

特约专栏

无铅压电材料的研究进展

朱 秀, 许桂生, 刘锦峰

(中国科学院上海硅酸盐研究所人工晶体研究中心、中国科学院透明光功能无机材料重点实验室, 上海 201800)

摘 要: 铁电压电材料是一类非常重要的功能材料, 在国民经济、高技术和国防工业中有着重要应用。含铅铁电压电材料由于具有类型丰富、性能优异、成本低廉等优势而被广泛应用。随着绿色可持续社会发展理念的深入, 含铅材料对人体及环境的不利影响日益受到关注, 开发环境友好的无铅压电材料成为铁电压电材料学科的重要研究方向。无铅压电材料的形式包括陶瓷和单晶, 目前有两类无铅压电材料受关注程度较高: ① BaTiO_3 (BT)、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)、 $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) 三大体系无铅压电材料, 因其具有准同型相界 (MPB) 或多型相界 (PPB) 结构, 在相界组分附近表现出优异的压电性能, 而受到广泛的研究; ② 铋层状结构和钨青铜体系无铅压电材料, 因其具有居里温度高及各向异性大等特性而受到人们的重视。根据国内外有关无铅压电材料文献资料, 分析和总结了无铅压电材料的组分设计、相界构建与性能调控、材料制备的最新研究进展, 讨论了离子或化合物掺杂改性和制备工艺对材料性能的影响, 分析了无铅压电单晶在制备上存在的挑战及空间生长对组分复杂的固熔体单晶生长带来的好处等问题。最后, 在此基础上, 对无铅铁电压电材料今后研究和发展方向进行了展望。

关键词: 无铅压电; 陶瓷; 晶体; 压电性能; KNN; BNT

中图分类号: TM282

文献标识码: A

文章编号: 1674-3962 (2017)04-0279-09

Research Progress of Lead-Free Piezoelectric Materials

ZHU Xiu, XU Guisheng, LIU Jinfeng

(Artificial Crystal Center of Shanghai Institute of Ceramics, CAS Key Laboratory of Transparent and Opto-Functional Advanced Materials, Shanghai 201800, China)

Abstract: Ferroelectric and piezoelectric materials are very important functional materials and have many important applications in the national economy, high technology and national defense industry. As lead-based ferroelectric materials are of rich types, excellent performance, low cost and other advantages, they are widely used. With the development of environmentally friendly and sustainable society, the harm of lead-based materials on human and environment has gotten more and more attentions, so the environmentally friendly lead-free piezoelectric materials have become the important research direction. There are two types of lead-free piezoelectric materials concerned about in this paper: ① BaTiO_3 (BT), $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) and $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) lead-free piezoelectric materials have been studied extensively because of their morphotropic phase boundary (MPB) or polymorphic phase boundaries (PPB) structures, by which makes the materials to exhibit excellent piezoelectric properties; ② bismuth layer structure and tungsten bronze lead-free piezoelectric materials present high Curie temperature and obvious anisotropy. Based on the literatures of lead-free piezoelectric materials, this paper summarizes the recent advances in component design, phase boundary construction and performance control, and material preparation, at same time discusses the effect of ion or compound doping modification and the preparation process on the properties of the material. It also analyzes the challenges in the preparation of the lead-free piezoelectric single crystal and the benefits of the space growth of the complex solid-state single crystal. On this basis, we prospect the future development tendency of lead-free piezoelectric materials.

Key words: lead-free piezoelectricity; ceramics; crystals; piezoelectric properties; KNN; BNT

收稿日期: 2017-01-17

基金项目: 中国载人空间站工程项目 (TGJZ800-2-RW024)

第一作者: 朱 秀, 女, 1989 年生, 硕士研究生

通讯作者: 许桂生, 男, 1964 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: gshxu@mail.sic.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.04.05

1 前 言

压电材料是一类非常重要的功能材料, 它的研究始于 1880 年, 居里 P 和居里 J 兄弟首先在石英晶体中发现压电效应。长期以来, 以锆钛酸铅 (PZT)、铌镁酸铅-钛酸铅 (PMN-PT) 等为主的含铅压电材料具有优良的

弹性性能、介电性能、压电性能、热释电性能、铁电性能以及光学性能等,使得压电材料在超声换能器、传感器、驱动器、滤波器、存储器等领域具有极其重要的应用价值。但是,铅基压电材料中 PbO (或 Pb_3O_4) 的含量较高,达到 60% 以上。铅会给人类及生态环境带来严重的危害,这与人类社会的可持续发展理念相悖。因此进行无铅压电陶瓷的研究与开发,并且逐年提高对研制无铅压电陶瓷的支持力度,具有重大的社会意义和经济意义。

为了研制新的无铅压电材料来取代 PZT 基陶瓷,近几十年来研究者做了大量的工作。目前,无铅压电陶瓷材料主要可以分为 5 大类:含铋层状结构材料、钨青铜结构材料、钛酸钡(BaTiO_3 , 简写 BT)基压电材料、钛酸铋钠[($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, 简写 BNT)基压电材料和铌酸钾钠[($\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$, 简写 KNN]基无铅压电材料。其中,① BT、BNT、KNN 三大体系无铅压电材料,均为钙钛矿结构,它的通式为 ABO_3 或 $\text{A}(\text{B}'_x\text{B}''_y)\text{O}_3$, 其中 B' 和 B'' 是由两种不同价态氧化物复合而成, $x+y=1$ 。A、B 价态可为 A^+B^{5+} 、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}$ 和 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}$ 。因其具有准同型相界(MPB)或多型相界(PPB)结构,在相界组分附近表现出优异的压电性能,而受到广泛地研究;② 铋层状结构和钨青铜体系无铅压电材料,因其具有居里温度高及各向异性大等特性而受到人们的重视。近几年,关于无铅压电材料的研究主要涉及制备工艺、掺杂改性、微观结构分析与调控、相结构分析与调控。本文结合近几年有关无铅压电材料的最新报道,就无铅压电材料的研究进展做出客观的分析,并对其发展趋势提出一些看法。

2 无铅压电材料的地面研究进展

2.1 铌酸钾钠(KNN)基无铅压电材料

20 世纪 50 代,研究人员们就发现铌酸钾钠($\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$, 简称为 KNN)是由 KNbO_3 和 NaNbO_3 形成的固溶体, KNbO_3 是一种 ABO_3 型钙钛矿结构的铁电材料,室温下为正交相,而 NaNbO_3 室温下是一种类钙钛矿结构的反铁电体。KNN 体系的无铅压电材料具有介电常数低、密度轻、居里温度高、机械品质因数大、频率常数大的特点,常用来制备成光电材料、传声介质和高频换能器等^[1,2]。对 KNN 体系材料的研究主要集中在陶瓷和单晶这两方面。

2.1.1 KNN 基陶瓷

纯的 KNN 基陶瓷的居里温度可达 420 °C,但压电系数为 $\sim 80 \text{ pC/N}$ ^[3],而且纯的 KNN 陶瓷烧结温度范围狭窄,采用传统陶瓷工艺很难获得致密的 KNN 陶瓷体。通过热压烧结工艺可以极大地提高 KNN 陶瓷的性能(相对

密度可以达到 98% 以上, $d_{33} = 160 \text{ pC/N}$, $k_p = 0.45$)^[4],但由于需要提供高温高压条件,设备复杂、能源消耗大、生产效率低,不适合大规模的生产制备。另外,由于在烧结过程中碱金属元素容易挥发,因而容易使化学计量比发生偏离而产生杂相,进而使陶瓷的性能和稳定性变差。因此,如何提高 KNN 陶瓷的电学性能,已成为该材料走向实际应用的一个关键。

A 位 B 位掺杂改性

($\text{K}_x\text{Na}_{1-x}$) NbO_3 属于 ABO_3 钙钛矿结构,可采用 A 位或 B 位取代的方法来改性优化性能。2004 日本科学家 Saito Y 等^[5]通过添加 Li, Ta, Sb 掺杂改性,获得了压电系数高达 300 pC/N 的 KNN 基随机取向陶瓷,且该材料具有较高的居里温度和较低的矫顽场,其性能几乎可与 PZT 媲美。该研究把 KNN 基无铅压电材料的研究推向了新的高潮。目前许多学者通过掺杂稀土元素,改进制备工艺,提高了 KNN 基压电材料的性能。

刘代军等^[6]对 KNN 陶瓷掺杂了 Bi_2O_3 , 当 $x = 0.01$ 时性能达到最佳,如 $d_{33} = 154 \text{ pC/N}$, $k_p = 45\%$, $k_t = 46\%$ 。Gao 等^[7]研究了 La 掺杂 ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) $_{1-3x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.0175$), XRD 显示得到其为正交晶相的结构,并且显示掺杂抑制晶粒的增长,降低了铁电-顺电相变温度,导致了弥散相变。当 $x \leq 0.0075$ 时,剩余极化和矫顽场几乎无变化;而当 $0.0075 \leq x \leq 0.0175$ 时,剩余极化减少而矫顽场增加。当 $x = 0.0125$ 时,由于介电常数的增加,得到的 d_{33} 和 k_p 分别为 135 pC/N 和 0.4。虽然通过稀土元素的掺杂可以提高 KNN 基材料的压电性能,但是效果不是很显著,如何进一步提高性能,是研究者面临的又一难题。

多型相变效应

研究者认为 KNN 基无铅压电陶瓷具有优异的压电性能是由于多型相转变(Polymorphic Phase Transition, PPT)效应所致,多型相转变理论认为将多晶型相界(两种铁电相共存)从 200 °C 移至室温附近,使得陶瓷内部有更多的极化方向并且容易在外电场的作用下发生极化转向,从而增强 KNN 基压电陶瓷的压电性能。即通过引入三方相诱导型添加物和四方相诱导型添加物,将 KNN 体系的正交-四方相变温度调节到室温附近的同时,还将其三方-正交相变温度提升至室温附近,进而制备出具有三方-四方新型相界结构的 KNN 基陶瓷。四川大学朱建国研究小组对此进行了深入研究。图 1 给出了 KNNLS-xBZ ^[9]陶瓷压电常数 d_{33} 与机电耦合系数 k_p 随组分的变化。当 $x = 0$ 时, $d_{33} = 254 \text{ pC/N}$, $k_p = 0.351$;随着 BaZrO_3 的掺入,陶瓷的压电性能逐步增加,当 $x = 0.03$ 时, k_p 达到峰 0.486;当 $x = 0.06$ 时, d_{33} 增加到峰值 344 pC/N;进一步

增加 BaZrO_3 含量, 陶瓷的压电性能开始下降。表 1 列出了其它组分的掺杂对其性能的影响, 它们有较大的 d_{33} (220 ~ 350 pC/N), 较高的 T_c (300 ~ 380 °C)。这些体系压电陶瓷性能的提升是由于这些成分的添加使陶瓷的相界结构得到了优化, 三方、正交和四方三相共存。此外, 其他研究者的研究也有类似的结果。如 Zheng 等^[10] 制备并研究了 $0.97(\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sbx})\text{O}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 无铅压电陶瓷, 表明 Sb^{5+} 能很大程度提高 T_{R-0} 和轻微减少 T_{0-T} , 并

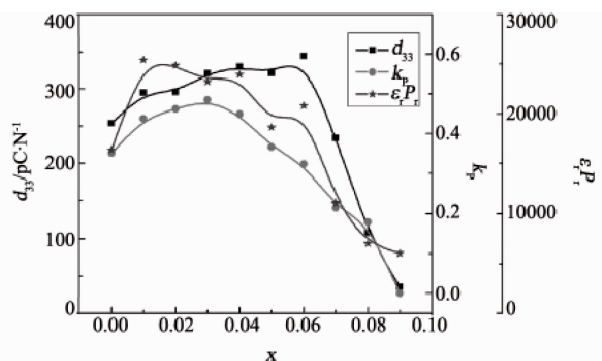


图1 KNNLS- x BZ 陶瓷压电性能压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 与 BaZrO_3 含量之间的关系^[9]

Fig. 1 Piezoelectric property (d_{33} and k_p) of KNNLS- x BZ ceramics in dependence on content of BaZrO_3 ^[9]

使之接近室温。陶瓷在 R-T 相界区域, d_{33} 和 T_c 分别介于 380 ~ 405 pC/N 和 200 ~ 292 °C, 介电性能和铁电性能也增大。

对于 KNN 基无铅压电陶瓷, 也可以选择不同的 K/Na 比的陶瓷材料, 即通过 K/Na 比的调节来优化其性能。研究表明, 优化 KNN 基无铅压电陶瓷的 K/Na 比对陶瓷性能的提高有重要作用。如 Wu 等研究表明, K/Na 比例显著影响 $[(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})_{0.95}\text{Li}_{0.05}](\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{O}_3(\text{K}_x\text{NLNT})$ ($x=0.40 \sim 0.60$) 的性能, 当 $x=0.42$ (即 K/Na 比为 0.72) 时得到增强的压电性能: $d_{33}=242$ pC/N, $k_p=45.7\%$, $k_t=47\%$, $T_c=432$ °C, $T_{0-T}=48$ °C, $\epsilon_r=1040$, $\tan\delta=2.0\%$, $P_r=26.4$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=10.3$ kV/cm, 这优良的性能可归因于多晶相变^[15]。此外, 优化烧结工艺也是提高 KNN 基陶瓷的压电性能的有效方法之一, 如采用火花电浆烧结、热压烧结、热锻烧结。冷等静压、火花等离子烧结见诸于报道, 如 Li 等^[16] 采用放电等离子烧结技术, 烧结时间 5 min, 烧结速率 100 °C/min, 烧结温度 920 °C, 得到密度为 4.47 g/cm³ 的 KNN 无铅压电陶瓷。由于较低的烧结温度减少了组分中的 Na, K 的挥发, 得到性能参数 d_{33} 、 k_p 、 $\epsilon(1\text{ kHz})$ 、 $\tan\delta$ 、 T_c 分别为: 148 pC/N/0.389、606、0.036、395 °C。Park^[17] 采用热压烧结 KNN 陶瓷, 得到 $d_{33}=160$ pC/N、 $k_p=45\%$ 优良的压电性能。

表 1 不同 KNN 基材料掺杂性能比较

Table 1 Properties comparison of different KNN-based dopants

Materials compositions	d_{33} (pC/N)	k_p (%)	ϵ_r	T_c (°C)	T_{0-T} (°C)
$(\text{K}_{0.42}\text{Na}_{0.58})\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3$ ^[11]	270	47.2	1412	364	35
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-BiSeO}_3$ ^[12]	224	40.0	1191	331	—
$(\text{K}_{0.445}\text{Na}_{0.50}\text{Li}_{0.055})\text{NbO}_3\text{-BaZrO}_3$ ^[13]	317	42.9	2600	—	—
$\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{NbO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{ZrO}_3$ ^[14]	347	~43.0	~1400	318	50

2.1.2 KNN 基单晶

目前对 KNN 单晶的研究也有所增加, 这是由于单晶相比于陶瓷而言, 具有最优的结晶学取向, 并可以运用人造畴工程, 压电性能与铁电畴的大小有关, 铁电畴尺寸越小、压电性能越好, 单晶可呈现出比陶瓷更为优异的性能, 但是陶瓷在制备过程中存在致密度低、烧结性能差等缺点。

2006 年 Yoichi 等^[18] 采用熔体法生长了 KNN 单晶并研究了 Mn 掺杂对其漏电流的影响, 发现 Mn 掺杂的 KNN 单晶氧化过程中升高 Mn 电价可以降低晶体中的空穴密度从而减小漏电流。2007 年陈凯等^[19] 用坩埚下降法生长了 $0.95\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{LiNbO}_3$ 单晶, 并检测了其压电性能。其正交-四方与四方-立方相变温度分别为 192 °C 和 426 °C, (001) 方向有很好的压电性能, 压电常数为

405 pC/N。但由于晶体中的缺陷而存在较大的漏电流, 电滞回线呈近似圆形。2008 年, Yumi 等^[20] 用助熔剂法生长了 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 和 Mn 掺杂的 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 单晶, Mn 掺杂的 KNN 的压电系数达到 161 pC/N。2009 年, Hana Uršič 等^[21] 用固态晶体生长法生长了 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 单晶, 在 [131] 方向上的剩余极化强度和矫顽电场分别为 17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 24 kV/cm。2009 年, 林大斌等^[22] 采用高温助熔剂法生长 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 单晶并观察了正交、四方和立方相的铁电畴结构, 相变温度分别为 213 °C 和 400 °C。2010 年 Yuji Noguchi 等^[23] 研究了 Mn 掺杂对 $\text{K}_{0.14}\text{Na}_{0.86}\text{NbO}_3$ 的漏电流和极化性能的影响, 样品呈现出饱和的电滞回线, 剩余极化强度为 37 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场为 14 kV/cm。2010 年, 林大斌等^[24] 又采用 K_2CO_3 与 Na_2CO_3 的共熔体

作助熔剂的高温熔液法,研究了 MnO_2 掺杂对 KNN 单晶的压电、铁电性能的影响。 MnO_2 掺杂的 KNN 单晶铁电畴的尺寸明显减小,压电性能显著提高,压电系数由 160 pC/N 提高到 270 pC/N 。2013 年, Saravanan 等^[25] 用高温溶液法生长了 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 单晶,助熔剂 B_2O_3 稍微降低了正交-四方相变温度 (T_{0-T}) 和居里温度 (T_c), 剩余极化强度为 $32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场为 $11.8 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

作者课题组生长了 KNN-LN^[26] 和 KNN-BNZ 晶体。通过高温溶液法生长的 KNN-0.05LN 晶体居里温度为 441°C , 压电常数为 226 pC/N , 另外, 课题组还研究了 Mn 掺杂的 KNN-LN 晶体, 发现居里温度为 452°C , 常温介电常数 276。使用坩埚下降法生长了 KNN-BNZ 晶体, 其相变温度 70°C , 居里温度 310°C , 压电常数 325 pC/N , 剩余极化 P_r 为 $14.01 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽电场 E_c 为 $23.55 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

2.2 钛酸钡 (BT) 基无铅压电材料

钛酸钡 (BT) 是最早发现的一类无铅压电陶瓷, 属于 ABO_3 钙钛矿型结构。室温时, 钛酸钡压电材料具有电学性质稳定、机电耦合性好、损耗低等优点, 但是低的居里温度和压电性能限制了 BT 陶瓷的使用。近 10 年来, 为了提高 BT 居里温度和压电性能, 科研工作者做了种种尝试和努力, 通过添加新组元和改进制备工艺等方法对 BT 陶瓷进行探索, 取得了重要的研究进展。

研究发现以 BT 为基础, 通过加入高居里温度、具有 ABO_3 型钙钛矿结构的第二组元, 可以提高 BT 陶瓷的居里温度和压电性能, 如近年来研究较多的复合钙钛矿结构的钛酸铋钠 (BNT) 等以及钙钛矿结构的碱金属铌酸盐等无铅压电陶瓷。BNT 的居里温度较高 ($T_c = 320^\circ\text{C}$)。Huang 等^[27] 研究了 $(1-x)\text{BT}-x\text{BNT}$ 体系的相结构和电性能。在 $x=0.14$ 时, 陶瓷的 T_c 从 120°C 增加到 166°C , 但是其压电系数非常低, 只有 17 pC/N 。而将 BNT 陶瓷的 A 位复合离子的 Na 换成 K 后, 获得了 $\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ 固溶体陶瓷。与 BNT 陶瓷相比, BKT 陶瓷具有更高的 T_c ($T_c = 380^\circ\text{C}$)。Hiruma 等^[28] 对 $(1-x)\text{BT}-x\text{BKT}$ 体系进行了研究, 随着 BKT 含量的增加, 陶瓷的居里温度逐渐升高, 而压电性能却降低了 $2/3$ 。但在 $x=0.05$, 同时掺入 $0.1 \text{ wt}\%$ 的 MnCO_3 所制备的陶瓷, 其压电系数 $d_{33} = 100 \text{ pC/N}$, $T_c = 168^\circ\text{C}$, 优于 BT-BNT 无铅压电陶瓷材料。杜等^[29,30] 将少量的 KNbO_3 与 LiNbO_3 分别引入 BT 中形成伪二元系陶瓷材料, 结果不但居里温度几乎没有提高, 而且压电性能反而均呈现降低的趋势。

此外, 日本研究者 Takahashi、Tomoaki 和 Wada 相继利用水热合成的超微 BT 粉体分别采用微波烧结、分段烧结以及 TGG 技术, 制备出了压电系数 d_{33} 分别高达 360, 500 和 788 pC/N 的 BT 压电陶瓷^[31-33]。国内, 山东大学

的 Shao 等^[34] 利用传统的固相反应烧结技术成功制备出了压电系数高达 416 pC/N 的 BT 陶瓷材料。这些研究成果的问世使人们看到了 BT 陶瓷有望得到进一步推广和应用的希望。

虽然 BT 陶瓷是目前研究相当成熟的压电陶瓷, 但其居里点温度和压电性能较低, 且难以通过掺杂的方法大幅度改变性能, 很大程度上限制了其应用。但近年来, 研究者^[35] 采用类似于 PZT 二元系的组分设计方法成功制备了 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (简称 BZT-BCT) 的伪二元系固溶体无铅压电陶瓷, 在其 MPB 附近测得压电系数 d_{33} 高达 620 pC/N 。紧接着 Bao 等^[36] 设计并制备了 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3-(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 伪二元系无铅压电陶瓷材料, 压电性能 $d_{33} = 450 \text{ pC/N}$ 。这些伪二元系的高压电特性使人们的研究焦点再次回到压电性能的机理探讨上, 期望为设计其他高性能的无铅压电陶瓷材料提供思路。另外, 钛酸钡基压电材料的原料成本较低, 压电活性在研究中得到进一步提高, 因此仍是今后值得关注的一类无铅压电材料^[37]。

2.3 钛酸铋钠 (BNT) 基无铅压电陶瓷与单晶

钛酸铋钠 ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$, 简称为 BNT) 基无铅压电材料是目前研究较多的无铅压电材料体系之一, 其实早在 1960 年就已经由 Sateskiilz 等人合成, 是一种 A 位复合取代的 ABO_3 型钙钛矿结构铁电体。它具有铁电性强、压电性能良好、介电常数小、机电耦合系数各向异性较大、烧结温度低、易烧结等优点, 另外还具有良好的声学性能。但纯的 BNT 材料在铁电相温区的电导率大, 矫顽场 E_c 和剩余极化 P_r 均较高 ($E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$, $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 使得极化异常困难。为了改善 BNT 陶瓷大的矫顽场和高的漏电流, 提高其电学性能, 一般采用向 BNT 中引入第二或更多组元的方法对其进行掺杂改性。掺杂的总体思路是向具有三方结构的 BNT 中加入具有其它相的钙钛矿材料, 形成二元或多元 BNT 基固溶体, 期待所形成的固溶体中会存在准同型相界 (MPB), 在 MPB 区域会得到最好的压电性能。

多年来, 人们对 BNT 做了大量研究以改进 BNT 陶瓷的性能和提高其压电性能, 目前的研究主要包括 3 个方面。①通过离子置换或掺杂等组成设计来提高性能, 如在 $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ 中掺杂 Ba^{2+} 、 Se^{3+} 及 La^{3+} 等离子^[38-42], 然而研究表明, 采用该方法对无铅压电陶瓷性能的改善作用有限。②通过无铅压电陶瓷基体中加入能与之固溶的具有钙钛矿结构的铁电或反铁电材料, 使它们形成具有准同型相界 (MPB) 的固溶体, BNT 基材料的性能会有很大地提高。Takenaka 等^[43] 研究了 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) 二元体系,

XRD 的检测结果表明, $x = 0.06 \sim 0.07$ 的组分为该二元体系的准同型相界, 在 MPB 区域内, 其压电和介电性能都达到了最大值: $d_{33} = 125 \text{ pC/N}$ 、 $k_{33} = 0.55$ 、 $\varepsilon_r = 580$ 和 $\tan\delta = 1.3\%$ 。Lidjici 等^[44]也研究了该二元体系的性能, 研究发现当 $x = 0.065$ 时, 陶瓷的压电性能最佳: d_{33} 达到了 150 pC/N , k_t 约为 0.51 。Yoshii 等^[45]对 $(1-x) \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ 二元体系进行了研究, 发现该体系在 MPB 组分性能较好。当 $x = 0.16$ 时, $k_{33} = 0.56$; 当 $x = 0.20$ 时, $d_{33} = 157 \text{ pC/N}$ 。除二元体系外, 很多 BNT 基三元体系也被相继开发。Wang 等^[46,47]研究了 $(0.95-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - x(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3 - 0.05\text{BaTiO}_3$ 三元体系, 该体系的 MBP 在 $x = 0.05$ 时的电学性能也有了明显地提高, d_{33} 、 k_p 、 k_t 、 ε_r 和 $\tan\delta$ 分别为 148 pC/N 、 0.34 、 0.492 、 700 和 0.02 。Zhang 等^[48]研究了 $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - y(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3 - z\text{BaTiO}_3$ ($x+y+z=1$, $y:z=2:1$) 体系, 研究结果显示, $x=0.88$, $y=0.08$, $z=0.04$ 为准同型相界组分, 在该组分下, $T_c = 262^\circ\text{C}$, $d_{33} = 170 \text{ pC/N}$, $E_c = 29 \text{ kV/cm}$, $P_r = 40 \mu\text{C/cm}^2$ 。采用该方法可获得组分在准同型相界附近具有较佳压电性能的陶瓷, 但传统的 PZT 陶瓷的压电性能相比, 仍有一定差距。③通过改进工艺制备方法促进晶粒择优取向, 从而提高其压电性能。Fukuchi 等^[49]以 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为模板 RTGG 制备的 BNT-BKT 系陶瓷与传统工艺制备的样品相比 d_{33} 和 k_p 分别提高了 51% 和 42% 。

BNT 单晶方面的研究近年也有报道。BNT 单晶晶体材料的压电性能更加优异, 结构更简单, 不需要考虑晶界所造成的影响, 有利于基础理论研究。2005 年, 作者课题组^[58]利用改进的坩埚下降法生长了 $0.94\text{NBT}-0.06\text{BT}$ 晶体, 其压电常数 $d_{33} = 160 \text{ pC/N}$ 。用坩埚下降法生长的晶体虽然尺寸较大, 但生长的晶体存在组分分凝较严重等问题。2008 年, 葛文伟等^[59]采用顶部籽晶助熔剂提拉法 (TSSG) 生长出了大尺寸、高质量的 $0.95(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3 - 0.05\text{BaTiO}_3$ 晶体, 压电常数 $d_{33} = 280 \text{ pC/N}$, 厚度机电耦合系数 $k_t = 0.50$ 。近年来, Sun 等^[60]用 TSSG 法生长了大尺寸的 $0.92\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.08\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体, 其在 (001)、(110)、(111) 方向的压电常数分别为 175 , 130 , 70 pC/N , 对应的机电耦合系数分别为 0.52 , 0.50 , 0.48 。综上, 对 BNT 基晶体进行深入研究具有深远意义, 多元系 BNT 基明显表现出比纯 BNT 更优越的压电性能; 另外, BNT 基晶体因结构简单, 便于物理机理的研究。

2.4 铋层状结构体系

铋层状结构无铅压电材料由 Aurivillius 于 1949 年发现, 由于其特殊的晶体结构和高的居里温度, 引起了研究者的广泛关注。铋层状陶瓷是主要的无铅压电陶瓷体

系之一。它具有居里温度高 ($T_c \sim 500^\circ\text{C}$ 以上), 机械品质因数高 ($Q_m = 2000$ 以上), 介电常数低 ($\varepsilon_r = 100 \sim 200$), 抗老化、抗击穿性能好等优点, 可应用于高温高频领域。但铋层状无铅压电陶瓷也存在明显的不足, 一是矫顽电场高, 难于极化, 需要高温极化条件; 二是由于晶体结构特性, 导致自发极化的转向受到二维限制, 使得材料的压电活性较低。目前, 提高铋层状结构材料的压电性能的研究主要分为两个方面: 一方面通过离子掺杂进行改善, 例如将 Nb^{5+} 和 V^{5+} 离子分别掺入 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 取代 B 位的 Ti^{4+} , 能够明显提高其电阻率和致密度, 改善陶瓷的铁电和压电性能^[50]; 另一方面是从制备工艺方面进行改进。根据铋层状无铅压电陶瓷的结构特点, 可以通过陶瓷的定向工艺制取具有性能各向异性或者晶粒有生长取向的陶瓷, 从而制得在特定方向上压电性能优异的陶瓷产品。这些定向工艺包括了超塑变形、热锻、热轧和热压等热加工技术^[51,52], 其中采用流延和挤压工艺定向后得到的织构化 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷具有优异的电学性能, d_{33} 能够达到 45 pC/N ^[53]。

以铋层状结构为基础设计开发具有良好压电性能的高温无铅压电陶瓷是当前国内外压电陶瓷研究的重点之一。然而, 铋层状结构材料的某些性能远不及 PZT 陶瓷材料, 为改善该材料的性能还需做大量的研究工作, 通过研究 A 位、 B 位取代对材料的改性, 使其在保持高居里温度的情况下, 提高材料的机电耦合系数、机械品质因数及压电常数等, 获得具有实用性的陶瓷材料。此外, 还可以通过不同制备技术制备高性能的铋层状结构无铅压电陶瓷材料。

2.5 钨青铜结构体系

钨青铜结构化合物是次于钙钛矿型化合物的第二类铁电体, 其特征是存在 $[\text{BO}_6]$ 式氧八面体 (B 位为 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 等离子), 这些氧八面体以顶角相连接构成骨架, 从而堆积成钨青铜结构。钨青铜结构体系的化学通式为 $(A_1)_2(A_2)_4(C)_4(B_1)_2(B_2)_8\text{O}_{30}$, 其中, A_1 、 A_2 、 C 、 B_1 和 B_2 位都可以填充价数不同的阳离子, 也可以部分地空着。该系列材料具有良好的电光和非线性光学性质, 主要应用于电光晶体方面, 可以用来制作激光调制器、倍频器等。钨青铜结构化合物具有自发极化较大、居里温度较高、介电常数较低等特点, 同时具有优良的电光性能和热释电性, 因此近年来该系陶瓷作为重要的无铅压电陶瓷体系而受到重视。但是该系列陶瓷材料的烧结致密度不高, 温度稳定性较差, 极化困难, 这些缺点降低了其使用价值。

近年来, 关于无铅钨青铜结构铌酸盐陶瓷的研究越来越多, 是一类重要的无铅压电陶瓷体系之一^[54-57]。其

中研究较多的是铌酸锶钡 ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)), 通过优化传统陶瓷烧结制备工艺, 可获得相对密度大于 90% 的陶瓷块体, 当 $x=0.25$ 时, 其电学性能参数为: $\epsilon_r=338 \sim 491$, $k_t=0.217$, $k_{31}=0.046$, $P_r=2 \sim 4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [54]。此外, 在 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的空隙中, 掺杂进入碱金属或碱土金属阳离子可使陶瓷的居里温度由 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 上升至 217°C , 介电常数大幅度降低。

3 基于空间微重力环境下制备 KNN 基单晶体的地基实验研究

晶体在生长过程中, 由于组分分凝的存在, 会导致晶体沿着生长方向产生组分变化, 严重影响了晶体成分的均一性和性能的稳定性, 对其应用产生极为不利的影响。影响分凝的因素很多, 如晶体生长速度、温度梯度等, 重力水平也是晶体生长中的一个重要影响因素, 因为它会影响到熔质在生长界面附近的输运过程。

在国内外以往的空间晶体生长实验中, 研究微重力条件对微量元素掺杂的影响比较多, 但对全由常量元素构成的固熔体系的研究, 特别是具有准同型相界的二元或多元固熔体系的研究很少, 如对 KNN 基 (KNN-LN, KNN-LN-LT) 铁电单晶尚无空间生长的报道。由于构成固熔体后, 材料性能的设计空间被放大, 同时准同型相界对材料性能提升有明显效应, 因此, 固熔体材料比单个组元材料愈来愈重要。为此, 利用包括微重力条件在内的多种实验手段, 加强对固熔体材料组分分凝的研究, 是提高单晶制备水平的重要途径。

作者团队原计划利用天宫二号空间实验室提供的微重力平台开展对环境友好型材料—无铅压电单晶 KNN 空间晶体生长研究, 其科学目标是通过研究微重力条件对固熔体晶体组分分凝情况的影响, 提高对晶体空间生长规律的认识, 获得重力水平对单晶组分均匀性及性能均匀性影响的实验结果, 揭示组分分凝的本质。分析对比空间和地面晶体生长输运机制的差异, 更深刻地理解晶体组分分凝和偏离化学计量的机理, 更好地指导 KNN 基单晶等具有组分分凝情况的晶体地面生长。

首先作者课题组在地面实验室对 KNN 基晶体采用 Bridgman 法直接从熔体中生长 KNN 基晶体的生长研究, 在国际上率先获得了 KNN 基晶体 (见图 2)。

直接从熔体中生长 KNN 基晶体时需要的生长温度较高, 地基实验室中从熔体中生长 KNN 晶体的温度范围在 $1150 \sim 1200^\circ\text{C}$, 生长速度 $0.6 \sim 1.0 \text{ mm/h}$ 。由于天宫二号实验室的空间资源条件约束, 在天宫二号实验室的综合材料实验装置中生长晶体的温度和时间都受限。为此, 作者课题组探索出采用助熔剂法降低 KNN 晶体生长温度的方法。经过多次地基实验, 最终选定 KCl 和 K_2CO_3 为

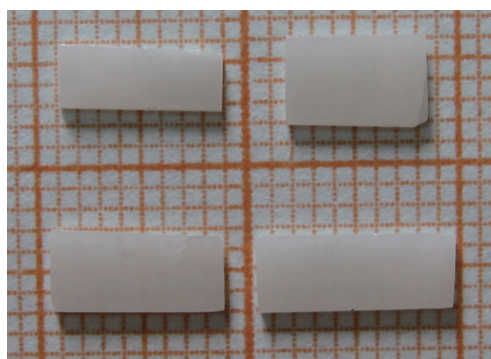


图 2 地面采用 Bridgman 法获得的 KNN-LN 晶体

Fig. 2 KNN-LN crystals grown by a Bridgman method on the ground

助熔剂, 在实验室中作者团队利用 KCl 和 K_2CO_3 为助熔剂生长出了 KNN 单晶 (见图 3 和 4)。



图 3 添加助熔剂后生长的 KNN-0.05LN 晶体 (左) 及 KNN-0.05LN:Mn 晶体 (右)

Fig. 3 KNN-0.05LN crystal (left) and KNN-0.05LN:Mn crystal (right) grown by addition of flux



图 4 添加助熔剂后生长的 KNN-0.05LN 晶体侧视图 (左) 及俯视图 (右)

Fig. 4 Side view (left) and top view (right) of KNN-0.05LN crystals grown by addition of flux

通过对所获得的 $0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3$ 晶体样品其介电常数随温度的变化情况测量表明, 该晶体的居里温度 T_c 达到 426°C , 正交-四方相变温度 T_{ot} 达到 192°C (见图5)。

对样品的压电常数的测试表明, 其 (001) 切型的压电常数 d_{33} 达到 405 pC/N , 机电耦合因数 k_t 达到 61% 。这表明 KNN-LN 晶体是一种兼具高居里温度和强压电性能的优良的无铅压电材料。

利用具有热台的偏光显微镜对 KNN 晶体的畴结构和相变过程实时观察, 可清楚地看到晶体在近 200°C 附近的正交-四方相变 (铁电-铁电相变) 和 420°C 附近的四方-立方相变 (铁电-顺电相变) (如图6)。

研究表明, 采用 KCl 和 K_2CO_3 为助熔剂生长 KNN 晶体的生长速度较慢, 仅为 0.5 mm/h 。由于允许在天宫二

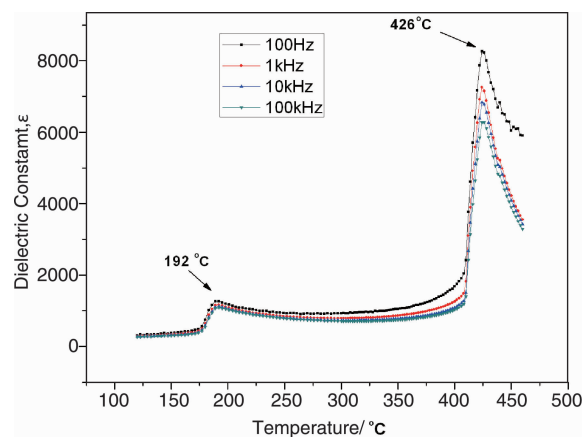


图5 助熔剂法生长的 $0.95\text{KNN}-0.05\text{LN}$ 晶体介温曲线

Fig. 5 Dependence of the dielectric permittivity on temperature for $0.95\text{KNN}-0.05\text{LN}$ crystal grown by a flux method

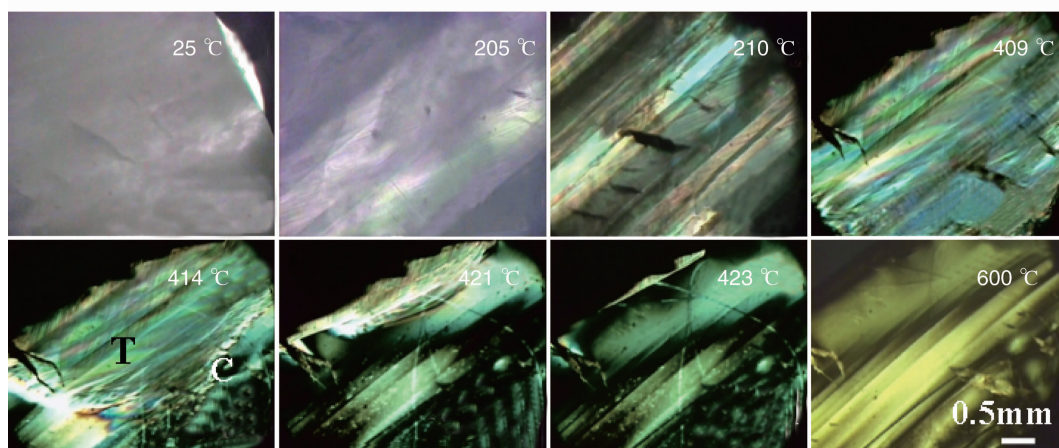


图6 $0.95\text{KNN}-0.05\text{LN}$ 晶体的畴结构及相变

Fig. 6 Domain structure and phase transition of $0.95\text{KNN}-0.05\text{LN}$ crystal

号实验室进行微重力下的晶体生长时间只有 20 多个小时, 依此条件在地面实验中生长的晶体尺寸太小, 只有 $1\sim 2\text{ mm}$, 为实验室同等温度条件下慢速生长晶体尺寸的六分之一左右。如此小的样品, 很难进行全面的性能测试和广泛的数据分析。有鉴于此, 在不能大幅度提高晶体生长温度和延长晶体生长时间的条件下, 作者课题组选用既能模拟研究重力水平对 KNN 单晶组分均匀性及性能均匀性影响和揭示组分分凝的本质, 同时具有重要应用价值的 EuF_2 掺杂的 CsI 闪烁晶体开展空间探索新性生长实验。图7为空间项目中的石英安瓿图和地面实验晶体图。研究发现, 地面生长的 CsI(Eu) 晶体中, Eu 离子存在明显的分凝, 从而影响到晶体闪烁性能的均匀性。而在天宫2号空间实验室制备的 CsI(Eu) 晶体中 Eu 离子的分凝情况目前正在测试分析中, 不久将予以报道。

4 结 语

压电材料具有很高的研究价值, 特别是无铅压电材

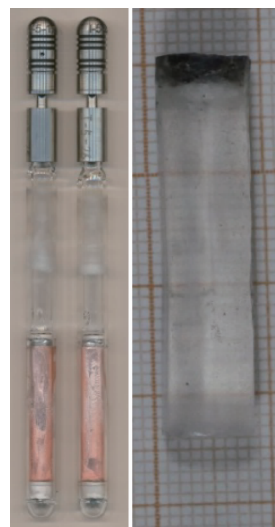


图7 石英安瓿 (左) 和地面实验晶体 CsI (Eu) (右)

Fig. 7 The quartz ampoule (left) and the crystal grown at ground experiment CsI (Eu) (right)

料取代含铅压电材料顺应国际社会可持续发展要求, 具有重大的现实意义。但是, 与含铅压电材料相比, 无铅压电材料在器件应用上还有很大的差距, 医疗和军事上还是以铅基压电陶瓷为主, 而无铅压电陶瓷材料仍主要应用在大量中端和低端的器件上。通过离子或化合物掺杂、优化制备工艺以及使用特殊的制备方法(包括生长单晶)可以有效地提高无铅压电材料的性能。无铅压电材料的压电性能对器件质量有较大的影响, 所以提高无铅压电陶瓷的性能还需要进行大量而深入的研究。未来, 在空间实验室或空间站的生长温度和晶体生长时间等允许的条件下, 可以利用空间微重力环境开展 KNN 基等无铅压电晶体的空间生长实验, 获得组分均匀性更好、晶体缺陷更少、晶体性能更优的无铅压电晶体。

参考文献 References

- [1] Lam K H, Lin D M, Ni Y Q, et al. *Sage Journals* [J], 2009, 8: 283–289.
- [2] Enzhu L, Ryo S, Takuya H, et al. *Japanese Journal of Applied Physics* [J], 2009, 48: 11–15.
- [3] Egerton L, Dillon D M. *Am Ceram Soc* [J], 1959, 42: 438–42.
- [4] Jaeger R E, Egerton L. *Am Ceram Soc* [J], 1962, 45: 209–13.
- [5] Saito Y, Takao H, Tani T, et al. *Nature* [J], 2004, 432: 84–87.
- [6] Liu Daijun (刘代军), Du Hongliang (杜红亮), Tang Fusheng (唐福生). *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)* [J], 2007, 35 (9): 1141–1145.
- [7] Gao D J, Kwok K W, Lin D M, et al. *J Phys D: Appl Phys* [J], 2009, 42: 035411.
- [8] Yin Qiyi (尹奇异), Yuan Shuoguo (袁硕果), Chen Cai (陈才), et al. *Materials for Mechanical Engineering (机械工程材料)* [J], 2009, 33 (10): 43–45.
- [9] Liang Wenfeng (梁文峰). *Thesis for Doctorate (博士论文)* [D]. Chengdu: Sichuan University, 2012.
- [10] Zheng T, Wu J G, Cheng X J, et al. *Dalton Transactions* [J], 2014, 43: 9419–9426.
- [11] Wu J G, Xiao D Q, Wang Y Y, et al. *Appl Phys* [J], 2007, 102: 114113.
- [12] Li X H, Jiang M, Liu J, et al. *Phys Status Solidi A* [J], 2009, 206 (11): 2622–2626.
- [13] Liu C, Xiao D Q, Huang T, et al. *Materials Letters* [J], 2014, 120: 275–278.
- [14] Wang X P, Tao H, Zhang B Y, et al. *Mater Sci: Mater Electron* [J], 2014, 25: 3219–3225.
- [15] Wu J G, Xiao D Q, Wang Y Y, et al. *Am Ceram Soc* [J], 2008, 91 (7): 2385–2387.
- [16] Sun X Y, Chen J, Yu R B, et al. *Am Ceram Soc* [J], 2009, 92 (1): 130–132.
- [17] Hwi-Yeol Park, Joo-Young Choi, Min-Kyu Choi, et al. *Am Ceram Soc* [J], 2008, 91 (7): 2374–2377.
- [18] Yoichi K, Yuji N. *Appl Phys Lett* [J], 2006, 89: 142910.
- [19] Chen K, Xu G, Yang D, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2007, 101 (4): 84.
- [20] Yumi I, Ken-ichi K. *Appl Phys Exp* [J], 2008, 1: 061602.
- [21] Uršić H, Benčan A. *Appl Phys* [J], 2010, 107: 033705.
- [22] Lin D B, Li Z R, Zhang S J. *Solid State Communications* [J], 2009, 149: 1646–1649.
- [23] Yuji N, Masaru M. *Jour of Cera Soc of Japan* [J], 2010, 118 (8): 711–716.
- [24] Lin D B, Li Z R, Zhang S J. *Am Ceram Soc* [J], 2010, 93 (4): 941–944.
- [25] Saravanan R, Rajesh D, Rajasekaran S V, et al. *Crystal Research and Technology* [J], 2013, 48 (1): 22–28.
- [26] Liu Y, Xua G S, Liu J F, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2014, 603: 95–99.
- [27] Huang Y, Gao L F, Hu Y. *Mater Sci Mater Electron* [J], 2007, 18 (6): 605–609.
- [28] Hiruma Y, Aoyagi R, Nagata H, Takenaka T. *Jpn J Appl Phys* [J], 2004, 43: 7556–7559.
- [29] Du Hongyan (杜红炎), Huang Yanqiu (黄焱球), Zhang Heng (张恒). *Jiangsu Ceramics (江苏陶瓷)* [J], 2007, 40 (1): 9–11.
- [30] Du Hongyan (杜红炎), Huang Yanqiu (黄焱球), Hu Yan (胡艳). *Foshan Ceramics (佛山陶瓷)* [J], 2006, 16 (9): 6–8.
- [31] Takahashi H, Numamoto Y, Tani J, et al. *Jpn J Appl Phys* [J], 2006, 45 (1): L30–L32.
- [32] Karaki T, Yan K, Adachi M. *Appl Phys Exp* [J], 2008, 1 (11): 111402.
- [33] Wada S, Takeda K, Muraishi T, et al. *Jpn J Appl Phys* [J], 2007, 46 (10B): 7039–7043.
- [34] Shao S F, Zhang J L, Zhang Z J. *Phys D: Appl Phys* [J], 2008, 41 (12): 125408.
- [35] Liu W, Ren X. *Phys Rev Lett* [J], 2009, 103 (25): 257602.
- [36] Bao H, Zhou C, Xue D, et al. *J Phys D: Appl Phys* [J], 2010, 43 (46): 465401.
- [37] Takahashi H, Numamoto Y, Tani J, et al. *Japanese Journal of Applied Physics* [J], 2008 (47): 8468–8471.
- [38] Nagata H, Kenaka T T. *Jpn J Appl Phys* [J], 1997, 36: 6055–59.
- [39] Tekenaka T, Sakata K, Toda K. *Ferroelectrics* [J], 1990, 106: 375–350.
- [40] Takenaka T, Okuda T, Takegahara K. *Ferroelectrics* [J], 1997, 196: 175–175.
- [41] Wu Yugong (吴裕功), Ma Jinyi (马晋毅), Dong Xianghong (董向红), et al. *Piezoelectrics and Acoustooptics (压电与声光)* [J], 2000, 22 (6): 370–372.
- [42] Tu C S, Siny G, Schmidt V H. *Ferroelectrics* [J], 1994, 152: 403–408.
- [43] Takenaka T, Maruyama K, and Sakata K. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1—Regular Papers Short Notes & Review Papers* [J], 1991, 30 (9B): 2236–2239.

- [44] Lidjici H, Lagoun B, Berrahal M, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 618: 643–648.
- [45] Yoshii K, Hiruma Y, Nagata H, *et al.* *Japanese Journal of Applied Physics Part 1—Regular Papers Brief Communications & Review Papers* [J], 2006, 45 (5B): 4493–4496.
- [46] Wang X X, Tang X G, Chan H L W. *Applied Physics Letters* [J], 2004, 85 (1): 91–93.
- [47] Wang X X, Choy S H, Tang X G, *et al.* *Journal of Applied Physics* [J], 2005, 97 (10): 104101–1–104101–3.
- [48] Zhang S J, Shrout T R, Nagata H, *et al.* *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control* [J], 2007, 54 (5): 910–917.
- [49] Fukuchi E, Kimura T, Tani T, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2002, 85 (6): 1461–1466.
- [50] Lin Dunmin (赁敦敏), Xiao Dingquan (肖定全), Zhu Jianguo (朱建国), *et al.* *Piezoelectrics and Acoustooptics* (压电与声光) [J], 2003, 25 (2): 127–132.
- [51] Yang Qunbao (杨群保), Jing Xuezheng (荆学珍), Li Yongxiang (李永祥), *et al.* *Electronic Components & Materials Electr Comp Mater* (电子元件与材料) [J], 2004, 23 (11): 56–65.
- [52] Gelfuso M V, Thomazini D, Eiras J A. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 1999, 82 (9): 2368–2372.
- [53] Lin Dunmin (赁敦敏), Xiao Dingquan (肖定全), Zhu Jianguo (朱建国), *et al.* *Journal of Functional Materials* (功能材料) [J], 2003, 34 (3): 250–253.
- [54] Spinola D U P, Moreira E N, Bassora L A, *et al.* *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium* [J], 1996, 1 (1): 523–526.
- [55] Umakantham K, Narayana M S, Sambasiva R K, *et al.* *Journal of Materials Science Letters* [J], 1987, 6 (5): 565–567.
- [56] Rao K S, Satyanarayana C, Rao A V P, *et al.* *Ferroelectrics* [J], 1994, 154 (1–4): 195–200.
- [57] Kimura M, Minamikawa T, Ando A, *et al.* *Japanese Journal of Applied Physics* [J], 1997, 36 (98): 6051–6054.
- [58] Xu G S, Duan Z Q, Wang X, *et al.* *Journal of Crystal Growth* [J], 2005, 275: 113–119.
- [59] Ge W W, Liu H, Jiang X P, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2008, 456: 503–507.
- [60] Sun R B, Zhao X Y, Zhang Q H, *et al.* *Journal of Applied Physics* [J], 2011, 109: 124113.

(编辑 盖少飞)