

# $K_{0.5}Bi_{4.5-x}Eu_xTi_4O_{15}$ 高温铋层状压电陶瓷光电性能研究

张智昊 李君艳 刘璐璐 孙靖涵 郝继功

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘要** 铋层状压电陶瓷具有较高的居里温度和良好的热稳定性,被广泛应用于高温、高频电子领域.本文采用传统固相合成法制备了  $K_{0.5}Bi_{4.5-x}Eu_xTi_4O_{15}$  高温铋层状无铅压电陶瓷,并详细研究了  $Eu^{3+}$  掺杂对  $K_{0.5}Bi_{4.5-x}Eu_xTi_4O_{15}$  材料的结构与光电性能的影响.研究表明稀土  $Eu^{3+}$  掺杂对  $K_{0.5}Bi_{4.5-x}Eu_xTi_4O_{15}$  陶瓷的相结构的影响不大;陶瓷均为均一致密的片层状结构.  $Eu^{3+}$  掺杂一定程度上促进材料电性能的提高,当  $x=0.004$  时,陶瓷综合性能最佳:居里温度  $T_c=540\text{ }^\circ\text{C}$ 、介电损耗  $\tan\delta=0.80\%$ 、压电系数  $d_{33}=19\text{ pC/N}$  及剩余极化强度  $2P_r=9.8\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ .此外,掺杂后的陶瓷样品获得了光致发光性能,在  $526\text{ nm}$  的蓝光激发下,样品呈现出明亮的橙红光.

**关键词** 压电陶瓷;铋层状;电学性能;光学性能

**中图分类号** TM282

**文献标识码** A

## 0 引言

铋层状结构(BLSF)无铅压电陶瓷材料是一类重要的铁电材料,于1949年由B. Aurivillius等发现<sup>[1]</sup>.该类陶瓷由二维的  $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (钙钛矿层)和  $(Bi_2O_2)^{2+}$  (铋氧层)沿  $c$  轴方向按一定规律交替排列而成. BLSF 压电陶瓷具有高居里温度、低介电常数、高电阻率以及低老化率等,在高温、高频压电领域有着广泛的应用<sup>[2]</sup>.然而, BLSF 陶瓷因其高矫顽场而难以充分极化<sup>[2,3]</sup>,通常其压电性能不足.另外, BLSF 陶瓷中的主要元素 Bi 在高温下容易挥发,造成材料偏离其原有化学计量比,进而影响材料的压电性能.为改善其压电性能,国内外研究者在 A、B 位掺杂改性方面开展了大量的工作,取得了众多研究成果. A 位掺杂取代主要采用镧系稀土元素掺杂,用其取代 BLSF 材料 A 位的  $Bi^{3+}$  离子,以抑制 Bi 元素的挥发,减少氧空位生成,进而提高材料的压电性能<sup>[4,5]</sup>; B 位掺杂取代主要采用  $Zr^{4+}$ 、 $W^{5+}$ 、 $V^{5+}$  等高价离子取代 BLSF 材料 B 位的  $Ti^{4+}$ , 该方式能够减少材料缺陷,进而改善陶瓷的压电性能<sup>[6]</sup>.

近几年来,众多研究采用稀土元素掺杂来改进 BLSF 铁电、压电特性.同时,由于稀土离子是公认的发光活性离子,具有独特的电子层结构,有丰富的电子能级和长寿命激发态,因而当稀土元素受到紫外光激发的时候,表现出优良的光学性能.因此当稀土离子被引入到 BLSF 基体中,形成的含有稀土离子的 BLSF 组分便呈现出丰富的荧光发射光谱,进而可以实现 BLSF 陶瓷材料的光电多功能性.稀土离子  $Eu^{3+}$ , 相比于其他稀土元素,具有高效率的发光强度,且容易与 BLSF 陶瓷材料形成均一固溶体,并改善 BLSF 的电学性能,并赋予材料全新的发光特性.本文采用稀土发光离子  $Eu^{3+}$  掺杂取代铋层状  $K_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$  体系 A 位  $Bi^{3+}$  离子,期望获得优异的光电性能.

## 1 实验

采用固相合成法制备  $K_{0.5}Bi_{4.5-x}Eu_xTi_4O_{15}$  ( $KBT-xEu$ ) 陶瓷,以  $K_2CO_3$  (99%)、 $Bi_2O_3$  (99.975%)、 $Eu_2O_3$  (99.99%) 及  $TiO_2$  (99.6%) 为原料,所有原料来源于国药集团化学试剂有限公司.首先将原料放入烘箱中干燥 2 h,然后按照配方中的化学计量比准确称取各原料,将称好的原料置入球磨罐中,再往球磨罐中

收稿日期:2018-11-08

基金项目:国家自然科学基金资助课题(51402144);聊城大学生创新创业训练计划项目资助课题(CXCY2018061)资助

通讯作者:郝继功,男,汉族,博士,副教授,研究方向:无机非金属材料,E-mail:haojigong@lcu.edu.cn.

加入酒精 80 mL,采用行星型球磨机以上 150 r/min 的速度球磨 12 h.将球磨好的浆料烘干后,压置成块,随后放入马弗炉中以 5°C/min 的升温速率在 850 °C 下预烧 2 h,得到陶瓷粉体.二次球磨后,将适量的聚乙烯醇([C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sub>n</sub>,PVA)粘结剂滴在样品上,然后将粉体研磨均匀,使之能够通过 80 目筛,再将过 50 目筛的粉体在 10 Mpa 的压力下,压块,然后粉碎、研磨后过 80 目筛.再将过筛后的样品用平板硫化机压片加压成型,压成直径为 10 mm、厚度约为 0.4-0.6 mm 圆片.随后,将压制成型的圆片放入马弗炉中经 550 °C 处保温 6 h 进行排粘.最后将得到的样品在 1150 °C 保温 3 h 烧结条件下烧结成瓷.陶瓷抛光后,双面涂覆银浆,在 850 °C 保温 20 min 的条件下烧制成电极.

采用阿基米德排水原理测量陶瓷样品的相对密度;采用 D8 Advance X 射线粉末衍射仪对陶瓷样品进行物相结构分析(XRD,德国 Bruker 公司);采用场发射电子显微镜对陶瓷进行微观形貌分析(FE-SEM,德国 Carl Zeiss 公司);采用铁电-应变测试系统(德国,TF Analyzer 2000 FE-Module)对样品的铁电性能进行分析;采用介电宽频谱仪(Novocontrol,德国)测试陶瓷样品介电温谱以及阻抗图谱;采用耐压测试仪(MS2671A,中国南京民盛仪器有限公司)对该陶瓷样品进行极化处理.然后用准静态测量仪测量极化后样品的压电常数  $d_{33}$ (YE2730A 型,中国江苏联能电子技术有限公司);采用英国 FLS920 型荧光光谱仪对陶瓷样品的光致发光性能进行测试.

## 2 结果与讨论

图 1 为 KBT- $x$ Eu 陶瓷的 XRD 图谱.可以看出,最高衍射峰(119)与 BLSF 结构的(112  $m+1$ )晶面对应,表明纯的 BLSF 结构在本实验中已经形成.与此同时,XRD 衍射峰峰位向高角度移动,表明 Eu<sup>3+</sup> 离子已经进入 KBT 陶瓷的晶格中,形成单一的固溶体.本实验中,Bi<sup>3+</sup> (1.35 Å,CN=12)和 Eu<sup>3+</sup> (1.23 Å,CN=12)具有相近的离子半径和价态,易产生对位取代,并造成晶胞收缩<sup>[7]</sup>.

图 2 是在 1150 °C、保温 3 h 烧结工艺下的 SBT- $x$ Eu 陶瓷样品的场发射电镜(FE-SEM)图.从图 2 中可以看出,SBT- $x$ Eu ( $x=0$ 、0.002、0.004 和 0.006)陶瓷样品均具有组织致密的片层状结构,晶粒的生长具有各向异性,表现出铋层状陶瓷典型的显微形貌特征<sup>[8]</sup>.采用阿基米德排水原理测量陶瓷样品的相对密度均在 90% 以上,表明陶瓷被良好的烧结.对于铋层状结构陶瓷材料,(A <sub>$m-1$</sub> B <sub>$m$</sub> O<sub>3 $m+1$</sub> )<sup>2-</sup>和(Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>相互排列用来完成  $a-b$  平面方向的生长,由于沿  $a-b$  平面方向生长的离子可以同时得到,故  $a-b$  平面的表面能会比较低, $c$  轴的表面能会比较高.表面能低的平面,晶粒一般会沿其优先生长,所以  $a-b$  平面方向上,陶瓷晶粒的生长速度快, $c$  轴方向上,陶瓷晶粒的生长速度慢,因此陶瓷的晶粒形貌呈现片层状<sup>[9]</sup>.从图 2 中还可以看出,Eu<sup>3+</sup> 掺杂改性后的陶瓷,晶粒尺寸几乎不变,由此说明稀土 Eu<sup>3+</sup> 掺杂对 KBT 陶瓷的微观形貌影响不大.

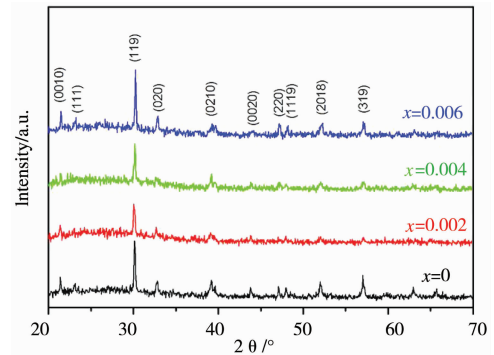


图 1 KBT- $x$ Eu 陶瓷的 XRD

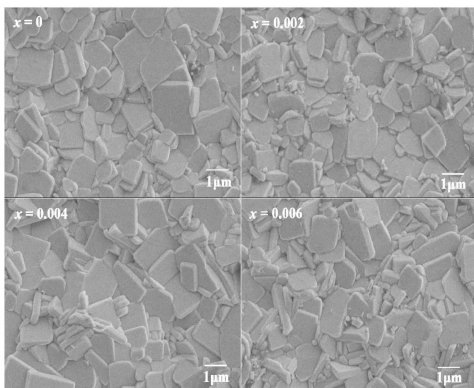


图 2 1150 °C、保温 3 h 烧结工艺下的 SBT- $x$ Eu 陶瓷样品的 FE-SEM 图

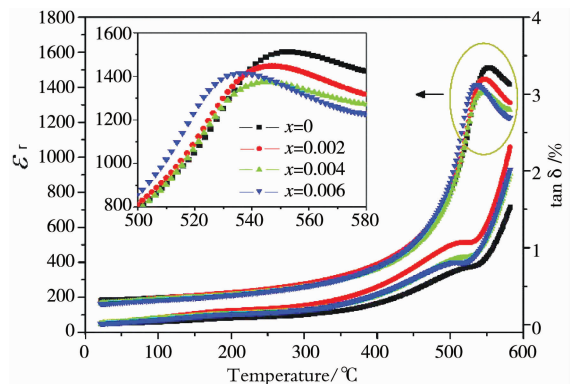


图 3 KBT- $x$ Eu 陶瓷样品的介电

图 3 为 10 kHz 测试频率下 KBT- $x$ Eu 陶瓷的介电性能随测试温度的变化曲线.通过曲线可知,Eu<sup>3+</sup> 掺杂后的陶瓷使 KBT 陶瓷样品的居里温度  $T_c$  向低温方向移动,这与陶瓷样品的晶格畸变有关.我们知道,Eu<sup>3+</sup> 的离子半径小于 Bi<sup>3+</sup>,所以当离子半径小的 Eu<sup>3+</sup> 替换离子半径较大的 Bi<sup>3+</sup> 时,会发生氧八面体的结构

畸变,进而影响了陶瓷的居里温度  $T_c$  [7,10]. 从图 3 中还可以看出, SBT- $x$ Eu ( $x=0, 0.002, 0.004$  和  $0.006$ ) 陶瓷室温下均具有较小的介电损耗  $\tan\delta$ , 在温度高达  $550^\circ\text{C}$  时,  $\tan\delta$  保持较低水平, 这表明 SBT- $x$ Eu 陶瓷体系具有较好的高温稳定性.

图 4 为 KBT- $x$ Eu 陶瓷在不同温度 ( $500\text{--}700^\circ\text{C}$ ) 下的阻抗图. 陶瓷的阻抗图可用于分析多晶材料电导行为产生的原因, 一般可分为由晶粒、晶界以及电极界三个方面 [11]. 从图 4 中可以看出, SBT- $x$ Eu ( $x=0, 0.002, 0.004$  和  $0.006$ ) 陶瓷样品在不同测试温度下均形成了半圆状, 表现为非德拜型弛豫形式. 这表明内部晶粒的大小决定了陶瓷的电导行为 [7,12]. 随着温度的升高, 该陶瓷的阻抗的不断减小, 从而导致半圆的面积不断减小, 这是由于材料中载流子增多造成的.

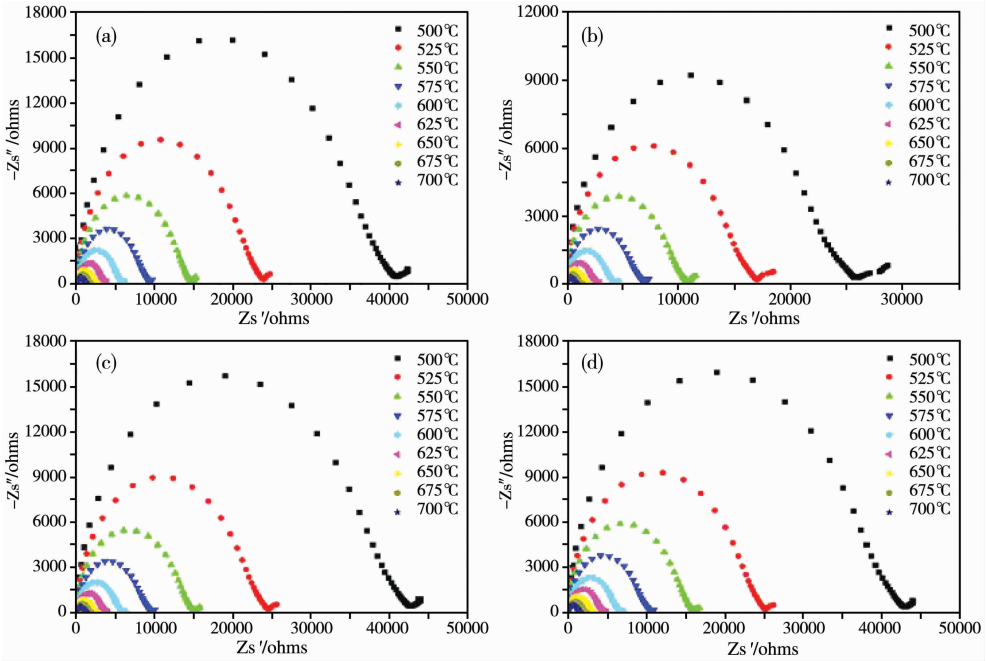


图 4 KBT- $x$ Eu 陶瓷的阻抗图 (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.002$ , (c)  $x=0.004$ , (d)  $x=0.006$

图 5 为在  $180^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ Hz}$  条件下, KBT- $x$ Eu 陶瓷的电滞回线图. 所有组分的电滞回线均已达到了饱和状态, 表现为矫顽场电流峰的出现, 但随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂含量的增多, 陶瓷的剩余极化强度  $P_r$  呈现减小的趋势, 表明  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂削弱了材料的 KBT 铁电性能.

$\text{Eu}^{3+}$  的掺杂提高了材料的压电性能, 将陶瓷样品在电场为  $100\text{ kV/cm}$ 、温度为  $180^\circ\text{C}$  的条件下极化  $20\text{ min}$ , 测得其压电参数  $d_{33}$  分别为  $15\text{ pC/N}$ 、 $18\text{ pC/N}$ 、 $19\text{ pC/N}$  以及  $18\text{ pC/N}$ .  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂有效抑制了 A 位  $\text{Bi}^{3+}$  的挥发, 有利于陶瓷材料的极化, 从而提高了陶瓷的压电性能.

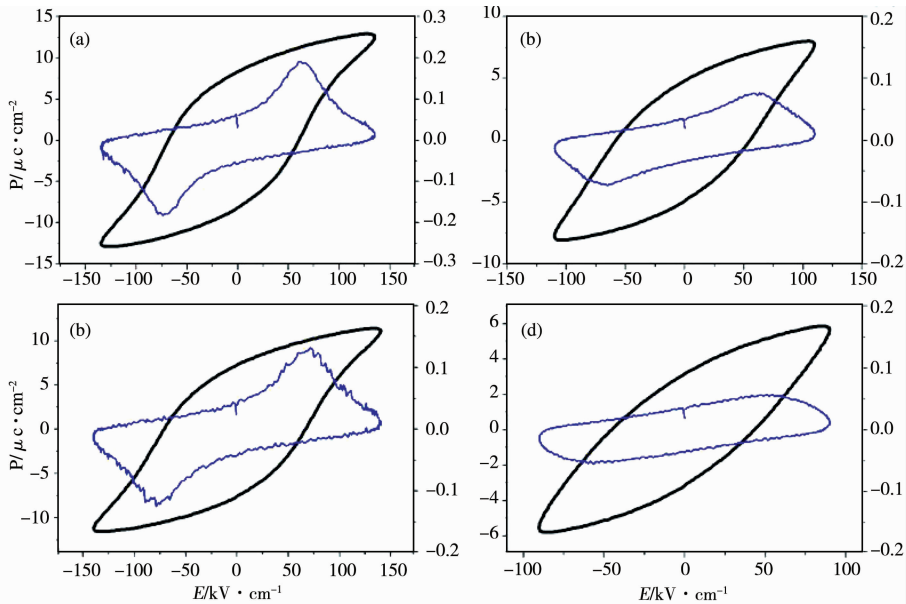


图 5 KBT- $x$ Eu 陶瓷的电滞回线图 (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.002$ , (c)  $x=0.004$ , (d)  $x=0.006$

图 6(a)为 KBT- $x$ Eu ( $x = 0.006$ )陶瓷样品在室温下的光致发光激发(PLE,  $\lambda_{em} = 614$  nm)和光致发光(PL,  $\lambda_{ex} = 526$  nm)光谱.当发射波长为 614 nm 时,PLE 中在 465 nm 和 526 nm 处存在两个较强的激发峰,对应于磁偶极跃迁 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 的转变,相对比而言,526 nm 处的激发峰更强,因此本实验选择 526 nm 为激发波长.在 526 nm 的激发下,陶瓷样品 PL 光谱的主要发射峰位于 575-725 nm 范围内,归属于磁偶极跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-4$ )的转变.在这些发射峰中,存在两个高强发射峰,分别位于 594 nm 处对应 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁的橙黄色发射峰以及 617 nm 处对应 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁的红色最强发射峰<sup>[7,13]</sup>.因此 Eu<sup>3+</sup>掺杂后,赋予 KBT 陶瓷材料具有明亮的红色光.图 6(b)为 SBT- $x$ Eu 陶瓷在 465 nm 激发下的 PL 光谱.从图中可以看出,纯的 KBT 陶瓷材料由于没有稀土元素的存在,不具有发光特征,而 Eu<sup>3+</sup>掺杂后的样品均具有高强度的红色发射峰.从图中可以看出,发射峰的位置随着 Eu<sup>3+</sup>含量的增加没有明显的变化,但发射峰强度随着 Eu<sup>3+</sup>含量的增多表现出持续增加的趋势.

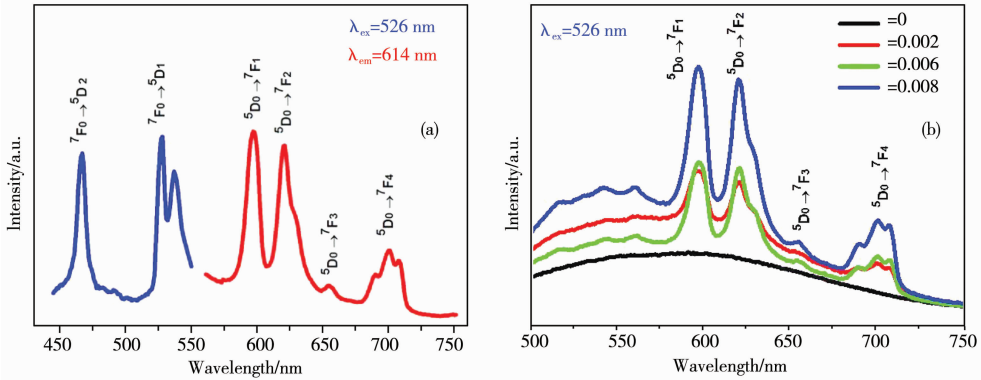


图 6(a)KBT- $x$ Eu( $x=0.006$ )陶瓷样品室温下的光致发光激发光谱(PLE,  $\lambda_{em} = 614$  nm)和发射谱线(PL,  $\lambda_{ex} = 526$  nm), (b)KBT- $x$ Eu 在 526 nm 激发下的发射谱.

### 3 结论

本文通过固相合成法合成了稀土发光离子 Eu<sup>3+</sup>掺杂的 KBT 粉体,采用常规陶瓷烧结方法制备了稀土发光离子 Eu<sup>3+</sup>掺杂的 KBT 陶瓷.并对陶瓷的形貌结构、电学性能以及光致发光性能分别进行了分析.结果表明掺杂少量的稀土 Eu<sup>3+</sup>离子对 KBT 陶瓷的相结构影响不大,且陶瓷的微观形貌呈现为均一致密的片层状结构.同时我们发现当 Eu<sup>3+</sup>的掺杂量达到 0.004 mol 时,陶瓷呈现出较优异的电性能,具体表现在  $T_c = 540^\circ\text{C}$ 、 $\tan\delta = 0.80\%$ 、 $d_{33} = 19\text{pC/N}$  及  $2P_r = 9.8 \mu\text{C/cm}^2$ .另外,掺杂后的陶瓷样品获得了光致发光性能,在 526 nm 的激发下,样品呈现出明亮的橙红光.

### 参 考 文 献

- [1] Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices I. the structure type of CaNb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>9</sub>[J]. Arkiv for Kemi, 1949, 1(5): 463-480.
- [2] Cui L, Hu Y. Ferroelectric properties of neodymium-doped Sr<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub> thin film prepared by sol-gel route[J]. Physica B: Condensed Matter, 2009, 404(1): 150-153.
- [3] Mamatha B, James A, Sarah P. Dielectric and piezoelectric properties of SrBi<sub>4-x</sub>Ho<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ( $x=0.00, 0.02, 0.04$  and  $0.06$ ) ceramics[J]. Physica B: Condensed Matter, 2010, 405(23): 4772-4775.
- [4] Yu L, Hao J, Xu Z, et al. Strong photoluminescence and improved electrical properties in Eu-modified SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, multifunctional ceramics[J]. J Electron Mater, 2017, 46: 1-7.
- [5] Yu L, Hao J, Xu Z, et al. Reddish orange-emitting and improved electrical properties of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> multifunctional ceramics [J]. J Mater Sci Mater Electron, 2017, 28(21): 16341-16347.
- [6] Subohi O, Kumar G, Malik M. Effect of B-site isovalent doping on electrical and ferroelectric properties of lead free bismuth titanate ceramics[J]. J Phys Chem Soli, 2016, 93: 91-99.
- [7] 于磊. 铋层状光电多功能陶瓷制备与性能研究[D]. 聊城: 聊城大学, 2018.
- [8] Qiu J, Liu G Z, He M. W doping-dependent structural and ferroelectric properties of SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric ceramics[J]. Physica B: Condensed Matter, 2007, 400(1-2): 134-136.
- [9] Rehman F, Li J, Dou Y. Dielectric relaxations and electrical properties of Aurivillius Bi<sub>3.5</sub>La<sub>0.5</sub>Ti<sub>2</sub>Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> ceramics[J]. J Alloy

Comps,2016,654: 315-320.

- [10] Shimakawa Y, Kubo Y, Nakagawa Y. Crystal structures and ferroelectric properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  and  $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$  [J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(13): 1904-1906.
- [11] Peng Z, Zeng X, Cao F. Microstructure and impedance properties of La, Ce multi-rare earth ions doped  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$  Aurivillius type ceramics [J]. J Alloy Compds, 2017, 695: 626-631.
- [12] Hao J, Xu Z, Chu R, et al. Large electric-field-induced strain in  $\text{SrZrO}_3$  modified  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free electromechanical ceramics with fatigue-resistant behavior [J]. J Alloy Compds, 2015, 647: 857-865.
- [13] Yu L, Hao J, Xu Z, et al. Strong photoluminescence and good electrical properties in Eu-modified  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  multifunctional ceramics [J]. Ceram Inter, 2016, 42(13): 14849-14854.

## Photoelectric Properties of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ High Temperature Bismuth Layered Piezoelectric Ceramics

ZHANG Zhi-hao LI Jun-yan LIU Lu-lu SUN Jing-han HAO Ji-gong

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract** Bismuth layered photoelectric multifunctional ceramics (BLSFs) have received significant attention and became a hot topic for researchers at home and abroad for their promising applications in high temperature and high frequency photoelectric field because of their high Curie temperature and good thermal stability. In this work,  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  bismuth layered piezoelectric ceramics were prepared by a conventional solid-state reaction method. The effect of  $\text{Eu}^{3+}$  on the structure and photoelectric properties was studied. Results showed that all ceramics formed a typical bismuth layer structure and a dense microstructure with the plate-like grain morphology. The optimum electric properties can be obtained at the doping amount of 0.004:  $T_c = 540\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tan\delta = 0.80\%$ ,  $d_{33} = 19\text{ pC/N}$  and  $2P_r = 9.8\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ . Moreover, upon the excitation of 526 nm light, the  $\text{Eu}^{3+}$  doping make the ceramic samples present bright orange light.

**Key words** piezoelectric ceramics; bismuth layered; luminescent properties; electrical properties