

TiO₂与MnO₂复合掺杂 Ca_{0.8}(Li_{0.1}Ce_{0.03}Bi_{0.07})Bi₂Nb₂O₉压电陶瓷 优化电学性能

黄 靖, 马家峰

桂林理工大学物理与电子信息工程学院, 广西 桂林

收稿日期: 2026年6月6日; 录用日期: 2026年7月29日; 发布日期: 2026年8月7日

摘 要

CaBi₂Nb₂O₉(CBNO)压电陶瓷作为一种典型的铋层状结构铁电体, 居里温度高达940℃, 在高温压电领域展现出巨大的应用潜力, 但由于压电性能较低限制了其实际应用。为提升CBNO的电学性能, 本文以Ca_{0.8}(Li_{0.1}Ce_{0.03}Bi_{0.07})Bi₂Nb₂O₉为基体, 引入TiO₂和MnO₂作为掺杂剂取代Nb⁵⁺进行多离子复合掺杂改性, 采用固相反应法制备得到Ca_{0.8}(Li_{0.1}Ce_{0.03}Bi_{0.07})Bi₂Nb_{1.99-x}(Ti_xMn_{0.01})O₉ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$), 通过多种表征和测试系统探究TiO₂和MnO₂对陶瓷烧结特性、晶体结构以及电学性能的影响机制。研究表明, 适量的TiO₂和MnO₂复合掺杂可使离子进入晶格占据B位形成稳定的固溶体, 引发晶体结构的四方畸变, 有效降低陶瓷的烧结温度, 在一定程度上抑制了Bi₂O₃的挥发, 并显著促进了晶粒生长, 同时还削弱了氧空位对畴壁的钉扎效应, 促进铁电畴翻转, 使CBNO综合性能得到有效提升。在 $x = 0.02$ 时, CBNO表现出最佳的综合性能, 剩余极化强度为8.0 uC/cm², 机械品质因数为1500, 平面机电耦合系数达到12.0%, 居里温度为916℃压电系数由17.6 pC/N提升至20.1 pC/N, 提升了约14%, 且经800℃退火30 min后, 仍有18.4 pC/N, 仅下降了9%, 展现出良好的热稳定性。本文通过实验确立了最佳掺杂范围, 实现了CBNO压电陶瓷电学性能的有效改善, 为高性能压电陶瓷的设计提供了实验依据和理论指导。

关键词

高温压电, 无铅压电, 铋层状结构, 复合掺杂

Optimization of Electrical Properties of Ca_{0.8}(Li_{0.1}Ce_{0.03}Bi_{0.07})Bi₂Nb₂O₉ Piezoelectric Ceramics Doped with TiO₂ and MnO₂ Composite

Jing Huang, Jiafeng Ma

文章引用: 黄靖, 马家峰. TiO₂与MnO₂复合掺杂Ca_{0.8}(Li_{0.1}Ce_{0.03}Bi_{0.07})Bi₂Nb₂O₉压电陶瓷优化电学性能[J]. 物理化学进展, 2026, 15(3): 190-201. DOI: 10.12677/japc.2026.153019

Abstract

$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (CBNO) piezoelectric ceramics, as typical bismuth layer-structured ferroelectrics, possess an ultrahigh Curie temperature of 940°C , showing great potential for high-temperature piezoelectric applications. However, their practical use is limited by relatively low piezoelectric performance. To enhance the electrical properties, this work adopts $\text{Ca}_{0.8}(\text{Li}_{0.1}\text{Ce}_{0.03}\text{Bi}_{0.07})\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ as the matrix and introduces TiO_2 and MnO_2 as co-dopants to substitute for Nb^{5+} at the B-site through a multi-ion doping strategy. A series of $\text{Ca}_{0.8}(\text{Li}_{0.1}\text{Ce}_{0.03}\text{Bi}_{0.07})\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.99-x}(\text{Ti}_x\text{Mn}_{0.01})\text{O}_9$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$) ceramics were fabricated by a solid-state reaction method. Systematic characterizations were conducted to investigate the effects of TiO_2 and MnO_2 co-doping on the sintering behavior, crystal structure, and electrical properties. The results indicate that an appropriate amount of TiO_2 and MnO_2 co-doping enables the dopant ions to enter the lattice and occupy B-sites, forming a stable solid solution that induces a tetragonal distortion of the crystal structure. This significantly lowers the sintering temperature, suppresses the volatilization of Bi_2O_3 to a certain extent, and markedly promotes grain growth. Meanwhile, the co-doping weakens the pinning effect of oxygen vacancies on domain walls and facilitates ferroelectric domain switching, leading to an overall improvement in the performance of CBNO ceramics. At $x = 0.02$, the ceramic exhibits the optimum comprehensive properties: a remnant polarization of $8.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, a mechanical quality factor of 1500, a planar electromechanical coupling coefficient of 12.0%, a Curie temperature of 916°C , and a piezoelectric coefficient enhanced from 17.6 pC/N to 20.1 pC/N (an increase of $\sim 14\%$). After annealing at 800°C for 30 min, the piezoelectric coefficient remains 18.4 pC/N with only a 9% drop, demonstrating excellent thermal stability. This study experimentally establishes the optimal doping range and achieves effective enhancement of the electrical properties of CBNO piezoelectric ceramics, thereby providing experimental evidence and theoretical guidance for the design of high-performance piezoelectric ceramics.

Keywords

High Temperature Piezoelectric, Lead-Free Piezoelectric, Bismuth Layered Structure, Composite Doping

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

压电陶瓷作为重要的功能材料,在航空航天、国防军事等领域具有广泛应用[1][2]。目前锆钛酸铅体系的压电陶瓷占据市场主导地位,但其居里温度普遍低于 400°C ,难以满足高温、高强度环境下的应用需求,且含有大量的铅元素,在生产、使用及废弃过程中会对人体健康与生态环境造成严重危害[3],因此,研究出能在高温条件下长期稳定工作且性能优异的高温无铅压电陶瓷具有重要意义。

$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (CBNO)是典型的铋层状结构铁电体,由 $(\text{CaNb}_2\text{O}_7)^{2-}$ 层和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层沿 c 轴交替排列组成[4][5], $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层相当于天然的绝缘介质,它能阻碍载流子的迁移,使得CBNO在 c 轴方向上具有较大

的电阻率[6], 且由于其特殊的层状结构, 当正交相转变为四方相结构时需要大量的能量, 使得 CBNO 具有约 940℃ 超高居里温度[7], 在高温压电领域展现出巨大的应用潜力[8] [9]。然而, 由于 CBNO 特殊的层状结构, 材料具有很明显的各向异性, 其自发极化主要被限制在 a - b 平面, 铁电畴难以沿着 c 轴翻转, 导致矫顽场较大, 在直流或交流电场下难以实现充分极化, 导致压电系数较低, 仅为 6.0 pC/N; 此外, 当烧结温度过高时容易导致 Bi_2O_3 大量挥发, 使得陶瓷结构疏松、机械强度差、材料内部载流子浓度升高, 进而降低 CBNO 的电阻率[10], 同时 Bi_2O_3 的挥发还会造成原有组分偏离化学计量比, 容易产生杂相从而影响陶瓷的性能[11], 严重制约了其在高温传感器领域中的应用[12]-[14]。针对上述问题, 离子掺杂改性已成为普遍采用的调控策略, 通过向晶格中引入同价或异价离子, 可以有效调控材料的晶体结构、微观形貌以及电学响应特性, 使得该体系的压电系数可以达到 18.9~23.3 pC/N 量级[15] [16]。近期研究表明, MnO_2 是压电陶瓷中常见的添加剂, 既可以作为掺杂剂, 也可以作为助烧剂, 加入陶瓷中可以在较低温度下引入液相, 促进晶界扩散传质降低烧结活化能, 显著降低陶瓷的烧结温度, 提高陶瓷的致密度, 有助于提高陶瓷的电学性能[17] [18]。另外, TiO_2 的掺杂也展现出优异的调控潜力, 从离子半径与配位环境分析, Ti^{4+} 倾向于取代 B 位的 Nb^{5+} , 这种不等价取代常伴随着氧空位的形成, 引发晶格畸变以及局部应力场的产生。这些微观结构变化可能产生多重积极效应, 首先, Ti^{4+} 掺杂能够促进晶粒生长、提高陶瓷致密度, 进而改善材料的机械强度与介电性能; 其次, 引入的局域无序和内应力有助于降低畴壁翻转能垒, 提高压电活性; 再者, 适量的氧空位可通过畴壁钉扎效应, 在特定温度范围内提升电阻率与温度的稳定性。

为降低 CBNO 的烧结温度以抑制 Bi_2O_3 的挥发, 本文在 Liu [19] 的研究基础上向 $\text{Ca}_{0.8}(\text{Li}_{0.1}\text{Ce}_{0.03}\text{Bi}_{0.07})_{0.2}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷中引入 TiO_2 和 MnO_2 作为掺杂剂取代 Nb^{5+} 进行复合掺杂改性, 使 CBNO 在较低温度下引入液相, 通过低温致密化抑制 Bi_2O_3 挥发, 并系统探究 TiO_2 和 MnO_2 对陶瓷烧结特性、晶体结构以及电学性能的影响机制。

2. 实验方法

本实验采用传统固相反应法制备 $\text{Ca}_{0.8}(\text{Li}_{0.1}\text{Ce}_{0.03}\text{Bi}_{0.07})\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.99-x}(\text{Ti}_x\text{Mn}_{0.01})\text{O}_9$ 压电陶瓷(简称 CBNO-LCB- $\text{T}_x\text{M}_{0.01}$, 其中 $x=0, 0.01, 0.02, 0.03$), 以西陇科学股份有限公司生产的 CaCO_3 (99%)、 Bi_2O_3 (99.9%)、 Nb_2O_5 (99.5%)、 Li_2CO_3 (99%)、 CeO_2 (99.9%)、 TiO_2 (99%) 和 MnO_2 (99%) 为原料, 按化学计量比称量, 以氧化锆球和无水乙醇为介质球磨 24 h 并烘干, 于 900℃ 预烧 4 h 后进行二次球磨并烘干。按质量比加入 5%wt 的聚乙烯醇溶液(PVA)作为粘合剂进行充分研磨后, 取 0.5 g 粉末以 5 Mpa 压强压制 2 min 得到直径 13 mm、厚 1 mm 小圆片, 然后在 600℃ 下以 20 ml/min 流速持续通入氧气排胶 2 h 后升温至 1120℃~1180℃ (1180, 1160, 1140, 1120, $x=0, 0.01, 0.02, 0.03$) 烧结 4 h 得到陶瓷片并取样对其进行表征, 其余样品进行抛光并烧渗银电极, 进行相关测试。

利用 X 射线衍射仪(MiniFlex 600)在不同温度下对陶瓷的晶体结构进行 X 射线衍射表征; 利用扫描电子显微镜(KTKY-EM6900)观测表面形貌并利用成分分析仪(E1602-C28)分析样品的元素分布; 使用 Nano measurer 软件计算并分析粒径分布及平均尺寸; 使用铁电测试仪(HT66A)测量不同电压以及不同温度下的电滞回线; 采用精密阻抗分析仪(4294A)在不同温度下测量从 100 Hz 到 1 MHz 频率范围内的介电常数、介电损耗以及阻抗等电学性能; 使用高压极化装置(MPD-PLUS)将陶瓷在 200℃ 硅油中以 130 kV/cm 直流电压极化 30 min; 采用准静态 d_{33} 测量仪(ZJ-3A+型)测量压电系数。

3. 结果与讨论

图 1(a)所示是 CBNO-LCB- $\text{T}_x\text{M}_{0.01}$ 陶瓷经烧结后在室温下测得的 XRD 衍射谱, 测试范围从 20°~70°。

从图中可以观察到所有组分衍射峰均与 PDF#49-0608 标准卡片上的衍射峰相匹配, 且最强衍射峰(115)与铋层状结构最强衍射晶面(112 m +1)特征相一致, 属于正交晶系 $A21am$ 空间点群[20]-[22], 同时掺杂后的组分在测试范围内没有观测到新相的生成, 表明掺杂离子已经进入 CBNO 的晶格中形成固溶体, 图 1(b) 是(008)和(115)衍射峰附近的放大图, 随着 Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 的引入, (008)衍射峰峰强变大, 而(115)衍射峰峰强变小, 并且两个衍射峰都逐渐向着高角度偏移, 这可能是因为离子半径较小的 Ti^{4+} 取代 B 位 Nb^{5+} 会引起晶格收缩, 晶面间距变小导致衍射峰向高角度移动, 同时 MnO_2 和 TiO_2 的添加促进了片状晶粒沿 a/b 面生长, 在陶瓷烧结过程中形成织构, 使得(008)衍射峰显著增强, 而(115)等非基面衍射因取向分布偏离, 衍射强度下降, 另外, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 进入 NbO_6 八面体改变了 NbO_6 八面体的畸变程度[23], 使得晶体对称性发生变化, 从而导致衍射峰的结构因子和衍射强度发生改变。

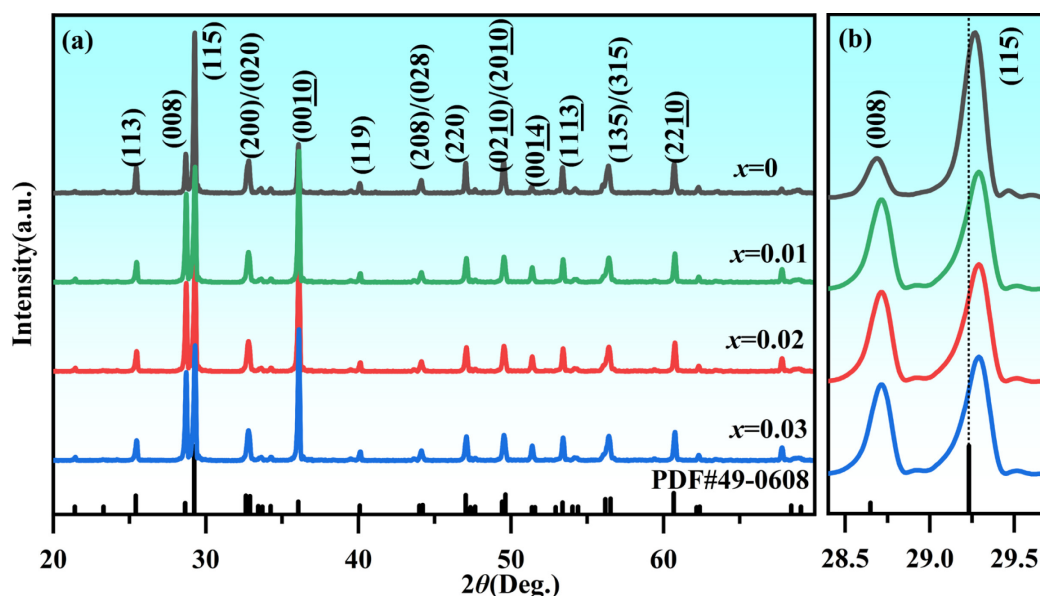


Figure 1. (a) XRD diffraction spectrum of CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ at room temperature; (b) Amplification of diffraction peaks of different components (008) and (115)

图 1. (a) 室温下 CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ 的 XRD 衍射谱; (b) 不同组分(008)和(115)衍射峰放大

为进一步研究 CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ 的晶体结构、分析 TiO_2 对晶格畸变的影响, 使用 Rietveld 方法对图 1 的 XRD 进行精修拟合得到图 2(a)~(d), 从图中可以看出所有样品的实验数据与计算值都表现出高度重合, 并且 R_p 和 R_{wp} 也都在合理范围内, 表明精修的结果是可信的。图 2(e)展示了样品晶格参数随 TiO_2 含量的变化趋势, 可以看出随着 TiO_2 含量的增加, 晶格参数都表现出略微下降的趋势, 与图 1 中衍射峰向高角度偏移相符, 并且 a/b 比值减小, 如图 2(f)所示。c 和 a/b 的降低意味着样品偏离了正交结构, 向着四方相转变, 使得晶体结构对称性增加, 有利于提升陶瓷的稳定性、铁电性以及压电性。

图 3(a)~(d)展示了 CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ 陶瓷在 3000 倍放大条件下的微观形貌, 由图可见, 各样品晶粒生长较为均匀且紧密排列, 没有明显气孔存在, 表明陶瓷具有较高的致密度, 这一微观结构特征有利于降低漏电流、提高绝缘性能、抗疲劳性以及压电系数等[24]-[26]。借助 Nano measurer 软件对晶粒粒径分布及平均尺寸进行了统计与分析[27], 结果如图 3(e)所示, 可以看出随着 Ti^{4+} 含量的增加, 晶粒尺寸呈现出显著增大的趋势, 表明 TiO_2 以及 MnO_2 的添加有效降低了陶瓷的烧结温度, 对晶粒的生长起到了积极的促进作用。晶粒尺寸的增大有助于削弱晶界和畴壁之间的耦合效应, 促进畴结构的变化, 从而改善陶瓷的压电性能[28]-[30]。为进一步了解各元素的分布情况, 对图 3(c)所示区域进行了面扫描分析, 相应

的元素分布结果如图 3(f)~(l)所示, 图中各元素均匀地分布在图 3(c)的晶粒上, 虽然受晶粒形状和尺寸差异影响, 各区域之间存在细微差别, 但并未观察到明显的元素团聚或偏析现象, 进一步证实了掺杂离子已经融入晶格内部形成固溶体, 这与图 3 的 XRD 分析所得结论相一致。另外, 从图 3(g)和图 3(h)中可观察到元素的亮点较为富集, 这主要归因于 Bi 和 Nb 元素的含量较高且原子序数较大, 经电子束激发后释放出较高的能量更容易被检测到。

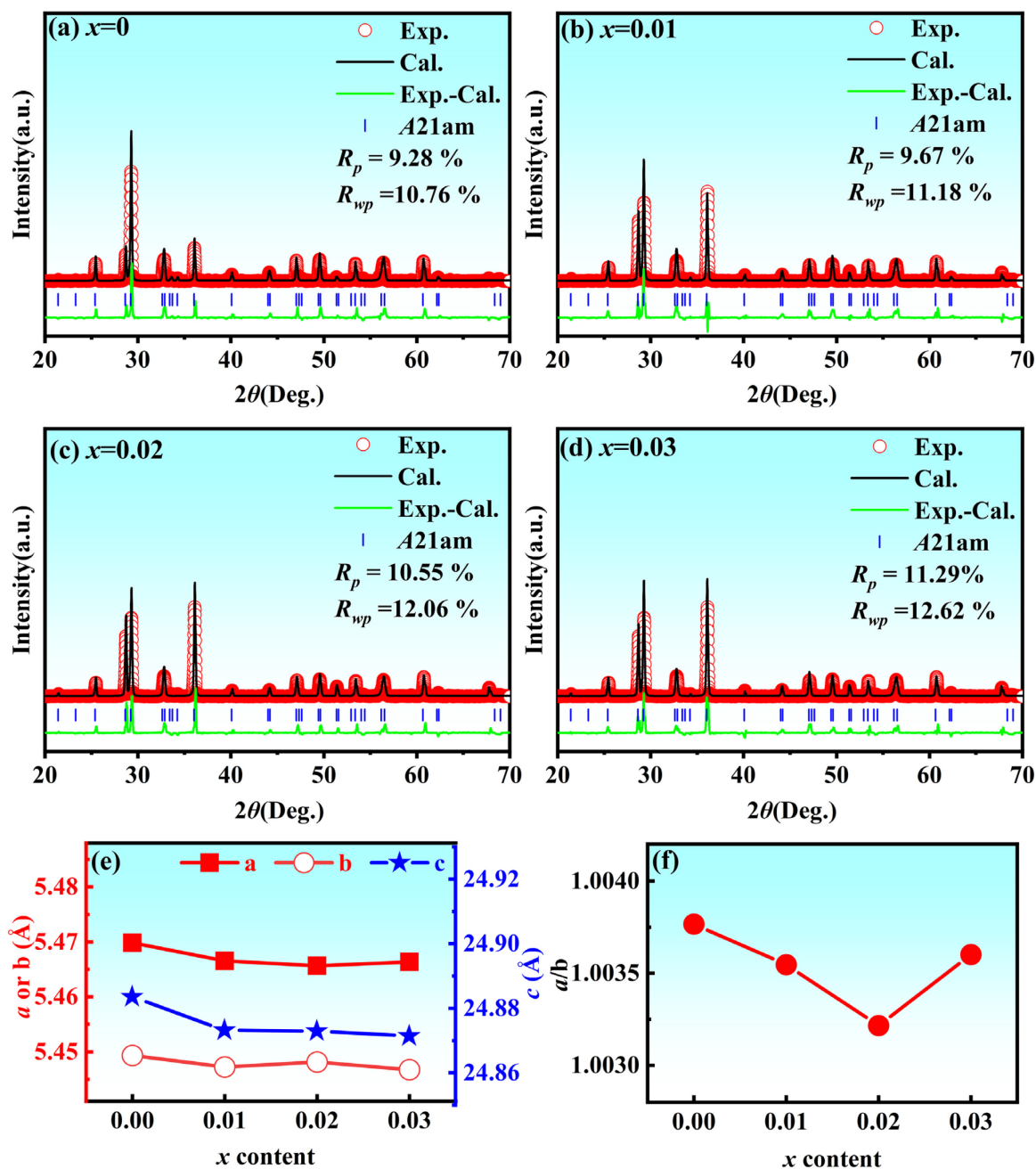


Figure 2. (a)~(d) XRD refinement spectra of CBNO-LCB- $Ti_xM_{0.01}$ ceramics; (e) The relationship between sample lattice parameters and TiO_2 content variation; (f) The relationship between tetragonal a/b and TiO_2 content variation

图 2. (a)~(d) CBNO-LCB- $Ti_xM_{0.01}$ 陶瓷的 XRD 精修图谱; (e) 样品晶格参数随 TiO_2 含量变化关系; (f) 四方度 a/b 随 TiO_2 含量变化关系

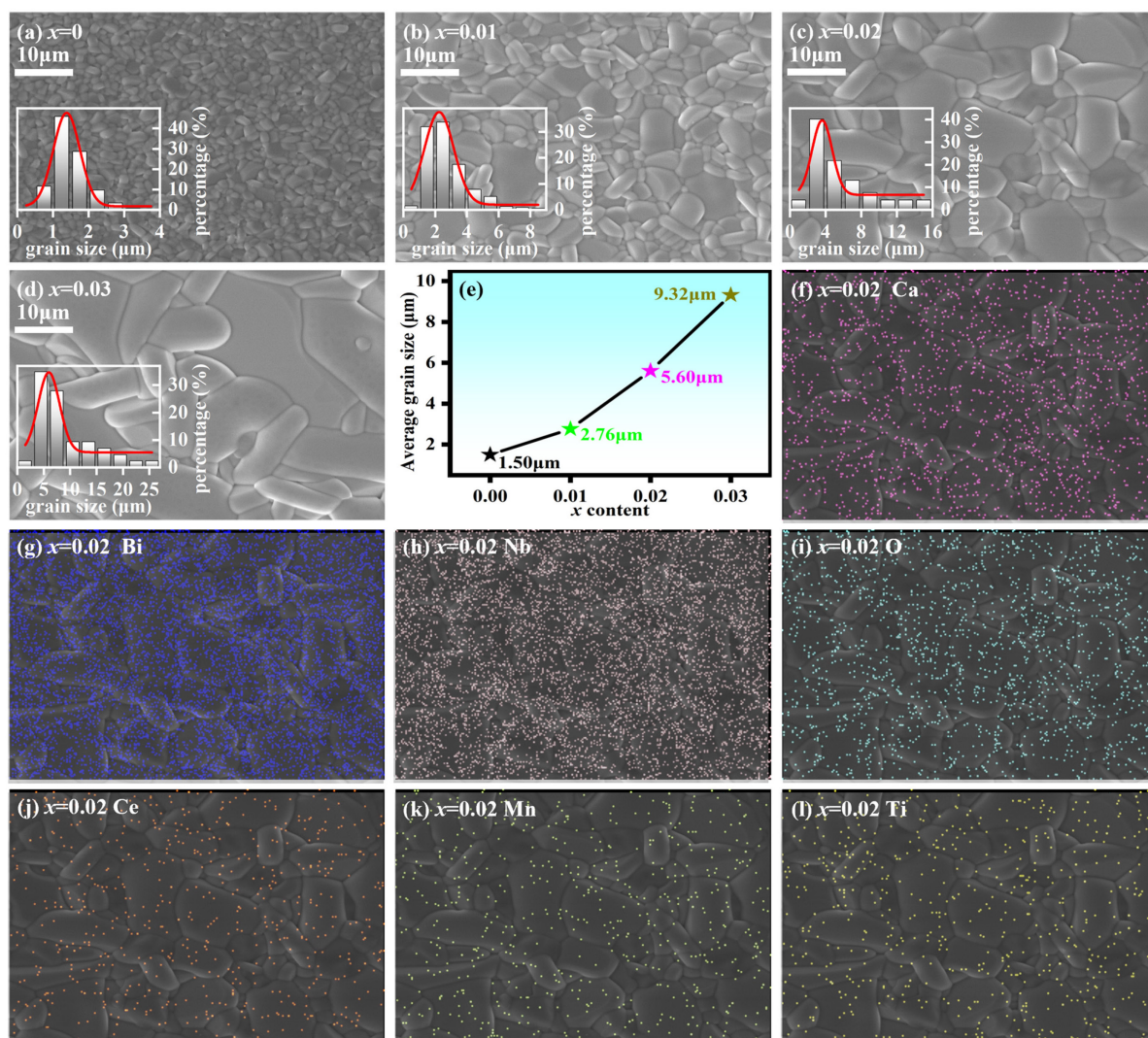


Figure 3. (a)~(d) Microscopic morphology and particle size distribution of CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ ceramic surface; (e) The average grain size of CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$; (f)~(l) $x = 0.02$ Distribution of each element in the sample

图 3. (a)~(d) CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ 陶瓷表面的微观形貌及粒径分布; (e) CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ 的平均晶粒尺寸; (f)~(l) $x = 0.02$ 样品各元素分布

图 4(a)~(d) 是样品在 200℃ 硅油下测得的电滞回线, 从图中可以看出所有样品曲线都表现为典型的铁电体电滞回线, 随着掺杂浓度增加, 极化强度略微上升, 电滞回线变得更加饱和, 当 $x = 0.02$ 时剩余极化达到最大值, 说明 Ti^{4+} 在 B 位取代 Nb^{5+} 能有效提升陶瓷的铁电响应特性。这是由于大量的氧空位容易在自由能较低的畴界和晶界聚集形成钉扎效应, 束缚畴壁的运动, 不利于铁电畴的翻转[31][32], 但随着 Ti^{4+} 含量的增加, 削弱了畴壁钉扎强度, 促进了畴壁运动, 同时氧八面体的畸变程度增强, 从而促进了自发极化, 此外复合离子的引入破坏了晶体结构的长程有序, 降低了电畴的尺寸, 使电畴翻转变得更容易。图 4(e) 和图 4(f) 分别给出了 $x = 0.01$ 样品在不同温度下测得的电滞回线以及饱和极化强度 P_s 、剩余极化强度 P_r 和剩余极化率 η , 从图 4(f) 可以明显看出, 随着温度升高, P_s 和 P_r 以及 η 都显著提高, 这是因为低温下, 氧空位和缺陷对铁电畴的钉扎作用较强, 阻碍了畴翻转, 当温度升高时会降低畴翻转的能垒, 使畴壁脱离钉扎, 让更多畴参与极化翻转; 另一方面, 高温下氧空位迁移率提高, 可能从畴壁区域向晶界或电极界面扩散, 减少对极化翻转的阻碍, 使得晶粒更容易发生极化。

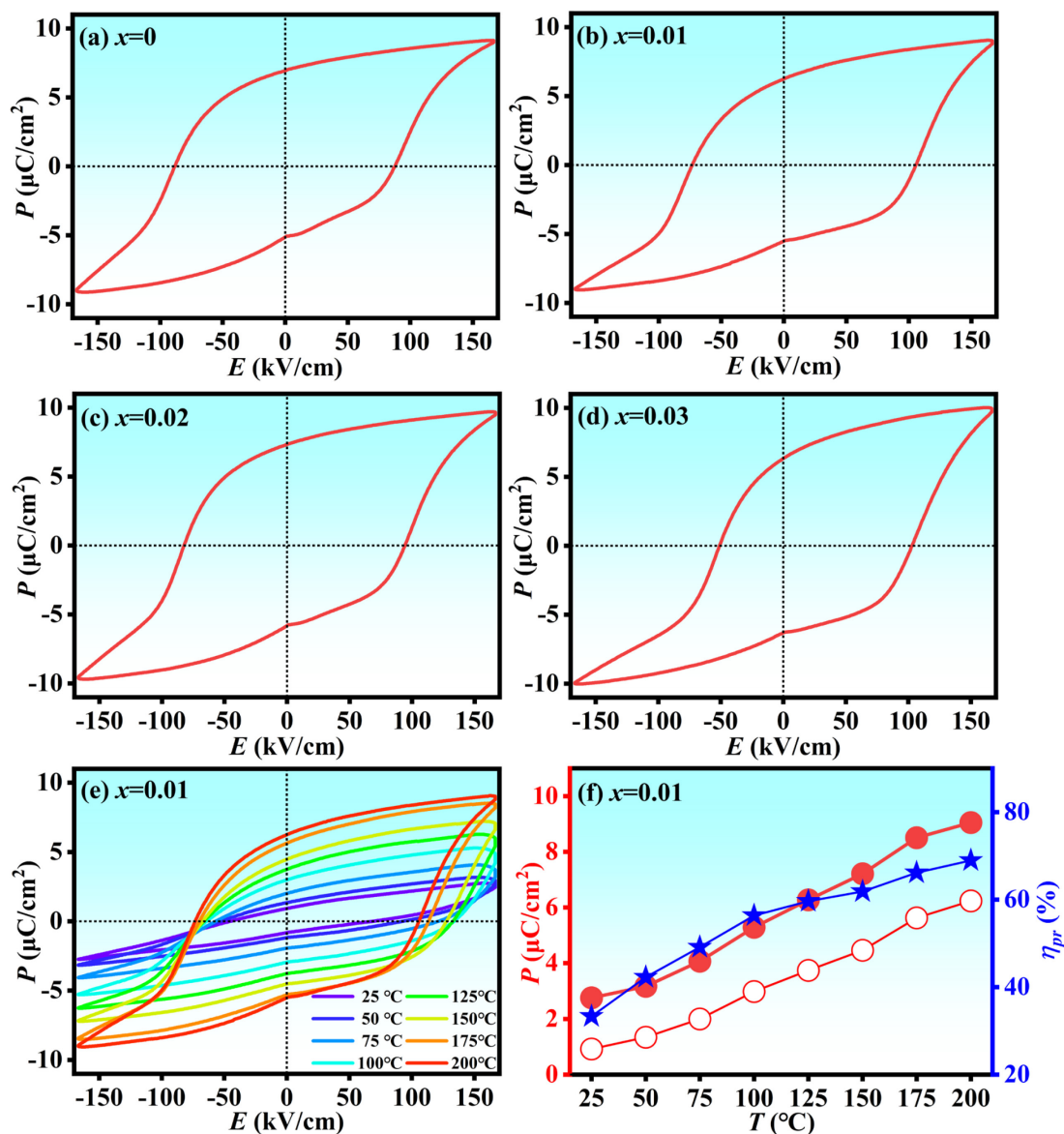


Figure 4. (a)~(d) Hysteresis curves of CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ ceramics at 200°C ; (e) The hysteresis loop diagram of the sample with $x = 0.01$ at different temperatures; (f) The relationship between P_s , P_r , and η of sample $x = 0.01$ and temperature changes

图 4. (a)~(d) CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ 陶瓷在 200°C 下的电滞回线图; (e) $x = 0.01$ 样品在不同温度下的电滞回线图; (f) $x = 0.01$ 样品的 P_s 、 P_r 和 η 与温度变化的关系

图 5(a)~(d) 为不同温度下阻抗与频率的关系图, 在低频状态下, 随着测试频率的增大, 样品的阻抗急剧减小, 当频率达到 10 kHz 后趋于稳定, 且当温度低于 300°C 时, 温度对样品的影响较小, 而当温度在 300°C ~ 400°C 时, 温度对样品具有显著影响, 随着温度升高, 阻抗快速下降, 表现出典型的负温度系数电阻效应[33], 这一现象可能是由于晶界极化引起的缺陷热激活特性[34]。阻抗谱被用来分析介电弛豫和电导机制以及区分晶粒、晶界的电学贡献, 图 5(e)~(h) 在不同温度下测量了 CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ 样品在 100 Hz ~ 1 MHz 频率范围的复阻抗, 在图中都只观察到一个半圆弧, 并且阻抗弧的半径也随温度上升而减小, 随 Ti^{4+} 浓度增加先增大后减小, 说明主要由晶界极化对电学性能做贡献[35], 并且存在弛豫时间分布, 这是由于陶瓷晶粒的各向异性和微观结构的复杂性引起的。根据 Arrhenius 方程[36]:

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

计算得到图 5(i) 电导率随温度变化的关系, 其中 σ 是电导率($1/\rho$, 单位 S/cm), T 是绝对温度(单位 K), A 是与材料相关的常数, E_a 是活化能(单位 eV), k 是波尔兹曼常数(8.617×10^{-5} eV/K), 图中各曲线近似为直线进一步说明极化过程中晶界电阻占据了主导地位。

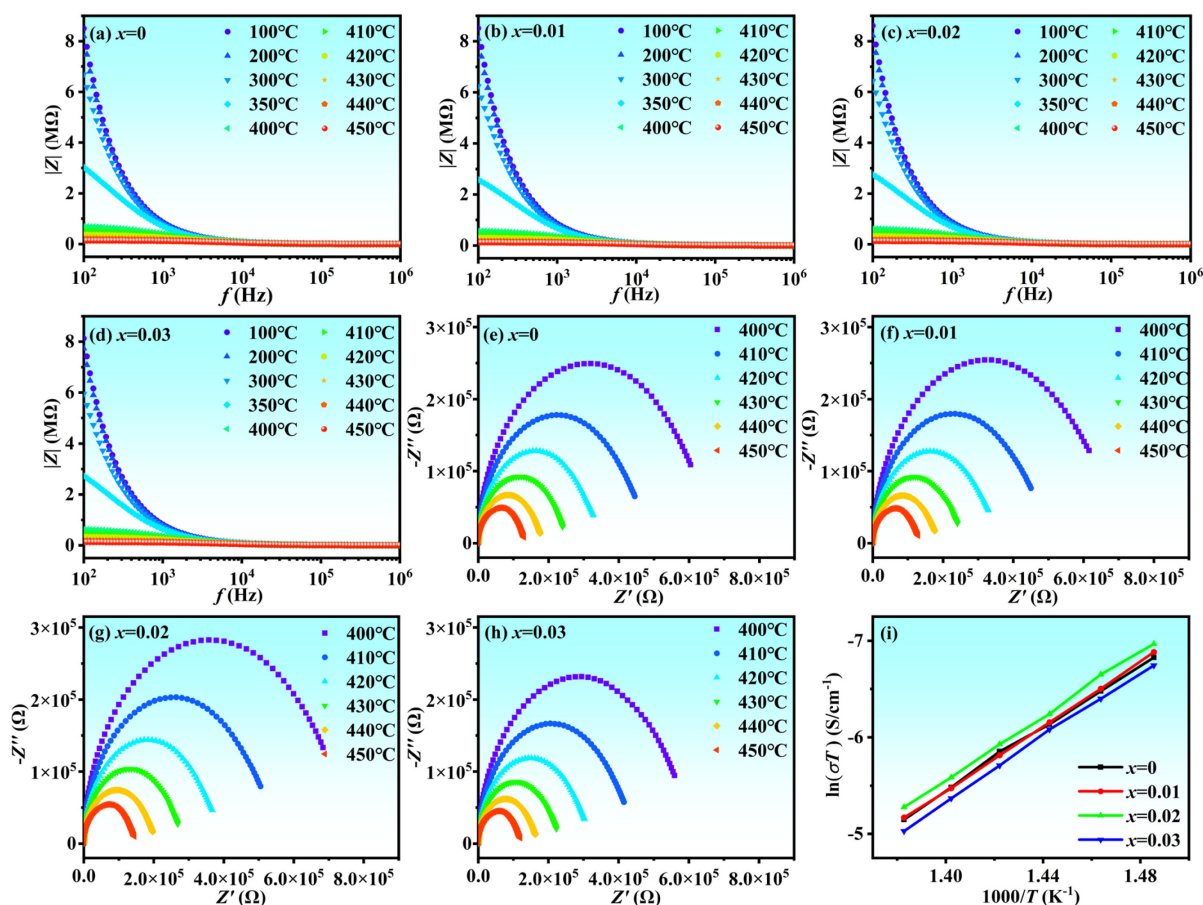


Figure 5. (a)~(d) The relationship between impedance and frequency of CBNO-LCB-T_xM_{0.01} samples at different temperatures; (e)~(h) Complex impedance spectra at different temperatures; (i) Arrhenius curve of conductivity with temperature variation
图 5. (a)~(d) CBNO-LCB-T_xM_{0.01} 样品在不同温度下阻抗与频率的关系; (e)~(h) 不同温度下的复阻抗谱; (i) 电导率随温度变化的 Arrhenius 曲线

介电性能主要用于表征材料在不同外界条件如频率、温度、湿度及电场强度等作用下, 其相对介电常数 ϵ_r 与介电损耗的变化规律, 是表征电介质材料物理性质的重要参数, ϵ_r 采用以下公式计算:

$$\epsilon_r = \frac{C_p d}{\epsilon_0 S} \quad (2)$$

其中 C 为样品的电容, d 为厚度, S 为电极面积, 真空介电常数 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m。介电损耗是指电介质在电场作用下自身发热而导致的能量损耗, 本文采用介电损耗角的正切值 $\tan\delta$ 来衡量介电损耗的大小。图 6(a)~(d) 为样品在不同温度下从 100 Hz~1 MHz 频率的介电频谱, 在中低频段时, 介电常数和损耗随频率的增加而下降, 当频率达到 100 kHz 时趋于稳定, 且样品在 300°C 以内, 介电性能随温度变化较小, 而

温度超过 400℃后, 温度变化对介电性能具有较大影响。

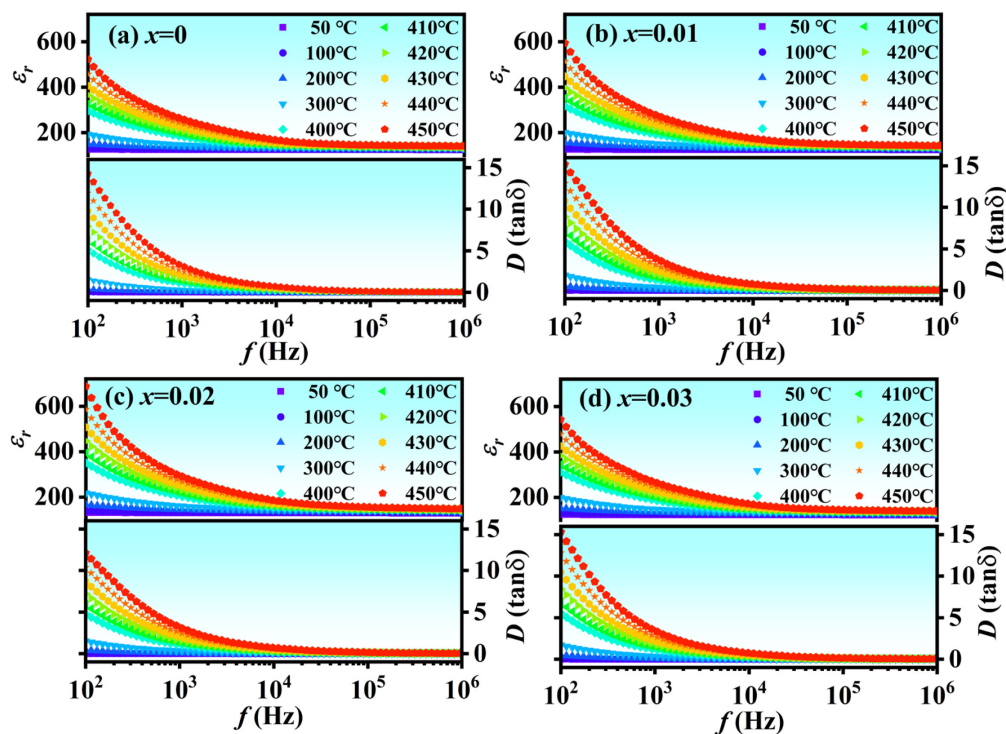


Figure 6. (a)~(d) Dielectric frequency spectra of CBNO-LCB-T_xM_{0.01} ceramics
图 6. (a)~(d) CBNO-LCB-T_xM_{0.01} 陶瓷的介电频率谱

从图 7(a)介电温谱可以看出, 当测试温度超过 800℃时, 样品介电常数和损耗急剧增加。图 7(b)和图 7(d)分别为 CBNO-LCB-T_xM_{0.01} 的居里温度 T_c , 以及样品在 200℃硅油浴中经 130 KV/cm 电压极化 30 min 后测得的 d_{33} 、 k_p 和 Q_m , 其中[37]:

$$d_{33} = Q\varepsilon_0\varepsilon_rP_r \quad (3)$$

Q 为电应变系数。

$$k_p = \sqrt{2.51 \times \frac{f_a - f_r}{f_r}} \quad (4)$$

f_a 为反谐振频率, f_r 为谐振频率。

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi f_r RC(f_a^2 - f_r^2)} \quad (5)$$

R 为谐振频率 f_r 对应的电阻值。

从图中可以看出, 经掺杂后的 k_p 和 d_{33} 均得到有效提升, 且当 $x = 0.02$ 时达到最大值, k_p 和 d_{33} 变化趋势相吻合。而 T_c 与 Q_m 降低, 当 $x = 0.02$ 时达到最小值, 与 d_{33} 和 k_p 成负相关, 这是因为 TiO₂ 的掺杂加强了氧八面体的畸变程度, 使得陶瓷的极化效率得到提升, 本征压电响应增强, 虽然未能使矫顽场降低, 但总体而言 d_{33} 和 k_p 性能仍得到提升, 此外 Ti⁴⁺ 还削弱了畴壁钉扎强度, 促进了畴壁运动, 但同时内摩擦损耗增加导致 Q_m 下降。图 7(c) 为样品经不同温度退火 30 分钟后的 d_{33} , 其中 $x = 0.02$ 样品在经过 800℃退火后, d_{33} 仍有 18.4 pC/N, 仅下降了 9%, 说明样品具有良好的热稳定性。

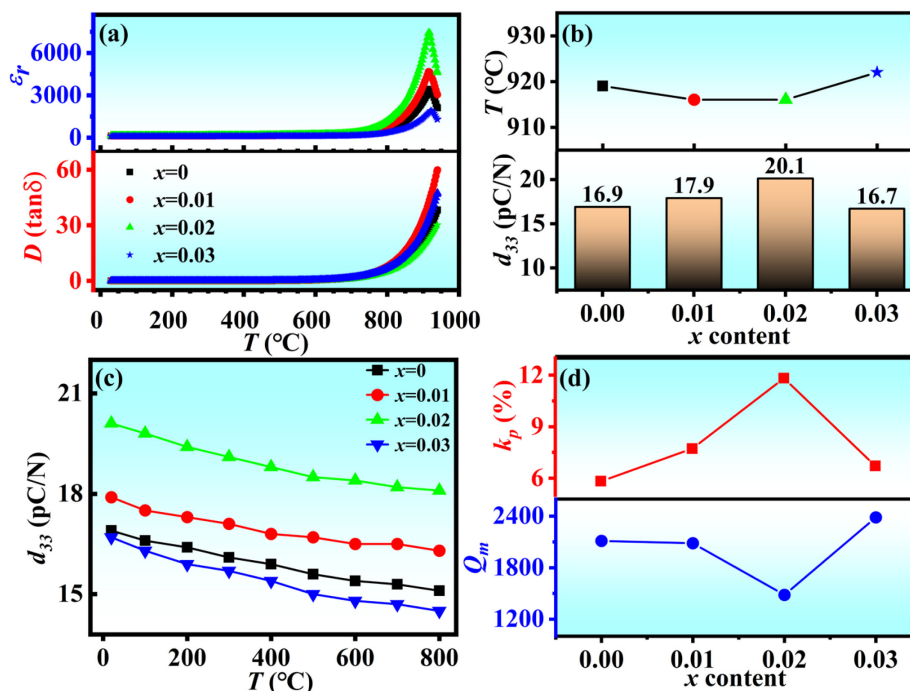


Figure 7. (a) Dielectric temperature spectrum at 100 KHz; (b) T_c and d_{33} of CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ ceramics; (c) d_{33} after annealing at different temperatures for 30 minutes; (d) K_p and Q_m of CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ ceramics

图 7. (a) 100 KHz 下的介电温谱; (b) CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ 陶瓷的 T_c 和 d_{33} ; (c) 在不同温度下退火 30 分钟后的 d_{33} ; (d) CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ 陶瓷的 k_p 和 Q_m

4. 结论

本文选取 $CaBi_2Nb_2O_9$ 作为研究对象, 针对其压电活性较低、烧结过程中 Bi_2O_3 易挥发等问题, 通过 TiO_2 和 MnO_2 复合掺杂改性, 采用固相反应法制备了 CBNO-LCB- $T_xM_{0.01}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$)。研究表明, 少量的 Ti^{4+} 和 Mn^{4+} 可以进入晶格占据 B 位, 形成稳定的固溶体, 同时引发晶体结构的四方畸变, 有效降低了陶瓷的烧结温度, 抑制 Bi_2O_3 的挥发, 并且显著促进了晶粒生长, 提高了陶瓷的致密度, 使得 CBNO 陶瓷的电学性能得到改善。在 $x = 0.02$ 时, CBNO 陶瓷表现出最佳的综合性能, P_r 为 8.0 uC/cm^2 , Q_m 为 1500, k_p 达到 12.0%, T_c 为 916°C , d_{33} 由 17.6 pC/N 提升至 20.1 pC/N , 提升了约 14%, 且经 800°C 退火 30 min 后, d_{33} 仍有 18.4 pC/N , 仅下降了 9%, 说明样品具有良好的热稳定性。

参考文献

- [1] Haertling, G.H. (1999) Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 797-818. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>
- [2] Bell, A.J. (2008) Ferroelectrics: The Role of Ceramic Science and Engineering. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1307-1317. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.014>
- [3] Zhao, T., Wang, C., Wang, C., Wang, Y. and Dong, S. (2015) Enhanced Piezoelectric Properties and Excellent Thermal Stabilities of Cobalt-Modified Aurivillius-Type Calcium Bismuth Titanate ($CaBi_4Ti_4O_{15}$). *Materials Science and Engineering: B*, **201**, 51-56. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.08.006>
- [4] Xie, X., Zhou, Z., Liang, R. and Dong, X. (2022) Superior Piezoelectricity in Bismuth Titanate-Based Lead-Free High-Temperature Piezoceramics via Domain Engineering. *Advanced Electronic Materials*, **8**, Article ID: 2101266. <https://doi.org/10.1002/aelm.202101266>
- [5] Subbarao, E.C. (1962) A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **23**, 665-676. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(62\)90526-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90526-7)

- [6] Yu, S., Zhang, B., Yu, D., Li, W., Cao, X., Wang, D., *et al.* (2025) High Piezoelectric Coefficient Achieved in $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ -Based Ceramics through Inducing Lattice Distortion and Refining Domain Size. *Journal of Alloys and Compounds*, **1022**, Article ID: 179995. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179995>
- [7] Zhang, X., Yan, H. and Reece, M.J. (2008) Effect of A-Site Substitution on the Properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **91**, 2928-2932. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02564.x>
- [8] Wang, C., Zhang, S., Wang, J., Zhao, M. and Wang, C. (2009) Electromechanical Properties of Calcium Bismuth Niobate ($\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) Ceramics at Elevated Temperature. *Materials Chemistry and Physics*, **118**, 21-24. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.06.022>
- [9] 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]. 科学通报, 2021, 66(16): 2061-2070.
- [10] Qin, C., Shen, Z., Luo, W., Song, F., Hong, Y., Wang, Z., *et al.* (2018) Effect of Excess Bi on the Structure and Electrical Properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ultrahigh Temperature Piezoceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 7801-7804. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8778-9>
- [11] Gao, L., Tang, K., Xu, J. and Xu, Z. (2017) Crystal Structure and Dielectric Properties of Bi_2O_3 - CaONb_2O_5 Compounds. *Materials & Design*, **116**, 109-114. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.006>
- [12] 张彪. $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 基陶瓷的缺陷补偿与高温压电性能[D]: [硕士学位论文]. 桂林: 桂林理工大学, 2025.
- [13] 全利铭. 协同共掺 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 基高温压电陶瓷的结构调控与电学性能优化[D]: [硕士学位论文]. 桂林: 桂林理工大学, 2024.
- [14] 侯清泉. $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 基铋层状高温压电陶瓷的制备和性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2022.
- [15] Lin, T., Fan, W., Tao, C., Ma, J., Chen, B., Dou, Z., *et al.* (2025) High Piezoelectricity and Thermal Stability of Ce-Doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ -Based High-Temperature Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **45**, Article ID: 116955. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116955>
- [16] Tan, J., Huang, R., Lin, H., Liu, K., Xie, T. and Dai, Y. (2024) Enhancement of Piezoelectric Properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramics by Ce Doping and Direct Reaction Sintering. *Ceramics International*, **50**, 25801-25809. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.317>
- [17] Liu, F. and Zhang, J. (2024) Attempt for Excellent Piezoelectric Performance in Sb-Free (K, Na) NbO_3 -Based Ceramics. *Ceramics International*, **50**, 23296-23301. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.053>
- [18] Bijalwan, V., Hughes, H., Pooladvand, H., Tofel, P., Nan, B., Holcman, V., *et al.* (2019) The Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Functional Properties of BCZT- $x\text{CeO}_2$ Lead Free Ceramics. *Materials Research Bulletin*, **114**, 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.02.031>
- [19] Liu, G., Yuan, J., Nie, R., Jiang, L., Tan, Z., Zhu, J., *et al.* (2017) Electrical Properties and Thermal Stability of Ce-Modified $\text{Ca}_{0.80}(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.20}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **697**, 380-387. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.403>
- [20] Wang, C. and Wang, J. (2006) High Performance Aurivillius Phase Sodium-Potassium Bismuth Titanate Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Lithium and Cerium Modification. *Applied Physics Letters*, **89**, Article ID: 202905. <https://doi.org/10.1063/1.2388253>
- [21] Zeng, X., Yang, J., Zuo, L., Yang, B., Qin, J. and Peng, Z. (2019) Li/Ce/La Multidoping on Crystal Structure and Electric Properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Piezoceramics. *Journal of Inorganic Materials*, **34**, 379-386. <https://doi.org/10.15541/jim20180225>
- [22] Jabeen, N., Nawaz, S., Qaiser, M.A., Rana, M.A., Hassan, F., Abbas, Z., *et al.* (2020) Stable Piezoelectric Response of 0-3 Type $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$: x wt% BiFeO_3 Composites for High-Temperature Piezoelectric Applications. *Journal of Asian Ceramic Societies*, **9**, 312-322. <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1864902>
- [23] Diao, C.L., Xu, J.B., Zheng, H.W., Fang, L., Gu, Y.Z. and Zhang, W.F. (2013) Dielectric and Piezoelectric Properties of Cerium Modified $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics. *Ceramics International*, **39**, 6991-6995. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.036>
- [24] Chen, N., Wang, F., Yang, X., Chen, H., Tan, Z., Chen, Q., *et al.* (2024) Improved Piezoelectric Performance in CBN-Based Ceramic through Triple-Doping (Li, Bi, Ce) Strategy. *Journal of the European Ceramic Society*, **44**, Article ID: 116788. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116788>
- [25] Tian, X., Qu, S., Wang, B., Zhang, W. and Zhao, J. (2011) Grain Oriented Growth and Properties of Ultra-High Temperature $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Piezoelectric Ceramics. *Science China Chemistry*, **54**, 1552-1557. <https://doi.org/10.1007/s11426-011-4342-7>
- [26] Wang, Z.P., Pan, C.B., Yin, L.H., Song, W.H., Zhu, X.B., Yang, J., *et al.* (2025) Enhanced Piezoelectricity in $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ High-Temperature Piezoelectric Ceramics: Low-Temperature Sintering and Weak Texturing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **36**, 114. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-14206-8>

- [27] Xie, T., Huang, R., Tan, J., Luo, Y.N., Lin, H. and Dai, Y. (2024) The Impact of Co-Doping Ce, W, and Mn on the Microstructure and Piezoelectric Performance of High-Temperature Piezoelectric Ceramics Based on $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Ceramics International*, **50**, 17204-17213. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.196>
- [28] Cao, W. and Randall, C.A. (1996) Grain Size and Domain Size Relations in Bulk Ceramic Ferroelectric Materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **57**, 1499-1505. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(96\)00019-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(96)00019-4)
- [29] Muthuramalingam, M., Jain Ruth, D.E., Veera Gajendra Babu, M., Ponpandian, N., Mangalaraj, D. and Sundarakannan, B. (2016) Isothermal Grain Growth and Effect of Grain Size on Piezoelectric Constant of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics. *Scripta Materialia*, **112**, 58-61. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.09.011>
- [30] Rubio-Marcos, F., Fernandez, J.F., Ochoa, D.A., García, J.E., Rojas-Hernandez, R.E., Castro, M., *et al.* (2017) Understanding the Piezoelectric Properties in Potassium-Sodium Niobate-Based Lead-Free Piezoceramics: Interrelationship between Intrinsic and Extrinsic Factors. *Journal of the European Ceramic Society*, **37**, 3501-3509. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.045>
- [31] Wang, H., Chen, C., Jiang, X., Huang, X., Nie, X., Huang, L., *et al.* (2022) Cu/W Co-Doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Piezoelectric Ceramics on Structural and Electrical Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **896**, Article ID: 163078. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163078>
- [32] Irie, H., Saito, H., Ohkoshi, S. and Hashimoto, K. (2005) Enhanced Ferroelectric Properties of Nitrogen-Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films. *Advanced Materials*, **17**, 491-494. <https://doi.org/10.1002/adma.200400957>
- [33] Jiang, X., Jiang, X., Chen, C., Tu, N., Chen, Y. and Zhang, B. (2016) Effect of Potassium Sodium Niobate (KNN) Substitution on the Structural and Electrical Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **49**, Article ID: 125101. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/12/125101>
- [34] Xue, S., Liu, S., Zhang, W., Shen, B. and Zhai, J. (2015) Improved Discharged Property for $(\text{BaO}, \text{Na}_2\text{O})\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramics by La_2O_3 Addition. *Ceramics International*, **41**, S441-S446. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.176>
- [35] Xie, X., Zhou, Z., Wang, T., Liang, R. and Dong, X. (2018) High Temperature Impedance Properties and Conduction Mechanism of W^{6+} -Doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Aurivillius Piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, **124**, Article ID: 204101. <https://doi.org/10.1063/1.5053741>
- [36] Peng, Z., Yan, D., Chen, Q., Xin, D., Liu, D., Xiao, D., *et al.* (2014) Crystal Structure, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ta/W Codoped $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ Aurivillius Phase Ceramics. *Current Applied Physics*, **14**, 1861-1866. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.10.011>
- [37] Jin, R., Ren, X., Xu, Z. and Yan, Y. (2023) Fabrication of Grain-Oriented PbNb_2O_6 -Based High Temperature Piezoelectric Ceramics. *Ceramics International*, **49**, 39516-39523. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.301>