

超高居里温度钙钛矿层状结构压电陶瓷研究进展

周志勇, 陈涛, 董显林

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050)

摘要: 钙钛矿层状压电陶瓷具有超高居里温度和高温度稳定性, 已成为目前高温压电陶瓷的研究热点。本文针对钙钛矿层状压电陶瓷致密化烧结难以及压电性能低的难题, 主要从晶体结构、制备工艺、掺杂改性和复合固溶体等方面总结了钙钛矿层状高温压电陶瓷的研究进展, 同时归纳和比较了不同制备工艺和掺杂改性的钙钛矿层状高温压电陶瓷的烧结性和压电性能。简要分析了钙钛矿层状结构自发极化的来源, 并对未来研究这类材料的铁电相变机理和提高压电性能作了展望。

关键词: 超高温压电陶瓷; 钙钛矿层状结构; 铁电体; 综述

中图分类号: TM282 文献标识码: A

Research Progress of Perovskite Layer Structured Piezoelectric Ceramics with Super High Curie Temperature

ZHOU Zhi-Yong, CHEN Tao, DONG Xian-Lin

(Key Laboratory of Inorganic Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Perovskite-layer structured (PLS) piezoelectric ceramics have the characteristics of ultra high Curie temperature and good thermal stability, thus PLS ceramics have become one of the hot topics in the field of high temperature piezoelectric ceramics. The present article reviews the research progress on PLS piezoelectric ceramics from the aspects of crystal structure, processing technologies, doping modifications, and forming solid solutions in order to overcome their disadvantages of poor sinterability and low piezoelectricity. Meanwhile, this review summarizes and compares the effects of processing technologies and doping modifications on the sinterability and piezoelectricity of PLS ceramics. Furthermore, the origin of the spontaneous polarization of PLS ferroelectrics is briefly described. The mechanism of ferroelectric phase transition and the approaches to improvement of piezoelectric properties for PLS piezoelectric ceramics are proposed for research work in the near future.

Key words: ultra high temperature piezoceramics; perovskite-layer structure; ferroelectrics; review

压电陶瓷是实现机械能与电能相互转换的一类重要的信息功能材料, 可以制成各种压电传感器、驱动器、换能器、谐振器和滤波器等电子元器件, 在信息通讯、航空航天、汽车电子、医疗设备、石油化工和军事等领域具有广泛的应用^[1-4]。

高温压电振动传感器是实现航空发动机、核反应堆等关键装备振动参数实时测量的重要传感器, 其突出特点是服役条件苛刻, 工作温度高, 使用寿命长^[5-7]。因此, 高温领域的应用对压电振动传感器的核心敏感材料—高温压电陶瓷相应地提出了很高

收稿日期: 2017-05-27; 收到修改稿日期: 2017-06-30

基金项目: 中国科学院科技服务网络计划区域重点项目

Regional Key Program of Science and Technology Service Network Initiative Chinese Academy of Sciences

作者简介: 周志勇(1980-), 男, 副研究员. E-mail: zyzhou@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 董显林, 研究员. E-mail: xldong@mail.sic.ac.cn

的要求,如高压电性能、高电阻率和高温度稳定性等。

压电陶瓷材料根据晶体结构分类,主要有钙钛矿结构、钨青铜结构、铋层状结构和钙钛矿层状结构(Perovskite-Layer Structured, PLS)压电陶瓷等 4 种。图 1 为 4 种不同结构压电陶瓷的压电系数 d_{33} 与居里温度 T_c 之间的对应关系,可以看出,压电陶瓷的 d_{33} 与 T_c 既相互制约又相互依赖, d_{33} 越高, T_c 则越低,反之亦然。

目前,国际上高温压电振动传感器主要包括 260℃、482℃、649℃和 760℃等不同温度系列产品。铋层状结构压电陶瓷是国际上 482℃压电传感器核心敏感元件的通行解决方案。近年来,针对铋层状结构压电陶瓷的高温电阻率低和 d_{33} 低等瓶颈问题,四川大学、同济大学、中国科学院上海硅酸盐研究所等单位开展了一系列研究工作并取得了重要进展^[8-11]。如四川大学通过优化组成设计和制备工艺等,获得了高压电性能(d_{33} : ~24 pC/N)的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 基铋层状结构压电陶瓷;中国科学院上海硅酸盐研究所研制的兼具高电阻率、高 d_{33} 和高温度稳定性的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 基铋层状结构压电陶瓷,已应用于我国某系列型号航空发动机的振动测量,并出口到美国和韩国等国家。然而,铋层状结构压电陶瓷的使用温度上限在 500℃左右,无法满足更高温度压电振动传感器的使用需求。

PLS 压电陶瓷由于具有超高居里温度 T_c (如 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 的居里温度为 1342℃^[12], $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的居里温度高达 1555℃^[13])、高电阻率(比钙钛矿和铋层状压电陶瓷以及 LiNbO_3 单晶高出 2~4 个数量级^[7])以及高温稳定性^[14-15]等特点,是 600℃以上高温

压电振动传感器用核心敏感元件的重要候选材料。但是,PLS 压电陶瓷研制面临的关键技术问题如:(1)普通烧结难以致密化(相对密度<92%);(2)矫顽场强太高($E_c > 10$ kV/mm),极化困难;(3)压电活性偏低(压电系数 d_{33} 在 0~2 pC/N),这些因素极大地限制了 PLS 压电陶瓷在高温领域的实际应用。

因此,如何提高 PLS 压电陶瓷的烧结致密性和压电性能一直是目前国际上研究的难点。近年来,针对上述关键技术难题,国内外研究机构所如英国伦敦玛丽女王大学、中国科学院上海硅酸盐研究所、中国工程物理研究院等相继在 PLS 压电陶瓷的制备工艺、组成设计和性能优化等方面开展了大量研究工作,并取得了一系列重要进展,为开发出新型高温压电陶瓷奠定了基础。

本文将对超高居里温度 PLS 化合物的结构以及 PLS 压电陶瓷研究取得的主要进展进行简要介绍和总结。

1 钙钛矿层状结构(PLS)化合物

1.1 PLS 化合物概述

对 PLS 化合物的研究可以追溯到半个多世纪以前。1952 年, Cook 和 Jaffe^[16]发现了一种在低温下具有铁电性的 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型焦绿石结构。1955 年, Jona 等^[17]通过测定大量 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物,发现了焦绿石结构 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 。1958 年, Rowland 等^[18]发现了 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 存在一个不同于焦绿石结构的解理面和氧八面体框架,但没有铁电性。由于 Cd^{2+} 和 Ca^{2+} 具有相似的离子半径,两种化合物有可能具有相似的结构和电学性质。1965 年, Ballman 等^[19]从实验中发现, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 在液氮温度以上不具有铁电性。1970 年, Brandon 等^[20]通过 X 射线衍射方法发现, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物由畸变的钙钛矿构成层状结构,它们被归为两种不同的结构:第一种类似于 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 的焦绿石结构,钙钛矿层平行于(110)方向;第二种结构的钙钛矿层平行于(100)方向,如 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 。在随后的研究中,研究者相继发现了另外 5 种与 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 结构同型且具有铁电性的化合物^[12,17,20-26]。这种不同于焦绿石的结构被定义为钙钛矿层状结构(PLS),表 1 总结了部分 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物结构及其铁电性。

到目前为止,已发现的具有铁电性的 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型 PLS 化合物共有 7 种: $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, 而具有铁电性的 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型焦绿石结构化合物只有 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 。值得注意的是,1980 年 Sych 等^[24]报道了 $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷具有焦绿石结构,但没有铁电性;然

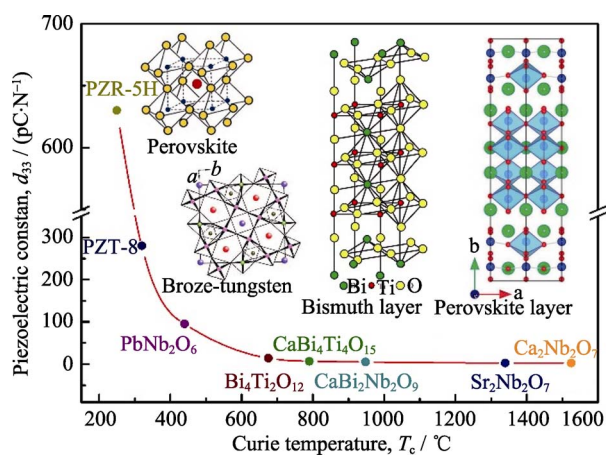


图 1 不同晶体结构压电陶瓷的压电系数 d_{33} 与居里温度 T_c 之间的关系

Fig. 1 Relationship between d_{33} and Curie temperature T_c of piezoceramics with different crystal structures (Inset showing schematic diagrams of perovskite, tungsten bronze, bismuth layer and perovskite layer structures)

表 1 A ₂ B ₂ O ₇ 型化合物和结构				
Table 1 A ₂ B ₂ O ₇ -type compounds and their structures				
PY*	Formula	Structure	Ferroelectric	Ref.
1955	Cd ₂ Nb ₂ O ₇	Pyrochlore	Yes	[17]
1955	Ca ₂ Ta ₂ O ₇	Pyrochlore	No	[17]
1955	Cd ₂ Ta ₂ O ₇	Pyrochlore	No	[17]
1955	Pb ₂ Ta ₂ O ₇	Pyrochlore	No	[17]
1970	Ca ₂ Nb ₂ O ₇	PLS	Yes	[19]
1974	La ₂ Ti ₂ O ₇	PLS	Yes	[21]
1974	Nd ₂ Ti ₂ O ₇	PLS	Yes	[22]
1975	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	PLS	Yes	[23]
1975	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	PLS	Yes	[12]
1980	Pr ₂ Ti ₂ O ₇	PLS	Yes	[24]
1980	Ce ₂ Ti ₂ O ₇	Pyrochlore	No	[24]
1987	Sm ₂ Ti ₂ O ₇	Pyrochlore	No	[25]
2015	Ce ₂ Ti ₂ O ₇	PLS	Yes	[26]

*PY: Publication Year

而, 2015 年 Gao 等^[26]利用 4 GPa 高压成功制备了单相 Ce₂Ti₂O₇ 陶瓷, 其压电系数 d_{33} 为 0.4 pC/N, 并获得了电滞回线的电流峰, 表明 Ce₂Ti₂O₇ 具有铁电性。不过这一结果还要更多的结构分析和实验证据。

1.2 PLS 化合物晶体结构

PLS 化合物的结构通式为 A_nB_nO_{3n+2}, 它是由共享顶角氧原子的氧八面体 BO₆ 和 12 配位的阳离子 A 构成的畸变钙钛矿结构层状堆叠而成。n 表示钙钛矿层中氧八面体的个数, 当 n=4 时, 化简得到 A₂B₂O₇ 型结构; 当 n=∞ 时, 化简得到 ABO₃ 型钙钛矿结构, 所以可以将钙钛矿层状结构理解为钙钛矿结构沿某个特定方向切割形成的层状结构^[23]。表 2 总结了 A₂B₂O₇ 型 PLS 化合物晶体结构、空间点群和晶胞参数等^[21-22,27-30]。

PLS 化合物主要有三种晶体结构^[20,23,30]: 解理面为(010)的正交结构, 解理面为(100)的单斜结构和解理面为(001)的单斜结构。以(010)正交结构

Sr₂Nb₂O₇ 为例, 其低温铁电相为正交结构, 空间群为 Cmc2₁, 图 2(a)和(b)分别为沿 a 轴和 c 轴方向投影的晶体结构示意图, a 轴为氧八面体链的方向, 钙钛矿层状畸变可以理解成氧八面体 NbO₆ 有一个小角度旋转, b 轴垂直于钙钛矿层的方向, c 轴为极化方向, 层与层之间多出额外的 Sr-O 层, 并沿 a 方向平移了 a/2 的距离。

Ca₂Nb₂O₇、La₂Ti₂O₇ 和 Nd₂Ti₂O₇ 空间点群相同^[23], 其结构与 Sr₂Nb₂O₇ 相似, 不同的是这种结构为单斜晶系, 其解理方向为(100)方向。Pr₂Ti₂O₇ 属于单斜晶系, 但其解理方向为(001)方向^[30]。

2 PLS 化合物第一性原理计算

对于 ABO₃ 钙钛矿结构铁电体, 一般为 B 位离子驱动(如 BaTiO₃), B 位由含有空位的 d 轨道的过渡金属元素构成, 因为 d⁰ 轨道容易与氧原子的 2p 轨道杂化, 使 B 位原子发生偏移振动, 从而产生自发极化^[31-32]。另外, 还有少量的 A 位离子驱动铁电体, 如在 BiFeO₃ 中, Bi 含有 6 s 孤对电子, 容易与其他轨道杂化, 使 A 位原子偏离, 形成自发极化^[33]。从晶胞结构来看, 虽然钙钛矿结构和钙钛矿层状结构都只包含了氧八面体, 但是后者的自发极化、结构相变等内在物理机制要比前者复杂得多, 到目前为止相关的理论计算还较少, 也没有得到实验验证。

Jorege 等^[34]通过第一性原理计算了 La₂Ti₂O₇ 铁电顺电相变过程, 计算结果表明 La₂Ti₂O₇ 是氧八面体驱动型铁电体, 原子位移主要由氧原子贡献, B 位 Ti⁴⁺ 对自发极化几乎没有贡献。如图 3 所示, 箭头表示氧原子位移产生的电偶极矩, 图 3(a)为 PLS 结构, 总电偶极矩为 $p^{layer}=2p_1+2p_3+p_5$, 因此氧原子产生的净电偶极矩不为零, 从而表现出宏观极化率。而对于钙钛矿结构(图 3(b)), 连续的氧八面体造成氧原子产生的电偶极矩相互抵消, 对极化率的贡献为零。

表 2 A ₂ B ₂ O ₇ 型 PLS 化合物的晶体特征								
Table 2 Crystallographic properties of A ₂ B ₂ O ₇ -type PLS compounds								
Compound	Crystal system	Space group	Lattice constants				Cleavage plane	Ref.
			a/nm	b/nm	c/nm	β		
Sr ₂ Nb ₂ O ₇	Orthorhombic	Cmc2 ₁	0.3933	2.6726	0.5683	—	(010)	[27]
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Orthorhombic	Cmc2 ₁	0.3950	2.7270	0.5700	—	(010)	[28]
Ca ₂ Nb ₂ O ₇	Monoclinic	P2 ₁	1.3400	0.5510	0.7720	98°17′	(100)	[29]
La ₂ Ti ₂ O ₇	Monoclinic	P2 ₁	1.3019	0.5547	0.7811	98°43′	(100)	[21]
Nd ₂ Ti ₂ O ₇	Monoclinic	P2 ₁	1.3020	0.5480	0.7680	98°28′	(100)	[22]
Pr ₂ Ti ₂ O ₇	Monoclinic	P2 ₁	0.7715	0.5488	1.3004	98°33′	(001)	[30]

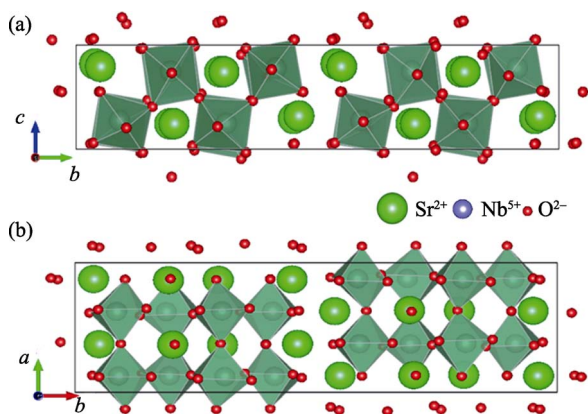


图 2 (a)沿 a 轴和(b)沿 c 轴方向 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 晶体结构示意图
Fig. 2 Crystal structure of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ viewed along a (a) and along c (b)
Atoms are labelled in accordance with the nomenclature of Ref [23]

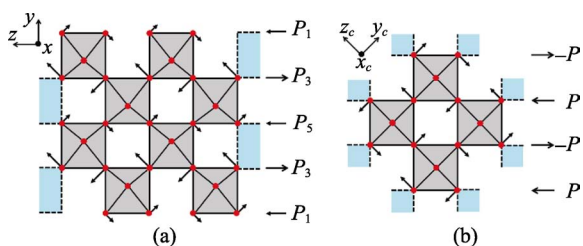


图 3 (a) Cmcm 相 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中最不稳定的最大原子位移示意图和(b)理想钙钛矿结构 BaTiO_3 中典型反铁畸变模式示意图。箭头表示不同 y 面上与氧位移相关的电偶极矩^[34]
Fig. 3 (a) Sketch of the largest atomic displacements associated with the strongest instability mode obtained for the Cmcm phase of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; (b) Sketch of a typical anti-ferrodistortive mode occurring in an ideal perovskite structure of BaTiO_3 . The arrows on the side represent the electric dipoles associated to the displacement of oxygens in different y -planes^[34]

Bruyer 等^[35]用第一性原理研究了 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 化合物的电子结构和铁电性, 理论计算两者的自发极化率分别为 $7.72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $7.42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。图 4 所示为 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 化合物的电子态密度分布图, 可以看到, Ti 和 O 之间不是单一的离子键, 还存在较强的共价键, 铁电相在 Ti4d 和 O2p 轨道之间的杂化增强, 导致电子态密度分布各向异性。但没有计算铁电相变对 TiO_6 八面体的电子态密度分布影响。因此, 对 PLS 化合物自发极化的研究可以通过计算铁电顺电相变的氧八面体电子态密度、氧原子位移和旋转模式以及高分辨 TEM 实际观测来证实。

3 PLS 压电陶瓷制备工艺与性能研究

PLS 压电陶瓷的晶粒是典型的片状形貌结构, 片状晶粒随机生长易导致晶粒之间形成孔隙, 因此通过普通固相反应法难以实现致密化烧结(致密度低于 92%)^[15]。另一方面, PLS 压电陶瓷的矫顽场强太高, 其晶体结构特点决定了其极化方向单一, 造

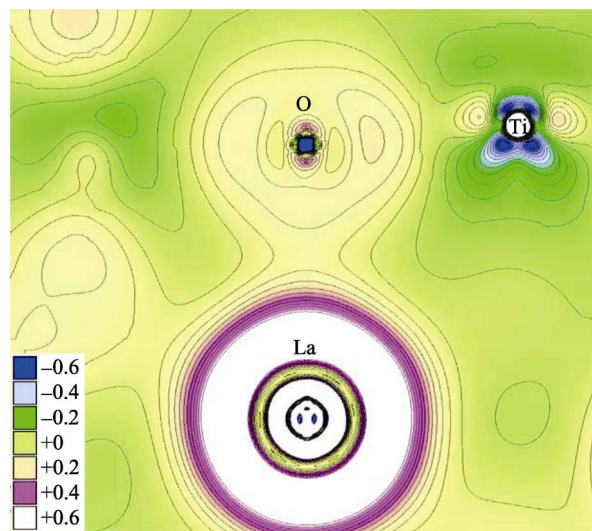


图 4 计算的单斜 P2_1 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 化合物价电子电荷密度。等高线相差为 $0.05 e \text{ \AA}^{-3}$ ^[35]

Fig. 4 Calculated valence-electron charge density for the monoclinic P2_1 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Contour lines differ by $0.05 e \text{ \AA}^{-3}$ ^[35] ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)

成压电活性很低^[14]。近几年开展的研究工作主要围绕制备工艺、组成设计和性能优化等方面。

3.1 制备工艺

PLS 压电陶瓷粉体的合成有固相反应合成、熔盐合成^[36]和溶胶-凝胶合成法^[37]。PLS 压电陶瓷粉体的烧结主要包括普通固相反应烧结(Solid State Reaction, SSR)、放电等离子体烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)和热锻烧结(Hot Forging, HF)等。

PLS 压电陶瓷的片状晶粒具有各向异性的特点, 因此, 可以通过织构工艺减小晶粒之间的孔隙, 提高致密度和取向度, 进而提高压电性能。2009 年, Yan 等^[14]首次采用 SPS 法制备了具有高度晶粒取向的 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 压电陶瓷, 其致密度均达到 98% 以上, 并测得其居里温度分别为 1482°C 和 1461°C , d_{33} 为 $2.6 \text{ pC}/\text{N}$ 。Fuierer 等^[38]采用 HF 方法制备了 $\text{Sr}_2\text{NbTaO}_7$ 陶瓷, 致密度提高至 95%, d_{33} 达 $1.6 \text{ pC}/\text{N}$ 。Gao 等^[39]利用 12T 磁场辅助注浆成型、结合模板晶粒生长法, 最后通过固相反应烧结制备了晶粒取向度为 0.76、致密度达 95% 的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷。

促进致密化烧结的另一个有效方法就是添加适量烧结助剂。Seraji 和 Iqbal 等^[40-41]在 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 中分别添加适量 V_2O_5 和 ZnO , 通过固相烧结法将其致密度提高至 96%, 但没有报道压电系数。最近董显林课题组^[42]在 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 中加入 0.5wt% CuO , 将陶瓷烧结温度从 1420°C 大幅降低至 1180°C , 致密度显著提高至 98%, 并通过施加高极化电场($\sim 18 \text{ kV}/\text{mm}$), d_{33} 达到 $1.1 \text{ pC}/\text{N}$, 且 T_c 保持不变($\sim 1342^\circ\text{C}$)。这些结果表明, 添加合适的烧结助剂, 不仅可以有效改善

PLS 压电陶瓷的烧结行为, 提高致密度, 而且可以优化其电学性能。最近, Gao 等^[26]发展了一种新型制备方法, 在 4 GPa 高压下成功制备了单相 $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷, 其压电系数 d_{33} 为 0.4 pC/N。

图 5 对比了几种典型工艺制备的不同 PLS 压电陶瓷的形貌。从现有的研究结果来看, PLS 压电陶瓷的致密化烧结难题已可以通过不同工艺手段得到不同程度的解决, 致密度可达 98% 以上, 这为施加更高极化电场、获得更高压电性能提供了前提条件。

3.2 A/B 位掺杂取代

在压电陶瓷材料研究中, 合适的离子掺杂取代是提高压电性能的主要途径。从现有研究结果来看, 有压电性能的 PLS 压电陶瓷主要是采用 SPS 制备的, 仅通过离子掺杂取代结合普通烧结工艺还难以获得高压电性能。如 2009 年 Yan 等^[14]通过 SPS 工艺制备了高致密(>98%)、高取向度(~0.82)的 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 压电陶瓷, d_{33} 高达 2.6 pC/N。而 Fu 等^[43]通过 La 掺杂制备了致密 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 压电陶瓷, 但没有报道压电系数。2017 年 Li 等^[44]用 Ba^{2+} 取代 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 中 A 位, 通过 XRD 和拉曼光谱研究发现固溶极限为 0.3, 居里温度明显下降, 但仍然没有报道其压电系数。

因此, 目前的研究工作主要集中在通过离子掺杂与 SPS 工艺相结合的方法, 获得兼具有高致密度和一定压电性能的 PLS 压电陶瓷。Gao 等^[45]利用 SPS 工艺制备了 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ 压电陶瓷, Ba^{2+} 掺杂可将 d_{33} 提高至 3.6 pC/N, 同时利用非原位退火实验表明热退极化温度高于 1150°C, 如图 6 所示。他们进一步通过 SPS 制备了织构化的 Ce^{3+} 掺杂 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷, 成功将 d_{33} 提高到 3.9 pC/N, 这是目前报道

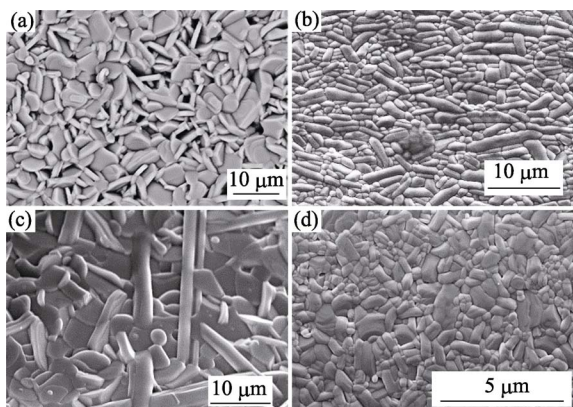


图 5 不同工艺在制备的 PLS 高温压电陶瓷 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of PLS high temperature piezoceramics fabricated with different techniques
(a) $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ by solid state reaction method^[42]; (b) $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ by spark plasma sintering^[15]; (c) 0.3wt% $\text{ZnO-Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ by solid state reaction method^[41]; (d) $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at 4 GPa, 1100°C^[26]

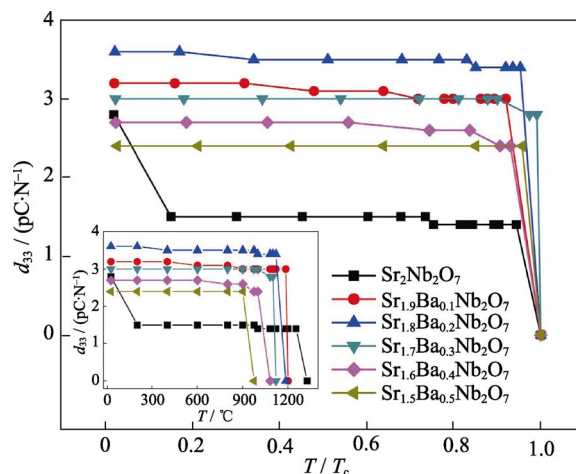


图 6 不同温度下热退极化对 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ 压电陶瓷压电性能的影响^[45]

Fig. 6 Effect of thermal depoling on piezoelectric properties of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ piezoceramics^[45]

的 PLS 压电陶瓷 d_{33} 的最高值^[46]。随后, Ning 等^[47]用 SPS 方法制备了 Ce^{3+} 和 W^{6+} 掺杂的 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 压电陶瓷, 结果表明 A 位 Ce^{3+} 取代测得压电系数为 1.5 pC/N, B 位 W^{6+} 取代并未测得压电系数。Chen 等^[48]用 SPS 方法制备了 $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 取代的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 压电陶瓷, 发现 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 的固溶极限分别为 0.8 和 0.5, 测得最佳组分为 $(\text{Sm}_{0.1}\text{La}_{0.9})\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的 d_{33} 最高为 2.8 pC/N, 并获得了电滞回线的电流峰。Li 等^[49]通过 SPS 方法制备了 $(\text{Bi}_x\text{La}_{1-x})\text{Ti}_2\text{O}_7$, 测得 d_{33} 最高为 3.6 pC/N, 压电性的提高是由于 Bi^{3+} 存在 6s 孤对电子, 对极化率有一定的贡献。

3.3 复合固溶体

压电陶瓷中通常通过添加第二组元的方法提高材料的烧结性、压电以及介电性能。一方面, 多种化合物固溶的过程使体系自由能降低, 有利于烧结; 另一方面, 随着添加第二组元含量的变化, 相结构也随之变化, 从而形成准同型相界(MPB)或多形态相变(PPT)。Titov 等^[50]将钙钛矿 NaNbO_3 引入 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 中, 通过分型晶体结构的演变设计一种新型的铌酸盐铁电体, 但没有报道材料体系的压电介电性能。2016 年, 董显林课题组^[51]将钙钛矿 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 引入到 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 中, 采用普通固相反应烧结法制备了 $(1-x)\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7-x(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ($x=0\sim0.05$) 压电陶瓷, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的引入较好地改善了 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷的烧结性能, 使致密度从 92% 提高到 96.8%, 并首次测得了非织构 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 基陶瓷的压电性能(d_{33} : ~1.0 pC/N), 且具有很好的温度稳定性, 退极化温度在 1200°C 以上(如图 7 所示)。

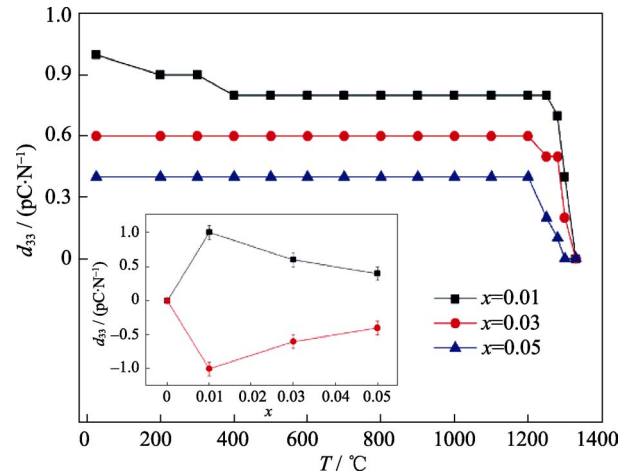


图 7 不同温度下热退极化对 $(1-x)\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7-x(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 压电陶瓷 d_{33} 的影响^[51]

Fig. 7 Temperature dependence of d_{33} values of $(1-x)\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7-x(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ piezoceramics after thermal annealing^[51]

表 3 总结了近年来不同方法制备的 PLS 压电陶瓷的主要性能,可以看出,目前主要是采用 SPS 烧结与离子掺杂相结合的方法来提高 PLS 压电陶瓷的烧结性能和压电性能,但最近普通固相烧结法已取得较大的进展,尽管与 SPS 制备的陶瓷相比,还有一定的差距。

4 结语与展望

超高居里温度 PLS 压电陶瓷的致密化烧结难题已可以通过不同工艺手段得到相当程度的解决,

致密度可高达 98% 以上,这为施加更高极化电场、获得更好压电性能提供了前提条件。

针对压电系数低的难题,研究工作主要集中在通过离子掺杂与 SPS 工艺相结合的方法,获得兼具高致密度和一定压电性能的 PLS 压电陶瓷。最近,采用普通固相反应法烧结,通过添加 CuO 或复合固溶体使 PLS 压电陶瓷的 d_{33} 达到 2pC/N 左右,取得了突破。虽然通过工艺改进、掺杂取代和添加第二组元等方法在一定程度上提高了 PLS 压电陶瓷的压电性能,但是,其压电系数仍然偏小,还难以满足高温压电振动传感器的使用需求。

一方面,从材料组成设计角度,通过引入压电性能较好的铋层状压电材料为第二相,构建钙钛矿层状-铋层状结构复合材料,以期获得高居里温度、高压电性能的压电陶瓷材料;另一方面,有必要从铁电体自发极化的物理本质出发,探究 PLS 化合物的铁电顺电相变机理以及晶体结构对自发极化的影响。如 Gao 等^[52]计算了 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 各原子对自发极化的贡献,发现自发极化主要来自于氧原子的贡献。然而,至今还没有通过实验观测到 PLS 化合物中氧原子位移、铁电畴的运动以及证明自发极化来自于氧八面体畸变。并且,大量的实验证明 A 位取代对于压电性能的影响比 B 位取代更大。

因此,将来对于 PLS 压电陶瓷的研究可能集中在:第一,选择合适的第二相,构建兼具高居里温度和高压电性能的复合压电陶瓷材料;第二,通过实验观测与理论计算相结合的方法研究相变机理及自

表 3 不同方法制备的 PLS 压电陶瓷的主要性能

Table 3 Characteristics of PLS piezoceramics fabricated via different methods

Materials	Process	$T_s/^{\circ}\text{C}$	Density/%	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$d_{33}/(\text{pC/N})$	Ref.
$\text{Sr}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_7$	HF	1400	95	823	1.6	[38]
$\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$	SPS	1200	95	1175	3.6	[45]
$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$	SPS	1400	95	1440	3.9	[46]
$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	SPS	1350	98	1327	1.5	[47]
$\text{Sr}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{O}_7$	SPS	1425	98	1308	—	[47]
$(\text{Sm}_x\text{La}_{1-x})\text{Ti}_2\text{O}_7$	SPS	1400	—	1430	2.8	[48]
$(\text{Bi}_x\text{La}_{1-x})\text{Ti}_2\text{O}_7$	SPS	1350	95	1395	3.6	[49]
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-xwt}\%\text{La}_2\text{O}_3$	SSR	1350	—	—	—	[43]
$\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$	SSR	1350	95	1280	—	[44]
$\text{Sr}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$	SSR	1200	96	—	—	[40]
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-xwt}\%\text{ZnO}$	SSR	1400	97	—	—	[41]
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-xwt}\%\text{CuO}$	SSR	1180	98	1342	1.1	[42]
$(1-x)\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	SSR	1420	96.8	1330	1.0	[51]

HF: Hot Forging; SPS: Spark Plasma Sintering; SSR: Solid State Reaction; T_s : Sintering Temperature

发极化来源;第三,探究 A 位原子对氧八面体和晶体结构的影响,从而找出合适的元素进行掺杂改性,提高 PLS 压电陶瓷的压电性能。

参考文献:

- [1] 董显林. 功能陶瓷研究进展与发展趋势. 中国科学院院刊, 2003, **6**: 407–412.
- [2] LI Y X. Some hot topics in electroceramics research. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(1): 1–5.
- [3] JIANG X P, KIM K, ZHANG S, *et al.* High-temperature piezoelectric sensing. *Sensors*, 2014, **14**(1): 144–169.
- [4] ANTON S R, SODANO H A. A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006). *Smart Mater. Struct.*, 2007, **16**(3): R1–R21.
- [5] LEE H J, ZHANG S J, COHEN Y, *et al.* High temperature, high power piezoelectric composite transducers. *Sensors*, 2014, **14**(8): 14526–14552.
- [6] ZHANG S J, JIANG X N, LAPSLEY M, *et al.* Piezoelectric accelerometers for ultrahigh temperature applications. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(1): 013506–1–3.
- [7] ZHANG S J, YU F P. Piezoelectric materials for high temperature sensors. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **94**(10): 3153–3170.
- [8] NIE R, CHEN Q, LIU H, *et al.* MnO_2 -doped $(\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ high-temperature piezoelectric ceramics with improved thermal stability. *J. Mater. Sci.*, 2016, **51**(11): 5104–5112.
- [9] 李玉臣, 包绍明, 周志勇, 等. 一种高温下稳定使用的铋层状结构压电陶瓷材料及其制备方法. 中国, C04B35/462, ZL-200610147892.3. 2007.07.11.
- [10] ZHOU Z Y, LI Y C, HUI S P, *et al.* Effect of tungsten doping in bismuth-layered $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ high temperature piezoceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**(1): 012904–1–4.
- [11] 周志勇, 李玉臣, 董显林, 等. 提高铋层状结构压电陶瓷材料的压电性能以及其温度稳定性的方法. 中国, C04B41/80, ZL201510107721.7. 2015.06.24.
- [12] NANAMATSU S, KIMURA M, DOI K, *et al.* Crystallographic and dielectric properties of ferroelectric $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (A=Sr, B=Ta, Nb) crystals and their solid solutions. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1975, **38**(3): 817–824.
- [13] GAO Z P, YAN H X, NING H P, *et al.* Ferroelectricity of $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics with super high Curie point. *Adv. Appl. Ceram.*, 2013, **112**(3): 69–74.
- [14] YAN H X, NING H P, KAN Y, *et al.* Piezoelectric ceramics with super-high Curie points. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(10): 2270–2275.
- [15] BRAHMAROUTU B, MESSING G L, TROLIER S. Densification and anisotropic grain growth in $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**(22): 5673–5680.
- [16] COOK W R, JAFFE H. Ferroelectricity in oxides of fluorite structure. *Phys. Rev.*, 1952, **88**(6): 1426.
- [17] JONA F, SHIRANE G, PEPINSKY R. Dielectric, X-Ray and optical study of ferroelectric $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and related compounds. *Phys. Rev.*, 1955, **98**(4): 903–909.
- [18] ROWLAND J F, BRIGHT N F H, JONGEJAN A. The Crystallography of Compounds in the Calcium Oxide-niobium Pentoxide System. *Adv. X-Ray Analysis: Volume 2 Proceedings of the Seventh Annual Conference on Applications of X-Ray Analysis*, 1958, **2**: 97–106.
- [19] BALLMAN A A. Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the czochralski technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, **48**(2): 112–113.
- [20] BRANDONAB J K, MEGAWA H D. On the crystal structure and properties of $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, “calcium pyroniobate”. *Phil. Mag. A*, 1970, **21**(169): 189–194.
- [21] NANAMATSU S, KIMURA M, DOI K, *et al.* A new ferroelectric: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Ferroelectrics*, 1974, **8**(1): 511–513.
- [22] KIMURA M, NANAMATSU S, KAWAMURA T, *et al.* Ferroelectric, electrooptic and piezoelectric properties of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ single crystal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1974, **13**(9): 1473–1474.
- [23] ISHIZAWA N, MARUMO F. The crystal structure of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, a compound with perovskite-type slabs. *Acta Cryst.*, 1975, **31**(7): 1912–1915.
- [24] SYCH A M, TITOV Y A, NEDILKO C A. Synthesis and study of ferroelectric compounds with layered structures. *J. Inorganic Chem.*, 1980, **25**(8): 2056–2061.
- [25] SYCH A M, TITOV Y A, NEDILKO C A, *et al.* Study of the conditions for the isovalent substitution of rare-earth atoms in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with layered structure. *J. Inorganic Chem.*, 1987, **32**(11): 2625–2628.
- [26] GAO Z P, LIU L, YAN H X, *et al.* Cerium titanate ($\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$): a ferroelectric ceramic with perovskite-like layered structure (PLS). *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98**(12): 3930–3934.
- [27] NANAMATSU S, KIMURA M, DOI K, *et al.* Ferroelectric properties of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ single crystal. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1971, **30**(1): 300–301.
- [28] ISHIZAWA N, MARUMO F. Compound with perovskite-type slabs. II. the crystal structure of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Acta Cryst.*, 1976, **32**(9): 2564–2566.
- [29] NANAMATSU S, KIMURA M. Ferroelectric properties of $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ single crystal. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1971, **36**(5): 597–602.
- [30] PATWE S J, KATARI V, SALKE N P, *et al.* Structural and electrical properties of layered perovskite type $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: experimental and theoretical investigations. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**(17): 4570–4584.
- [31] FILIPPETTI A, HILL N A. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**(19): 195120–1–11.
- [32] BHATTACHARJEE S, BOUSQUET E, GHOSEZ P. Engineering multiferroism in CaMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**(11): 117602–1–4.
- [33] CATALAN G, SCOTT J F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(24): 2463–2485.
- [34] JORGE L P, JORGE I. Ab initio study of proper topological ferroelectricity in layered perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, 2011, **84**(7): 075121–1–13.
- [35] BRUYER E, SAYEDE A. Density functional calculations of the structural, electronic, and ferroelectric properties of high-k titanate $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Re = La and Nd). *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**(5): 053705–1–9.
- [36] BRAHMAROUTU B, MESSING G L, MCKINSTRY S T. Molten salt synthesis of anisotropic $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(6): 1565–1568.
- [37] PRASADARAO A V, SELVARAJ U, KOMARNENI S. Sol-Gel synthesis of strontium pyroniobate and calcium pyroniobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**(10): 2697–2701.
- [38] FUIERER P A, SHROUT T R, NEWNHAM R E. Physical, electrical, and piezoelectric properties of hot-forged $\text{Sr}_2(\text{NbTa})_2\text{O}_7$ ceramics. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, **276**: 51–57.
- [39] GAO Z P, SUZUKI T S, GRASSO S, *et al.* Highly anisotropic single crystal-like $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramic produced by combined magnetic field alignment and templated grain growth. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35**(6): 1771–1776.
- [40] SERAJI S, WU Y, LIMMER S, *et al.* Processing and properties of vanadium doped strontium niobate. *Mat. Sci. Eng.*, 2002, **88**(1):

- 73–78.
- [41] IQBAL Y, MANAN A, SAFEEN M K, *et al.* ZnO as sintering additive in $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. *J. Phys.: Conference Series*, 2010, **241**: 012029–1–4.
- [42] CHEN T, LIANG R H, JIANG K, *et al.* Low-temperature sintering and electrical properties of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ piezoceramics by CuO addition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100**(6): 2397–2401.
- [43] FU C, LIU H, CHEN G, *et al.* Microstructure and electric properties of strontium lanthanum niobate ceramics. *Ferroelectrics*, 2012, **432**(1): 8–13.
- [44] LI C C, XIANG H C, QIN Y D, *et al.* Effects of barium substitution on the sintering behavior, dielectric properties of $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ferroelectric ceramics. *J. Adv. Diele.*, 2017, **7**(2): 1750013–1–5.
- [45] GAO Z P, NING H P, CHEN C, *et al.* The effect of barium substitution on the ferroelectric properties of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**(4): 1163–1170.
- [46] GAO Z P, YAN H X, NING H P, *et al.* Piezoelectric and dielectric properties of Ce substituted $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**(5): 1001–1008.
- [47] NING H P, YAN H X, GAO Z P, *et al.* Effect of donor dopants cerium and tungsten on the dielectric and electrical properties of high Curie point ferroelectric strontium niobate. *Ceram. Int.*, 2013, **39**(7): 7669–7675.
- [48] CHEN C, GAO Z P, YAN H X, *et al.* Crystallographic structure and ferroelectricity of $(\text{A}_x\text{La}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A=Sm and Eu) solid solutions with high T_c . *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **99**(2): 523–530.
- [49] LI C C, XIANG H C, CHEN J W, *et al.* Phase transition, dielectric relaxation and piezoelectric properties of bismuth doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics. *Ceram. Int.*, 2016, **42**(9): 11453–11458.
- [50] TITOV V V, AKHNAZAROVA V V, REZNITCHENKO L A, *et al.* Evolution of fractal grain structures in NaNbO_3 - $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and NaNbO_3 - $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ systems. *Ferroelectrics*, 2004, **298**(1): 335–339.
- [51] CHEN T, LIANG R H, LI Y C, *et al.* Structure and electrical properties of perovskite layer $(1-x)\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7-x(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ high-temperature piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100**(4): 1065–1072.
- [52] GAO Z P, LU C J, WANG Y H, *et al.* Super stable ferroelectrics with high Curie point. *Sci. Rep.*, 2016, **6**: 24139–1–6.