

## BiAlO<sub>3</sub>基高温无铅压电陶瓷的研究进展

侯育冬, 崔磊, 王赛, 王超, 朱满康, 严辉

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘要:** 铝酸铋(BiAlO<sub>3</sub>)是近年发现的一种新型钙钛矿结构无铅压电材料,在-133℃到550℃的温度范围内不存在结构相变,适合作为高温压电器件材料使用.本文从理论计算,高压合成工艺和添加第二组元等方面归纳和分析了BiAlO<sub>3</sub>基无铅陶瓷的研究进展和趋势,评述了现有研究中存在的问题和不足,并对BiAlO<sub>3</sub>基无铅压电陶瓷今后的研究和发展提出一些建议.

**关键词:** 高温压电陶瓷; 铝酸铋; 钙钛矿结构

中图分类号: TM282

文献标识码: A

### Progress in Research on BiAlO<sub>3</sub>-based High Temperature Lead-free Piezoelectric Ceramics

HOU Yu-Dong, CUI Lei, WANG Sai, WANG Chao, ZHU Man-Kang, YAN Hui

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The bismuth aluminate (BiAlO<sub>3</sub>) is a new developed lead-free piezoelectric material with perovskite structure. BiAlO<sub>3</sub> has no structural phase transitions between -133℃ and 550℃, which indicates that it is suitable to be applied in high temperature piezoelectric device. In this paper, the research progress and trends on BiAlO<sub>3</sub> based ceramics are reviewed with emphases on the theoretical calculation, high pressure synthetic technology and the addition of the second compound. The limitation and problems in the recent works are discussed, and some ideas for further development of BiAlO<sub>3</sub> based ceramics are suggested.

**Key words:** high temperature piezoelectric ceramics; BiAlO<sub>3</sub>; perovskite structure

压电陶瓷可以实现机械能与电能的相互转换,是一类重要的功能材料,已广泛应用于通信、电子、冶金和机械等诸多领域.近10年来,随着航天航空、石油化工、地质勘探、核能发电、汽车制造等工业的迅猛发展,电子设备需要在更高温度下工作,对高温压电材料和器件的需求越来越迫切.例如:在汽车中工作的动态燃料注射喷嘴工作温度高达300℃;油井下使用的声波测井换能器工作温度也达到200~300℃.作为高温压电陶瓷材料,必须在较高温度下(>400℃)不出现结构相变以保证不发生高温退极化现象而劣化压电器件的温度稳定性.但是,目前商业化应用的压电陶瓷仍以钙钛矿结构的锆钛酸铅Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(缩写为PZT)体系为主,这类材料的居里温度低于400℃(一般在250~380℃),由于热激活老化过程,其安全使用温度被限制在居里温度的1/2处,仅适于常规条件下使用<sup>[1]</sup>.

2001年,美国宾州州立大学的Eitel等研究发现,PbTiO<sub>3</sub>-BiScO<sub>3</sub>体系存在准同型相界结构(MPB),具有高居里温度( $T_c > 450^\circ\text{C}$ )和优良压电性能,可以满足高温压电换能器件的使用需要<sup>[2]</sup>.这一发现引发了国内外的研究热潮,针对PbTiO<sub>3</sub>-BiScO<sub>3</sub>体系的掺杂与复合改性开展了许多工作<sup>[3-4]</sup>.尽管PbTiO<sub>3</sub>-BiScO<sub>3</sub>体系性能优异,部分甚至已经商用于高温压电换能器,但是与传统的PZT体系一样,这类材料的共同缺点是含铅.铅基材料在生产、使用及废弃处理过程中会污染环境,给生物和人类健康带来很大危害<sup>[5-6]</sup>.因而,研究和开发具有优良压电性能的高温无铅压电陶瓷材料具有重大的经济价值和社会意义.

### 1 钙钛矿结构无铅压电陶瓷

压电陶瓷根据其晶体结构一般可分为三种类型:

收稿日期: 2009-06-20, 收到修改稿日期: 2009-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(60601020);北京市自然科学基金(4072006);北京市科技新星计划(2007A014)

作者简介: 侯育冬(1974-),男,博士,副教授. E-mail: ydhou@bjut.edu.cn

钙钛矿结构、铋层状结构和钨青铜结构。从现有的研究情况来看, 尽管铋层状结构和钨青铜结构相对于钙钛矿结构居里温度更高, 但是这类材料各向异性强, 自发极化转向受到一维和二维较大的限制, 压电性能很低。钙钛矿结构体系是压电铁电陶瓷中最常见的, 也是应用最为广泛的一类。具有钙钛矿结构的压电陶瓷其自发极化可以在空间三维方向内转向, 压电活性高, 有利于作为高温压电致动器、换能器和传感器等器件材料<sup>[7-8]</sup>。因而, 钙钛矿结构压电陶瓷是发展高温压电材料及器件的主要方向。

目前广泛研究的钙钛矿结构无铅压电陶瓷主要集中于钛酸铋钠( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) (缩写为 BNT) 和铌酸钾钠( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) (缩写为 KNN) 基无铅压电陶瓷。

BNT 居里温度  $T_c$  为  $320^\circ\text{C}$ , 室温下剩余极化  $P_r$  为  $38\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 具有较强的铁电性。然而, BNT 的矫顽场  $E_c$  高达  $73\text{kV}/\text{cm}$ , 且在铁电相区电导率较高, 难于极化。现有对该材料的研究主要集中于复合第二组元 (如  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  等) 或掺杂改性降低体系电导率和矫顽场, 提高压电活性<sup>[9]</sup>。但是 BNT 材料在  $200^\circ\text{C}$  附近存在一个从铁电相 (FE) 向反铁电相 (AFE) 转变的本征结构相变, 尽管通过改性能部分提升该相变温度 (目前 BNT- $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  三元复合体系相变温度最高为  $250^\circ\text{C}$ )<sup>[7-8]</sup>, 但却不能完全消除。高于铁电-反铁电相转变温度, BNT 基体系发生显著退极化, 压电性能丧失, 因而不能满足高温压电器件使用要求。

KNN 是另一类研究较多的无铅压电陶瓷, 是由铁电体  $\text{KNbO}_3$  和反铁电体  $\text{NaNbO}_3$  形成的固溶体系, 具有与其组元  $\text{KNbO}_3$  相似的相变序列, 居里温度为  $420^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup>。根据相图, KNN 固相结构的稳定性低于  $1150^\circ\text{C}$ , 且在高温烧结下钾钠挥发严重, 使得纯 KNN 陶瓷难以烧结致密化, 限制了其应用<sup>[11]</sup>。2004 年, 日本丰田研究中心的 Saito 等和名古屋工业大学的 Guo 等先后通过加入  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{LiSbO}_3$  等第三组元改善 KNN 体系的烧结特性, 获得了接近 PZT 的压电性能<sup>[12-13]</sup>。之后, 国内外学者围绕 KNN 体系开展了大量的改性工作, 进一步提升了该材料的压电性能。但需要注意的是 KNN 体系改性的物理机制主要是通过其它组元的添加将  $200^\circ\text{C}$  左右的正交-四方铁电-铁电相变点 ( $T_{o-t}$ ) 降低到室温附近来提高极化效果<sup>[7]</sup>, 在提升常温压电性能的同时却显著降低了该类材料的高温特性, 退极化温度甚至低于 BNT 改性体系。

以上所述钙钛矿结构无铅压电陶瓷均不满足高温器件使用要求, 因而开发在较高温下 ( $>400^\circ\text{C}$ ) 不发生结构相变且具有优良压电性能的钙钛矿结构无铅压电陶瓷成为发展高温压电材料的技术难点。

## 2 $\text{BiAlO}_3$ 基无铅压电陶瓷

$\text{BiAlO}_3$  是近年快速发展起来的一种新型高温钙钛矿结构无铅压电材料, 其居里温度高于  $520^\circ\text{C}$ , 压电性能温度稳定性好, 有望应用于高温压电器件领域。该材料最初由理论计算预测, 后经实验证实, 引起人们广泛关注, 并开展了一系列工作。

### 2.1 理论计算

随着现代物理和计算技术的迅猛发展, 可以利用第一性原理从分子与原子层面来计算材料的物理性能并进一步寻找新型高性能压铁电材料<sup>[14]</sup>。经验规律认为,  $\text{ABO}_3$  结构中, 较大的 A 位与 B 位质量差有利于获得高压电活性的钙钛矿材料<sup>[15]</sup>。根据这一规律, 日本大阪府立大学 Okada 等分析了  $\text{BiAlO}_3$  材料结构特性: 计算表明  $\text{BiAlO}_3$  的 A 位与 B 位质量差是 187.0, 高于 PZT 132.7, 应是一种具有优良压电性能的陶瓷材料<sup>[16]</sup>。2005 年, 美国加利福尼亚大学的 Baettig 等进一步基于对 PZT 强铁电性起因的分析对比, 应用密度泛函理论对铅酸铋  $\text{BiAlO}_3$  进行了计算。结果表明,  $\text{BiAlO}_3$  是一种理想的高温无铅压电陶瓷材料。对于有较高价态 A 位 Bi 离子的  $\text{BiAlO}_3$  钙钛矿相, 氧八面体的三方倾斜将导致  $R3c$  结构出现, 因为这样有利于优化与氧的库仑相互作用。 $\text{BiAlO}_3$  钙钛矿结构中, 其强铁电性起因于 A 位的  $\text{Bi}^{3+}$  离子。这主要是由于在元素周期表中,  $\text{Bi}^{3+}$  离子具有与  $\text{Pb}^{2+}$  相同的  $6s^2$  孤电子对, 该电子对有很强的立体化学活性, 能够显著增强钙钛矿结构中的极化位移, 从而提高  $\text{BiAlO}_3$  的铁电与压电性能<sup>[17]</sup>。随后, 国内中山大学的王彪课题组也对  $\text{BiMO}_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$  和  $\text{Sc}$ ) 系列化和物进行了第一性原理计算<sup>[18-20]</sup>。研究发现, 这类化合物的电学性能主要决定于 Bi-O 键, 同时也受 M-O 键作用。软模的存在和 8 个  $[111]$  方向最小值说明  $\text{BiAlO}_3$  的相变属于位移型和有序-无序型的混合态, 是一种潜在应用价值的无铅压铁电材料。

以上研究从理论上证实  $\text{BiAlO}_3$  钙钛矿相潜在压铁电活性, 这些研究成果引起广泛关注, 进一步通过实验能否合成  $\text{BiAlO}_3$  成为论证该材料是否存在及获得应用的关键。

### 2.2 高压合成

前期人们对于  $\text{BiAlO}_3$  做了很多理论方面的研究, 但是关于其实验制备却遇到很大困难。从热力学角度看,  $\text{ABO}_3$  化合物要形成稳定的钙钛矿结构, 需要有高的容差因子  $t$  和大的电负性差  $\Delta X$ 。计算表明,  $\text{BiAlO}_3$  的  $t$  值和  $\Delta X$  值分别为 1.01 和 1.80, 高于与  $\text{BiAlO}_3$  具有相似钙钛矿晶体结构的  $\text{BiFeO}_3$  ( $t = 0.86$ ,  $\Delta X = 1.65$ ),  $\text{BiAlO}_3$  应是一种结构稳定、易于合成的

钙钛矿化合物. 然而, 各国科研人员研究均发现, 与易合成 BiFeO<sub>3</sub> 不同, 采用常规陶瓷工艺无法合成钙钛矿相 BiAlO<sub>3</sub>. 2006 年, 印度尼赫鲁先进科学研究中心的 Mangalam 等试图采用常规固相法制备 BiAlO<sub>3</sub> 钙钛矿相, 但是没有成功, 仅得到一种富铋的 Bi<sub>24</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>39</sub> 体心立方相<sup>[21]</sup>. 同样, 日本大阪府立大学 Okada 等的研究结果也显示常规固相法无法合成 BiAlO<sub>3</sub>: 低温时合成产物以 Bi<sub>24</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>39</sub> 相为主, 而在高温 1000℃ 时合成产物转变为 Bi<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相, 整个合成过程中未出现 BiAlO<sub>3</sub> 钙钛矿相<sup>[16]</sup>.

2006 年, 日本国家材料科学研究所 (缩写为 NIMS) 的 Belik 等报道采用极端高压方法 (6GPa, 1000℃) 成功合成 BiAlO<sub>3</sub> 陶瓷, 从而突破了 BiAlO<sub>3</sub> 难以合成的技术瓶颈. 该实验结果与前述 Baettig 等理论计算的晶体结构符合很好, 从而证实 BiAlO<sub>3</sub> 可以人工合成且稳定存在<sup>[22]</sup>. 样品结构测试表明, BiAlO<sub>3</sub> 具有非中心对称的三方钙钛矿结构 (空间群 R3c, 晶胞参数  $a = 0.537546(5) \text{ nm}$ ,  $c = 1.33933(1) \text{ nm}$ , 其中: Bi 离子占据 12 配位的 A 位, Al 离子占据 6 配位的八面体中心 B 位 (图 1). 进一步, 该研究组与加拿大西蒙弗雷泽大学的 Ye 等合作, 对 BiAlO<sub>3</sub> 陶瓷的压电性能和温度特性进行了深入研究<sup>[23]</sup>. 实验结果显示, BiAlO<sub>3</sub> 的压电性能显著优于另一铋基钙钛矿材料 BiFeO<sub>3</sub>. 在 225℃ 加 21kV/cm 的高压电场极化后, 室温测得 BiAlO<sub>3</sub> 陶瓷  $d_{33} = 28 \text{ pC/N}$ . 此外, BiAlO<sub>3</sub> 室温剩余极化  $P_r = 9.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 且随测试温度的升高,  $P_r$  值显著增大. 测试温度为 225℃ 时,  $P_r$  达到  $26.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 值得注意的是研究发现, BiAlO<sub>3</sub> 的居里温度  $T_c > 520^\circ\text{C}$ , 在  $-133^\circ\text{C}$  到  $550^\circ\text{C}$  的温度范围内不存在结构相变. 将经过极化的 BiAlO<sub>3</sub> 陶瓷样品在 520℃ 退火 15min, 其压电性能仍能达到  $25 \text{ pC/N}$ . 图 2 给出有典型钙钛矿结构压电陶瓷的压电常数与居里温度关系图. 可以看到, 相对于其它钙钛矿体系, BiAlO<sub>3</sub> 的压电性能和工作温度特性较优, 适合作为高温压电材料使用<sup>[24]</sup>.

但是, 进一步对 BiAlO<sub>3</sub> 材料的热分析研究发现, 当温度高于 550℃, BiAlO<sub>3</sub> 在常压下发生相分解, 转变成 Bi<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 和 Bi<sub>25</sub>AlO<sub>39</sub> 的混合物<sup>[25]</sup>. 这一发现说明了前期人们采用常规陶瓷工艺难以合成纯钙钛矿相 BiAlO<sub>3</sub> 的主要原因. 常规陶瓷工艺中固相反应受扩散机制控制, 通常需要高温煅烧达到反应平衡并生成物相. 由于氧化铝的反应活性很低, 在常压 550℃ 以下难以达到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反应平衡, 因而主要产物是富铋的 Bi<sub>24</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>39</sub>、Bi<sub>25</sub>AlO<sub>39</sub> 和未反应的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等; 而高于 550℃, 由于超出了 BiAlO<sub>3</sub> 的热分解温度, 常压固相合成的产物主要以 Bi<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 为主. 相对于常规固相法, 高压方法利用高压这一极端物

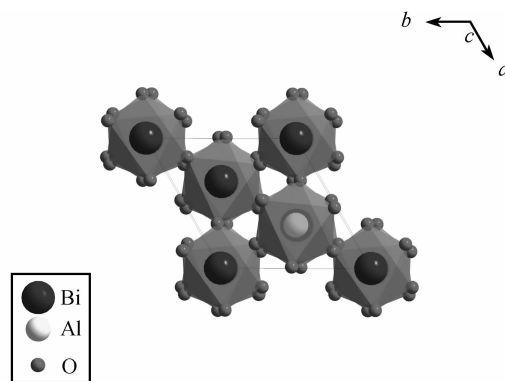


图1 BiAlO<sub>3</sub> 沿  $c$  轴的结构投影图

Fig. 1 Schematic projection view of the structure of BiAlO<sub>3</sub> along the  $c$  axis

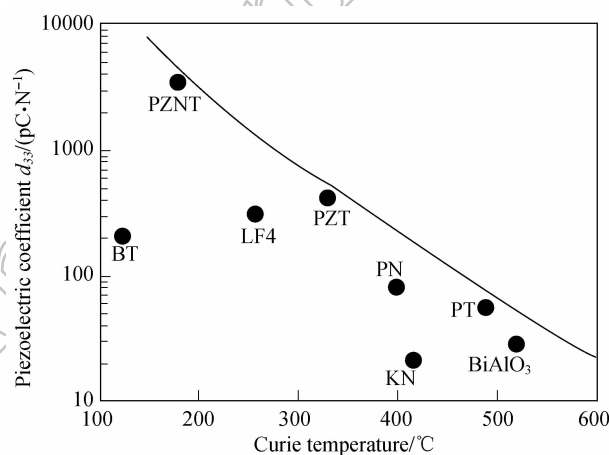


图2 钙钛矿结构陶瓷压电常数  $d_{33}$  与居里温度关系图<sup>[24]</sup>

Fig. 2 Relationship between piezoelectric coefficient  $d_{33}$  and the Curie temperature for piezoelectric ceramics with perovskite structure<sup>[24]</sup>

BT: BaTiO<sub>3</sub>; KN: KNbO<sub>3</sub>; PN: PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; LF4: (K<sub>0.44</sub>Na<sub>0.52</sub>Li<sub>0.04</sub>)(Nb<sub>0.86</sub>Ta<sub>0.10</sub>Sb<sub>0.04</sub>)<sub>3</sub>; PT: PbTiO<sub>3</sub>; PZNT: 0.92Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nd<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.08PbTiO<sub>3</sub>; PZT: Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>

理条件, 有效地改变反应物质的原子间距和原子壳层状态, 大大提高反应速率和产物的转化率, 使采用常规陶瓷工艺难以合成的 BiAlO<sub>3</sub> 得以顺利制备.

## 2.3 添加第二组元

尽管利用高压合成工艺可以实现 BiAlO<sub>3</sub> 压电陶瓷的制备, 但是极端高压合成装置设备昂贵且工艺复杂, 不利于 BiAlO<sub>3</sub> 材料的量产. 此外, BiAlO<sub>3</sub> 接近居里温度时发生相分解所引发的热稳定性问题, 也给该材料的实用化带来温度限制因素.

采用传统陶瓷工艺, 通过添加第二组元形成多元固溶体系是一种常用的压电陶瓷改性方法. 该方法中, 第二组元一般选用较稳定的简单钙钛矿材料, 其引进通常可以起到稳定剂的作用, 如 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 等难以合成的弛豫铁电体可通过引入一定量的 PbTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub> 等简单钙钛矿化合物加

以稳定<sup>[26]</sup>. 此外, 第二组元的引入还有利于调整体系对称性和显微结构, 甚至获得相变激活能较低的准同型相界(MPB), 大幅提升材料压电性能<sup>[9, 27]</sup>.

基于上述, 国内外学者相继利用复合第二组元的方法对  $\text{BiAlO}_3$  材料进行改性, 希望能够合成出具有稳定钙钛矿结构且电学性能优良的  $\text{BiAlO}_3$  基多元系陶瓷. 2006 年, Ye 等研究了  $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{BiAlO}_3$  复合体系的微观结构和电学性能<sup>[28]</sup>. 研究表明, 随  $x$  值增大, 晶格常数  $a$  和三方夹角  $\alpha$  逐渐增大, 证明形成了固溶体系;  $x \leq 0.02$ , 体系可以获得纯钙钛矿结构. 此外, 随  $x$  值增大, 介电性能显著增强: 复合后陶瓷样品的频率色散度降低; 测试频率 100 Hz,  $x = 0.2$  的陶瓷样品介电常数相对于纯  $\text{LaAlO}_3$  提高了约 10%, 介电损耗更是降低了一个数量级, 从 0.03 下降到 0.004, 优良的介电性能有利于发展适用于微电子工业的高介薄膜材料. 但是, 该项研究却没有报道  $\text{LaAlO}_3$ - $\text{BiAlO}_3$  复合体系的高温电学性能. 2008 年, Ye 等又先后选用  $\text{BaTiO}_3$  和  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  为第二组元与  $\text{BiAlO}_3$  复合<sup>[29-30]</sup>. 研究显示,  $\text{BiAlO}_3$  在两类复合体系中的固溶度均较低, 小于 10%. 随  $\text{BiAlO}_3$  含量的增加,  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BiAlO}_3$  和  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{BiAlO}_3$  复合体系的弛豫特性均显著增强. 研究没有报道  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BiAlO}_3$  体系的压电特性. 对于  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  体系, 随  $\text{BiAlO}_3$  含量的增加, 体系室温压电性能大幅提升: 压电常数  $d_{33}$  和机电耦合系数  $k_p$  分别由  $x = 0$  的 76 pC/N 和 0.15 增大到  $x = 0.08$  的 130 pC/N 和 0.23. 但是, 体系室温压电性能提升的同时高温压电性能出现劣化, 复合后体系的居里温度低于组元  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  和  $\text{BiAlO}_3$ , 不适合高温压电器件使用. 2009 年, 国内合肥工业大学的左如忠等选用  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  与  $\text{BiAlO}_3$  复合构建  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiAlO}_3$  体系<sup>[31]</sup>. 研究发现,  $\text{BiAlO}_3$  在复合体系中的固溶度较低, 当  $x > 0.05$ , 体系钙钛矿相分解, 出现  $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$  杂相. 然而, 值得注意的是, 该研究发现  $0.005 \leq x \leq 0.01$  时, 体系形成准同型相界(MPB), 获得优良的压电性能: 压电常数  $d_{33}$  和机电耦合系数  $k_p$  分别为 202 pC/N 和 0.46. 但是, 居里温度 372℃ 对于高温压电器件使用仍显较低. 此外, 2009 年, 印度理工学院的 Ranjan 等重点研究了  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  体系性能<sup>[32]</sup>, 结果发现: 与广泛研究的  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{BiScO}_3$  体系不同, 由于有限的固溶度( $x = 0.20$ ),  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{BiAlO}_3$  体系中并未出现准同型相界. 但是该研究也发现一个有趣的现象, 复合体系中 Al 对 Ti 的取代并未弱化铁电态, 作者指出原因是由于 Bi 在 A 位的占据增强了铁电稳定性, 起到了补偿作用. 尽管  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{BiAlO}_3$  复合体系的居里温度达到 500℃, 但是由于该体系含铅, 不符合环境友好材料的发展方向.

### 3 研究展望

高温压电材料有着非常广泛的应用前景, 设计并合成符合环境友好型发展需要的高温无铅压电陶瓷材料是当前国内外的研究热点.  $\text{BiAlO}_3$  钙钛矿材料具有高居里温度( $T_c > 520^\circ\text{C}$ )和优良的温度稳定性, 在高温压电器件领域存在潜在的应用. 然而, 现有对  $\text{BiAlO}_3$  材料的研究仍有许多不足之处, 还有待进一步的探索. 这里, 分别从粉体(一维)、薄膜(二维)和陶瓷(三维)三种材料结构特征角度对  $\text{BiAlO}_3$  材料未来的发展方向和趋势作出展望.

1) 粉体技术方面. 现有的常规陶瓷粉体工艺还无法合成出  $\text{BiAlO}_3$  纯钙钛矿相. 化学粉体工艺(如水热, 溶胶-凝胶, 熔盐法等)基于液相环境下反应物在分子和原子尺度上的混合, 大大提高了反应速率并显著降低反应温度, 有利于低温合成高烧结活性的纳米粉体<sup>[33-34]</sup>. 利用化学粉体工艺有望在  $\text{BiAlO}_3$  分解温度以下(550℃)合成出钙钛矿相. 此外, 利用“化学模板”技术择优晶体结晶取向<sup>[35]</sup>, 生长  $\text{BiAlO}_3$  一维纳米线, 还有利于发展新型无铅纳米电子器件.

2) 薄膜技术方面. 随着电子元器件小型化、集成化的发展趋势, 高温压电薄膜引起广泛关注. 韩国浦项科技大学的 Shin 等利用脉冲激光沉积技术(PLD), 以高压工艺合成的  $\text{BiAlO}_3$  陶瓷为靶材, 在 (001)  $\text{SrRuO}_3$ /(100)  $\text{LaAlO}_3$  衬底上沉积出 (001) 取向的  $\text{BiAlO}_3$  薄膜, 测试剩余极化达到  $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 但该研究没有报道薄膜的压电和温度特性<sup>[36]</sup>. 未来  $\text{BiAlO}_3$  薄膜的发展, 关键是解决高质量  $\text{BiAlO}_3$  陶瓷靶材的低成本制备, 并深入研究  $\text{BiAlO}_3$  及其复合体系薄膜的可控取向生长与高温压铁电特性, 拓展其在高温微机电系统(Micro-Electro-Mechanical Systems, 缩写为 MEMS)领域的应用.

3) 陶瓷技术方面.  $\text{BiAlO}_3$  单组元钙钛矿相陶瓷体的获得目前只能采用特种高压陶瓷合成工艺. 尽管许多学者采用复合第二组元法, 应用低成本的传统电子陶瓷工艺制备  $\text{BiAlO}_3$  基多元系陶瓷, 并取得一些进展. 但现有研究中存在的普遍问题是, 稳定的钙钛矿相复合体系结构中  $\text{BiAlO}_3$  组元含量很低, 复合体系性能仍以添加的第二组元性能为主. 此外, 这类复合体系的居里温度也远低于  $\text{BiAlO}_3$ , 压电性能不满足高温压电器件的使用需要. 但是, 基于工艺的简单性, 未来  $\text{BiAlO}_3$  陶瓷的研究还将以第二组元复合法为主. 重点是借鉴已有的压电陶瓷复合经验, 进行第二组元的选取和掺杂改性研究. 将理论与实验结合, 探索取代原子的化学特性对陶瓷微观结构和电学性能的影响机制, 大幅提升  $\text{BiAlO}_3$  组元的含量, 在实现稳定钙钛矿相结构的同时, 增强复合体系极

化离子定向的稳定程度,提升材料高温压电性能。

## 参考文献:

- [1] 文海, 王晓慧, 赵巍, 等(WEN Hai, *et al.*). 高温压电陶瓷研究进展. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2006, **34**(11): 1367-1373.
- [2] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, *et al.* New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on Bi(Me)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(10): 5999-6002.
- [3] 冯亚军, 徐卓, 李振荣, 等(FENG Ya-Jun, *et al.*). 准同型相界(MPB)附近BS-PT高温压电陶瓷研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(5): 1127-1133.
- [4] Zou T T, Wang X, H, Chen I W, *et al.* Bulk dense fine-grain (1-x)BiScO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> ceramics with high piezoelectric coefficient. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(19): 192913-1-3.
- [5] Wolny W W. European approach to development of new environmentally sustainable electroceramics. *Ceram. Int.*, 2004, **30**(7): 1079-1083.
- [6] Takenaka T, Nagata H. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**(12): 2693-2700.
- [7] Shrout T R, Zhang S J. Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT? *J. Electroceram.*, 2007, **19**(1): 111-124.
- [8] Takenaka T, Nagata H, Hiruma Y. Current developments and perspective of lead-free piezoelectric ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, **47**(5): 3787-3801.
- [9] Chu B J, Chen D R, Li G R, *et al.* Electrical properties of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**(13): 2115-2121.
- [10] Trodahl H J, Klein N, Damjanovic D, *et al.* Raman spectroscopy of (K,Na)NbO<sub>3</sub> and (K,Na)<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(26): 262901-1-3.
- [11] 杜红亮, 李智敏, 周万城, 等(DU Hong-Liang, *et al.*). (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>基无铅压电陶瓷的研究进展. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(6): 1281-1291.
- [12] Saito Y, Takao H, Tani T, *et al.* Lead-free piezoelectrics. *Nature*, 2004, **432**(7013): 84-87.
- [13] Guo Y P, Kakimoto K, Ohsato H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(18): 4121-4123.
- [14] 忻隽, 郑燕青, 施尔畏(XIN Jun, *et al.*). 材料压电性能的第一性原理计算回顾与展望. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(2): 193-200.
- [15] Yamashita Y, Hosono Y, Harada K, *et al.* Effect of molecular mass of B-site ions on electromechanical coupling factors of lead-based perovskite piezoelectric materials. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(9B): 5593-5596.
- [16] Okada M, Yoshimura T, Ashida A, *et al.* Synthesis of Bi(Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition and its structural characterization. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(9B): 6609-6612.
- [17] Baettig P, Schelle C F, LeSar R, *et al.* Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(6): 1376-1380.
- [18] Wang H, Wang B, Li Q K, *et al.* First-principles study of the cubic perovskites BiMO<sub>3</sub> (M = Al, Ga, In and Sc). *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(24): 245209-1-9.
- [19] Wang H, Wang B, Wang R, *et al.* Ab initio study of structural and electronic properties of BiAlO<sub>3</sub> and BiGaO<sub>3</sub>. *Physica B*, 2007, **390**(1/2): 96-100.
- [20] Li C L, Wang B, Wang R, *et al.* First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of hexagonal BiAlO<sub>3</sub>. *Physica B*, 2008, **403**(4): 539-543.
- [21] Mangalam R V K, Ranjith R, Iyo A, *et al.* Ferroelectricity in Bi<sub>26-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>40-δ</sub> (M = Al and Ga) with the γ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure. *Solid State Commun.*, 2006, **140**(1): 42-44.
- [22] Belik A A, Wuernisha T, Kamiyama T, *et al.* High-pressure synthesis, crystal structures, and properties of perovskite-like BiAlO<sub>3</sub> and pyroxene-like BiGaO<sub>3</sub>. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(1): 133-139.
- [23] Zylberberg J, Belik A A, Takayama-Muromachi E, *et al.* Bismuth aluminate: a new high-T<sub>C</sub> lead-free piezo-/ferroelectric. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(26): 6385-6390.
- [24] Akiyama M, Kamohara T, Kano K, *et al.* Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(5): 593-596.
- [25] Mangalam R V K, Bhat S V, Iyo A, *et al.* Dielectric properties, thermal decomposition and related aspects of BiAlO<sub>3</sub>. *Solid State Commun.*, 2008, **146**(11/12): 435-437.
- [26] Wu N N, Hou Y D, Wang C, *et al.* Effect of sintering temperature on dielectric relaxation and Raman scattering of 0.65Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.35PbTiO<sub>3</sub> system. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(8): 084107-1-6.
- [27] Zhao L Y, Hou Y D, Chang L M, *et al.* Microstructure and electrical properties of 0.5PZN-0.5PZT relaxor ferroelectrics close to the morphotropic phase boundary. *J. Mater. Res.*, 2009, **24**(6): 2029-2034.
- [28] Zylberberg J, Ye Z G. Improved dielectric properties of bismuth-doped LaAlO<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(8): 086102-1-3.
- [29] Yu H C, Ye Z G. Dielectric properties and relaxor behavior of a new (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-xBiAlO<sub>3</sub> solid solution. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(3): 034114-1-5.
- [30] Yu H C, Ye Z G. Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the lead-free (1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBiAlO<sub>3</sub> solid solution. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(11): 112902-1-3.
- [31] Zuo R Z, Lv D, Fu J, *et al.* Phase transition and electrical properties of lead free (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-BiAlO<sub>3</sub> ceramics. *J. Alloy. Compd.*, 2009, **476**(1/2): 836-839.
- [32] Kalyani A K, Garg R, Ranjan R. Competing A-site and B-site driven ferroelectric instabilities in the (1-x)PbTiO<sub>3</sub>-(x)BiAlO<sub>3</sub> system. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(20): 202903-1-3.
- [33] Mao Y B, Park T J, Zhang F, *et al.* Environmentally friendly methodologies of nanostructure synthesis. *Small*, 2007, **3**(7): 1122-1139.
- [34] Ge H Y, Hou Y D, Zhu M K, *et al.* Facile synthesis and high d<sub>33</sub> of single-crystalline KNbO<sub>3</sub> nanocubes. *Chem. Commun.*, 2008, **41**: 5137-5139.
- [35] Hou Y D, Hou L, Zhang T T, *et al.* (Na<sub>0.8</sub>K<sub>0.2</sub>)<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> nanowires: low-temperature sol-gel-hydrothermal synthesis and densification. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(6): 1738-1743.
- [36] Son J Y, Park C S, Shin Y H. Epitaxial BiAlO<sub>3</sub> thin film as a lead-free ferroelectric material. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(22): 222911-1-3.