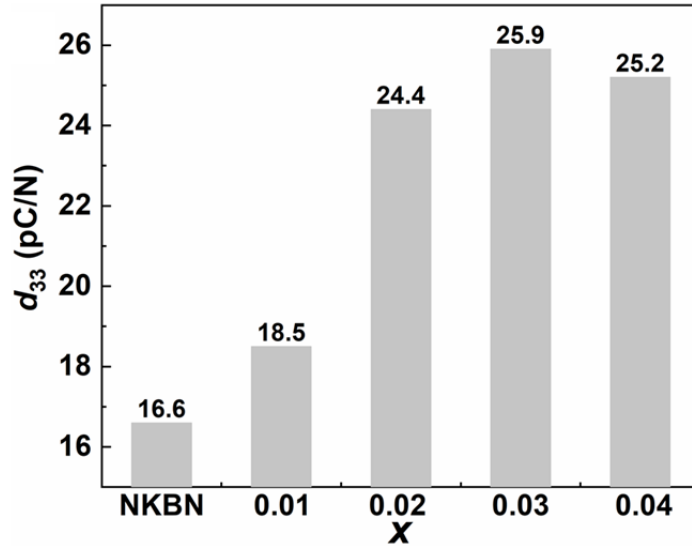
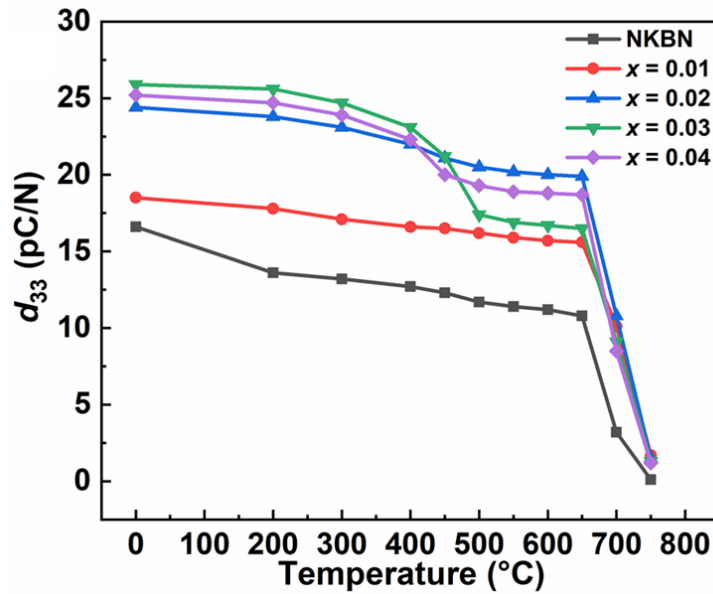


图 4-9 (a) ~ (e) NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷阻抗虚部与频率之间的关系, (f) NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的最大虚部的频率与温度之间的关系

4.3.3 压电性能

NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的压电系数如图 4-10 所示。通过观察发现, 利用 Ce/W 共掺杂策略 NKBN 基陶瓷的压电系数 (d_{33}) 得到显著的提高, 并随着 Ce 含量的增加呈现先增加后减小的趋势, 当 Ce 含量大于或等于 0.02 时, d_{33} 均超过 24 pC/N。其中, $\text{NKBC}_{0.03}\text{W}_{0.02}$ 的 d_{33} 达到最大值为 25.9 pC/N。 d_{33} 的增强可能与铁电畴结构的细化有关, 与上文畴结构部分的分析一致。此外, 良好的热稳定性意味着压电陶瓷能够在较宽的温度范围内保持稳定的压电性能, 适用于高温环境下的长时间工作, 能够确保设备的可靠性和耐用性。因此, 提高压电陶瓷的热稳定性非常重要。NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的 d_{33} 在 $\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的退火的变化如图 4-11 所示。当温度升高至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, NKBN 陶瓷的 d_{33} 降至 11.7 pC/N (仅为初始值的 70%), 而在相同处理条件下, $\text{NKBC}_{0.02}\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的 d_{33} 保持在 20.5 pC/N (为其初始值的 83%), $\text{NKBC}_{0.02}\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的热稳定得到了显著的提高。热稳定性的提高可能是由于适量的 Ce 掺杂 NKBN 导致晶体结构发生扭曲畸变, 使畴壁更容易移动, 从而使畴内的应力释放。通过从压电性能与热稳定性综合考虑, $\text{NKBC}_{0.02}\text{NW}_{0.02}$ 为最优组分。


 图 4-10 室温下的 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的压电系数 d_{33}

 图 4-11 NKBN 和 $\text{NKBC}_x\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的 d_{33} 随着退火温度升高的变化趋势

4.4 本章小结

采用传统的固相合成法合成了一种新型的 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ (NKBC_xNW_y , $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$; $y = 0.02$) 基压电陶瓷。通过 XRD、SEM 以及拉曼光谱测试, 结果表明, Ce/W 分别进入 NKBN 基压电陶瓷的 A 位和 B 位, 并诱导了晶粒生长, 提高了陶瓷致密度。在 PFM 测量结果中, 发现通过引入 Ce/W 离子可以细化 NKBN 基压电陶瓷的铁电畴结构。通过分析复阻抗图谱发现, 导电弛豫与氧空位缺陷有关。在所有的陶瓷样品中, $\text{NKBC}_{0.02}\text{NW}_{0.02}$ 陶瓷的综合性能最好, d_{33} 的最大值为 24.4 pC/N, 并且保持着较高的居里温度为 670 °C。

值得注意的是, d_{33} 在 500 °C 时退火 2 h 保留了 d_{33} 初始值的 83%, 热稳定性得到了显著的提高。本研究为 NKBN 基压电陶瓷获得高压电性能和优良的热稳定性提供了一种简单可行的方法。

第 5 章 A/B 共掺调控 B 位对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构和性能的影响

5.1 引言

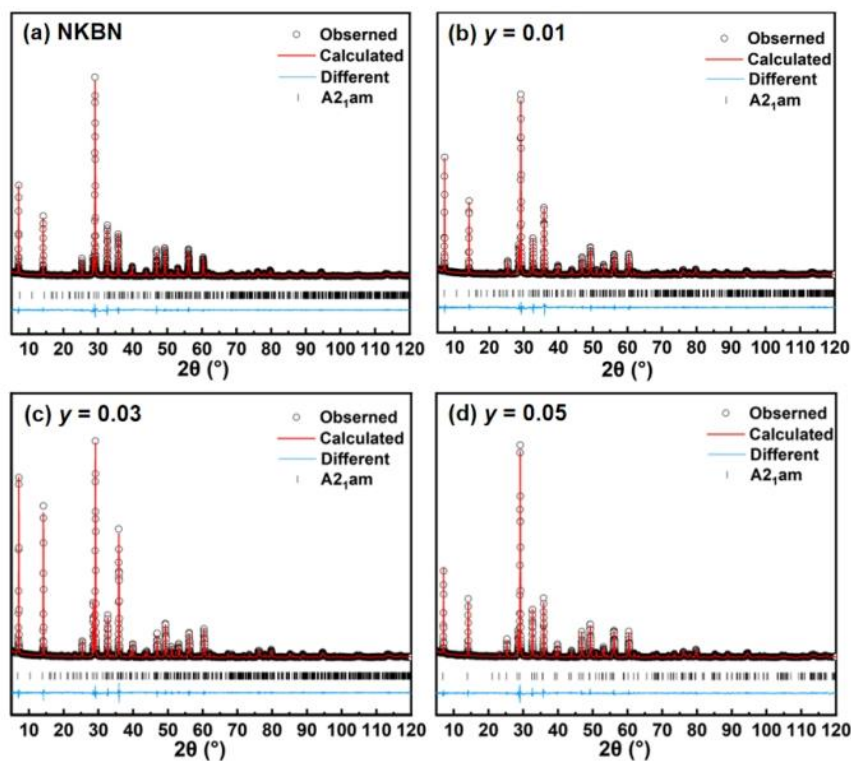
铋层状结构铁电体 (BLSFs) 因其有趣的物理化学性质和广阔的应用前景而受到广泛的关注, 并被广泛应用于航空航天、石油勘探和国防工业等领域^[111]。例如, 在航空航天领域, 为了监测飞机发动机的工作状态, 传感器需要接近发动机的表面, 所以传感器需要在 $300\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内工作^[1, 2]。研究者们通过利用各种技术对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 基无铅压电陶瓷的结构、电学和光学性质进行了研究, 结果表明其晶体结构为 $A2_1am$, 在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下表现出良好铁电性。然而, NKBN 基压电陶瓷表现出了 BLSFs 的固有局限性, 即自发极化被限制在 a - b 平面上, 这便导致了较弱的压电性能^[112]。通常, 通过向 BLSFs 陶瓷的 A 位引入稀土离子 (如 Ce、La、Er 等) 可以改善其电学性能^[113, 114]。另一方面, 通过在铋层状结构压电陶瓷的 B 位引入高价离子 (例如: W^{6+} 、 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 等), 可以降低氧空位浓度和增加电阻率来提高压电活性^[115-118]。据报道, 在 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷中进行 W 施主掺杂可以限制氧空位跳跃并减少缺陷偶极子, 从而提高电阻和击穿电压。W 的掺杂使 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的压电系数 d_{33} 增加了约 2 倍, 且具有良好的热稳定性^[119]。在之前的研究中, 尽管通过掺杂 A 位掺杂或 B 位掺杂已经明显的改善了压电性能, 但高温稳定性仍需要进一步提高。据报道, A/B 共掺杂策略可以有效地提高压电性能和热稳定性, 并且在一些压电陶瓷体系中进行了相关的研究。在 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 基压电陶瓷体系中, 通过利用 Ce/W 共掺杂的策略, 压电陶瓷的性能得到了显著的提高, 其中 $\text{Ca}_{0.96}\text{Ce}_{0.04}\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_9$ 的 d_{33} 达到最大值为 13 pC/N , 电阻率在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到 $10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 并且 d_{33} 在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火温度下才会急剧下降, 具有较好的热稳定性^[118]。Jeong 等人采用 Nb/Ta 共掺杂策略改性 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷, 当掺杂 0.005 mol Nb/Ta 时获得了最大的 d_{33} 为 25 pC/N 、较高的 T_c 为 $690\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以及良好的热稳定性 (当退火温度达到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是 d_{33} 仍能保持初始值的 90%)^[120]。根据上述报道, A/B 位共掺杂策略不仅提高了 d_{33} ,

而且还提高了热稳定性。因此,本文选择 Ce 和 W 离子作为掺杂元素,并分别取代 A 位的 Bi^{3+} 离子和 B 位的 Nb^{5+} 离子,通过调控 B 位的掺杂元素 W 的含量,采用固相反应法成功制备了 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($x=0.03, y=0.01, 0.03, 0.05$) 压电陶瓷样品,系统研究 A/B 位共掺对 NKBN 基无铅压电陶瓷的结构和性能等的影响。

5.2 A/B 共掺调控 B 位对 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷结构的影响研究

5.2.1 晶体结构

NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷的 XRD 图谱如图 5-1 (a) ~ (d) 所示,可以观察到所有陶瓷的实验样品的主晶相均为正交结构,测试结果与标准卡片(JCPDS No.97-018-6933)保持一致^[84]。表明掺杂元素 Ce 和 W 分别成功地掺入 NKBN 的 A 位和 B 位,根据离子半径相似的原理(Bi^{3+} : 1.17 Å, Ce^{3+} : 1.14 Å, Nb^{5+} : 0.64 Å, W^{6+} : 0.60 Å),这一结果与预期结果一致,顺利合成了 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 基陶瓷。为了准确地分析 NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷的晶体结构、原子位置、晶格常数等,利用 Jana 2006 软件和采用 $A2_1am$ 空间群对其陶瓷样品结构进行了 XRD 精修。NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷通过 XRD 结构精修得到了具体的晶胞参数数据,并总结在表 5-1。通过计算得到可靠因子 $R_{wp} < 11\%$, $R_p < 8\%$ 和 $R_{exp} < 4\%$,这一结果表明 XRD 精修后的数据与实验数据高度一致,晶体结构得到了很好的拟合,具有较高的可靠性。根据观察发现晶胞的体积随 W 含量的增加而减小,这是由于 W^{6+} 离子的半径小于 Nb^{5+} 离子的半径。众所周知,正交晶晶体体系中的单元参数 a/b 比值表示晶体结构畸变程度。当 a/b 的比值接近于 1,说明晶格畸变的程度越小,偏离 1 时,晶格畸变的程度越大^[121]。研究发现, $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷的 a/b 比值均大于 NKBN 的 a/b 比值,表明由于 Ce/W 共掺杂,导致 NKBN 晶格畸变增加。

图 5-1 NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷的 XRD 精修图表 5-1 NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}$ 陶瓷的晶体数据和晶格参数

Compound	NKBN	$\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.01}$	$\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.03}$	$\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.05}$
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	$A2_1am$ (36)	$A2_1am$ (36)	$A2_1am$ (36)	$A2_1am$ (36)
a (Å)	5.4833(3)	5.4868(3)	5.4863(2)	5.4857(3)
b (Å)	5.4758(3)	5.4748(3)	5.4788(2)	5.4774(3)
c (Å)	25.043(1)	25.031(1)	25.038(1)	25.029(1)
V (Å ³)	751.91(9)	751.90(11)	752.59(7)	752.06(10)
R_{wp} (%)	9.39	10.56	11.01	10.80
R_p (%)	6.85	7.73	8.01	7.97
R_{exp} (%)	2.64	3.07	3.24	3.06
a/b	1.0013	1.0022	1.0014	1.0015

图 5-2 显示了 NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 在 $40 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的拉曼光谱。通过观察发现 NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 样品在 62、178、216、432、561 和 839 cm^{-1} 处具有强烈的声子振动模式。为了更好地分析晶体结构的演变，利用洛

伦兹函数对拉曼光谱进行了拟合, 并通过 PeakFit 软件将所有样品的拉曼光谱分为 17 个相对独立的峰。从这些峰中选出本文重点分析的结构位置, 并分析 NKBN 拉曼图谱在 Ce/W 共掺的情况下随 W 含量的变化, 如图 5-3 所示。这些峰位于 62 、 178 、 216 、 561 和 839 cm^{-1} 左右, 从低频到高频标记为 ν_1 、 ν_5 、 ν_6 、 ν_{10} 、 ν_{11} 、 ν_{17} 。根据 BLSFs 的结构特性, ν_1 一般对应于 NKBN 陶瓷中 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的 Bi^{3+} 振动, 低频振动模式 ($\nu_2 \sim \nu_5 < 200\text{ cm}^{-1}$) 对应于钙钛矿层中 A 位离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Bi^{3+}) 的振动, 而高频振动模式 ($>200\text{ cm}^{-1}$) 则对应于 NbO_6 八面体的内部振动 [81, 122, 123]。研究发现, ν_1 的振动模式没有发生明显的变化, 不受 Ce 掺杂的影响, 表明 Ce 主要取代的是类钙钛矿层的 Bi, 并不是 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的 Bi。在低频振动模式 178 cm^{-1} (ν_5) 的位置表现出明显的振动模式偏移, 可能是由于掺杂元素 Ce 进入 A 位点而引起的。而在 ν_6 和 ν_{10} 处的振动模式也发生了明显的偏移, 这是由于掺杂元素 W 取代了 B 位元素的 Nb 所导致的 NbO_6 八面体畸变。其中, ν_{11} 、 ν_{17} 处的振动模式也发生了明显的变化, 这也进一步说明了掺杂元素 W 取代 B 位, 导致八面体扭曲畸变引起的 Nb-O 键的拉伸和收缩 [72]。通过分析, 拉曼光谱信息与 XRD 分析的晶格畸变结果一致。

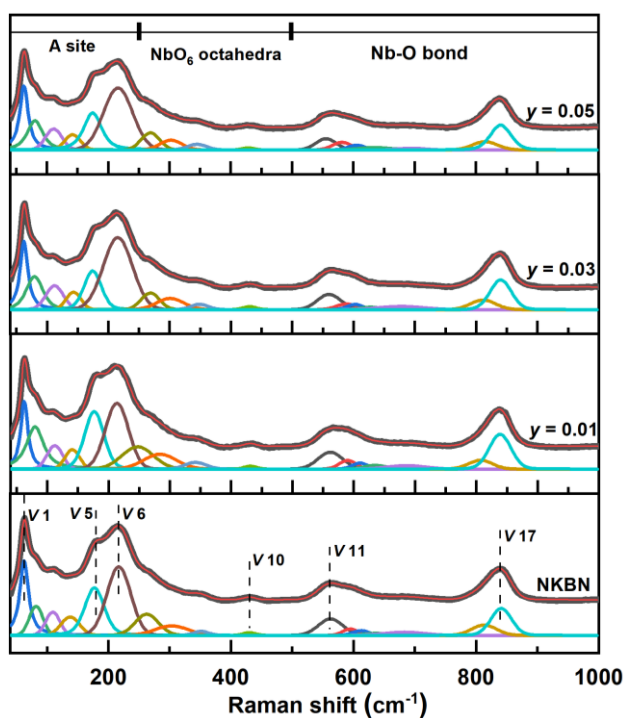


图 5-2 NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 的拉曼光谱

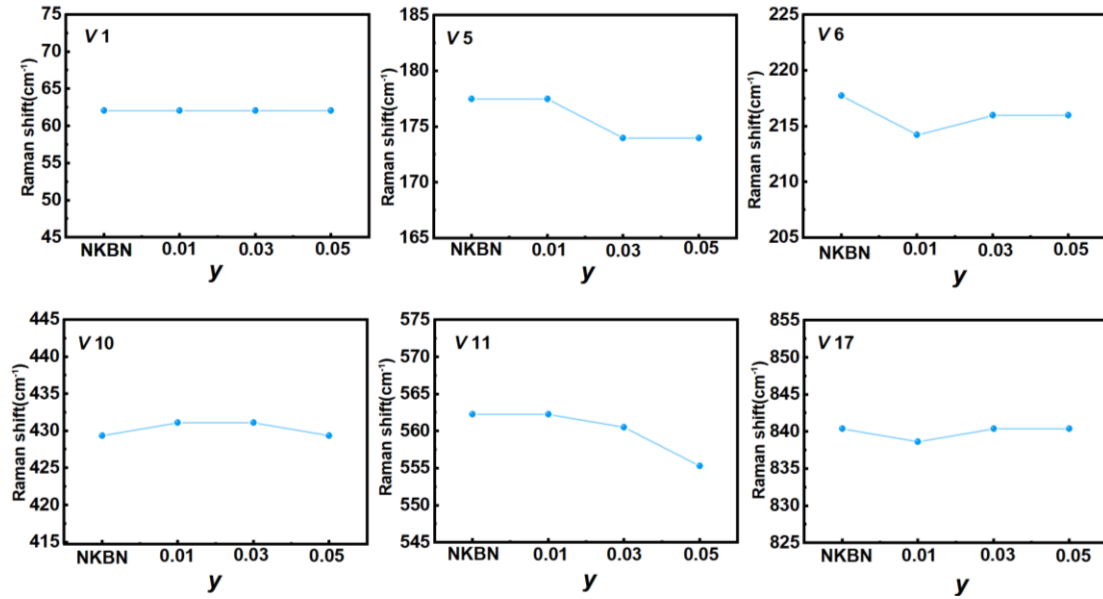


图 5-3 NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 的拉曼位移随着 W 掺杂量的变化

5.2.2 形貌结构

NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷的自然表面形貌的扫描电镜图,如图 5-4 所示。可以观察到所有陶瓷样品的晶粒呈现出明显的层状结构,这是因为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的 a - b 平面(平行于层状结构的平面)表面自由能较低,而垂直于 c 轴的平面表面自由能较高。根据晶体生长理论,晶体倾向于沿表面自由能较低的方向快速生长,因此晶粒在 a - b 平面上的生长速度更快,形成了层状结构。这种形貌与 BLSFs 的典型特征保持一致^[124, 125]。通过观察发现, NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷的自然表面形貌无明显的孔洞等缺陷,结构致密结,表明陶瓷样品的烧结方式合适。此外, NKBN 陶瓷在 Ce/W 共掺杂后陶瓷晶粒尺寸明显长大,但随着掺杂元素 W 的增加晶粒尺寸变化不明显,并且掺杂的 NKBN 基压电陶瓷晶粒在不同组分之间的长宽比差异较小,表明掺杂元素 W 的含量对晶粒的生长影响较小。晶粒的生长可能源于 Ce/W 共掺杂效应,掺杂可能改变晶体结构的对称性,使晶界扩散更容易,促进烧结,降低烧结温度,有利于晶粒的均匀长大^[126]。

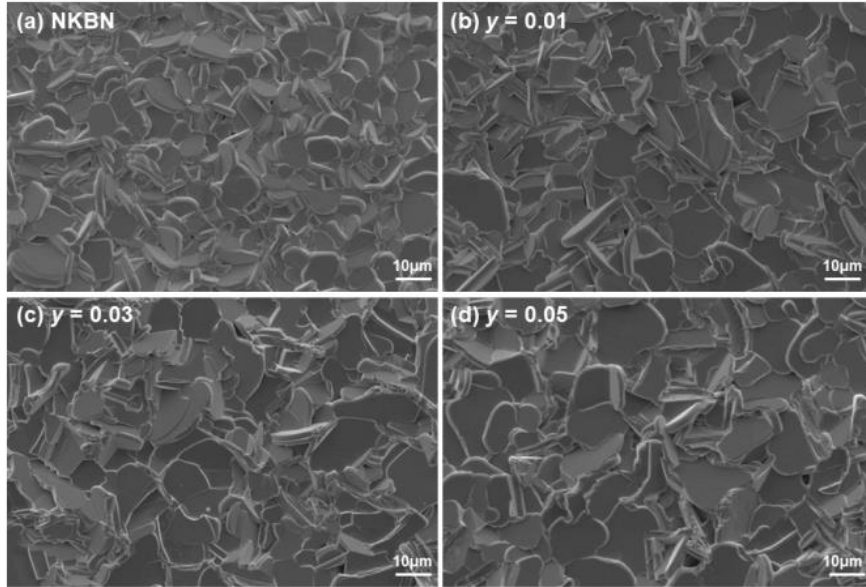


图 5-4 NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷的自然表面形貌扫描电镜图

5.2.3 畴结构

畴的大小、分布、形状以及畴之间的相互作用等因素都与压电性能密切相关，所以研究畴的形貌有助于更好地理解 and 设计具有优异压电性能的材料^[127, 128]。因此，为了分析最佳陶瓷组分 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.01}$ 的压电性能提高的原因，本文采用压电力显微镜（PFM）对 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.01}$ 的畴结构进行观察。如图 5-5 显示了 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.01}$ 的 PFM 振幅、PFM 相位、抛光后的 PFM 样品高度，以及沿（b）中虚线的 PFM 相位变化。其中，图 5-5（a）显示了 PFM 振幅响应，压电信号强度可达到 78 pm。同时，如图 5-5（c）中显示了抛光后样品的高度差仅为 61 nm，说明 PFM 测试结果是可靠的。通过观察我们发现， $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.01}$ 的 PFM 振幅相位呈现的畴为不规则的岛状结构，且畴的尺寸的达到微米级。为了更好地分析畴尺寸和畴壁分布，选取畴结构的局部位置进行分析，如图 5-5（d）显示了沿（b）中虚线的 PFM 相位变化。可以观察到畴的尺寸非常小，即使最大的畴尺寸也小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 。更重要的是， $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.01}$ 具有较高的畴壁密度。众所周知，压电性能与畴尺寸的大小成反比。因此，较小的畴尺寸和较高的畴壁密度可以增加压电响应，这也可能是 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.01}$ 拥有较高的压电性能的重要原因之一^[83, 129]。

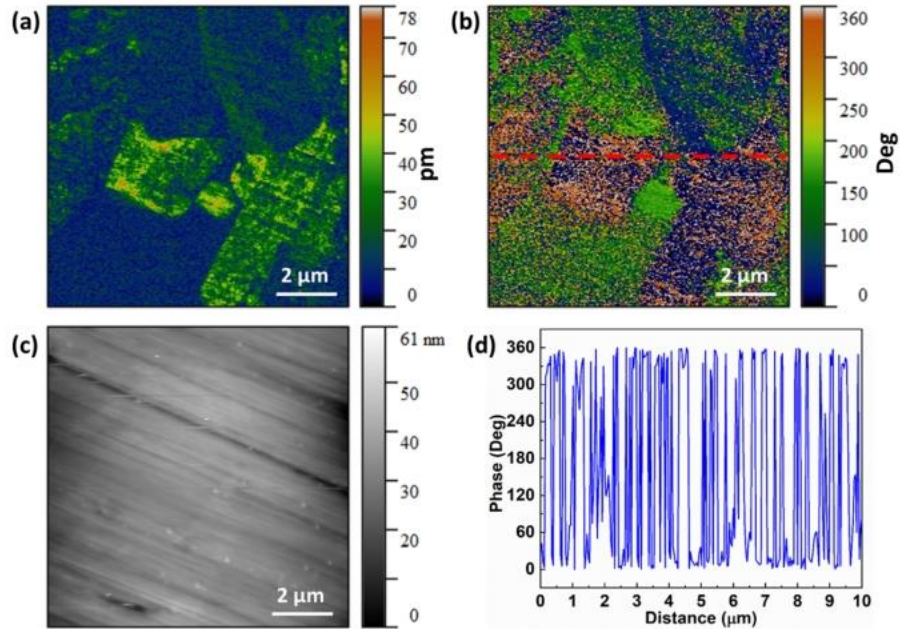


图 5-5 (a) NKBC_{0.03}NW_{0.01} 的 PFM 振幅, (b) PFM 相位, (c) PFM 抛光后的样品高度, (d) 沿 (b) 中虚线的 PFM 相位变化

5.3 A/B 共掺调控 B 位对 Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb₂O₉ 陶瓷性能的影响研究

5.3.1 介电性能

在 1 MHz 下 NKBN 和 NKBC_{0.03}NW_y 的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 随温度变化的趋势如图 5-6 所示。当温度升高到 650 °C 左右时, 所有的陶瓷样品均出现了明显的介电峰, 介电峰对应的温度为压电陶瓷材料的居里温度。所有陶瓷样品的居里温度 (T_c) 均超过 650 °C, 这表明采用 Ce/W 共掺杂策略可以保持 NKBN 基压电陶瓷拥有较高的居里温度。其中, NKBN 陶瓷的 T_c 为 676 °C, 与之前报道的 NKBN 陶瓷 (650 °C) 接近, 说明本文居里温度的测试是可靠的^[52]。随着掺杂元素 Ce/W 的含量增加, T_c 呈现先增后减小的趋势, 当 $y=0.01$ 时, T_c 为 690 °C。此外, 介电损耗也是压电陶瓷实际应用需要考虑的重要因素之一。较低的介电损耗有助于提高压电材料的效率和稳定性, 特别是在高频率和高功率应用中。介电损耗过高可能导致能量损失, 降低材料的性能。在室温 ~300 °C 的温度范围内, 所有的陶瓷组分的介电损耗维持在一个平稳的状态。相对于 NKBN 压电陶瓷, 通过 Ce/W 共掺杂的压电陶瓷的介电损耗发生了显著的降低, 其中 NKBC_{0.03}NW_{0.01} 的介电损耗最低, 即使在 300 °C 时也才仅为 0.004。在 300 °C 后逐渐明显增加, 这是由于在高温下加剧了晶格振动和缺陷活动, 导致压电陶瓷的介电损耗显著增大。

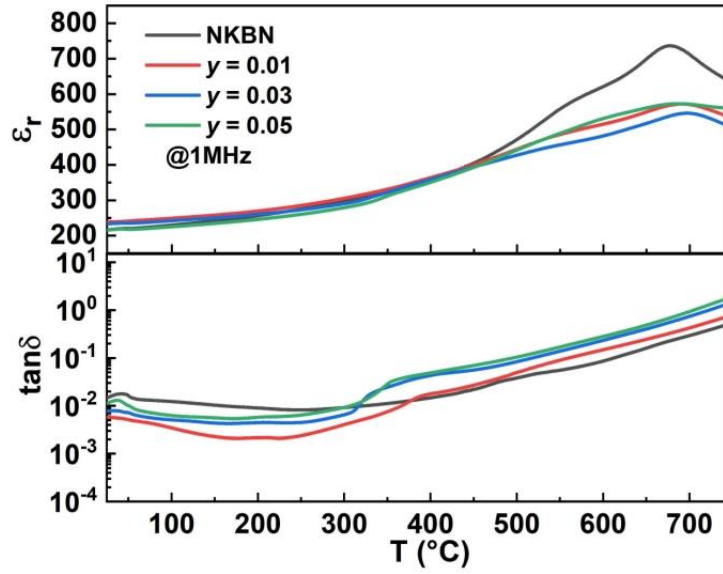


图 5-6 NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷在 1MHz 的频率下的 ϵ_r 和 $\tan\delta$

5.3.2 电阻性能

对于多晶材料,通过分析奈奎斯特图中不同的半径和弧线,可以深入理解材料的电导机制和电阻来源^[130, 131]。奈奎斯特图主要是由阻抗的实部和虚部组成,一般呈现为弧形或半圆形,也称为 Cole-Cole 图。如图 5-7 (a) 所示, NKBN 的奈奎斯特图只有一个圆弧。相比之下, $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 的奈奎斯特图均由两个圆弧组成,如图 5-7 (b) ~ (d) 所示。这表明由于 Ce/W 的掺杂导致 NKBN 基压电陶瓷的导电过程发生了变化。因此,使用 Zview 软件创建了不同的等效电路,并进行了拟合和模拟。其中,采用单个 R-CPE 电路对 NKBN 压电陶瓷的阻抗图谱拟合出半个圆弧,表明 NKBN 压电陶瓷的晶粒对宏观电阻起着主要作用。而 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 压电陶瓷采用两个并联的 R-CPE 电路拟合出两个半圆弧,表明晶界和晶界对宏观电阻均有贡献^[132]。通过观察发现随着掺杂元素 Ce/W 含量的增加, $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷的晶界电阻也逐渐增加,这可能是由于引入 Ce/W 离子后,晶粒生长导致晶界面积减小所致^[133]。另一个可能的原因是,在晶界处扩散的 Ce/W 离子可以捕获自由电子并抑制其自由输运,从而导致晶界电阻增加^[134]。众所周知,奈奎斯特图的低频区域对应于晶界电阻,而高频区域则对应于晶粒电阻。通过拟合分析得到了 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 压电陶瓷的晶界电阻的具体数据,如表 5-2 所示。可以看出,在 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.01}$ 组分中,晶粒和晶界的电阻响应程度相似,但随着 W 元素含量的增加,晶界电阻明显大于晶粒电阻。

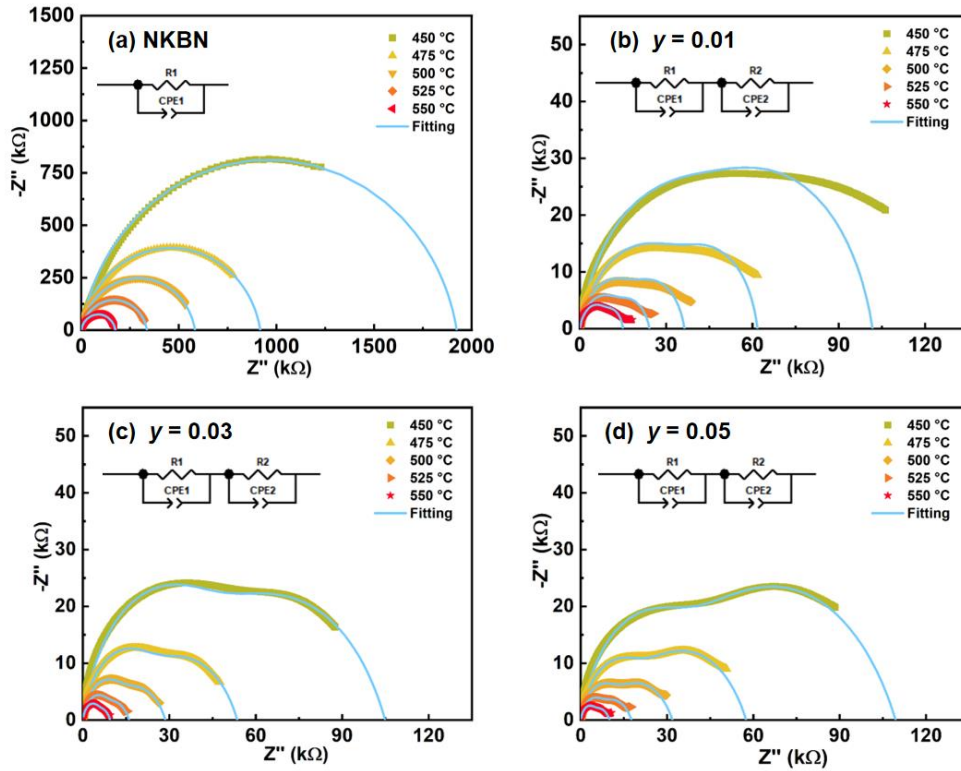


图 5-7 (a) ~ (d) NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷在 450 °C ~ 550 °C 温度范围内的奈奎斯特图

表 5-2 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷的晶界电阻和晶粒电阻的具体参数

compound	R	450 °C	475 °C	500 °C	525 °C	550 °C
$y = 0.01$	G	44367	37795	18908	13195	9636
	GB	57333	23914	17427	10981	5287
$y = 0.03$	G	40496	21178	11833	7360	4301
	GB	64351	32351	16670	8650	5098
$y = 0.05$	G	31971	17912	10007	6251	4153
	GB	77446	39540	21845	11348	5808

为了进一步区分晶粒和晶界在宏观电阻中起到的作用,采用电模量图进行分析^[135]。如图 5-8 (a) ~ (d) 所示, NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷在 450 °C ~ 550 °C 温度范围内的电模量图。它与奈奎斯特图不同,电模量图主要描述了晶粒和晶界对电容的贡献^[135]。通过观察发现, NKBN 的电模量图在 10^2 - 10^6 Hz 的频率范围内有两个特征峰,这意味着晶粒和晶界都对电容产生了响应。其中,低频区域的特征峰对应于晶界对电容的响应,高频区域的特征峰则对应于晶粒对电容的响应。

而 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 的电模量图只能看到一个特征峰,说明只有晶粒对电容有响应,也表明了 Ce/W 共掺策略改变了 NKBN 基压电陶瓷的导电性为^[136]。此外,通过观察发现 NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 的晶粒响应特征峰在低温下对应较低的频率,这意味着由应力产生的电荷可以维持更长时间。但当温度逐渐升高时,热振动增加,特征频率峰向更高的频率移动,这表明由应力产生的电荷无法维持更长时间。

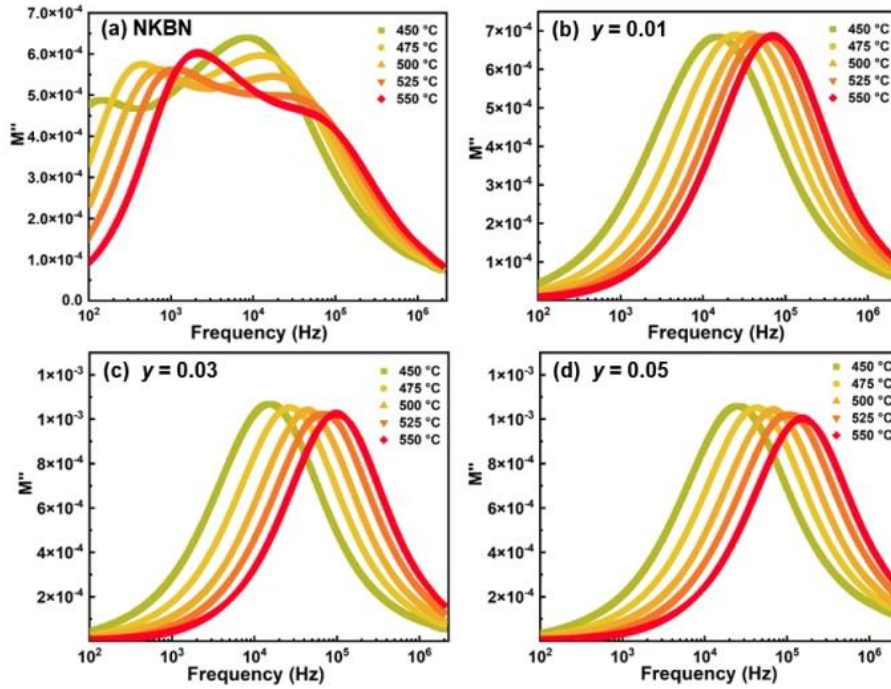


图 5-8 (a) ~ (d) NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷在 450 ~ 550 °C 温度范围内的电模量图

5.3.3 压电性能

如图 5-9 所示, NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷综合性能的对比图。通过与 NKBN 基压电陶瓷样品对比, $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷的压电系数 d_{33} 得到了显著提高,同时居里温度 (T_c) 也有所提高,且介电损耗 $\tan\delta$ 也得到了显著的降低。特别是 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.01}$ 组分, d_{33} 从 16.6 pC/N 增加到最大值 23.1 pC/N,居里温度从 676 °C 增加到 690 °C,介电损耗从 0.015 下降到 0.006。此外,高温压电陶瓷的温度稳定性对高温应用极为重要,良好的温度稳定性可以确保陶瓷在高温环境下仍能保持优异的压电性能和介电特性,避免性能下降或失效,这对于传感器、致动器和其他高温工作环境中的应用至关重要。如图 5-10 所示, NKBN 和 $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_y$ 陶瓷的 d_{33} 随退火温度的变化。结果表明,超过 650 °C 时,所有陶瓷样品的 d_{33} 急剧下降。其中, $\text{NKBC}_{0.03}\text{NW}_{0.01}$ 陶瓷在 650 °C 时 d_{33} 为 19.8 pC/N,

维持在 d_{33} 初始值的 86%。然而，NKBN 压电陶瓷在 650 °C 下的 d_{33} 仅为初始值的 65%，表明热稳定性得到了显著的提高。综上，采用 Ce/W 共掺杂策略取代 NKBN 基压电陶瓷的 A/B 位，在压电性能、居里温度提高的同时热稳定性也得到了显著的提高，为其在高温领域的应用奠定了基础。

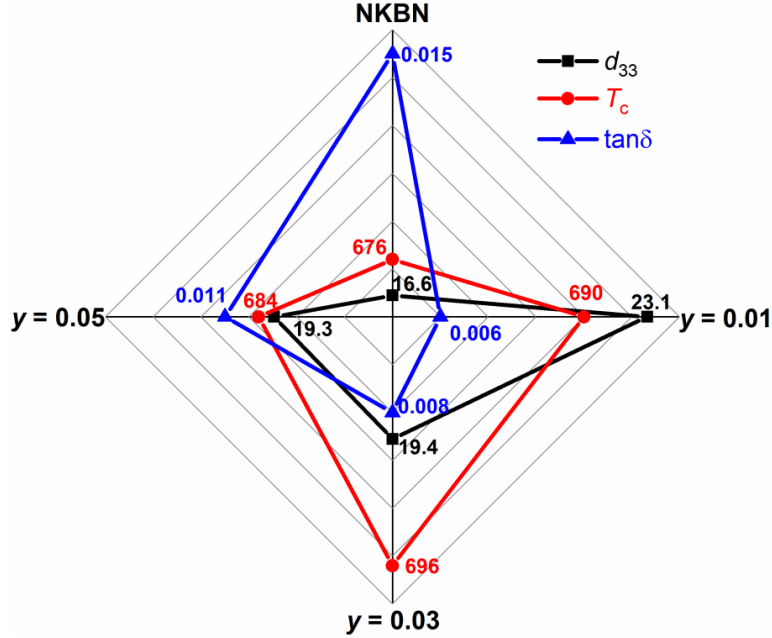


图 5-9 NKBN 和 NKBC_{0.03}NW_y 陶瓷综合性能的对比

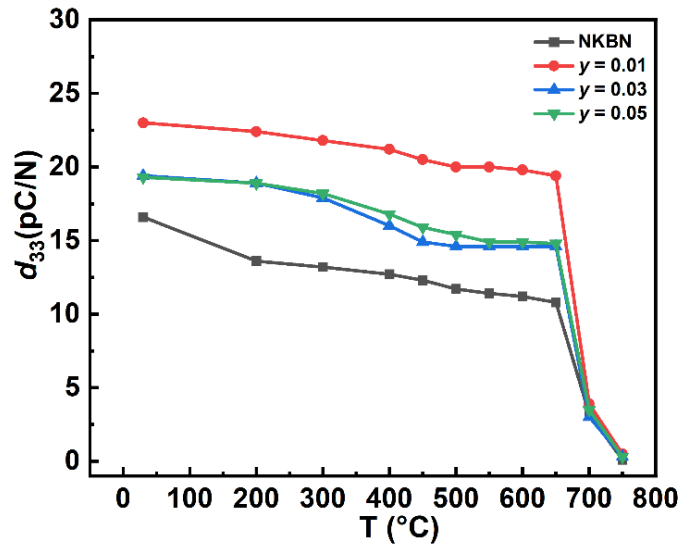


图 5-10 NKBN 和 NKBC_{0.03}NW_y 陶瓷的 d_{33} 随退火温度的变化

5.4 本章小结

采用传统的固相反应法制备了 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($x = 0.03$, $y = 0.01, 0.03, 0.05$) 陶瓷。陶瓷样品经过 XRD 精修、拉曼图谱拟合分析以及自然

表面微观扫描电镜图分析,结果表明,Ce/W 的引入导致晶格畸变增加,晶粒生长,陶瓷样品结构致密。奈奎斯特图和电模量结果表明,由于 Ce/W 的引入对电阻的响应由晶粒响应转变为晶粒、晶界共同响应,而电容则相反,由晶粒、晶界共同响应转变为晶粒响应。在 PFM 测量结果中, $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.47}\text{Ce}_{0.03}\text{Nb}_{1.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_9$ 拥有微米级尺寸的畴和较高的畴壁密度。在所有的陶瓷组分中, $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.47}\text{Ce}_{0.03}\text{Nb}_{1.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_9$ 为最佳组分, d_{33} 的最大值达到 23.1 pC/N,且具有较高的 T_c 为 690 °C。值得注意的是,当退火温度达到 650 °C 时保温 2 h, d_{33} 仍能维持初始值的 86%,具有良好的热稳定性。本研究为提高 NKBN 基压电陶瓷的压电性能和热稳定性提供了新的思路。

第 6 章 结论与展望

6.1 总结

本文以 NKBN 压电陶瓷为基体材料，采用掺杂改性的方式对 NKBN 基压电陶瓷进行组分调控，引起晶格畸变增加，细化畴尺寸，从而提高 NKBN 基压电陶瓷的压电活性以及热稳定性，并系统地对陶瓷样品的晶体结构、微观形貌、畴结构、压电性能、介电性能等进行深入地分析。首先，我们针对 Bi_2O_3 在陶瓷烧结过程中易挥发的问题，提出用 A 位空位的方法来调控 NKBN 基压电陶瓷的性能；此外，采用 A/B 位共掺策略对 NKBN 基压电陶瓷进行组分调控，从而提高其综合性能；最后，在第二部分 Ce/W 共掺的基础上，系统地研究了 B 位掺杂元素为变量时对 NKBN 基压电陶瓷微观结构和电学性能的影响。以上三个关于 NKBN 基压电陶瓷改性的具体研究内如下：

(1) 通过 A 位空位的方法对 NKBN 基压电陶瓷进行组分调控，采用固态反应法成功合成了 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Nb}_2\text{O}_{9+3x/2}$ 基压电陶瓷。XRD 精修结果表明， $-100x\text{Bi-NKBN}$ 陶瓷在 Bi 缺量条件下晶格畸变增加。通过陶瓷自然表面的电子扫描显微图像发现陶瓷样品结构致密，说明陶瓷烧结良好。此外，通过 XPS 表征计算了氧空位浓度，发现在 Bi 缺量条件下氧空位浓度降低了。在所有的样品中， 5Bi-NKBN 的综合性能最好， d_{33} 高达 20 pC/N ，且保持着较高的居里温度为 $651\text{ }^\circ\text{C}$ ，以及具有较高的直流电阻率，在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 $3.3\times 10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 。值得注意的是，当退火温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时， d_{33} 仍然保持初始值的 97%，热稳定性得到了很大的提高。这些发现为提高 NKBN 基压电陶瓷的性能提供了新的思路，并为 NKBN 基压电陶瓷在高温领域的应用奠定了基础。

(2) 采用传统的固相合成法合成了一种新型的 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($\text{NKBC}_x\text{NW}_y, x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04; y=0.02$) 无铅压电陶瓷。通过 XRD、SEM 以及拉曼光谱测试，结果表明，Ce/W 分别进入 NKBN 基压电陶瓷的 A 位和 B 位，并诱导了晶粒生长，提高了陶瓷致密度。在 PFM 测量结果中，发现通过引入 Ce/W 离子可以细化 NKBN 陶瓷的铁电畴结构。通过分析复阻抗图谱发现，

导电弛豫与氧空位缺陷有关。在所有的陶瓷样品中, NKBC0.02NW0.02 陶瓷的综合性能最好, d_{33} 达到最大值为 24.4 pC/N , 并且保持着较高的居里温度为 670°C 。值得注意的是, d_{33} 在 500°C 时退火 2 h 保留了 d_{33} 初始值的 83% , 热稳定性得到了显著的提高。本研究为 NKBN 基压电陶瓷获得高压电性能和优良的热稳定性提供了一种简单可行的方法。

(3) 采用传统的固相反应法制备了 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($x = 0.03$, $y = 0.01, 0.03, 0.05$) 陶瓷。陶瓷样品经过 XRD 精修、拉曼图谱拟合分析以及自然表面微观结构扫描电镜图分析, 结果表明, Ce/W 的引入导致晶格畸变增加, 晶粒生长, 陶瓷样品结构致密。奈奎斯特图和电模量结果表明, 由于 Ce/W 的引入对电阻的响应由晶粒响应转变为晶粒、晶界共同响应, 而电容则相反, 由晶粒、晶界共同响应转变为晶粒响应。在 PFM 测量结果中, $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.47}\text{Ce}_{0.03}\text{Nb}_{1.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_9$ 拥有微米级尺寸的畴和较高的畴壁密度。在所有的陶瓷组分中, $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.47}\text{Ce}_{0.03}\text{Nb}_{1.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_9$ 为最佳组分, d_{33} 的最大值达到 23.1 pC/N , 且具有较高的 T_c 为 690°C 。值得注意的是, 当退火温度达到 650°C 时保温 2 h , d_{33} 仍能维持初始值的 86% , 具有良好的热稳定性。本研究为提高 NKBN 基压电陶瓷的压电性能和热稳定性提供了新的思路。

6.2 展望

本文以 NKBN 压电陶瓷为基体, 为了实现其在高温领域的实际应用, 采用掺杂改性的方式进行组分调控, 并取得了部分成果。但是, 在其性能方面仍需进一步的提高。结合已有的实验基础, 提出以下展望:

(1) 在 A 位空位的基础上进行 A 位镧系、高价离子等掺杂, 系统研究 A 位改性对结构的影响, 结合计算筛选出可大幅度提高压电性能的元素, 以期厘清 A 位改性对结构演化及性能的影响规律, 获得一系列具有高居里温度、大压电系数和优异稳定性的高温压电陶瓷材料。

(2) 采用 B 位混合价掺杂策略进行改性, 系统研究掺杂离子对 NKBN 钙钛矿层畸变程度、氧八面体旋转情况以及层间匹配性的影响, 结合理论计算, 揭示 NKBN 压电性的来源, 为获得具有大压电系数的 NKBN 陶瓷, 奠定理论基础。

(3) 开发更多的不同离子组合方式进行 A/B 位共掺策略, 系统分析 A/B 位

共掺对 NKBN 微结构演变规律，建立结构与性能的对应关系，实现结构的可控调控和达到性能优化的最佳程度。

参考文献

- [1] Turner R C, Fuierer P A, Newnham R E, etc. Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review[J]. *Applied Acoustics*, 1994, 41(4): 299-324.
- [2] Zhang S J, Yu F P. Piezoelectric materials for high temperature sensors[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(10): 3153-3170.
- [3] 王守德, 刘福田, 芦令超, 等. 高居里点压电陶瓷材料研究进展[J]. *山东陶瓷*, 2004, 27(4): 14-17.
- [4] Yan H X, Zhang H T, Reece M J, etc. Thermal depoling of high Curie point Aurivillius phase ferroelectric ceramics[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(8): 082911.
- [5] Jiang X N, Kim K, Zhang S J, etc. High-temperature piezoelectric sensing[J]. *Sensors*, 2013, 14(1): 144-169.
- [6] Wu J G, Xiao D Q, Zhu J. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(7): 2559-2595.
- [7] Yan H X, Zhang H T, Ubic R, etc. A lead-free high-curie-point ferroelectric ceramic, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(10): 1261-1265.
- [8] Peng Z H, Yan D X, Chen Q, etc. Crystal structure, dielectric and piezoelectric properties of Ta/W codoped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ Aurivillius phase ceramics[J]. *Current Applied Physics*, 2014, 14(12): 1861-1866.
- [9] Rae A D, Thompson J G, Withers R L. Structure refinement of commensurately modulated bismuth tungstate, Bi_2WO_6 [J]. *Structural Science*, 1991, 47(6): 870-881.
- [10] De U, Sahu K R, De A. Ferroelectric materials for high temperature piezoelectric applications[J]. *Solid State Phenomena*, 2015, 232: 235-278.
- [11] Curie J, Curie P. Development by pressure of polar electricity in hemihedral

- p>crystals with inclined faces[J]. Bulletin de la Societee Minearalogique de France, 1880, 3: 90-93.
- [12] Miura K, Furuta T. First-principles study of structural trend of BiMO_3 and BaMO_3 : relationship between tetragonal or rhombohedral structure and the tolerance factors[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49(3R): 031501.
- [13] 李环亭, 孙晓红, 陈志伟. 压电陶瓷材料的研究进展与发展趋势[J]. 现代技术陶瓷, 2009, 30(2): 28-32.
- [14] Dong X L, Chen T, Zhou Z Y. Research Progress of Perovskite Layer Structured Piezoelectric Ceramics with Super High Curie Temperature[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(3): 251-258.
- [15] Aurivillius B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [J]. Arkiv for Kemi, 1949, 1: 499-512.
- [16] Subbarao E C. A family of ferroelectric bismuth compounds[J]. Journal of Physics Chemistry of Solids, 1962, 23(6): 665-676.
- [17] Newnham R E, Wolfe R W, Dorrian J F. Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family[J]. Materials Research Bulletin, 1971, 6(10): 1029-1039.
- [18] Zhang X D, Yan H X, Reece M J. Effect of A site substitution on the properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(9): 2928-2932.
- [19] Peng Z H, Chen Q, Liu D, etc. Evolution of microstructure and dielectric properties of (LiCe)-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ Aurivillius type ceramics[J]. Current Applied Physics, 2013, 13(7): 1183-1187.
- [20] 王春明, 陈娟因, 陆宏婷, 等. 高居里温度铋层状结构铋酸铋钙($\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$)压电陶瓷[J]. 中国科学, 2021, 66(16): 2061-2070.
- [21] Katz E A. Perovskite: name puzzle and German-Russian odyssey of discovery[J]. Helvetica Chimica Acta, 2020, 103(6): e2000061.
- [22] Wu J G. Perovskite lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127(19): 190901.

- [23] Miura K, Azuma M, Funakubo H. Electronic and Structural Properties of ABO_3 : Role of the B-O Coulomb Repulsions for Ferroelectricity[J]. *Materials*, 2011, 4(1): 260-273.
- [24] Forrester W F, Hinde R M. Crystal structure of barium titanate[J]. *Nature*, 1945, 156(3954): 177-177.
- [25] W.L C, Adler R. Piezoelectric effect in polycrystalline barium titanate[J]. *Physical Review*, 1947, 72(10): 981-982.
- [26] Mason W P. Piezoelectric or electrostrictive effect in barium titanate ceramics[J]. *Physical Review*, 1948, 73(11): 1398-1399.
- [27] Jamieson P B, Abrahams S C, Bernstein J L. Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. II. Barium sodium niobate $\text{Ba}_{(4+x)}\text{Na}_{(2-2x)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1969, 50(10): 4352-4363.
- [28] Gardner J, Morrison F D. A-site size effect in a family of unfilled ferroelectric tetragonal tungsten bronzes: $\text{Ba}_4\text{R}_{0.67}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy and Y)[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(30): 11687-11695.
- [29] Fang P Y, Xi Z Z, Long W, etc. Sol-gel derived $(\text{K}_{0.16}\text{Na}_{0.84})_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ nanopowders and ceramic: Synthesis, characterization and electrical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 657: 273-277.
- [30] Zheng M P, Hou Y D, Rong J Y, etc. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature derived from sol-gel route[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2019, 118(3): 126-130.
- [31] Tian X X, Qu S B, Ma H, etc. Effect of grain size on dielectric and piezoelectric properties of bismuth layer structure $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(12): 13309-13313.
- [32] Zhao G C, Pan C B, Yin L H, etc. Textured piezoelectric ceramic $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ obtained by a conventional solid-state reaction[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(11, Part A): 18426-18434.
- [33] Wu H S, Shen Z Y, Wen Q L, etc. Significantly enhanced piezoelectric response

- in Aurivillius $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ceramics simply by Ce doping[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(23, Part A): 50177-50184.
- [34] Han S H, Cho S Y, Bu S D. Effect of calcination temperature on the microstructure and energy storage performance of bismuth layer-structured relaxor ferroelectric $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics[J]. *Current Applied Physics*, 2025, 71: 9-13.
- [35] Fang P Y, Zhi C Y, Xi Z Z, etc. Cerium induced larger lattice distortion and piezoelectric properties of Aurivillius oxide $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 765: 848-853.
- [36] Gai Z G, Wang J F, Wang C M. Effect of (Li, Ce) doping in Aurivillius phase material $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ [J]. *Applied physics letters*, 2007, 90(5): 052911.
- [37] 罗雨涵, 江向平, 超陈, 等. Nd^{3+} 掺 $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 压电陶瓷的结构与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(3): 346-353.
- [38] Xu B J, Jiang X P, Zeng R F, etc. Strategies to enhance the piezoelectric properties of $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ ceramics and analyze the conductive mechanism based on subtle lattice contribution and domain response[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1018: 179224.
- [39] Yu X Y, Wang Q, Li H L, etc. Rare-earth praseodymium-substituted $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ exhibiting enhanced piezoelectric properties for high-temperature application[J]. *ChemPhysMater*, 2024, 3(4): 431-439.
- [40] Wang X J, Jiang X P, Jiang H C, etc. Effects of B-site Co_2O_3 doping on microstructure and electrical properties of $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 646: 528-531.
- [41] Wu H Z, Wang C M, Guo Z L, etc. Enhanced piezoelectric properties of Aurivillius-type sodium lanthanum bismuth titanate ($\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) by B-site manganese modification[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(4): 5492-5497.
- [42] Zhou Z Y, Dong X L, Chen H, etc. Structural and electrical properties of W^{6+} -doped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ high-temperature piezoceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(5): 1756-1760.

- [43] Wang Q, Cao Z P, Wang C M, etc. Thermal stabilities of electromechanical properties in cobalt-modified strontium bismuth titanate ($\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 674: 37-43.
- [44] Liang Z H, Huang R X, Xie T B, etc. Improvement of piezoelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics by Mn/Ta co-doping and direct reaction sintering[J]. Ceramics International, 2023, 49(12): 20920-20928.
- [45] Wang J N, Yu H C, Min Y H, etc. Co-doping Ce^{3+} and Mn^{4+} to induce pseudo tetragonal distortion in $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ for improved piezoresponse[J]. Ceramics International, 2025, 51(4): 4129-4137.
- [46] Peng Z H, Zeng X X, Yang X, etc. Dielectric relaxation behavior of Mn-modified $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.05}[\text{Bi}_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9]$ -based high temperature piezoceramics[J]. Ceramics International, 2017, 43(1, Part B): 1249-1255.
- [47] Zhang B, Quan L M, Luo Z H, etc. Achieving ultra-high resistivity and outstanding piezoelectric properties by co-substitution in $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics[J]. Materials Today Physics, 2024, 49: 101598.
- [48] Zheng T, Wu J G, Xiao D Q, etc. Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials[J]. Progress in Materials Science, 2018, 98: 552-624.
- [49] Moure A. Review and perspectives of aurivillius structures as a lead-free piezoelectric system[J]. Applied Sciences, 2018, 8(1): 62-77.
- [50] Fang P Y, Zhi C Y, Xi Z Z, etc. Cerium induced larger lattice distortion and piezoelectric properties of Aurivillius oxide $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ [J]. Journal of Alloys Compounds, 2018, 765: 848-853.
- [51] Wang X J, Jiang X P, Jiang H C, etc. Effects of B-site Co_2O_3 doping on microstructure and electrical properties of $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics[J]. Journal of Alloys Compounds, 2015, 646: 528-531.
- [52] Jiang X P, Wang X J, Wen J X, etc. Microstructure and electrical properties of Mn-modified bismuth-layer $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramics[J]. Journal of Alloys Compounds, 2012, 544: 125-128.

- [53] Kang D H, Kang Y H. Dielectric and pyroelectric properties of lead-free sodium bismuth titanate thin films due to excess sodium and bismuth addition[J]. Journal of the Microelectronics Packaging Society, 2013, 20(4): 25-30.
- [54] Xun B W, Wang N, Zhang B P, etc. Enhanced piezoelectric properties of 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ lead-free piezoceramics with high Curie temperature by optimizing Bi self-compensation[J]. Ceramics International, 2019, 45(18): 24382-24391.
- [55] Liu W P, Zhou B W, Wang H L, etc. Enhanced electromechanical response in (K, Na)NbO₃-based ferroelectrics by phase boundary and nonstoichiometry engineering[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2023, 155: 107239.
- [56] Li Y G, Zhou Z Y, Liang R H, etc. A simple Bi³⁺ self-doping strategy constructing pseudo-tetragonal phase boundary to enhance electrical properties in CaBi₂Nb₂O₉ high-temperature piezoceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(6): 2772-2780.
- [57] Liu G, Wang D, Wu C, etc. A realization of excellent piezoelectricity and good thermal stability in CaBi₂Nb₂O₉: Pseudo phase boundary[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(4): 1794-1804.
- [58] Noguchi Y, Soga M, Takahashi M, etc. Oxygen stability and leakage current mechanism in ferroelectric La-substituted Bi₄Ti₃O₁₂ single crystals[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(9S): 6998-7002.
- [59] Rehman F, Wang L, Jin H B, etc. Effect of Fe/Ta doping on structural, dielectric, and electrical properties of Bi₄Ti_{2.5}Fe_{0.25}Ta_{0.25}O₁₂ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(2): 602-611.
- [60] Wang T, Zhu J H, Ma Q, etc. Improvement of electrical properties in Bi compensated 0.33BaTiO₃-0.67BiFeO₃ ceramics prepared via spark plasma sintering[J]. Materials Today Communications, 2023, 34: 105097.
- [61] Zou W, Wang J L, Chen Z Z, etc. Anisotropic electrical and magnetic properties

- in grain-oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(42): 11272-11279.
- [62] Zhuk N A, Lutoev V P, Makeev B A, etc. Magnetic susceptibility, EPR, NEXAFS and XPS spectra of Fe-doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [J]. *Journal of Materials Research Technology*, 2020, 9(3): 4173-4182.
- [63] Supriya S. Tailoring layered structure of bismuth-based aurivillius perovskites: Recent advances and future aspects[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 479: 215010.
- [64] Horn J A, Zhang S C, Selvaraj U, etc. Templated grain growth of textured bismuth titanate[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(4): 921-926.
- [65] Lim Y, Lee H, Park J, etc. Low-temperature constrained sintering of YSZ electrolyte with Bi_2O_3 sintering sacrificial layer for anode-supported solid oxide fuel cells[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(7): 9673-9680.
- [66] Xu X X, Ning X Z, Dong F Q, etc. Low temperature fabrication of $\text{Ba}_{0.9}\text{Cs}_{0.3}\text{Cr}_{2.1}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{16}$ ceramic waste form for cesium immobilization using Bi_2O_3 as sintering aid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 492: 152166.
- [67] Deng A P, Zhen Y R. Enhanced temperature stability of electro-strain in sodium bismuth titanate based ceramics via rare-earth elements[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 34: 105446.
- [68] Damjanovic D. Materials for high temperature piezoelectric transducers[J]. *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 1998, 3(5): 469-473.
- [69] Jabeen F, Gupta N K, Khan M S, etc. Investigation of electrical, dielectric and multiferroic properties of $0.7\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$ composite ceramic system for high temperature piezoelectric applications[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 41: 110543.
- [70] Arshad M, Du H, Javed M S, etc. Fabrication, structure, and frequency-dependent electrical and dielectric properties of Sr-doped BaTiO_3 ceramics[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(2): 2238-2246.

- [71] Luo X G, Yan Z N, Luo H, etc. Greatly improved piezoelectricity and thermal stability of (Na, Sm) Co-doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics[J]. *Advanced Powder Materials*, 2023, 2(3): 100116.
- [72] Long C B, Fan H Q, Li M M. High temperature Aurivillius piezoelectrics: the effect of (Li, Ln) modification on the structure and properties of $(\text{Li, Ln})_{0.06}(\text{Na, Bi})_{0.44}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (Ln = Ce, Nd, La and Y)[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(10): 3561-3570.
- [73] Pan C B, Zhao G C, Yin L H, etc. Extremely low loss and high electrical resistivity in $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ high-temperature piezoelectric ceramic by adding WO_3 [J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2024, 1003: 175544.
- [74] Chen J G, Liu G X, Li X T, etc. High-temperature actuation performance of $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics and their multilayer configuration[J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, Frequency Control*, 2013, 60(3): 446-450.
- [75] Pan Z B, Wang P, Hou X, etc. Fatigue-free aurivillius phase ferroelectric thin films with ultrahigh energy storage performance[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(31): 2001536.
- [76] Kendall K R, Navas C, Thomas J K, etc. Recent developments in oxide ion conductors: Aurivillius phases[J]. *Chemistry of materials*, 1996, 8(3): 642-649.
- [77] Guan S Y, Shi W, Wu X J, etc. Optimized electromechanical performance in Aurivillius compounds via hot-pressing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(4): 2087-2094.
- [78] Zhao T L, Wang C M, Wang C L, etc. Enhanced piezoelectric properties and excellent thermal stabilities of cobalt-modified Aurivillius-type calcium bismuth titanate ($\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)[J]. *Materials Science Engineering: B*, 2015, 201: 51-56.
- [79] Wang C M, Wang J F, Zhang S J, etc. 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(9): 094101.

094110.

- [80] Gai Z G, Feng Y Y, Wang J F, etc. The effect of (Li, Ce) doping in Aurivillius phase material $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 146: 89-92.
- [81] Luo Y H, Jiang X P, Chen C, etc. Structure and properties of Nd^{3+} -doping $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ piezoelectric ceramics[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(3): 346-353.
- [82] Nie R, Yuan J, Chen Q, etc. Crystal distortion and electrical properties of Ce-doped BIT-based piezoelectric ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(9): 5432-5442.
- [83] Zhang Y Y, Ke X C, Zhao K Y, etc. Ca^{2+} doping effects on the structural and electrical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ piezoceramics[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(21): 31265-31272.
- [84] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Foundations of Crystallography*, 1976, 32(5): 751-767.
- [85] Kishi H, Kohzu N, Sugino J, etc. The effect of rare-earth (La, Sm, Dy, Ho and Er) and Mg on the microstructure in BaTiO_3 [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19(6-7): 1043-1046.
- [86] Long C B, Fan H, Ren P. Structure, phase transition behaviors and electrical properties of Nd substituted Aurivillius polycrystallines $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_x\text{Bi}_{2.5-x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$, and 0.5)[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(9): 5045-5054.
- [87] Horn J A, Zhang S C, Selvaraj U, etc. Templated grain growth of textured bismuth titanate[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(4): 921-926.
- [88] Sun L G, Chen Q, Wu J G, etc. Dielectric and piezoelectric properties of cerium-doped $(\text{NaBi})_{0.49}[\text{Bi}_{0.02}\text{Bi}_{1.98}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_9]$ -based piezoceramics[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 14159-14163.
- [89] Duran P, Villegas M, Capel F, etc. Low-temperature sintering and microstructural

- p>development of nanocrystalline Y-TZP powders[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1996, 16(9): 945-952.
- [90] Supriya S. Effect of sintering temperature and micro structural analysis on sol-gel derived silver bismuth titanate ceramics[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 96: 290-295.
- [91] Buscaglia V, Buscaglia M T, Viviani M, etc. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(14): 2889-2898.
- [92] Supriya S. Highly tunable multifunctional rare earth based $\text{Bi}_{0.5-x}\text{Ce}_x\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskites via site selective doping engineering[J]. Materials Chemistry Physics, 2022, 287: 126233.
- [93] Wang H P, Jiang X P, Chen C, etc. Structure and electrical properties of Ce-modified $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.75}(\text{Cu}_{0.25}\text{W}_{0.75})_{0.25}\text{O}_9$ high Curie point piezoelectric ceramics[J]. Ceramics International, 2022, 48(2): 1723-1730.
- [94] Peiteado M A D L, De la Rubia M A, Velasco M J, etc. Bi_2O_3 vaporization from ZnO-based varistors[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(9): 1675-1680.
- [95] Supriya S. Recent trends and morphology mechanisms of rare-earth based BiFeO_3 nano perovskites with excellent photocatalytic performances[J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(3): 331-341.
- [96] Neumayer S M, Saremi S, Martin L W, etc. Piezoresponse amplitude and phase quantified for electromechanical characterization[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 128(17): 171105.
- [97] Alikin D O, Gimadeeva L V, Ankudinov A V, etc. In-plane polarization contribution to the vertical piezoresponse force microscopy signal mediated by the cantilever “buckling”[J]. Applied Surface Science, 2021, 543: 148808.
- [98] Li P, Liu B H, Shen B, etc. Mechanism of significantly enhanced piezoelectric performance and stability in textured potassium-sodium niobate piezoelectric

- ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(1): 75-83.
- [99] Okayasu M, Bamba K. Domain switching characteristics of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics on a nanoscopic scale[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(1): 145-159.
- [100] Supriya S. A review on lead-free-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ based ceramics and films: dielectric, piezoelectric, ferroelectric and energy storage performance[J]. Journal of Inorganic Organometallic Polymers Materials, 2022, 32(10): 3659-3676.
- [101] Song Z, Liu H X, Zhang S J, etc. Effect of grain size on the energy storage properties of (Ba_{0.4}Sr_{0.6})TiO₃ paraelectric ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(5): 1209-1217.
- [102] Supriya S. Crystal structure engineered non-toxic Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ based thin films-fabrication process, enhanced electrical performance, challenges and recent reports[J]. Journal of Inorganic Organometallic Polymers Materials, 2023, 33(10): 3013-3026.
- [103] Wang C M, Zhang S J, Wang J F, etc. Electromechanical properties of calcium bismuth niobate (CaBi₂Nb₂O₉) ceramics at elevated temperature[J]. Materials Chemistry Physics, 2009, 118(1): 21-24.
- [104] Jiang X P, Jiang X A, Chen C, etc. Effect of potassium sodium niobate (KNN) substitution on the structural and electrical properties of Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅ ceramics[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49(12): 125101.
- [105] Li R C, Tan B, Zheng T, etc. Defect-driven conductivity behavior in lead-free KNN-based ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127(11): 114103.
- [106] Xie X C, Zhou Z Y, Chen T, etc. Enhanced electrical properties of NaBi modified CaBi₂Nb₂O₉-based Aurivillius piezoceramics via structural distortion[J]. Ceramics International, 2019, 45(5): 5425-5430.
- [107] Peng Z H, Chen Q, Liu D, etc. Evolution of microstructure and dielectric properties of (LiCe)-doped Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb₂O₉ Aurivillius type ceramics[J]. Current Applied Physics, 2013, 13(7): 1183-1187.

- [108] Xi J W, Chen H, Tan Z, etc. Origin of high piezoelectricity in CBT-based Aurivillius ferroelectrics: Glide of $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ blocks and suppressed internal bias field[J]. *Acta Materialia*, 2022, 237: 118146.
- [109] Seifert D U, Li L, Lee K Y, etc. Processing and properties of translucent bismuth sodium titanate ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(2): 1221-1229.
- [110] Supriya S. Research progress, doping strategies and dielectric-ferroelectric anomalies of rare earth-based $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskites[J]. *Journal of Rare Earths*, 2023, 42(11): 2003-2017.
- [111] Waqar M, Wu H J, Chen J S, etc. Evolution from lead-based to lead-free piezoelectrics: engineering of lattices, domains, boundaries, and defects leading to giant response[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(25): 2106845.
- [112] Fan W Y, Yao D Y, Huang S, etc. Simultaneously achieved high piezoelectricity and resistivity in $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based ceramics with high curie temperature[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(7): 11667-11675.
- [113] Fei L J, Zhou Z Y, Hui S P, etc. Structure and electrical properties of lanthanum-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ intergrowth ferroelectric[J]. *Materials Letters*, 2015, 156: 165-168.
- [114] Jiang X G, Jiang X P, Chen C, etc. Photoluminescence, structural, and electrical properties of erbium-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ferroelectric ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(4): 1332-1339.
- [115] Xie X C, Zhou Z Y, Wang T Z, etc. High temperature impedance properties and conduction mechanism of W^{6+} -doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Aurivillius piezoceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124(20): 204101.
- [116] Liu G, Wang D, Wu C, etc. A realization of excellent piezoelectricity and good thermal stability in $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$: Pseudo phase boundary[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(4): 1794-1804.
- [117] Zeng R F, Ye F, Jiang X P, etc. Structural, dielectric, and piezoelectric properties

- of Ce-doped $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.2}\text{Ta}_{0.3}\text{W}_{0.5}\text{O}_{21}$ intergrowth ferroelectric ceramics[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(14): 19567-19575.
- [118] Shen Z Y, Qin C, Luo W Q, etc. Ce and W co-doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ with enhanced piezoelectric constant and electrical resistivity at high temperature[J]. *Journal of Materiomics*, 2020, 6(3): 459-466.
- [119] Xing X H, Cao F, Peng Z H, etc. The effects of oxygen vacancies on the electrical properties of W, Ti doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ piezoceramics[J]. *Current Applied Physics*, 2018, 18(10): 1149-1157.
- [120] Jeong Y G, Lee G J, Lee S H, etc. Piezoelectricity, thermal stability, and fatigue resistance in Nb and Ta-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ high-temperature piezoceramics[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(9): 12764-12771.
- [121] Shrivastava V, Jha A K, Mendiratta R G. Dielectric studies of La and Pb doped $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramic[J]. *Materials letters*, 2006, 60(12): 1459-1462.
- [122] Zhou Z Y, Dong X L, Yan H X. Lanthanum distribution and dielectric properties of $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{TiNbO}_9$ bismuth layer-structured ceramics[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(9): 791-794.
- [123] Huang S M, Li Y C, Feng C D, etc. Dielectric and structural properties of layer-structured $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(9): 2933-2937.
- [124] Peng Z H, Chen L, Xiang Y, etc. Microstructure and electrical properties of lanthanides-doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 148: 111670.
- [125] Yan H X, Li C G, Zhou J G, etc. Effects of A-site (NaCe) substitution with Na-deficiency on structures and properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -based high Curie-temperature ceramics[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(11R): 6501.
- [126] Wang H P, Jiang X P, Chen C, etc. Analysis of the structure and conductance of Mg^{2+} acceptor-doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_{9-3x/2}$ piezoceramics[J]. *Ceramics*

- International, 2022, 48(10): 13580-13588.
- [127] Budimir M, Damjanovic D, Setter N. Piezoelectric anisotropy-phase transition relations in perovskite single crystals[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(10): 6753-6761.
- [128] Dittmer R, Jo W, Rödel J, etc. Nanoscale insight into lead-free BNT-BT- x KNN[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(20): 4208-4215.
- [129] Pan C B, Zhao G C, Li S M, etc. Strong textured ferroelectric ceramics $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ with superior piezoelectric response via conventional solid-state technique[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(15): 6825-6832.
- [130] Yang F, Wu P, Sinclair D C. Suppression of electrical conductivity and switching of conduction mechanisms in ‘stoichiometric’ $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{BiAlO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.08$) solid solutions[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(29): 7243-7252.
- [131] Long C B, Chang Q, Fan H Q. Differences in nature of electrical conduction among $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based ferroelectric polycrystalline ceramics[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 4193.
- [132] Cann D P, Randall C A. Electrode effects in positive temperature coefficient and negative temperature coefficient devices measured by complex-plane impedance analysis[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 80(3): 1628-1632.
- [133] Bendahhou A, Marchet P, El Barkany S, etc. Structural and impedance spectroscopic study of Zn-substituted $\text{Ba}_5\text{CaTi}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ tetragonal tungsten bronze ceramics[J]. Journal of Alloys Compounds, 2021, 882: 160716.
- [134] Bai W, Zhou Y, Xiao M H, etc. Effects of Cu ion implantation on the microstructure, dielectric and impedance properties of SrTiO_3 ceramics prepared by reduction-reoxidation method[J]. Ceramics International, 2024, 50(22): 46279-46287.
- [135] Morrison F D, Sinclair D C, West A R. Characterization of lanthanum-doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy[J]. Journal of the

American Ceramic Society, 2001, 84(3): 531-538.

- [136] Verdier C, Morrison F D, Lupascu D C, etc. Fatigue studies in compensated bulk lead zirconate titanate[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(2): 024107.

攻读学位期间主要研究成果

学术论文:

- [1] **Zhang M X**, Xie* X C, Xie A W, Zhang Y, Tian A, Gao X, Liu L Q, Zuo* R Z. Superb thermal stability achieved in $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based piezoelectric ceramics via Bi deficiency[J]. Materials Today Communications, 2025, 42:111203.
- [2] **Zhang M X**, Xie* X C, Xie A W, Zhang Y, Liu L Q, Gao X, Zuo* R Z. Structure distortion enhanced electrical performances of $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based high-temperature piezoceramics[J]. Ceramics International, 2024, 50(23):51111-51118.
- [3] **Zhang M X**, Xie* X C, Xie A W, Zhang Y, Liu L Q, Jiang X W, Li T Y, Yin S, R, Zuo* R Z. A strategy for improving piezoelectricity and thermal stability of $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based piezoceramics via A/B-site co-doping[J]. Journal of the European Ceramic Society 2025, 45(2): 116961.

发明专利:

- [1] 谢新春, **张梦雪**, 左如忠, 宋大鹏, 丁雨露, 一种铌酸铋钠钾高温压电陶瓷材料及其制备方法和应用[P], 中国专利: 202411681761.8, 2025.02.25.

致谢

时光荏苒，岁月如梭，停笔至此，已近尾声。回首这段时光，是收获、进步、开心的三年。同时也充满了困难与挑战，凝聚了无数人的关怀与帮助，在论文完成之际，我谨向所有给予我支持和鼓励的师长、亲友和同学们表达最诚挚的感谢。

首先，衷心感谢我的导师左如忠教授和谢新春老师。感谢左老师的接纳，有幸进入安徽省电子陶瓷工程研究中心。在科研上，以严谨治学的态度、渊博的学识带领我走上科研的道路，同时提供优越的实验条件，让我们在科研探索中无后顾之忧。在生活中，教我们做人做事，以责任和坚持面对挑战。其次，非常感谢谢新春老师。从手把手教我做实验、处理数据到一遍一遍修改论文，您的指导贯穿了我整个科研成长的过程。每一次耐心的讲解、每一次严谨的批改，都让我在探索的道路上不断进步。更是全力支持我在科研的道路上继续走下，深受感动。祝愿老师身体健康，事业蒸蒸日上，桃李满天下！

此外，感谢课题组的谢爱文老师、马海强老师、尹双老师、李天宇老师、蒋雪雯老师、刘立强老师、周聪老师、方厦老师、张祎博士后、田傲博士后在实验和测试提供的帮助。以及同门雷俊伟、孟瑞杰，师弟师妹们尹佳佳、汪尉、孙成运、李泽豪、孟天仰、宋大鹏、丁雨露等，感谢你们在实验上的帮助与支持，正是因为有你们，这段科研旅程才变得更加生动、更加精彩。

感谢我的朋友，刘克张、吴永苹、钱奕、郭芳芳、潘慧对我学习和生活上的帮助。感谢你们一直以来的陪伴与支持。在我焦虑迷茫时，总是耐心安慰，给我力量；在我疲惫不堪时，让我感受到温暖，支持我的梦想，让这段求学之路不再孤单。愿我们未来依旧并肩前行，不负青春，不负相遇！

最后感谢我的家人，感谢我的妈妈、爸爸、弟弟对家庭无私的付出，你们的爱让我无所畏惧，让我更坚定地走自己的路。

张梦雪

2025年2月19日于B座510