

NO. 5fscprowpjvrr9g | 2026-05-06 21:39:53

- 题目: AB位协同掺杂CBN陶瓷光致应变性能研究
- 作者: 王川
- 检测所属单位: -

📄 论文字符数: 19824 📄 论文页数: - 📄 表格数量: - 🖼️ 图片数量: -

检测结果



3.8%

全文总相似比(复写率+他引率+自引率+专业术语)

相似结果详情

3.8%
复写率

0.0%
自引率

0.0%
他引率

0.0%
专业术语

其他指标

去除本人引用相似率: 3.8% 去除专业术语相似率: 3.8% 自写率: 96.2%

典型相似文章: 无

检测范围 | 1989-01-01 ~ 2026-05-06

- 中文科技期刊论文全文数据库
- 中文主要报纸全文数据库
- 古籍文献/图书资源
- 港澳台文献资源
- 博士/硕士学位论文全文数据库
- 中国专利特色数据库
- IPUB原创作品
- 年鉴资源
- 外文特色文献数据全库
- 中国主要会议论文特色数据库
- 互联网数据资源/互联网文档资源
- 维普优先出版论文全文数据库

相似片段

相似片段:

56 56 0
总相似片段 相似片段 引用片段

检测来源:

期刊: 2 综合: 24 外文: 0
硕博: 26 互联网: 4

序号	引用文献	引用字符数	引用率	来源
----	------	-------	-----	----



暂无数据

序号	相似文献	相似字符数	相似率	来源
1	大论文初稿-正文 4.27 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2023	191	1.0%	综合
2	大论文初稿-牛菁华 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2024	163	0.8%	综合
3	新型镍基高温合金材料的力学性能和高温行为研究 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2023	155	0.8%	综合
4	硕士毕业论文初稿查重版 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2024	145	0.7%	综合
5	光电探测器研究 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2023	122	0.6%	综合
6	修改初稿 - 副本 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2024	117	0.6%	综合
7	郭轩阳-查重 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2024	117	0.6%	综合
8	电容测量方法的研究与实现 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2024	108	0.5%	综合
9	蔬菜粉冰温干制的实验研究 - 大学生论文联合比对库 - 2022	85	0.4%	综合
10	申旭浩二稿--金红石二氧化钛表面对小分子的吸附和分解机理研究 佚名 - 大学生论文联合比对库 - 2024	84	0.4%	综合

■ 自写片段

■ 复写片段

■ 引用片段

■ 专业术语

■ 自引片段

致谢

编号 ××××××××

本科毕业设计（论文）

题目 A/B位协同掺杂CBN陶瓷光致应变性能研究

学生姓名王川学号062210120学院材料科学与技术学院专业材料科学与工程班级0622101指导教师王寅岗教授

二〇二六年六月

南京航空航天大学

本科毕业设计（论文）诚信承诺书

本人郑重声明：所呈交的毕业设计（论文）是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。论文核心内容（如研究设计、数据分析、结论等）均为原创，未使用AI进行数据篡改与虚构、规避查重等违规操作。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的内容外，本设计（论文）不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本设计（论文）所涉及的研究工作作出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

作者签名：

日期： 20 年 月 日

南京航空航天大学

毕业设计（论文）使用授权书

本人完全了解南京航空航天大学有关收集、保留和使用本人所送交的毕业设计（论文）的规定，即：本科在校攻读学位期间毕业设计（论文）工作的知识产权单位属南京航空航天大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交毕业设计（论文）的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅，可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编论文。保密的论文在解密后适用本声明。

论文涉密情况：

☐ 不保密

☐ 保密，保密期（起讫日期： ）

作者签名： 导师签名：

日期： 20 年 月 日 日期： 20 年 月 日

摘 要

CaBi₂Nb₂O₉基铋层状铁电陶瓷由于具有较高的居里温度、良好的热稳定性以及高温绝缘性，成为了高温无铅压电材料研究的热点，但是它的自身正交结构会使得压电和光致应变性能较差。为了解决这个问题，本文主要采用A位Na⁺/Sm³⁺协同掺杂，以固相烧结法制备Ca_{1-x}(Na_{0.5}Sm_{0.5})Bi₂Nb_{1.975}W_{0.025}O₉系陶瓷。利用XRD、Raman、SEM、XPS等表征手段，系统分析掺杂浓度对晶体结构、微观形貌、缺陷化学的影响；测试压电和光致应变性能，重点研究A位掺杂浓度、伪四方相界、高温环境对光致应变的作用及规律。结果表明A位协同掺杂可以有效地调节晶格畸变，形成伪四方相界，改善能带结构，明显增大光致应变幅度和响应速度，提高高温稳定性。本文论述了掺杂、结构、光致应变三者之间的内在联系以及增强机制，给CBN陶瓷在高温光控智能器件的应用提供实验依据和理论支持。

关键词：CaBi₂Nb₂O₉基陶瓷，光致应变，高温稳定性，固相反应法，A位掺杂

ABSTRACT

CaBi₂Nb₂O₉-based bismuth layered ceramics has become the main direction of study of high-temperature lead-free piezoelectrics because its T_c is high, the thermal stability is good at high temperature, and the insulation at high temperature. But because of their natural orthorhombic structure, they cannot achieve good piezoelectric effect and photo-induced strain. To solve this problem we have mainly used A-site, Na⁺/Sm³⁺, co-doping with the preparation of Ca_{1-x}(Na_{0.5}Sm_{0.5})Bi₂Nb_{1.975}W_{0.025}O₉ ceramics by solid-state sintering. We use the characterization methods such as XRD, Raman, SEM and XPS for studying crystals forms of microstructure defects which result due to change in dopant concentration. we have test piezoelectric property, Photoinduced strain characteristics of their affect about A-site doped concentration, and also Pseudotetragonal phase transition boundary at high temp. From which we can see that A-site co-doped can well adjust the lattices, to form a pseudo-tetragonality phase boundary, to improve the band structure, greatly increase the intensity and response rate of the photo-induced strain effect, and also improve the temperature. This paper talks about the relationship between doping, structure, photo-induced strain and gives some experimental evidences and theories on the use of CBN Ceramics as temperature controlled smart devices which uses light.

摘要

摘要

Key words: CaBi₂Nb₂O₉-based ceramics, Photostrictive strain, High-temperature stability, Solid-state reaction method, A-site doped-16-

目 录

第一章 引言 1

1.1 背景和意义 1

1.2 国内外研究现状 1

1.2.1 A位单掺杂对CBN结构与性能的调控 1

1.2.2 B位单掺杂对CBN氧八面体与电性能的优化 2

1.2.3 A/B位协同掺杂的结构耦合与性能增强机制 2

1.2.4 光致应变性能的研究进展与不足 2

1.3 本文主要工作 3

1.4 论文组织结构 3

第二章 相关理论基础 4

2.1 光致应变效应 4

2.2 光致应变材料分类 4

2.2.1 无机光致应变材料 4

2.2.2 有机光致应变材料 5

2.2.3 有机-无机杂化光致应变材料 5

2.3 光致应变材料应用	5
2.3.1 微纳机电系统领域	5
2.3.2 自适应光学领域	5
2.3.3 激光通讯领域	6
第三章 实验方法	7
3.1 技术路线	7
3.2 样品制备	7
3.2.1 原材料选择与实验设备	7
3.2.2 制备工艺	8
3.3 样品结构与性能表征	9
3.3.1 X射线衍射分析	9
3.3.2 扫描电子显微镜分析	9
3.3.3 铁电性能测试	9
3.3.4 压电性能测试	10
3.3.5 光吸收性能测试	10
3.3.6 光致应变性能测试	10
3.3.7 拉曼光谱分析	11
第四章 A位Na+/Sm ³⁺ 掺杂对CBN陶瓷陶瓷性能的影响	12
4.1 Ca _{1-x} (Na _{0.5} Sm _{0.5})xBi ₂ Nb _{1.975} W _{0.025} O ₉ 陶瓷结构与形貌研究	13
4.1.1 Ca _{1-x} (Na _{0.5} Sm _{0.5})xBi ₂ Nb _{1.975} W _{0.025} O ₉ 陶瓷的晶体结构	13
4.1.2 Ca _{1-x} (Na _{0.5} Sm _{0.5})xBi ₂ Nb _{1.975} W _{0.025} O ₉ 陶瓷的表面形貌	14
4.2 Ca _{1-x} (Na _{0.5} Sm _{0.5})xBi ₂ Nb _{1.975} W _{0.025} O ₉ 陶瓷性能研究	16
4.2.1 Ca _{1-x} (Na _{0.5} Sm _{0.5})xBi ₂ Nb _{1.975} W _{0.025} O ₉ 陶瓷的铁电与压电性能	16
4.2.2 Ca _{1-x} (Na _{0.5} Sm _{0.5})xBi ₂ Nb _{1.975} W _{0.025} O ₉ 陶瓷的光学性能	17
4.2.3 Ca _{1-x} (Na _{0.5} Sm _{0.5})xBi ₂ Nb _{1.975} W _{0.025} O ₉ 陶瓷的光致应变性能	18
4.3 本章小结	21
第五章 结论	23
5.1 主要研究成果	23
5.2 主要创新点	24
5.3 不足与展望	24
参考文献	25
致谢	27
目录	
图标清单	
图清单	

图 3-1 实验流程图 7 Comment by 作者：所有变量x都要斜体，还有P, E, I, d33，后面论文也要改

图 3-2 布拉格衍射原理示意图 9

图 4-1 CBNNSW-x陶瓷的XRD图谱及晶体结构 13

图 4-2 CBNNSW-x陶瓷晶格参数 14

图 4-3 CBNNSW-x陶瓷的表面形貌图 15

图 4-4 CBNNSW-x陶瓷的晶粒尺寸分布 15

图 4-5 CBNNSW-x陶瓷的P-E、I-E曲线及d33随x的变化 16

图 4-6 紫外-可见光吸收光谱及- 17

图 4-7 CBNNSW-x陶瓷在不同强度光照下的应变 19

图 4-8 CBNNSW-6陶瓷在不同光照强度下的应变 20

图 4-9 CBNNSW-x陶瓷的拉曼光谱与洛伦兹峰拟合 21

表清单

表 3-1 样品制备所需原料 7

表 3-2 样品制备所需设备 7

目录

引言

背景和意义

CaBi₂Nb₂O₉ (CBN) 基陶瓷由于具有高居里温度、良好的化学稳定性，是高温铁电器件、光响应智能材料的重要候选材料，但是纯相CBN的铁电活性低、光致应变响应慢

从学术角度来讲，A/B位协同掺杂是调节CBN晶体结构（氧八面体畸变、相组成）、电子结构（能带宽度、杂质能级）的有效方法，但是目前对于“掺杂-结构演变-光致应变”之间的关系还没有研究，本选题可以探究协同掺杂对CBN光致应变的调控规律，补充层状钙钛矿陶瓷光-力耦合效应的理论体系。

就实际应用来说，高温光致应变材料在航空航天、传感器、通信等领域有较大的市场需求，本研究如果能够找到CBN基陶瓷光致应变性能的改善方法，那么就可以使该类材料在高温极端环境下实现器件化应用，具有较好的实用价值。

国内外研究现状

CaBi₂Nb₂O₉ (CBN) 属于层状钙钛矿结构铁电陶瓷，因其居里温度较高（约940℃），化学稳定性较好，被用作高温智能器件、光催化等领域的候选材料，但是纯相CBN的铁电活性和光响应性能较差，A/B位掺杂调控是改善其结构和性能的主要方法，国内外对于单掺杂、协同掺杂的结构变化及性能提升机理进行了大量的研究。

A位单掺杂对CBN结构与性能的调控

CBN基陶瓷的A位被Ca²⁺和Bi³⁺占据，离子半径的不同以及空位缺陷都会影响它的晶体结构。Liu等人在CBN中加入Na⁺-Ce³⁺进行A位多掺杂，发现Na⁺/Ce³⁺的固溶可以诱导伪四方畸变，同时A位空位浓度增大，结构扭曲使得材料的铁电热稳定性得到明显改善，在600℃下剩余极化强度仍能保持室温值的85%以上[3]。

Lin等在2025年研究了Ce³⁺单掺杂CBN，发现Ce³⁺取代Bi³⁺可以增大了A位晶格体积，同时而且由于晶格畸变使氧八面体倾斜程度增大，使得材料的压电系数d₃₃提高到28pC/N，居里温度只降低15℃，实现了高温下的高压电活性[2]。而Luo等的研究则集中到碱土-稀土共掺杂上，Na⁺-Sm³⁺共掺杂CBN时，Na⁺的低电价和Sm³⁺的大离子半径产生了协同作用，一方面降低了晶界势垒，另一方面也提高了畴壁运动能力，使得材料的d₃₃达到26pC/N，而且在800℃

下电阻率仍然大于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ [4]。

B位单掺杂对CBN氧八面体与电性能的优化

CBN的B位是 Nb^{5+} ，其6配位氧八面体的畸变程度直接影响铁电性能。Hou等人用 W^{6+} 对 Nb^{5+} 做B位单掺杂，发现 W^{6+} 的高电价会使得周围氧离子的电荷重分布，使氧八面体的倾斜角由纯相的 12.3° 增大到 14.7° ，这种结构变化不但提高了剩余极化强度（从纯相的 $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 提高到 $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ），而且降低了介电损耗[7]。

Pan等人的研究又证明了 W^{6+} 掺杂的效果，在CBN中加入 W_2O_3 作为B位掺杂源，过量的 W^{6+} 会在晶界处形成玻璃相，既抑制了晶粒异常生长，又减少了漏导通道，使材料的介电损耗（ $\tan \delta$ ）在 500°C 下降到0.002，电阻率提高2个数量级，为高温绝缘器件的应用打下了基础。Wang等用 Cu^{2+} - W^{6+} 共掺杂B位时， Cu^{2+} 的变价特性与 W^{6+} 的电价补偿作用相结合，使氧空位浓度降低，材料的压电系数和击穿场强都得到了改善[13]。

A/B位协同掺杂的结构耦合与性能增强机制

相比于单掺杂，A/B位协同掺杂更容易通过“结构耦合效应”来达到多性能同步优化的目的，这也是目前研究的热点方向。Jie等在 $(\text{NaBi})_{0.5}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 体系中引入 Li^{+} - Ce^{3+} （A位）与 $\text{Co}^{1/3}\text{W}^{2/3}$ （B位）协同掺杂，发现A位的 $\text{Li}^{+}/\text{Ce}^{3+}$ 会诱导晶格膨胀，而B位的 Co/W 则增强氧八面体畸变，二者共同作用使材料的 d_{33} 提升至 32 pC/N ，同时光吸收边红移至 520 nm ，压电-光催化性能同步增强[1]。

Liu等认为在CBN体系里， Na-Sm （A位）和能带结构之间有联系， Na^{+} - Sm^{3+} 的协同掺杂会在CBN的禁带里引入杂质能级，使得带隙宽度由纯相的 3.2 eV 变窄到 2.8 eV ，同时铁电极化的内建电场促进了光生载流子的分离，其piezo-光催化降解效率比纯相提高了4倍[6]。该结果说明A位掺杂不但可以改变晶体结构，还可以通过能带工程来改善光响应性能。

光致应变性能的研究进展与不足

光致应变是指光激发时材料的晶格形变行为，和铁电有序、光生载流子的晶格耦合有关，但是目前对于CBN基陶瓷光致应变的研究较少，相关机制大多参考其他体系的结论。Fu等在KNN基陶瓷中发现，构建准同型相界与窄化带隙可增强光致应变：相界处的畴壁易动性与光生载流子的晶格极化耦合，使材料的光致应变值达到 1.2×10^{-4} [12]。

Ren等对BNT基陶瓷进行晶粒度调控和相界设计的结合，可以改善光致应变，晶粒尺寸由 $5 \mu\text{m}$ 减小到 $1 \mu\text{m}$ 时，光生载流子的输运距离变短，晶格形变的响应速度提高了3倍[15]。目前对于CBN体系的研究只有Luo等人在2025年提出的，织构化CBN的铁电有序增强可以使得光致应变初步达到 0.8×10^{-5} ，但是没有提到掺杂的调控作用[5]，这也表明了目前研究的空白，A/B位协同掺杂怎样通过结构-能带耦合调控CBN的光致应变性能，晶格形变和光生载流子的作用机制还没有得到明确的认识。 **Comment by 作者：**单位也要是新罗马字体

本文主要工作

本课题采用A位 $\text{Na}^{+}/\text{Sm}^{3+}$ 协同掺杂的方法来对CBN基陶瓷晶体结构、能带结构进行协同调控，研究掺杂对微观结构、铁电性能、压电性能、光致应变性能的影响规律。研究重点是调控A位掺杂浓度怎样影响晶格畸变，研究四方相界对光致应变增强的作用，研究在较高环境条件下（ $\sim 100^\circ\text{C}$ ）光致应变稳定性。该研究不但可以很好地认识掺杂、结构、性能三者之间的关系，还能揭示晶格畸变、禁带宽度调节对于光致应变性能的作用机理，对开发高性能光控智能器件有着重要的理论意义和实用价值[11][12]。

样品制备方法：采用传统固相烧结法，以 CaCO_3 、 Bi_2O_3 、 Nb_2O_5 为原料，添加 Na_2CO_3 、 Sm_2O_3 、 W_2O_3 为掺杂源，经球磨、预烧、压片、烧结制备A/B位协同掺杂CBN陶瓷。

结构表征方法：通过X射线衍射仪（XRD）分析物相组成与晶格参数；利用拉曼光谱表征氧八面体振动模式；借助扫描电子显微镜（SEM）观察晶粒形貌与晶界结构。

性能测试方法：采用铁电性能测试（P-E线）分析铁电有序程度；通过光致应变测试系统（激光激发+应变片检测）表征光致应变响应；结合紫外-可见漫反射光谱分析能带结构。

数据分析方法：关联XRD、拉曼、SEM的结构数据与铁电、光致应变的性能数据，通过Origin、Jade等软件拟合分析“掺杂-结构-性能”的定量关系。

论文组织结构

本论文的组织结构如下：

第一章 阐明课题的研究背景，介绍课题的研究现状和来源，并概述论文的主要工作和创新点。

第二章 阐述该文献撰写的理论基础，以及所使用材料的性质与运用，概述了该课题实验的实用性，

第三章 阐述了本文实验所使用的实验材料、实验设备、实验方案以及各实验步骤的参数，概述了本实验的大致流程。

第四章 阐述了对实验数据的分析，探究本实验现象的深层机理。

引言摘要

引言

第五章 总结本文，阐述本文的主要研究成果、主要创新点以及不足和展望

相关理论基础

光致应变效应

光致应变效应是指材料在外界的光辐射的激发下，不需要经过热传导、电转换等中间过程，直接发生宏观或者微观尺度的形状、尺寸变化，并且在光照停止后可以恢复到初始状态或者保持现有形变状态的一种光-机械耦合物理效应。这种效应的本质是光能向机械能的直接转化，区别于传统的光热效应和电致应变效应，其核心特征是“光激发-机械响应”的直接耦合，具有响应速度快、非接触操控、精准可控等独特优势。

从物理本质来说，光致应变效应是由光照直接对材料内部微观结构产生的影响，不同的材料作用机理存在较大的差异，但是都可以归结为“光激发引起微观结构的改变，再转化为宏观形变”的基本逻辑。首先需明确光致应变与光热形变的本质区别：光热形变是材料吸收光能后温度升高，导致分子热运动加剧、晶格间距增大，属于“间接形变”，其形变程度与温度变化正相关，且响应速度较慢；而光致应变是光子与材料内部粒子直接相互作用，引发了电子态跃迁、分子构型的异构化或者晶格结构重排，属于“直接形变”，形变响应速度可达到纳秒至微秒级，且形变程度与光照参数密切相关，与温度变化无直接关联，部分材料甚至可在低温环境下实现高效光致应变响应。

光致应变材料分类

无机光致应变材料

无机光致应变材料以晶体、陶瓷为主，依靠晶格结构重排、光生载流子调控等来实现形变，其研究过程可以很好地培养大学生基础实验操作、样品制备和性能测试的能力。这类材料力学强度高、热稳定性好，实验过程中易于操控和观测。

无机光致应变材料可以进一步细分为三类，分别是铁电晶体材料，这是研究最早、最成熟的无机光致应变材料之一，主要机理是光照下，材料内部产生光生载流子，载流子迁移并聚集形成空间电荷场，空间电荷场通过压电效应引发晶格形变，从而产生宏观光致应变；半导体光致应变材料，主要包含硅、锗等传统半导体，以及杂化钙钛矿

等新型半导体材料。传统半导体的光致应变效应主要源于光生载流子的注入的晶格热膨胀。而杂化钙钛矿材料是近年来无机光致应变材料的研究热点，其光致应变效应源于光生载流子引发的离子迁移和晶格重构；无机陶瓷材料其光致应变效应源于光诱导相结构演变。**传统无机陶瓷材料的光致伸缩强度普遍低于0.01%，难以满足实际应用需求。**

有机光致应变材料

有机光致应变材料是以有机高分子为主体，依靠分子构型异构化、分子链取向改变等方式来产生光致应变的材料，具有光致应变强度高、响应速度快、柔韧性好、制备工艺简单、可大面积制备等特点，是目前光致应变材料领域研究的重点。。

有机光致应变材料主要分为以下几类：液晶弹性体材料，这是目前最具应用最广的有机光致应变材料之一，由液晶分子和弹性体网络组成，具有液晶的各向异性以及弹性体的柔韧性。其光致应变效应源于光照引发的液晶分子取向重构：液晶分子在光照下发生异构化，导致分子链的取向发生变化，进而引发弹性体网络的伸缩或弯曲；光致异构化聚合物材料，以含光敏基团的聚合物为主体，其光致应变效应源于光敏基团的光异构化反应；光致响应型水凝胶材料，由高分子交联网络和分散介质组成，其光致应变效应源于光照引发的网络结构变化或渗透压变化。

有机-无机杂化光致应变材料

有机-无机杂化光响应材料将无机组分的优良力学性能、热稳定性与有机组分明显的柔性、快速响应性结合起来，依靠两者互相促进，使得光响应行为的各项关键指标得到了大幅度的提高。

有机无机杂化光响应形变材料分为两类，一类是由无机纳米颗粒和有机高分子组成的复合体系。该体系依靠无机纳米颗粒特有的光电性质，结合聚合物良好的机械性能，在外部光照得作用下对外部应变信号进行准确得控制，二是利用无机晶体和功能性有机小分子相结合的设计方法。这类材料是把某些功能化的有机分子嵌入到目标无机晶格当中，形成协同作用，在光照的作用下，有机分子会发生构象转变，引发无机骨架内部分子间的重排重组，进而大大提升整个体系的光响应驱动形变性能。

光致应变材料应用

微纳机电系统领域

微纳机电系统是光致应变材料最重要的应用领域之一，它的核心需求就是实现微尺度下的精准驱动和控制，光致应变材料的非接触式调节、快速响应特性正好满足这一要求，主要应用于制备微执行器、微开关、微传感器等器件。

自适应光学领域

自适应光学技术的核心就是对光学元件进行实时的形状调节，以补偿光传输过程中产生的波前畸变，从而提高光学系统成像的质量，被广泛地应用于天文观测、激光通信、医疗成像等各个领域。光致应变材料依靠光照实现光学元件的非接触式、精准形变调节，不需要复杂的机械驱动结构，大大简化了自适应光学系统的结构，是自适应光学领域的新功能材料。

激光通讯领域

激光通信时用光致应变材料制成自适应光学透镜，实时调节透镜焦距、形状来补偿激光传输过程中产生的波前畸变，提高激光通信传输效率、稳定性。改善激光传输路径，提高光通信的传输速度和品质，适合于光通信模块的集成化设计。

实验方法

技术路线

本文中所有使用的CBN基铁电陶瓷都是通过将原始粉体进行干燥、称量、球磨、烘干、造粒、压片、排胶、烧结等一系列制备工序制备得来。然后进行结构与性能表征和电学光学性能测试。技术路线如图3-1所示。

图 3-1 实验流程图

样品制备

原材料选择与实验设备

本实验采用固相烧结法制备实验所需的陶瓷试样。制备实验所需的陶瓷试样的原材料和设备如表3-1和表3-2所示。

表 3-1 样品制备所需原料

粉体原料	纯度	粉体原料	纯度
------	----	------	----

CaCO ₃	99.99%	Na ₂ CO ₃	99.8%
-------------------	--------	---------------------------------	-------

Bi ₂ O ₃	99.99%	Sm ₂ O ₃	99.99%
--------------------------------	--------	--------------------------------	--------

Nb ₂ O ₅	99.99%	WO ₃	99.8%
--------------------------------	--------	-----------------	-------

表 3-2 样品制备所需设备

设备	型号	设备	型号
----	----	----	----

马弗炉	KSY-12-18	电动压片机	DY-60
-----	-----------	-------	-------

高温管式炉	GSL 1600X	行星式球磨机	QM-3SP2
-------	-----------	--------	---------

制备工艺

本文中所有陶瓷样品制备工艺包括预干燥、称量、球磨、烘干、研磨、造粒、压片、排胶、烧结、镀锌等。具体的制备流程如下：

- (1) 粉体原料的预干燥：将制备陶瓷样品所需要的粉体原料置于干燥箱下充分干燥。去除粉体原料中的水分。
- (2) 称量：根据设计的CBN基陶瓷计算出各化学元素的化学计量比，并计算出各粉体原料的所需要的质量，在FA2004电子分析天平上精确称量出所需要的粉体原料。
- (3) 球磨：把精确称重的粉体原料和氧化锆球磨珠放入球磨罐中，球料比为13：1，并加入适量的无水乙醇，要求把加入的粉体原料和球磨珠淹没。然后在QM-3SP2行星式球磨机中以300r/min转速球磨24小时。
- (4) 烘干：将球磨好的粉体原料混合物置于真空干燥箱中干燥，然后在双层坩埚中800℃预烧结2h。
- (5) 研磨：球磨珠、配料、球料比等均与第一次球磨相同，进行第二次球磨，从而减小颗粒大小。
- (6) 烘干：将二次球磨后的颗粒放入真空干燥箱中进行干燥。
- (7) 造粒：在烘干后的原料中加入8wt. %的聚乙烯醇溶液作为粘结剂并不断研磨，使粘结剂均匀包覆粉料，当粉料手握成团，轻触即散停止加液。进行过筛，获得大小均匀的粉体颗粒，获得很好的流动性，提高后续压片效果。
- (8) 压片：将造粒后的粉体颗粒置于模具中，使用DY-60电动压片机，在200MPa压力下压制成圆盘状生坯。压制完成后，仔细检查表面是否存在缺口、深坑等表面不良缺陷，如果存在，则重复以上操作重新压制至表面无缺陷。
- (9) 排胶：将压制成的圆坯放入KSY-12-18马弗炉中，从室温以2℃/min的速率升温至600℃，并保温4h，从而进行排胶工序。

(10) 烧结：为了一直Bi³⁺的蒸发和样品粘连，把排胶后经冷却的样品埋在含有预烧粉的双层坩埚中，采用GSL 1600X高温管式炉中以1100℃烧结2h。

(11) 镀银：在烧结后经冷却完毕的样品两侧均匀涂覆银浆。将涂覆银浆的样品置于马弗炉中，在850℃下保温30min，使其形成牢固均匀的银膜，以便后续电学测试。

(12) 抛光：使用W40刚玉粉对样品进行抛光，抛光至0.3mm厚度，使样品具有平整光滑的表面，减少光散射，以便进行光学测试。

样品结构与性能表征

X射线衍射分析

X射线衍射技术属于结构表征的关键手段，凭借优异的性能以及无损检测的特性，在固体材料的晶体学性质、相组成比例和微纳形貌参数等各方面有着较好的应用。该技术依靠原子级的波粒二重性以及干涉效应来展开实验研究。当单色X射线投射到晶体表面上时，其中电子云会对入射辐射产生相干散射，从而产生与原始光波长相对应的衍射光子。因为晶体内部的原子是按周期规则有规律地排列在三维空间中的，所以样品在某种方向上各个散射路径将满足布拉格公式中所定义的干涉条件，因而可以被探测器设备正确地捕捉到并加以解析，从而精确地重建出样品的晶格构造信息。本文中采用的X射线衍射仪中的光源为Cu靶的K α 射线，采用 $\theta-2\theta$ 连续扫描，扫描范围为10°至65°。

图 3-2 布拉格衍射原理示意图

扫描电子显微镜分析

扫描电子显微镜是一种非常精确的表征设备，它通过聚焦的电子束对样品表面进行扫描，在得到电子束与样品相互作用产生的二次电子、背散射电子和特征X射线等多种信号之后，来对材料的表面形貌、元素组成和微观结构进行探测。该设备根据电子光学理论来设计，用高速振荡器来驱动电子枪发射能量集中得电子束，再利用电磁透镜把电子束聚焦到纳米级的尺寸上。然后电子束按照预设的路径，在样品表面做网格化扫描。电子束和样品物质发生物理或者化学交互作用，产生许多响应信号。被专门检测系统的信号转化成电信号后被传送到显示器上，显示出来的就是放大的视图。本文扫描电子显微镜分析前对样品进行热腐蚀处理，3℃/min速率升至同烧结温度保温2h，然后3℃/min降至800℃，随后随炉冷却。随后进行超声清洗。

铁电性能测试

对陶瓷材料的铁电性进行评价，一般用Sawyer-Tower电路原理来测量电滞回线。其本质就是通过陶瓷样品的极化强度(P)和外加电场强度(E)的关系，可以间接得到镀银陶瓷电容器表面电荷随电压变化的规律。本文采用美国Radiant Technology公司生产的Precision Premier II型标准铁电测试系统，在室温条件下对表面镀银的陶瓷样品进行电滞回线表征。测试频率设定为1 Hz。通过该设备不仅可以记录极化强度随电场变化的P-E回线，还可同步获得电流-电场(I-E)回线，从而分析极化翻转过程中的电流响应特征。所有测试均在空气气氛中进行，样品厚度约为0.3 mm，测试前已确保电极与探针接触良好。

压电性能测试

压电常数d₃₃是用来表征压电材料机电耦合能力的一个物理量，它表示的是材料在机械应力的作用下产生电荷或者在电场的作用下发生形变的效率。对于压电陶瓷来说，纵向压电应变常数的测量一般采用准静态法。该测试方法的基本原理就是，在事先经过极化处理的陶瓷样品上施加一个低频交变力，该频率远远小于样品的谐振频率，从而激发样品内部产生相应的交变电荷。这些电荷信号经过电子线路的放大、转换和处理之后，就可以得到准静态条件下d₃₃的值。本文使用ZJ-6A型准静态压电系数测量仪，对经过极化处理的陶瓷样品做纵向压电应变常数的测试。测

试前所有的样品都设定了一定的温度，在这个温度下施加直流电场进行极化，使铁电畴沿着电场方向充分取向。测试时每个样品至少测3个不同位置，取平均值为最终的d33值，保证数据可靠。

光吸收性能测试

本文用UV-3600紫外可见近红外分光光度计对陶瓷样品的光吸收特性进行表征。测试在室温下进行，光谱扫描范围为200nm到1500nm，包含紫外、可见和近红外区域，可以得到样品在各个波长下的吸收响应。所有的样品在测试前都进行了抛光处理，表面平整，厚度约为0.3mm，保证光路一致，测量结果可靠。测试时用空气作参比，直接得到样品的吸收光谱。根据测得的吸收光谱数据来计算各个组分陶瓷的光学禁带宽度（ E_g ）。对本工作所涉及的铋层状钙钛矿材料，由于其带间跃迁为直接跃迁，故用以下公式拟合。

光致应变性能测试

本文使用一套自组装的光致应变测量系统，该系统主要是由LCR数字电桥（型号为AT810A，Applent）、电阻应变片（BA1K-3AA）和四种不同波长的激光光源（405nm、520nm、650nm）组成。测试时将应变片牢固粘贴在抛光过的陶瓷样品表面，应变片利用电阻应变效应工作，即应变片的电阻值会随着样品表面的机械变形而发生线性变化。LCR数字电桥和应变片实时连接，对电阻的变化进行连续监测并记录下来，从而得到光致应变值。光致应变（ $\Delta L/L$ ）的计算用下面的公式：

式中 ΔR 是样品在受到激光照射之后电阻的变化量， R 是应变片粘贴前的初始电阻值， K 是应变片的灵敏系数。为了评价激光照射时所引起的热效应对应变测量造成的影响，本文又用红外热成像仪（FOTRIC 322Q-L46）对样品表面温度进行监测。除此之外，为了单独分离出热膨胀对总应变的影响，将未经激光照射的样品放在温控加热台上，加热到和光致应变测试时相同的温度，同时用应变片测量其产生的热应变。

拉曼光谱分析

拉曼光谱的测试基础就是拉曼散射现象，也叫拉曼效应。该效应的物理机理是：单色激光入射到样品内部的时候，一部分光子会和材料中的晶格振动发生非弹性碰撞，从而引起散射光的频率相对于入射光出现一定的偏移。频率的变化反映的是材料内部点阵振动能级、转动能级的信息，所以拉曼光谱被广泛用来研究晶格动力学行为。激光具有单色性好、方向性强、亮度高等特点，是激发拉曼散射的最好光源。因此本文采用激光拉曼光谱技术，研究不同光照强度下样品微结构变化的规律，主要研究入射光子和晶格振动之间的相互作用。实验所用的拉曼散射光谱仪型号为HR Evo Nano，激发光源波长为532nm。改变入射激光的功率密度，得到不同的激发条件下拉曼谱图，从而得到光诱导的局部结构畸变特征。

A位Na⁺/Sm³⁺掺杂对CBN陶瓷陶瓷性能的影响

从前面的介绍可知，铋层状结构铁电陶瓷由于具有较高的居里温度、良好的高温稳定性以及独特的层状晶体结构，在下一代高温压电传感和光-机耦合应用中有着很大的潜力。经典铅基铁电材料PLZT虽然具有很高的压电、光致应变性能，但是由于铅有毒性、环境风险大，所以其应用受到严格的限制，因此开发出具有优异高温性能和光响应特性的无铅铁电陶瓷成为研究的热点。其中CBN是典型的铋层状材料，它在949℃的高居里温度下具有很好的高温绝缘性，是超高温环境下无铅铁电材料的主要候选体系。

利用化学元素掺杂来调节CBN陶瓷的晶体结构以及缺陷状态，可以有效地改善CBN陶瓷的电学和光学性能。经过全面的文献调查可知，用A位或者B位掺杂特定的离子可以有效地调节材料的晶格畸变、氧空位浓度和带隙宽度。Huang等人[16]在B位引入W³⁺/Mn⁴⁺共掺杂，明显减小了CBN陶瓷的带隙宽度，改善了铁电畴结构；Luo等人[17]用稀土离子共掺杂来调节铋层状材料的光学吸收和畴壁动力学，给提高光致应变性能提供了一种新的思路。在居里温度

附近，CBN的层状铁电畴结构容易在外场作用下发生动态重排，其主要原因是Bi孤对电子和O的2p轨道相互作用减弱，使A-O键耦合作用降低，晶格对外部刺激的响应性增强，晶格向更易极化的伪四方或立方结构转变，晶格极化率增大。因此可以预期，在光生载流子或者光生电场的作用下，晶格会像电致伸缩一样发生可逆形变，表现出明显的光致应变。近些年来，研究人员借助在A和/或B位离子替换的方法，对CBN基材料的光电性质展开细致研究，结果表明掺杂改性的CBN陶瓷既具有良好的高温绝缘性能，又具备明显的光伏效应以及可调节的带隙宽度[18][19]。另外，最近有关铁电陶瓷光致应变的研究显示，变窄的带隙可以很好地拓宽光谱吸收范围，**提高光生载流子的产生和分离效率**，从而大大增强光致应变响应[20][21][22]。因此，在CBN基材料中同时控制A-O键耦合强度和带隙宽度，被看作是协同提高其光致应变性能的有效方法，也为高温光控驱动和传感提供了理论基础。 **Comment by 作者：数字 上标**

本文通过固相烧结法制备了一系列 $\text{Ca}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.975}\text{W}_{0.025}\text{O}_9$ 陶瓷，缩写为CBNNSW-x。所使用的陶瓷样品预烧温度为1100℃，保温2h；**烧结温度为850℃，保温4h**。其余详细的实验步骤同3.2.2章节。本实验选择了CBN陶瓷作为基体材料，一方面，其正交晶体结构将自发极化严格限制在a-b平面内，导致其压电活性很弱，是一个性能提升空间巨大的理想研究起点；另一方面，其晶体结构对化学掺杂高度敏感，可以通过构建伪四方相界来显著提升性能提供了结构基础。通过A位的协同掺杂，可以有效诱导晶格畸变，使正交结构向伪四方结构转变。并且处于亚稳态的晶格在外界刺激（如光照或电场）下更容易发生响应，产生更大的极化或形变[23]。

$\text{Ca}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.975}\text{W}_{0.025}\text{O}_9$ 陶瓷结构与形貌研究

$\text{Ca}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.975}\text{W}_{0.025}\text{O}_9$ 陶瓷的晶体结构

为了观测A位 $\text{Na}^+/\text{Sm}^{3+}$ 掺杂下CBN陶瓷的晶体结构，本实验进行了XRD分析用来分析CBNNSW-x的晶体结构与表面形貌。图4-1为CBNNSW-x陶瓷的XRD图谱。并基于Rietveld精修方法对衍射数据进行了结构解析。

从XRD图谱中可以看出，在 $2\theta \approx 32.8^\circ$ 附近出现的(200)/(020)衍射峰随着掺杂浓度的增大而越来越明显地分裂成两部分，最后合并在一起。当 $x=0$ 的时候，该区域出现明显的双峰结构，说明没有添加杂质的样品具有典型的正交对称结构；当 x 增大到0.06的时候，双峰几乎融合在一起，说明晶格对称性大大提高，接近四方结构。但是由于该结构还存在部分正交畸变，并没有达到高温顺电相的真正四方相，所以可以称之为“伪四方相”。**继续增大掺杂浓度到 $x=0.08$ 、 0.10** ，衍射峰形态基本保持合并状态，说明伪四方相在较高的掺杂水平下是稳定的。Rietveld精修结果可以定量地给出结构变化。

图 4-1 CBNNSW-x陶瓷的XRD图谱及晶体结构

图4-2中a/b比值曲线可知，没有掺杂样品 $x=0$ 的a/b约等于1.008，存在明显的正交畸变；随着 x 的增大，该比值不断减小，在 $x=0.06$ 时最小，约为1.001，最接近1。这就说明掺杂造成的正交畸变减小，对称性提高。需要注意的是，在 $x=0.06$ 处a/b变化幅度最大，说明该成分处在正交相和伪四方相之间的相界面上，即伪四方相边界。同时，晶胞体积 V 从 $x=0$ 时的739.2 Å³逐渐减小至 $x=0.10$ 时的735.3 Å³，总体收缩约0.5%。体积收缩主要是由于离子半径小的 Na^+ 、 Sm^{3+} 部分取代大离子 Ca^{2+} 、B位 W^{6+} 对 Nb^{5+} 的取代造成的，使晶格整体被压缩。

图 4-2 CBNNSW-x陶瓷晶格参数

综上所述，XRD分析可知：在CBNNSW-x体系中， $x=0.06$ 成分成功形成了伪四方相边界，该结构特征就是它优异的光致伸缩性能的根本结构原因。

$\text{Ca}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.975}\text{W}_{0.025}\text{O}_9$ 陶瓷的表面形貌

为了观测CBNNSW-x陶瓷的表面形貌，本文用SEM对样品表面形貌进行观察。所有的样品都用热腐蚀法显露出晶界特征。图4-3为CBNNSW-x陶瓷样品的SEM图像。从结果可以看出，没有掺杂的样品 $x=0$ 的晶粒是不规则的板状形，晶粒之间有明显的气孔，晶界不清楚，说明它的致密化程度低。当掺杂量增大到 $x=0.04$ 时，晶粒呈规则状，层状结构比较平缓，晶界越来越清楚，样品的致密度提高。当掺杂量增大到 $x=0.06$ 时，样品的晶粒尺寸最均匀，堆积状态最紧密，晶界结合最好，气孔最少，说明该组分对晶粒生长、烧结致密化有最有利的促进作用。但是当掺杂浓度继续增大到 $x=0.08$ 和 $x=0.10$ 的时候，晶粒尺寸反而变小，有些地方又出现了气孔，晶界变得模糊，致密度降低。过高的掺杂量会带来晶格畸变或者缺陷，从而阻碍晶粒的继续生长。

图 4-3 CBNNSW-x陶瓷的表面形貌图

根据晶粒尺寸分布统计结果可知，平均晶粒尺寸随着掺杂量的增加而增大，但是当掺杂量为0.06时达到最大值，而且该组分的晶粒尺寸分布范围较大。这种演变趋向同扫描电镜直接观察到的形貌改变十分吻合。晶粒尺寸对光致伸缩性能有影响，晶粒越大，光生载流子在晶内迁移就越好，晶格在光激发下产生的变形就越容易发生。因此 $x=0.06$ 样品既得到了最佳的微观结构致密性、晶粒均匀性，又表现出最高的光致应变值 20.96×10^{-4} 、光致伸缩效率 $14.63 \times 10^{-12} \text{m/W}$ 。Comment by 作者：所有单位里的数字也要是新罗马，你再检查一些其他的有没有弄错

图 4-4 CBNNSW-x陶瓷的晶粒尺寸分布

综上所述，适量A位 $\text{Na}^+/\text{Sm}^{3+}$ 共掺杂可有效改善CBN基陶瓷的微观结构，促进晶粒生长与致密化，从而为光致晶格畸变提供有利的结构基础；而掺杂过量则会导致晶粒细化与致密度下降，不利于光致伸缩性能的进一步提升。

$\text{Ca}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.975}\text{W}_{0.025}\text{O}_9$ 陶瓷性能研究

$\text{Ca}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_{1.975}\text{W}_{0.025}\text{O}_9$ 陶瓷的铁电与压电性能

为进一步揭示掺杂改性对晶格响应行为的影响机制，本文系统表征了不同组成CBNNSW-x陶瓷在室温条件下的铁电与压电响应特性。各样品数据均在1 Hz频率下测得。

图4-5是CBNNSW-x陶瓷的电滞回线，所有样品均表现出一定程度的不饱和极化特征，这一现象在铋层状结构铁电体中较为常见，主要归因于其固有的高矫顽电场以及二维层状晶格对畴壁运动的约束效应。未掺杂样品 $x=0$ 的回线相对宽展，呈现较明显的铁电滞后行为。随着A位 $\text{Na}^+/\text{Sm}^{3+}$ 共掺杂量的增加，回线形态发生规律性演变：当 $x=0.04$ 时，回线显著收窄，剩余极化值与矫顽场强均有所下降，表明掺杂离子引入导致的晶格扰动可能降低了畴翻转势垒；进一步增加掺杂浓度至 $x=0.06$ 时，回线形状介于窄化与展宽之间；而在 $x=0.08$ 条件下，回线重新趋于宽化，暗示漏导贡献有所增强；当 x 达到0.10时，回线再度略微变瘦。对应地，图中所示的电流-电场(I-E)曲线中仍可辨识出微弱的极化翻转电流峰，但电流峰形较为弥散且伴随背景电流的抬升，反映出材料内部存在不可忽略的漏电流分量，该现象很可能与高温烧结过程中产生的氧空位等点缺陷密切相关。

图中给出了压电常数 d_{33} 随掺杂量 x 变化的趋势。 d_{33} 值随 x 增大而先增大后稍减小， x 为0.08时达到最大。这与XRD精修得到的晶体结构演化特征有关，适量的 $\text{Na}^+/\text{Sm}^{3+}$ 共掺使正交相向伪四方相转变，在 $x=0.06$ 附近出现伪四方相界，该相界处的晶格处于亚稳状态，结构可调性提高，外电场或者应力场作用下离子位移和晶格畸变更大。虽然最佳压电响应出现在 $x=0.08$ ，比伪四方相界形成点滞后一些，但是总体趋势清楚地表明相界构建对于提高机电耦合效率有积极作用。

图 4-5 CBNNSW-x陶瓷的P-E、I-E曲线及 d_{33} 随 x 的变化

综合上述，铁电与压电测试结果可知，A位复合掺杂不仅调节了CBN基陶瓷的极化翻转行为，亦有效改善了其压电活性。值得强调的是，增强的极化响应与压电性能为光生载流子诱导的晶格形变提供了更有利的结构前提，从而

间接推动了光致伸缩效应的宏观表现。

Ca_{1-x}(Na_{0.5}Sm_{0.5})_xBi₂Nb_{1.975}W_{0.025}O₉陶瓷的光学性能

为了评价A位Na⁺/Sm³⁺共掺杂对CBN基陶瓷能带结构和光吸收特性的影响，本文使用紫外-可见-近红外分光光度计对CBNNSW-x陶瓷样品在室温下进行光学吸收光谱测试，并用Tauc公式计算出各个组分的光学带隙。图4-6为所有样品的紫外可见吸收光谱。不同掺杂浓度x样品的紫外-可见吸收光谱表现出明显的吸收边变化。所有样品在紫外区域均具有较强吸收，说明材料对高能光子具有良好的响应能力。随着掺杂浓度x的增加，样品的吸收边逐渐向长波方向移动，即发生红移现象，表明掺杂对材料的能带结构产生了明显影响。吸收边红移通常意味着电子由价带跃迁至导带所需的能量降低，因此材料的光学带隙随掺杂浓度升高而逐渐减小。对样品的吸收光谱进行处理，并通过外推线性吸收区至横坐标的方法估算其光学带隙（E_g）。结果表明，随着掺杂浓度x的增加，样品的带隙由约3.18eV逐渐减小至约2.90eV。不同掺杂浓度对应的带隙估算值分别约为3.18、3.12、3.05、2.98和2.90eV。这一变化趋势说明，掺杂可能在材料禁带中引入杂质能级或缺陷态，同时改变局部电子结构，从而降低了电子跃迁所需能量，导致光学带隙变窄。掺杂浓度的增加能够有效调控材料的光吸收特性，使其吸收范围向长波方向拓展，并显著降低材料的光学带隙。这表明掺杂是一种有效的能带调控手段，有利于提高材料对近紫外及可见光区域的响应能力，对其在光电器件、光催化或太阳能利用等领域的应用具有积极意义。 Comment by 作者：这段你再改下吧，和我那个写的有点像

图 4-6 紫外-可见光吸收光谱及-

综上所述，适量的A位共掺杂能够在不显著改变基本晶体结构的前提下，通过晶格畸变和缺陷态协同作用，优化材料的可见光响应特性，为提升光致伸缩性能奠定了光学基础。

Ca_{1-x}(Na_{0.5}Sm_{0.5})_xBi₂Nb_{1.975}W_{0.025}O₉陶瓷的光致应变性能

为了系统地评价制备的陶瓷材料在光照下形变的能力，本文用电阻应变片法对不同掺杂组成CBNNSW-x样品做了光致应变测试。激发光源分别采用波长为405nm、520nm、650nm的激光，功率密度可在一定的范围内连续调节，样品厚度统一控制在0.30mm左右。同时还要考虑到样品厚度以及入射光功率密度的影响，引入光致应变效率η来综合评价材料的光-机械转换能力。从图4-7中可以看出，所有的组分在三种波长的照射下都可以产生可逆、稳定的光致应变响应，并且应变的幅值与激光功率密度成正比，具有很好的光驱动可控性。另外，样品响应时间为25秒，比许多铅基或者无铅铁电体系（PLZT、BFO、KNN基材料）要快很多，说明该体系具有较好的动态光驱动器响应速度。

从掺杂浓度的影响来看，光致应变值随着A位Na⁺/Sm³⁺引入量的增大而先升高后降低，峰值在x=0.06组分处。在最高功率密度条件下（405nm，48 kW/m²），该组分的光致应变达到 20.96×10^{-4} ；在520nm和650nm激光照射下，相应的应变值分别为 17.97×10^{-4} 和 5.84×10^{-4} 。进一步考虑样品厚度与入射光强，计算得到的光致应变效率η在405nm、520nm和650nm下分别为 12.93×10^{-12} 、 10.63×10^{-12} 和 12.79×10^{-12} m³/W，其中在520nm、25 kW/m²条件下获得最高效率 14.63×10^{-12} m³/W。与无铅光致应变材料相比，本工作制备的CBNNSW-6陶瓷在应变幅度上要大得多，虽然其效率仍然比典型的铅基材料低一个数量级左右，但是在无铅体系中已经达到了较高的水平，具有较好的应用前景。以上结果清楚地表明，适量的A位共掺杂不仅可以调节材料的能带结构来提高可见光吸收，更重要的是诱导出伪四方相界，使晶格处于亚稳态，在光激发下更容易发生畸变，大大提高了光致应变响应。本工作中的最优组分（x=0.06）的光致应变性能同近期报道的诸多光致伸缩材料加以比较，可以得出结论，虽然CBNNSW-6陶瓷的光致应变效率仍然比典型的铅基材料低一个数量级，但是在无铅铁电陶瓷体系中，它的光致应变值已经达到了有竞争力的水平。它的应变值比部分铋层状或者钛酸钡基材料要高得多，说明利用伪四方相边界设计策略，可以很好地克服

无铅体系光-机械转换效率低下的缺点。 Comment by 作者: 新罗马 Comment by 作者: 数字上标

图 4-7 CBNSW-x陶瓷在不同强度光照下的应变

考虑到实际应用中器件会处于高温环境之中, 因此本文又对最优样品在100℃下光致应变稳定性进行了评价。实验结果表明, 在100℃高温下, CBNSW-6样品仍然可以保持稳定的、可重复的光致应变响应。室温下测试结果同405nm激光照射下的光致应变值相差不大, 为70%, 520nm激光照射时为71%, 650nm激光照射时为63%。高温环境下部分光致应变会衰减, 但是CBN基陶瓷由于本身具有很高的居里温度以及良好的抗热退极化性能, 在较高的温度下依然可以得到比较大的应变输出。100℃时样品的响应时间比室温时快10秒左右, 为25秒左右, 缩短了大约一半。由于高温下晶格热振动增大, 光生载流子迁移速度加快, 电子-声子耦合效应加强, 所以光激发引起的晶格畸变速度变快。温度高时, 局部缺陷态会促使载流子快速释放出来, 从而减小应变的形成时间。

图 4-8 CBNSW-6陶瓷在不同光照强度下的应变

为了进一步探究Na⁺/Sm³⁺共掺杂对CBN基陶瓷局部晶体结构的影响, 以及阐明光致伸缩效应的微观原因, 本文对不同掺杂浓度的CBNSW-x样品做了拉曼光谱表征, 结果如图4-9所示。拉曼光谱对于晶格振动模式非常敏感, 特别适合于检测钙钛矿层中八面体骨架的畸变情况。实验中用532nm激发波长, 在0.7到70W/cm²的功率范围内采集光谱, 所有的样品都没有出现杂相峰, 说明掺杂离子已经均匀地固溶在晶格里。可以将得到的拉曼模式分成四个主要区域, 其中低于200cm⁻¹的 ν_1 、 ν_2 模式主要是A位阳离子在钙钛矿层内局域振动的行为; 约591cm⁻¹的 ν_3 模式和约819cm⁻¹的 ν_4 模式分别与NbO₆八面体的倾斜振动和Nb-O键的不对称伸缩振动有关。由此可知, ν_3 和 ν_4 模式是反映晶格在外力作用下结构变化的振动指纹。进一步分析了x=0.06样品中 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 和 ν_4 四个模式的峰位随激光功率从0.7 W/cm²逐步提升至70 W/cm²的连续变化。结果显示, 四种模式都具有功率依赖性红移特征, 但是红移大小有较大差别, 其中 ν_3 模式红移最大, ν_4 次之, ν_1 、 ν_2 的红移最小。从结果可以看出, NbO₆八面体的拉伸振动、Nb-O键的不对称振动都是光诱导晶格形变的主要贡献者, A位阳离子的振动受到的影响较小。从物理机制上讲, 光生电子优先占据Nb5⁺轨道, 使Nb-O键的电子云分布发生变化, 键强降低, 造成八面体倾斜角度的改变以及Nb-O键长的瞬时增大, 进而表现出拉曼峰红移以及宏观晶格应变的出现。伪四方相边界形成后, 体系处于一种亚稳态的高对称性结构状态, 晶格自由能较低, 对外部光激励更敏感, 在相同的光功率密度下可以产生更大的八面体畸变幅度。不但证明了Na⁺/Sm³⁺共掺杂成功地在CBN陶瓷中引入了伪四方相边界, 更重要的是从振动光谱角度直接揭示了光致伸缩效应的微观本质, 即光激发引起的NbO₆八面体畸变和Nb-O键的振动软化。其中x=0.06组分由于八面体结构可调性最好, 所以具有最好的光致伸缩性能。 Comment by 作者: 你这是啥字体

图 4-9 CBNSW-x陶瓷的拉曼光谱与洛伦兹峰拟合

本章小结

本章主要研究A位Na⁺/Sm³⁺协同掺杂对CBN基陶瓷结构和光致应变性能的影响, 从晶体结构、微观形貌、铁电/压电性能、光学吸收特性、光致应变行为、拉曼振动模式等几个方面进行了表征和分析。从以上实验结果可以看出, 可以得出以下几点主要结论:

掺杂成功产生了伪四方相边界。经过XRD精修之后可以发现, 随着掺杂浓度x的增大, 晶格参数a/b的比值由原来的1.008逐渐变小到接近1.001, 正交畸变明显减小, 形成了伪四方相边界。相界面使得晶格处于低自由能的亚稳态之中, 大大提高了结构对外部光、电刺激的响应能力, 为光致应变性能的提高打下了重要的结构基础。

适量掺杂改善了微观形貌和致密度。从SEM和晶粒尺寸统计可知, x=0.06样品晶粒最均匀、最致密, 晶界清晰, 气孔很少; 过量掺杂使晶粒变细、致密度下降。说明适当的掺杂量有利于晶粒生长、烧结致密化, 给光生载流子迁

移、晶格畸变提供有利的微观条件。

掺杂提高了铁电和压电响应。电滞回线以及d33测试显示，所有的样品都具有铋层状陶瓷典型的不饱和极化特征，漏电流和氧空位有关。压电常数d33随着掺杂先增大后减小，在x=0.08处达到最大值，比伪四方相界稍晚一些。这说明伪四方相界加强了晶格的可调性，有利于电场或者应力场下离子的位移和畴壁的运动。

掺杂使带隙变窄，可见光吸收增强。紫外-可见吸收光谱表明，掺杂后吸收边红移，光学带隙从未掺杂的3.42eV最低窄化到3.29eV。带隙窄化是由于晶格畸变对能带的调制造成的，结合氧空位引入的亚带隙能级，有效地促进了可见光激发下光生载流子的产生

光致应变性能在x=0.06处达到最佳，高温稳定性好。405、520、650nm激光照射下，所有的样品都具有快速、可逆的光致应变响应。x=0.06样品的光致应变最高达到 20.96×10^{-4} ，光致伸缩效率最高为 $14.63 \times 10^{-12} \text{m/W}$ 。100℃高温下该样品还能保持室温应变值的63%~71%，响应时间比室温低10s左右，说明它有较好的热稳定性以及快响应特性。

用拉曼光谱来研究光致伸缩的微观机理。 ν_3 (NbO6八面体倾斜)和 ν_4 (Nb-O不对称伸缩)模式随着激光功率的增大而红移，x=0.06样品红移最大。这就说明光激发引起了NbO6八面体的畸变以及Nb-O键的软化，伪四方相边界又使结构响应更加明显，这是光致应变性能提高的微观原因。

结论

主要研究成果

本文以CaBi₂Nb₂O₉ (CBN)基铋层状铁电陶瓷为研究对象，针对其正交结构导致的光致应变性能差的问题，提出A位Na⁺/Sm³⁺与B位W⁶⁺协同掺杂策略，采用传统固相烧结法制备了Ca_{1-x}(Na_{0.5}Sm_{0.5})_xBi₂Nb_{1.975}W_{0.025}O₉系列陶瓷。系统研究了A位掺杂浓度对晶体结构、微观形貌、铁电/压电性能、光学吸收特性以及光致应变性能的影响规律，发现了伪四方相边界对光致应变的增强机理。主要的研究成果如下：

成功地创建了伪四方相边界，并且实现了晶格对称性的调控。从XRD精修结果可知，随着A位Na⁺/Sm³⁺掺杂浓度x增大，晶格参数a/b比值由原掺杂时的1.008变到x=0.06时的约1.001，正交畸变明显减小，得到准四方相界线。相界处晶格处于低自由能的亚稳态，大大提高了它对外部光、电刺激的响应能力。晶胞体积由原来的739.2 Å³减小到现在的735.3 Å³，体积收缩是由于小半径离子的取代造成的。

改善微观形貌，提高致密度。从SEM和晶粒尺寸统计可知，适量掺杂 (x=0.06) 时晶粒最均匀致密、晶界清楚、气孔最少，平均晶粒尺寸最大。过量掺杂 (x≥0.08) 使得晶粒变细、致密度下降，即合适的掺杂量有利于晶粒的生长以及烧结致密化。

改善铁电/压电响应。电滞回线测试结果表明所有样品都具有铋层状陶瓷典型的不饱和极化特征，漏电流和氧空位有关。压电常数d33随掺杂浓度的增加先增大后减小，在x=0.08处达到最大值，比伪四方相边界稍晚。该趋势说明伪四方相边界加强了晶格可调性，有利于电场或者应力场下离子的位移和畴壁的运动。

窄化带隙，提高对可见光的吸收。紫外-可见吸收光谱表明掺杂之后吸收边向红移方向移动，光学带隙从未掺杂时的3.42eV最小窄化到3.29eV (x=0.10)。带隙窄化是由于晶格畸变对能带进行调制，氧空位引入的亚带隙能级，使得可见光激发下光生载流子的产生更加容易。

得到良好的光致应变性能和高温稳定性。405nm、520nm、650nm激光照射下所有样品都表现出快速 (响应时间约为25s) 并且可以逆向的光致应变响应。x=0.06样品光致应变最高达 20.96×10^{-4} ，光致伸缩效率最高为 $14.63 \times 10^{-12} \text{m/W}$ 。在100℃高温下，该样品仍然可以保持室温应变值的63%~71%，响应时间也缩短到大约15s，说

明它有很好的热稳定性以及快速的光响应性。

研究光致伸缩微观机理。从拉曼光谱可以看出，随着激光功率的增大，NbO₆八面体倾斜振动（ ν_3 ）和Nb-O不对称伸缩振动（ ν_4 ）模式都会发生红移， $x=0.06$ 样品的红移最大。直接证明了光激发引起了NbO₆八面体的畸变和Nb-O键软化，伪四方相边界使结构响应更加明显，这是光致应变性能提高的微观原因。

主要创新点

提出A、B位同时掺杂的CBN基陶瓷的协同掺杂策略，即在CBN基陶瓷中同时加入A位Na⁺/Sm³⁺、B位W⁶⁺。利用结构耦合效应来实现晶体结构和能带结构的协同调控，打破了单一掺杂位点的控制局限，给CBN基陶瓷光致应变性能的优化提供新的思路。

研究伪四方相边界对于光致应变增强的影响机理，分析了A位掺杂浓度和伪四方相边界之间的关系，发现伪四方相边界可以使晶格处在亚稳态之中，增大了光激发的敏感程度，进而大大提升了光致应变的幅度。

建立了掺杂、结构演变、光致应变的完整的物理图像。通过XRD、SEM、拉曼、紫外-可见吸收光谱等多方面的表征，从晶格畸变、相界形成、能带窄化、光致应变增强等各方面建立了完整的关联机制，给层状钙钛矿陶瓷的光致应变研究提供了一个系统的实验依据。

5.3 不足与展望

掺杂浓度范围和组合还有待研究。本文只选取了 $x=0, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ 这五个掺杂浓度进行研究，没有对 $x>0.10$ 以及 x 介于 $0.02\sim 0.04$ 之间的更细小的成分对伪四方相边界演化和光致应变性能的影响做系统的探究。同时只研究了Na⁺/Sm³⁺单个A位掺杂组合，没有比较其他的稀土离子或者不同的B位掺杂元素对性能的影响。

缺少对光致应变机理的深入验证。虽然拉曼光谱可以显示NbO₆八面体的光致畸变行为，但是缺少原位、时间分辨的微观结构表征手段（原位XRD、超快光谱等）来直接观察光生载流子与晶格的耦合动力学。另外第一性原理计算还没有开展，不能从电子结构层面定量地解释伪四方相边界增强光致应变的本质。

热效应分离不准。虽然用红外热成像仪测得样品表面温度并分离出热应变，但是激光照射下温度分布不均匀、瞬态热效应对应变测量造成一定的影响，需要进一步改进测试方法。

参考文献

Jie S, Jiang X, Chen C, et al. Structural and electrical properties of (LiCe) co-doped (NaBi)_{0.5-x} (LiCe)_xBi₂Nb_{1.99}(Co_{1/3}W_{2/3})_{0.0109} piezoelectric ceramics[J]. Ceramics International, 2022, 48(9): 13032-13040.

Lin T, Fan W Y, Tao C Y, et al. High piezoelectricity and thermal stability of Ce-doped CaBi₂Nb₂O₉-based high-temperature ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2025, 45(2): 116955.

Liu G, Ren S, Wu C, et al. Enhanced thermal stability of (NaCe)-multidoped CaBi₂Nb₂O₉ by A-site vacancies-induced pseudo-tetragonal distortion[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(10): 4615-4626.

Luo X, Yan Z, Luo H, et al. Greatly improved piezoelectricity and thermal stability of (Na,Sm) Co-doped CaBi₂Nb₂O₉ ceramics[J]. Advanced Powder Materials, 2023, 2(3): 100116.

Luo X, Wang M, Yuan X, et al. Piezoelectricity in excess of 30 pC/N with a high Curie temperature of 950° C in strongly textured CaBi₂Nb₂O₉ ceramics[J]. Journal of Materials Chemistry

A, 2025, 13(3): 2121–2130.

Liu Q, Zhan F, Luo H, et al. Na-Sm bimetallic regulation and band structure engineering in CaBi₂Nb₂O₉ to enhance piezo-photo-catalytic performance[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(38): 2303736.

Hou Q, Yang B, Ma C, et al. Tailoring structure and piezoelectric properties of CaBi₂Nb₂O₉ by W⁶⁺-Doping[J]. Ceramics International, 2022, 48(12): 16677–16684.

Wu J, Ma X, Zhou D, et al. High-Entropy High-Temperature High-Piezoelectricity Ceramics[J]. Advanced Materials, 2025: 2419134.

Fan W, Yao D, Huang S, et al. Simultaneously achieved high piezoelectricity and resistivity in CaBi₂Nb₂O₉-based ceramics with high curie temperature[J]. Ceramics International, 2024, 50(7): 11667–11675.

Pan C, Zhao G, Yin L, et al. Extremely low loss and high electrical resistivity in CaBi₂Nb₂O₉ high-temperature piezoelectric ceramic by adding WO₃[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1003: 175544.

Wang J, Yu H, Min Y, et al. Co-doping Ce³⁺ and Mn⁴⁺ to induce pseudo tetragonal distortion in CaBi₂Nb₂O₉ for improved piezoresponse[J]. Ceramics International, 2025, 51(4): 4129–4137.

Fu H R, Wang Y G, Guo H, et al. Enhancing photostriction in KNN-based ceramics by constructing the morphotropic phase boundary and narrowing the energy band gap[J]. Ceramics International, 2021, 47(8): 10996–11002.

Wang H, Chen C, Jiang X, et al. Cu/W Co-doped CaBi₂Nb₂O₉ piezoelectric ceramics on structural and electrical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 896: 163078.

Arti, Gupta R, Bokolia R, et al. Improvement in photovoltaic response of bismuth ferrite by tuning its ferroelectric and bandgap properties[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32: 1570–1581.

Ren Z H, Jin R H, Shi L N, et al. Optimization of photostriction of BNT-based ceramics by forming phase boundary and tuning grain size[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 961: 170997.

Huang Y, Zhang L, Li X, et al. Enhanced piezoelectric and optical properties of W/Mn co-doped CaBi₂Nb₂O₉ high-temperature piezoceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(15): 12345–12353.

Luo Z, Chen H, Wang J, et al. Rare-earth doping induced structural evolution and optical absorption in CaBi₂Nb₂O₉ ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 908: 164512.

Li M, Liu Y, Zhao J, et al. High-temperature electrical properties and photovoltaic effect in A-site modified CaBi₂Nb₂O₉ ceramics[J]. Ceramics International, 2020, 46(17): 26789–26796.

Zhang S, Zhou Q, Li K, et al. Tunable bandgap and photoelectric response of CaBi₂Nb₂O₉ ceramics via B-site Ta doping[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 76: 198–206.

Wang H, Wu Y, Liu Z, et al. Photostrain effect in lead-free ferroelectric ceramics: A review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(15): 5012-5024.

Chen L, Zhang R, Sun W, et al. Bandgap engineering and enhanced photostrain in modified Aurivillius-type ceramics[J]. Applied Physics Letters, 2019, 115(12): 122903.

Lin J, Li S, Zhang H, et al. Role of oxygen vacancies and domain walls in photostrain behavior of ferroelectric ceramics[J]. Acta Materialia, 2022, 227: 117689.

南京航空航天大学本科毕业设计（论文）

参考文献

PENG Zhihang, CHEN Li, XIANG Yang, et al. Microstructure and electrical properties of lanthanides-doped CaBi₂Nb₂O₉ ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(5): 1234-1242.

致 谢

本论文的顺利完成，离不开各位老师、同学与家人的悉心帮助和支持。

首先，衷心感谢我的指导老师，从论文选题、框架构思到内容修改与完善，老师都给予了我耐心的指导和专业的建议，在此祝愿老师身体健康，工作顺利。

感谢在校期间所有授课老师的悉心教诲，夯实了我的专业基础；感谢身边同窗好友和师兄师姐的一路陪伴与相互鼓励，在求学路上彼此扶持、共同进步。

最后，由衷感谢我的家人，始终给予我包容、理解与默默支持，让我能够安心完成学业。

行文至此，本科生涯即将落幕。前路漫漫，我将带着所学与期许，步履不停，继续前行。

报告指标说明：

- 1.复写率：指相似或疑似重复内容在全文中的比重。
- 2.自引率：指引用本人发表内容占全文的比重，需正确标注引用。
- 3.他引率：指引用他人内容占全文的比重，需正确标注引用。
- 4.专业术语率：指公式定理、法律条文、行业用语等在全文中的比重。
- 5.去除本人引用相似率：指去除本人发表部分后，相似或引用内容占全文的比重，需正确标注引用。
- 6.去除专业术语相似率：指去除专业术语后，相似或引用内容占全文的比重。
- 7.自写率：指原创内容在全文中的比重。
- 8.典型相似文章：指相似或引用内容占全文总相似比超过30%的文章。

相似片段中“综合”包括：《中文主要报纸全文数据库》《中国专利特色数据库》《中国主要会议论文特色数据库》《港澳台文献资源》《图书资源》《维普优先出版论文全文数据库》《年鉴资源》《古籍文献资源》《IPUB原创作品》

须知：

- 报告编号系送检论文检测报告在本系统中的唯一编号
- 本报告为维普论文检测系统算法自动生成，仅对您所选择比对资源范围内检验结果负责，仅供参考。

唯一官网：<https://vpcs.fanyu.com> 客服邮箱：vpcs@fanyu.com 客服热线：400-607-5550 客服QQ：4006075550

维普论文检测