

文章编号 1000-2278(2006)03-0309-07

高居里温度压电材料的研究进展

李月明 程亮 顾幸勇 张玉平 廖润华

(景德镇陶瓷学院, 333001)

摘要

随着科学技术的迅猛发展,高温压电陶瓷材料被广泛应用,高居里温度压电陶瓷材料元器件的需求越来越大。本文综述了钙钛矿、钨青铜、含 Bi 层状、压电单晶等相关的高温压电材料,并对以上几种高居里温度压电材料的研究进展进行了概括,指出了今后的研究方向。

关键词 压电陶瓷,高居里温度,钙钛矿,钨青铜,Bi 层状,压电单晶

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 前言

随着现代科学技术的发展,高居里温度压电陶瓷材料被广泛应用于航空航天、能源、汽车、石油化工、冶金、发电、地质勘探等众多重要科研与工业部门^[1]。随着科学的迅猛发展,很多电子电器设备对其所选用的压电陶瓷器件性能参数提出了更高的要求,如高居里温度及大功率特性、高频稳定性等^[2]。目前,世界各国的材料科学家正在进行高性能、高居里温度的压电陶瓷材料体系的研究,力图在压电陶瓷材料体系、制备技术和性能表征等方面有所突破。开发高居里温度(T)和稳定性好的压电陶瓷材料已成为当今研究热点之一^[3]。

2 高居里温度压电材料的研究进展

2.1 钙钛矿型压电陶瓷材料

钙钛矿型结构化合物的化学通式为 ABO_3 ,如图 1 所示。其中 A 代表二价阳离子,如 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 和

Pb^{2+} ;或一价阳离子,如 K^+ 、 Na^+ ;或三价阳离子,如 La^{3+} 、 Bi^{3+} 。B 代表四价阳离子,如 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 或五价阳离子,如 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} ;或六价阳离子,如 W^{6+} 和 Mo^{6+} 等^[4]。半径较大的 A 位阳离子,半径较小的 B 位阳离子和氧离子分别位于晶胞格子的顶角、体心和面心。这种结构也可看成是一组 BO_6 八面体按简立方图样排列而成,各氧八面体由公有的氧离子联结,A 位阳离子占据氧八面体之间的空隙,钙钛矿原胞是立方的,也可畸变成具有三角和四方对称性。钛酸钡,钛酸铅,锆钛酸铅和 $K_xNa_{1-x}NbO_3$ 等铁电压电陶瓷均具有钙钛矿结构。

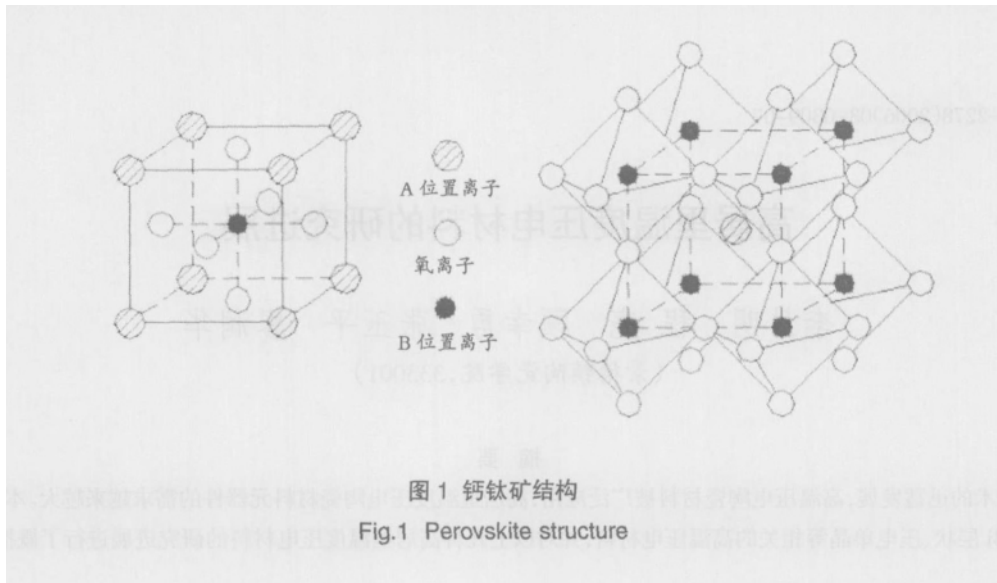
钛酸铅 $PbTiO_3$ (简称 PT) 是一种典型的高居里温度钙钛矿结构压电、铁电材料,其居里温度 T_c 为 490°C ,介电常数小,压电性能高,压电各向异性大,三次谐波的温度系数是现有陶瓷材料中最小的,是一种很有前途的高温压电材料。但是这种陶瓷存在着烧结上的困难,纯 $PbTiO_3$ 陶瓷晶界能较高,在高温烧结时,易产生铅挥发,使化学剂量偏移,在冷却过程中的立方至四方相变中,容易出现微细裂纹,大的轴向比率使得其矫顽场大 ($E_c = 6.7 \text{ kV/cm}$),难于极化,通过添加适量的改性添加剂,可克服以上工艺难点而得到

收稿日期 2006-05-15

基金项目 江西省教育厅科研项目资助(项目编号 202021)

通讯联系人 李月明,男,教授,博士,E-mail: lym6329@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>



性能优良的压电陶瓷材料,但同时易降低其居里温度。一般认为,A位取代且取代量大时,对材料的居里温度下降明显;相对而言,B位取代且取代量较少时,对居里温度下降较小。

晏伯武等^[2]采用B位复合取代对 PbTiO_3 陶瓷制备高温高频压电陶瓷材料进行了研究。研究结果表明,掺入适量的改性添加物 MnO_2 ,经适当的工艺过程,实验配方为 $(1-x)\text{PbTiO}_3 - x\text{Pb}(\text{Cd}_{4/3}\text{Nb}_{2/3}\text{W}_{3/3})\text{O}_3 + y\text{MnO}_2$,在掺杂改性较宽的范围内具有高 T_c ,低的相对介电常数 ϵ_r 及较高的机械品质因数 Q_m 和径向机电耦合系数 k_t ,这些特性适合于高温高频应用领域。如当 $x=0.20, y=1.0$ 时,系统 kt 可达0.45, $Q_m > 2000$, $T_c \geq 480^\circ\text{C}$, ϵ_r 在200左右。在实际应用过程中,可根据不同的要求设计相应的配方。如对 k_t 要求较高时,可选用 x 取值较大系数($x=0.40$);当对 Q_m 要求较高时,可选用 $x=0.20$,可得压电性能优良且居里温度 T_c 达到 520°C 的高温高频压电陶瓷材料,这是一种很有前途的高温高频压电陶瓷材料。

Eitel等^[5-6]通过将PT同 BiScO_3 复合,制备出居里温度高于 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)陶瓷、且压电性能同PZT相当的 BiScO_3 - PbTiO_3 (BSPT)系压电陶瓷。BSPT体系在准同型相界(MPB)处具有高居里温度 T_c (450°C)、高介电以及压电性能,处于MPB处的 0.36BiScO_3 - 0.64PbTiO_3 的 d_{33} 达 460 pC/N ,平面机电耦合系数 k_p 达到0.56,压电性能优异。由于BSPT的居里温度 T_c 比PZT的高将近 100°C ,因此BSPT

可以在更高温度的环境下使用。

黎步银等^[7]在钛酸铅 PbTiO_3 系统中分别添加不同数量的 $\text{Bi}(\text{Cd}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_{2/3}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,实验结果表明,3个系列的压电陶瓷材料不但具有优良的压电性能,它们的居里温度 T_c 都在 500°C 以上,其中添加 $\text{Bi}(\text{Cd}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 系的压电陶瓷材料的居里温度高达 560°C 。3种系列材料的温度稳定性较好,在 500°C 以内它们的机电耦合系数 k_t 几乎保持不变。

除了改性钛酸铅压电陶瓷外,以PZT为基础的多元压电陶瓷也是高居里温度压电材料的研究方向之一。PZT材料体系压电性能虽然很好,但其居里温度 T_c 只有 386°C ,限制了PZT陶瓷在高温领域的应用。姜胜林等^[8]通过研究,在 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3 + \text{BiFeO}_3 + \text{Sr}(\text{Cu}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})(\text{Zr,Ti})]\text{O}_3$ 两个系列的基础上,通过调整Zr/Ti比提高材料的居里温度,使得整个材料的性能完全达到预期的要求。调整Zr/Ti比来提高锆钛酸铅材料的居里温度对开发新型高温压电陶瓷材料具有指导意义,它们的居里温度都在 400°C 以上, d_{33} 达到 220 pC/N 以上, $k_p > 0.4$ 。

杨德清等^[9]研制成了铌锆钛酸钪(PLZ)高温稳定型压电陶瓷材料,其表达通式如下: $\text{Pb}_{(1-x)}\text{M}^1_a(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{O}_3 + wt\%\text{MO}$,其中 M^1 和 M 为金属阳离子, $x+y+z=1$ 。该材料具有以下优点:①常温下具有优良的压电性能,高温下具有优良的温度稳定性;②高温下介电常数的变化很小;③有较高的居里温

度, T_c 约为 380°C ;④有较高的泊松比 ;⑤在强场作用下电容量和介电损耗较小 ;⑥烧结温度较低且温度范围较宽 (约 80°C) ,工艺的一致性和重复性都较好。

铌酸钠 (NaNbO_3) 是一种具有钙钛矿型结构的反铁电体材料,属正交晶系。其居里温度 T_c 为 365°C ,在 $-100\sim 640^\circ\text{C}$ 温度范围内经历 7 种连续的结构相变。铌酸钾 (KNbO_3) 也属于钙钛矿型结构化合物,是一种重要的铁电材料,熔点为 1040°C ,居里点 $T_c=435^\circ\text{C}$ 。从其晶体相变的情况看, KNbO_3 晶体自高温到低温经历如下相变:立方 (435°C) $\rightarrow$ 四方 (225°C) $\rightarrow$ 正交 (-10°C) $\rightarrow$ 三角等相变。由于 KNbO_3 的熔点相对较低,很难通过一般的烧结得到结晶良好,致密的陶瓷。而且在烧结过程中还可能出现许多其他杂相,并且这些相都具有潮解性,影响了 KNbO_3 陶瓷的物理化学稳定性^[3]。

2.2 钨青铜结构压电陶瓷材料

钨青铜来源于化合物 $\text{K}_{0.57}\text{WO}_3$ 氧化物铁电体中有一部分是以钨青铜结构存在的,例如 PbNb_2O_6 、 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ 等。这一结构的特征是存在着 $[\text{BO}_6]$ 八面体,其中 B 以 Nb^{5+} 、 W^{6+} 等离子为主,如图 2 所示。这些氧八面体以顶角相连构成骨架,并形成 B-O-B 链。所以, $[\text{BO}_6]$ 八面体之间形成了 A_1 、 A_2 和 C 三种不同的空隙,其大小次序为 A_2 最大, A_1 居中, C 最小。而氧八面体中心又因所处位置的对称性不同,可分为 B_1 、 B_2 两种。若从一个四方晶系的元胞来看,这种结构包括了 2 个 A_1 位、4 个 A_2 位、4 个 C 位、2 个 B_1 位、8 个 B_2 位和 30 个氧离子,结构式应为 $(A_1)_2(A_2)_4C_4(B_1)_2(B_2)_8\text{O}_{30}$, A_1 、 A_2 、C、 B_1 和 B_2 位,可填充价数不同的正离子,其中一部分是可以空着的。对于铌酸盐系统, Nb^{5+} 填充于氧八面体中心,其它正离子填充 (或部分填充) 于 A_1 、 A_2 和 C 位。正离子在其中占有的数目,取决于根据电中性要求而存在的离子种类。例如对于 PbNb_2O_6 , 5 个 Pb^{2+} 随机分布于 6 个 A 位,故称“非填满型钨青铜结构”若全部 A_1 、 A_2 位均被正离子填充,则称为“填满型钨青铜结构”,如 $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$;若 A_1 、 A_2 和 C 位都被正离子填充,则称为“完全填满型钨青铜结构”,如 $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ 。钨青铜型铁电体的成分和结构上的差别对性能有很大影响。

PbNb_2O_6 是第一个被发现的非钙钛矿型结构的氧化物铁电体^[10],在室温下有两种相:一种是具有斜

方结构的铁电相,居里温度为 570°C ,高于居里温度时转变为四方顺电相;另一种是三方非铁电相,在 1200°C 时转变为四方相。其中,非铁电相为室温稳定相,铁电相为亚稳相。要在室温下获得铁电相,在烧制时需采用快速冷却(甚至淬火)或者添加稳定剂。其主要特点是:居里点高,故在较高温度下不发生严重的退极化;同时 d_{33}/d_{31} 比值很大,故静水压压电性能比其它压电陶瓷高得多,单位体积材料在给静水压下产生的电能值 ($g_{31}\times d_{31}$) 高达 $2.0\times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{N}$;另外,它的机械品质因素异常低,因而在超声缺陷检测、人体超声诊断及水听器等方面有特殊应用。关于铁电相的存在,历来也是众说纷纭。Jaffe 等人^[11]认为,偏铌酸铅陶瓷样品只要煅烧温度足够高并且进行适当的急冷,其铁电相就能稳定存在而 Sekiya 等人^[12]认为,通过快速淬火只能得到偏铌酸铅的非铁电相 Li 等人^[13]则认为通过固相反应合成偏铌酸铅粉末,通过熔盐技术稳定正交铁电相。到目前为止, Jaffe 的观点更为人们所认可, Kumar 等人^[14]也观察到在 700°C 时用热处理的方法在玻璃基片上就可以形成稳定的 PbNb_2O_6 铁电相。

但是偏铌酸铅存在着压电性能和机电耦合系数较低,烧结困难等缺点^[1],同时纯的偏铌酸铅高温铁电相在常温下很不稳定,在烧结与冷却过程中往往由于晶粒异常生长和相变引起较大的体积变化,因而要制备出性能优良的偏铌酸铅压电陶瓷材料比较困难。为此,国内外的研究工作者根据钨青铜型铌酸盐晶体的结构特性,在这方面做了大量的研究工作:

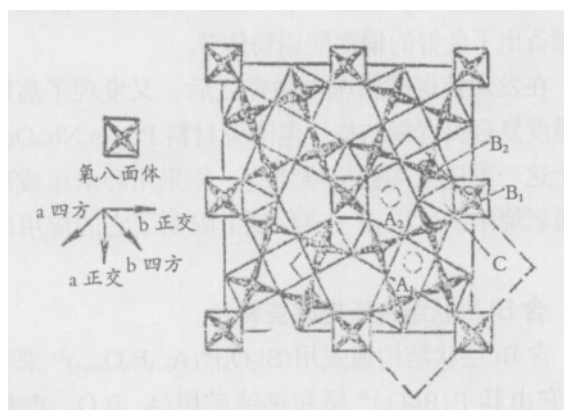


图 2 钨青铜结构

Fig.2 Tungsten bronze structure

李承恩等^[15-16]采用了少量 Me^{2+} 置换和微量稀土氧化物的掺杂,获得了居里温度较高(550-560°C)、可在400°C高温应用、工艺性能好和压电性能优良的改性偏铌酸铅高温压电陶瓷材料,并从热力学熵稳定原理出发,定性地解释了改性的作用。周家光等^[17]对改性后材料进行了高温特性研究,发现材料的居里温度高达562°C,与未改性的570°C很接近,而且能承受直到400°C的高温环境作用而基本上不退极化;更为奇特的是在超过居里点后仍具有一定的压电性,这暗示着这种材料铁电相与非铁电相的相变有一个相当宽的渐变的温度范围,对制作温度波动范围大的高温传感器极为有利。

Kunihiro 等人^[18]通过固溶大量的 Ba^{2+} 和 La^{3+} 离子的 $[(\text{Pb}_{0.62}\text{Ba}_{0.38})_{0.94}\text{La}_{0.04}\text{Nb}_2\text{O}_6]$ 材料,获得了很好的压电性能, $d_{33}=180\text{pC/N}$,但同时会导致居里温度的急剧降低,不适合在高温下使用。Fesenko 等^[19-20]则通过双位掺杂 K^+ 和 Nb^{5+} , 并采用热压的方法获得良好的压电性能: $\epsilon_r = 230$, $d_{33}=80\text{pC/N}$, $-d_{33}/d_{31}=10.2$, T_c 约 570°C。

除了改性,许多研究人员还通过改进各种工艺方法来提高偏铌酸铅材料的性能。Rybjanets 等人^[21]将偏铌酸铅铁电体制备成多孔材料,在 PbNb_2O_6 中掺入 K^+ 离子并控制陶瓷孔隙为15%时获得各项性能最佳的陶瓷制品,其中 $d_{33}=70\text{pC/N}$, $T_c=550^\circ\text{C}$ 。Kumar 等人^[14]采用 PTP(pulsed thermal processing) 技术使 PbNb_2O_6 稳定在铁电相(正交相),并获得了良好的压电性能: $\epsilon_r = 320$, $\tan\delta=0.4\%$, 剩余极化强度 $P_r=15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。在 PbNb_2O_6 的合成方法上,固相反应法,熔盐法,液相包裹技术,烷氧基导出法、水热法等均制备出了良好的偏铌酸铅粉体^[22]。

在发现偏铌酸铅压电陶瓷之后,又发现了高居里温度复合钨青铜结构压电陶瓷材料 $\text{Pb}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{300}$ 。由于这一类压电陶瓷极难烧结,须采用静水压成形和通氧烧结,所以在一定程度上限制了它的应用范围。

2.3 含 Bi 层状结构压电陶瓷材料

含 Bi 层状结构通式用 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ 来表示,它由其中 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和钙钛矿层 $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ 按一定规则共生排列而成,如图3所示。此处 A 为适合于12配位的1、2、3、4价离子或它们的复合,如 K^+ 、

Na^+ 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 及稀土类元素等;B 为适合于八面体配位的离子或它们的复合,如 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Mo^{6+} 等;n 为一整数,对应钙钛矿层 $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ 内的八面体层数,其值一般为1-5。这种铁电陶瓷具有以下特点:低的介电常数、高 T_c 、机电耦合系数各向异性明显、低老化率、高电阻率、大的介电击穿强度、低烧结温度等,基于以上原因,铋层状陶瓷特别适合于做高温、高频场合使用的压电材料^[23]。如 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为基的铋层状陶瓷可用于400°C的高温加速器^[24], $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 有令人满意的压电系数、高电阻、高 T_c ,也是一种可用于高温加速度计的材料^[25]。典型的含铋层状结构高温压电陶瓷材料还有 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN)、 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{16}$ (PBT)、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_4\text{O}_{16}$ (SBI) 等,它们的居里点都超过500°C,这一系列材料非常适合于高温场合。然而这类陶瓷有两个缺点^[26]:一是压电活性低,这是由其晶体结构特性决定其自发极化转向受二维限制所致;二是矫顽场 E_c 高,不利于极化,这通常通过高温极化来解决。

近期研究表明,钙钛矿型 Bi-Ti 层状化合物 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 压电陶瓷材料是一个居里温度很高的材料,其居里温度为790°C,同时材料的工艺性能较好,致密度较高、灵敏度及老化特性均较好^[27-28]。但是存

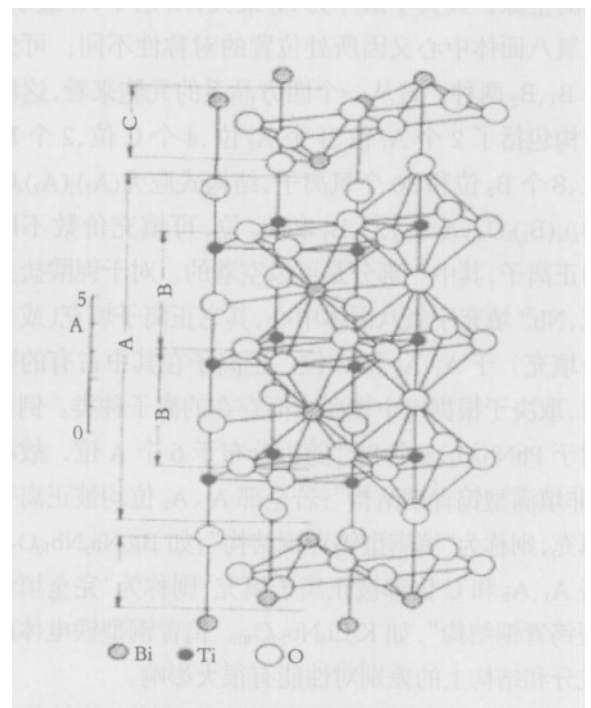


图3 铋层状结构

Fig.3 Bismuth layer structure

在两个缺点 (1) 压电性能太差, 其 d_{33} 仅为 1~2 pC/N; (2) 绝缘性能与介电性能的温度系数较大, 即绝缘电阻率、电容和介电常数随温度变化的幅度较大, 无法在实际工作中应用。针对这些缺点, 许多研究人员对其进行改性研究, 如黄宣威等^[1,29]对 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 进行了置换和掺杂: 采用 Na^+ 和 Ce^{4+} 对 Ca^{2+} 离子进行置换, 并对材料掺杂 Cr_2O_3 和 MnO , 获得性能优良的 Ca-(Ni,Ce)-Bi-Ti 材料。对其温度特性的研究表明: 改性后材料的电容和损耗值在室温到 500°C 才出现攀升, 且介电损耗 $\tan\delta$ 在 500°C 的范围内几乎保持不变, 超过 500°C, 一直处于约 2% 的低值, 明显优于改性前的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 材料; 压电常数 d_{33} 由 1~2 pC/N 提高到 17 pC/N, 居里温度稍有下降, 由 790°C 降为 738°C, 但仍能满足高温下的应用要求。李承恩^[30]等也对 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 基材料进行了研究, 采取 A 位复合置换方式对其进行改性, 特别研究了改性后材料的高温特性。结果表明, 改性后材料的压电性、居里温度、高温电阻率等参数有较大的改善, 居里温度 T_c 达 800°C 以上, d_{33} 达 18 pC/N 以上。在 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 中添加少量 Bi_2WO_6 和 Cr_2O_3 , 可使 d_{33} 从 4.4 pC/N 增加到 12.8~16.1 pC/N, 居里温度由 790°C 上升到 865~875°C。在 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 中添加 0.7~3.0 wt% MnCO_3 可以得到 d_{33} 改善的陶瓷, d_{33} 最大可达 30 pC/N, 居里温度 T_c 为 645~660°C, 可用于 500°C 以上的高温。此外, 添加 0.16~0.47 wt% 的 Cr_2O_3 、 B_2O_3 、 MoO_3 也能使体系的 $d_{33}>20$ pC/N (最高可达 29 pC/N), $\tan\delta$ 为 0.5~2.1%, 相对介电常数为 107~150^[31]。

以 Ca、Sr、Ba 或其它复合离子如 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ 、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}$ 等取代 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的 A 位离子 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$, 可以得到居里温度大于 600°C、 $d_{33}>25$ pC/N 的压电陶瓷。在添加 MnCO_3 的基础上, A 位取代可进一步改善压电性能。经 Ca、Sr、Ba 或 Ca、Sr、Ba 组成的复合离子 A 位取代的陶瓷体系频率温度性能良好。以等价的 Ca 或 Ba 部分取代 Sr, 可使 Q_m 升高, 而 k_t 保持 10% 以上的水平。Ba 部分取代 Sr 使陶瓷的居里温度降低, k_t 略有减小, 而 Q_m 增大; Ca 对 Sr 的取代, 能够使陶瓷的居里温度大于 500°C, Q_m 值升高^[31]。

有人通过对铋层状结构陶瓷的 A、B 位同时掺杂改性, 得到了高压电活性和较高 T_c 的材料。如对

$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($T_c = 940^\circ\text{C}$, $d_{33} = 5\text{pC/N}$) 进行 A、B 位复合掺杂置换: 利用 2:1 的 Ti^{4+} 和 W^{6+} 取代 B 位 Nb^{5+} , 利用 K^+ 取代 1/6 的 Bi^{3+} 而获得 $\text{Bi}_2\text{K}_{1/6}\text{Bi}_{5/6}\text{Ti}_{4/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_9$ ($T_c = 745^\circ\text{C}$, $d_{33} = 24\text{pC/N}$)。X 射线衍射证明此物质为正交结构, 并与 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的结构相类同^[32]。

铋系钙钛矿化合物如 BiScO_3 、 BiGaO_3 、 BiInO_3 等的居里温度均超过了 600°C, 但却难以合成稳定的陶瓷材料。

按一般陶瓷工艺制得的层状铋陶瓷的压电性能比较低, 这是因为受到弛豫极化矢量旋转的二维限制所致。为了提高压电性, 必须采用新的烧结及极化技术, 如利用晶粒定向可控的结构陶瓷, 晶粒定向度高的层状铋陶瓷压电元件, 即可在高温下长时间稳定地工作。另外, 为提高此材料的性能, 用热压机进行热压, 可把层状离子变成异向性能大的压电陶瓷。

2.4 高居里温度压电单晶材料

在压电单晶中除天然和人工石英晶体外, 锂盐类压电和铁电单晶如铌酸锂 (LiNbO_3)、钽酸锂 (LiTaO_3)、锆酸锂 (LiGeO_3) 等材料, 也已在传感器技术中日益得到广泛应用, 其中以铌酸锂为典型代表。

铌酸锂 简称 LN) 是一种无色或浅黄色透明铁电晶体。LN 陶瓷的居里温度 T_c 可达 1210°C, 是目前已知的居里温度最高的压电、铁电材料, 因此也被称为高温铁电体, 在高温压电器件应用方面有着广阔的前景^[33]。从结构看, 它是一种多畴单晶。它必须通过极化处理后才能成为单畴单晶, 从而呈现出类似单晶体的特点, 即机械性能各向异性。它的时间稳定性好, 居里温度高, 在高温、强辐射条件下, 仍具有良好的压电性, 且机械性能, 如机电耦合系数、介电常数、频率常数等均保持不变。此外, 它还具有良好的光电、声光效应, 因此在光电、微声和激光等器件方面都有重要应用。不足之处是质地脆、抗机械和热冲击性差。纯 LN 陶瓷很难制备, 这主要是在烧结过程中由于 Li 具有一定的流动性, 如在一般的大气氛围中常压烧结, 很难得到致密的陶瓷体, 从而对陶瓷的结晶性及电学性能产生较大的影响。

石英晶体俗称水晶, 有天然和人工之分。目前传感器中使用的均是以居里点为 573°C, 晶体的结构为六角晶系的 α -石英。压电石英的主要性能特点是: (1) 压电常数小, 时间和温度稳定性极好; (2) 机械强

度和品质因素高,且刚度大,固有频率高,动态特性好; 3) 居里温度 $T_c = 573^\circ\text{C}$, 无热释电性, 且绝缘性、重复性较好。

LiTaO_3 陶瓷的铁电特性, 其居里温度为 665°C , 近来 LiTaO_3 和 LiNbO_3 单畴晶体已显出强的压电效应, 且直到 500°C 都没有观察到滞后现象, 这些 LiNbO_3 晶体的电畴的转向 (极化), 是在正好低于 1210°C 的温度下, 通过施加微弱电场来完成的。晶体在 1250°C 熔融^[11]。

3 结束语

对于高居里温度压电陶瓷材料的改性研究主要有两个方面 (1) 本身具有较高的居里温度, 但压电性能较差, 通过特殊工艺或掺杂取代来提高压电性能的同时不显著的降低它的居里温度, 如钨青铜结构压电陶瓷 PbNb_2O_6 、Bi 层状结构压电陶瓷 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和压电单晶材料 LN; (2) 本身具有优良的压电性能, 但居里温度不高, 通过掺杂取代或组成多元体系来提高居里温度, 如钙钛矿结构压电陶瓷 PT、PZT。高居里点压电陶瓷材料的应用有着广阔的前景, 更苛刻的工作条件要求居里温度更高、压电性能更好的压电陶瓷, 这需要科研工作者共同努力促进其发展。

参考文献

- 王守德, 刘福田, 芦令超, 常钧, 程新. 高居里点压电陶瓷材料研究进展. 山东陶瓷, 2004, 27(4): 14-17
- 晏伯武, 林汝湛, 张海波, 姜胜林, 周东祥. 高温高频用改性 PbTiO_3 压电陶瓷材料的研究. 压电与声光, 2005, 27(4): 418-420
- 陈林, 陈异, 肖定全, 朱建国. 高性能、高居里温度压电陶瓷研究进展. 四川大学学报 (自然科学版), 2005, 42(2): 150-153
- 刘梅冬, 许毓春. 压电铁电材料与器件. 华中理工大学出版社, 1990
- Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, et al. New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics. Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1: Regul Pap Short Notes Rev Pap), 2001, 40(10): 5999-6002
- Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, et al. Preparation and characterization of high temperature perovskite ferroelectrics in the solid solution $(1-x)\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1: Regul Pap Short Notes Rev Pap), 2002, 41 (4A): 2099-2104
- 黎步银, 龚树萍等. 高温高频用改性 PbTiO_3 压电陶瓷材料研究. 压电与声光, 1997, 19(1): 57-60
- 姜胜林, 龚树萍等. 涡街流量计用压电陶瓷材料的研究. 压电与声光, 1996, 18(3): 204-206
- 杨德清, 胡望峰等. 高温稳定性压电陶瓷材料和元件的研制. 声学电子工程, 1989, 16: 31-35
- 邢建东主编. 工程材料基础. 北京, 机械工业出版社, 2004
- Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. Piezoelectric Ceramics. Academic, New York, 1970
- Sekiya T, Tsuzuki A, Kawakami S, Tonii Y. Preparation and properties of rapidly quenched films in the PbO - Nb_2O_5 system. Mater. Res. Bull., 1989, 63: 24-29
- Li C C, Chiu C C, Desu S B. Formation of lead niobates in molten salt systems. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74: 42-45
- Kumar C V R V, Sayer M, Pascual R. Ferroelectric lead niobate films by pulsed thermal processing. Appl. Phys. Lett., 1992, 60(18): 2207-2209
- 李承恩, 卢永康, 王志超, 周家光, 吴毓琴, 郭常霖. PNC-3 型偏铌酸铅压电陶瓷高温性能的研究. 声学技术, 1990, 9 (1): 9-11
- 李承恩, 薛军民, 周家光, 倪焕尧, 陈建和. 改性偏铌酸铅高温压电材料的研究. 无机材料学报, 1995, 10(4): 452-456
- 周家光, 李承恩, 陈建和, 王志超, 卢永康. 改性偏铌酸铅压电陶瓷高温特性及应用. 无机材料学报, 1996, 11 (2): 356-360
- Kunihiko N, Junichiro S. Preparation and properties of Ba and La substituted PbNb_2O_6 ceramics for broad-band ultrasonic transducers. Ferroelectrics, 2002, 273: 77-82
- Fesenko E G, Filip'ev V S, Razumovskaya O N, et al. USSR Inventor's Certificate No. 1986
- Lupeiko T G, Lopatin S S. Old and new problems in piezoelectric materials research and materials with high hydrostatic sensitivity. Inor. Mater., 2004, 40(1): 19-32
- Rybjanets A N, Razumovskaja O N, Reznitchenko L A, Komarov V D, Turik A V. Lead titanate and lead metaniobate porous ferroelectric ceramics. Integrated Ferroelectrics, 2004, 63: 197-200
- Lu C H, Chyi N. Fabrication of fine lead metaniobate powder using hydrothermal processes. Mater. Lett., 1996, 29:

- 101-105
- 23 晏海学, 李承恩, 周家光, 朱为民. 高 T_c 铋层状压电陶瓷结构与性能. 无机材料学报, 2000, 15(2): 209-210
- 24 Frit B, Mercurio J P. The crystal chemistry and dielectric properties of the Aurivillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures. J. Alloy & Comp., 1992, 188: 27-35
- 25 Turner R C, Fuieler P A, Newnham R E, Shrout T R. Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review. Appl. Acou., 1994, 41: 299-324
- 26 Takenaka T, Sakata K. Grain orientation effects on electrical properties of bismuth layer-structured ferroelectric $Pb_{(1-x)}(NaCe)_xBi_4Ti_4O_{15}$ solid solution. Jpn. J. Appl. Phys., 1984, 55 (4): 1092-1099
- 27 Shebanov L A, Korzunova L V. Perovskite-like compounds with Bismuth layer structure: some new materials and phase transitions. Mat. Res. Bull., 1985, 20(7): 781-786
- 28 Gridnev S A., Isupov V A., Pavlova N G., Rogova S P., Gorbatenko V V. Mixture of a piezoelectric ceramic material. the Patent of Russian Federation N 1771183, Bulletin of inventions. N 39, 1992
- 29 黄宜威, 李承恩. Ca-(Na, Ce)-Bi-Ti 系列高温压电陶瓷材料及其压电性能的研究. 无机材料学报, 1998, 13(1): 59-64
- 30 李承恩, 李毅等. 铋层状结构压电陶瓷及敏感元件高温特性研究. 电子元件与材料, 2002, 21(5): 11-13
- 31 赁敦敏, 肖定全, 朱建国, 余萍, 鄢洪建. 铋层状结构无铅压电陶瓷的研究与进展 - 无铅压电陶瓷 20 年发明专利分析之三. 功能材料, 2003, 5: 491-495
- 32 郝华, 马麟, 罗大兵, 刘韩星. 铋层状结构无铅压电材料的改性. 佛山陶瓷, 2004, 4: 32-34
- 33 张福学, 王丽坤. 现代压电学(上、中、下), 北京: 科学出版社, 2000

PROGRESS IN RESEARCH OF HIGH CURIE TEMPERATURE PIEZOELECTRIC CERAMICS

Li Yueming Cheng Liang Gu Xingyong Zhang Yuping Liao Runhua
(Jingdezhen Ceramics Institute, 333001)

Abstract

New piezoelectric ceramics and devices were widely applied due to the development of modern science and technology. In this paper, the structures and properties of perovskite, tungsten bronze, bismuth layer structured, piezoelectric monocrystal types piezoelectric ceramics were reviewed. The research development of four different structure types high Curie temperature piezoelectric ceramics was also reviewed. The research direction of high Curie piezoelectric ceramic was pointed out.

Keywords piezoelectric ceramics, Curie temperature, perovskite structure, tungsten bronze, bismuth layer-structured, piezoelectric monocrystal