

DOI: 10.11973/jxgcl201906016

Sr₂Nb₂O₇ 铁电陶瓷的高温电阻性能

杨斯诺¹, 唐天德¹, 周 琴¹, 赵 程², 熊政伟³

(1.绵阳职业技术学院机电工程系,绵阳 621000;

2.上海材料研究所,功能材料应用与评估重点实验室,上海 200437;3.西南科技大学理学院,绵阳 621010)

摘要:采用固相合成法制备了 Sr₂Nb₂O₇ 粉体并应用二步法织构烧结工艺制备得到 Sr₂Nb₂O₇ 陶瓷,研究了陶瓷的显微组织、物相组成以及电阻率随温度及时间的变化。结果表明:陶瓷为纯相,组织为板状晶粒,晶粒沿着加压方向取向良好;陶瓷的高温电阻率随温度的升高而下降,在 800 ℃保温 125 h 时,垂直试样(其面法线方向垂直于加压方向)的电阻未发生退化;在 980 ℃和 1 000 ℃下,垂直试样均发生了电阻退化行为,且分别在保温 20,1 h 后出现了击穿现象;在 1 000 ℃下,平行试样(其面法线方向平行于加压方向)因晶界数量较多,其电阻率退化时间较长。

关键词: Sr₂Nb₂O₇ 铁电陶瓷;类钙钛矿层状结构;高温电阻率;晶粒取向

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 1000-3738(2019)06-0082-04

High Temperature Resistivity of Sr₂Nb₂O₇ Ferroelectric Ceramics

YANG Sinuo¹, TANG Tiande¹, ZHOU Qin¹, ZHAO Cheng², XIONG Zhengwei³

(1. Department of Electromechanical Engineering, Mianyang Polytechnic, Mianyang 621000, China;

2. Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation, Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China; 3. School of Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Sr₂Nb₂O₇ powder was prepared by solid-state reaction method, and then Sr₂Nb₂O₇ ceramics were prepared by two-step textured sintering process. The microstructure, phase composition and the change of resistivity with temperature and time of the ceramics were studied. The results show that the ceramics had a pure phase. The structure was composed of plate-like grains and the grains were oriented well along the pressing direction. The high temperature resistivity of the ceramics decreased with the increase of temperature. During holding at 800 ℃ for 125 h, the resistance of the perpendicular samples (normal direction of the sample surface was perpendicular to the pressing direction) did not deteriorate. At 980 ℃ and 1 000 ℃, the perpendicular samples showed resistance degradation behavior, and the breakdown occurred after holding for 20 h and 1 h, respectively. At 1 000 ℃, the parallel sample (normal direction of the sample surface was parallel to the pressing direction) had relatively long degradation time of resistivity because of the relatively large number of grain boundaries.

Key words: Sr₂Nb₂O₇ ferroelectric ceramics; perovskite-like layered structure; high temperature resistivity; grains orientation

0 引言

压电传感器是传感器领域的重要分支之一;其特有的压电效应,即机械信号和电信号的相互转换,使得其在监测和控制领域得到了非常多的应用。高温压力传感器以其优良的高温工作能力受到了高度重视,是传感器研究的重要方向^[1-3],在石油、化工、

核电、汽车、航空航天、工业过程控制和兵器工业等领域均具有良好的应用前景^[2-5]。大部分用于压电传感器的材料都是铁电材料。应用于高温压电传感器的铁电材料应具有两方面的性能:第一是有较高的居里温度。在居里温度以上材料会因结构相变而失去压电效应,最终导致传感器失效。第二是有较好的高温电阻性能。高温电阻越高且越稳定,其漏电流越小,传感器的信噪比就越高^[1-5]。目前,实验室研究的高温铁电材料主要包括碱金属铌酸盐、钨青铜结构铁电体、钙钛矿结构铁电体、铋层状结构铁

收稿日期:2019-03-30;修订日期:2019-04-30

作者简介:杨斯诺(1987—),女,黑龙江佳木斯人,助理讲师,硕士

电体和钙钛矿层状(PL)结构铁电体等^[5-7]。碱金属铌酸盐虽然具有较高的居里温度($>800\text{ }^\circ\text{C}$),但因热释电效应过大、高温电阻性能较差,最高使用温度一般在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。例如, LiNbO_3 的居里温度为 $1\ 140\text{ }^\circ\text{C}$,但最高使用温度止于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 。钨青铜结构铁电体和钙钛矿结构铁电体的居里温度在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。铋层状结构铁电体的居里温度最高达到 $940\text{ }^\circ\text{C}$,但是由于高温下压电性能的降低,其理论使用温度也止于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 。PL 结构铁电材料具有特殊的非对称层状类钙钛矿结构,此结构对称性很低而且非常稳定;此外,这类材料大都具有很高的居里温度,如 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的居里温度约为 $1\ 460\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 的居里温度约为 $1\ 328\text{ }^\circ\text{C}$ ^[7-12]。因此,PL 结构铁电材料具有良好的高温应用前景。目前,有关 PL 结构铁电材料的研究主要集中在其铁电性能、压电性能以及退极化温度等关键参数的表征上,对于其高温电阻性能的研究鲜有报道。

为此,作者选择典型的 PL 结构铁电陶瓷—— $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷为研究对象,重点研究了其高温电阻性能以及电阻率随温度及时间的变化,拟为进一步的器件研发提供试验依据。

1 试样制备与试验方法

试验原料为 SrCO_3 粉体,粒径为 $5\sim10\text{ }\mu\text{m}$,纯度 99.9%; Nb_2O_5 粉体,粒径 $5\sim10\text{ }\mu\text{m}$,纯度 99.9%。原料均由上海国药提供。按照化学计量式为 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 进行配料,采用传统固相合成法制备 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 粉体,反应温度为 $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间 4 h,合成分后手动研磨,在 150 目漏网中过筛后干燥,待用。

采用 RIXINZNC450 型电火花烧结设备制备 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷。为了调节晶粒取向,采用了两步法织构烧结工艺:先将 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 粉体置于直径 20 mm 的石墨模具中,在温度 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 80 MPa 条件下烧结,烧结时间 5 min;随后将陶瓷取出,置于直径为 30 mm 的石墨模具中加压烧结,温度为 $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$,压力 50 MPa,时间 3 min。第一步烧结获得致密陶瓷,但是由于温度不高晶粒没有完全长大;第二步烧结温度更高,晶粒会生长大,同时由于施加了一定的压力,陶瓷在更大尺寸模具中发生蠕变,晶粒定向排列形成织构。烧结成型后的陶瓷为圆柱体形,如图 1 所示。若试样面法线与加压方向平行,则称为平行试样(//);若试样面法线与加压方向垂直,则称为垂直试样(⊥)。晶粒取向平行于加压方向。

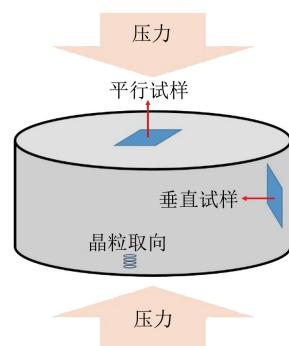


图 1 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷中的晶粒取向以及垂直(⊥)和平行(//)试样示意

Fig. 1 Diagram of grains orientation in $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ceramics and perpendicular sample (⊥) and parallel sample (//)

采用 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析,测试条件为常温常压。将陶瓷试样抛光成镜面,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蚀 20 min 后,采用 FEI Inspect F Hillsboro OR 型扫描电子显微镜(SEM)观察微观形貌。使用自行搭建的由 ZD-SSQFL 型管式炉和 Keysight B2983 型高阻计组成的高电阻-温度测试仪进行高温电阻率测试,试样厚度为 1 mm,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温到目标温度后保温 15 min,确保温度均匀后加直流电压进行测试,电压为 100 V,得到电阻率随温度的变化曲线。此外,还测试得到了不同温度下($800, 980, 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$)电阻率随时间的变化曲线,为了确保电场强度一致($100\text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$),试样厚度均为 0.8 mm,测试电压均为 80 V。

2 试验结果与讨论

2.1 物相组成

由图 2 可以看出:制备得到的 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 粉体与陶瓷均为纯相,没有第二相出现;且陶瓷(0k0)面的衍射峰强度较高,最高为(080)面的,说明其平行试样上的晶粒有较好的取向。为了进一步表征该陶瓷的取向程度,计算了其 Lotgering 取向参数 f ,计算公式为

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (1)$$

$$P = \frac{\sum I(0k0)}{\sum I(hkl)} \quad (2)$$

$$P_0 = \frac{\sum I_0(0k0)}{\sum I_0(hkl)} \quad (3)$$

式中: $I(0k0)$ 和 $I(hkl)$ 分别为陶瓷(0k0)和(hkl)晶面的衍射峰强度; $I_0(0k0)$ 和 $I_0(hkl)$ 分别为粉体

(0k0)和(hkl)晶面的衍射峰强度。

将XRD测试得到的强度代入式(1)、式(2)和式(3),计算得到 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷的Lotgering取向参数为0.8,晶粒取向较好^[7]。

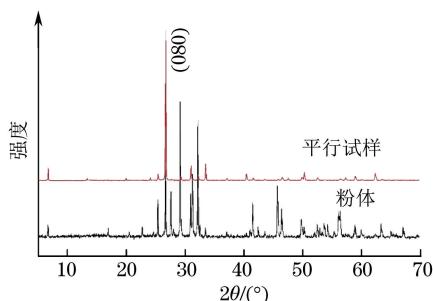


图2 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 粉体与陶瓷平行试样的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ powder and parallel sample from the ceramics

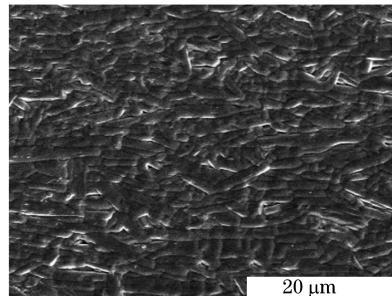
2.2 显微组织

由图3可以看出： $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷具有典型的板状晶粒组织,板状晶粒宽度为 $13\sim15\ \mu\text{m}$,厚度为 $1\sim2\ \mu\text{m}$;陶瓷不同方向试样的微观形貌相差较大,平行试样上的晶粒取向明显,与XRD检测结果一致。由于织构陶瓷材料在垂直方向具有良好的压电性能,因此重点选择了垂直试样进行高温电阻性能研究。

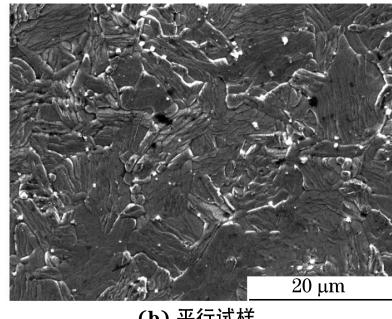
2.3 高温电阻率

$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷的居里温度约为 $1380\ ^\circ\text{C}$ 。由图4可以看出,在居里温度以下, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷的电阻率随温度升高而下降。在温度 $200\ ^\circ\text{C}$ 左右,电阻率接近 $10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$,说明在该温度下的陶瓷为良绝缘体;当温度升高到 $600\ ^\circ\text{C}$ 左右时,电阻率下降到 $10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$;当温度达到 $1000\ ^\circ\text{C}$ 时,陶瓷的电阻率仅为 $10^5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。这是由于温度升高之后,陶瓷内部的载流子浓度增加,因此电阻率下降。

由图5(a)可以看出:在 $800\ ^\circ\text{C}$ 时, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷垂直试样的电阻率非常稳定,在保温 $125\ \text{h}$ 内未



(a) 垂直试样



(b) 平行试样

图3 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷垂直试样和平行试样的SEM形貌

Fig.3 SEM micrographs of perpendicular (a) and parallel (b) samples from $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ceramics

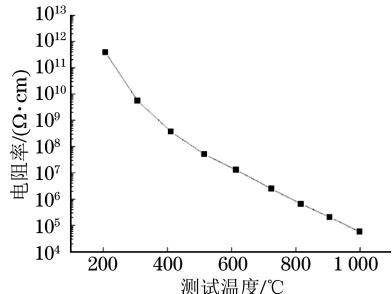


图4 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷垂直试样的电阻率随温度的变化曲线

Fig.4 Resistivity vs temperature curve of perpendicular sample from $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ceramics

发生异常变化,波动范围在仪器测试误差范围内;垂直试样的电阻率基本稳定在 $10^6\ \Omega\cdot\text{cm}$,与图4中的结果一致。通常而言,高温传感器要获得高的信噪

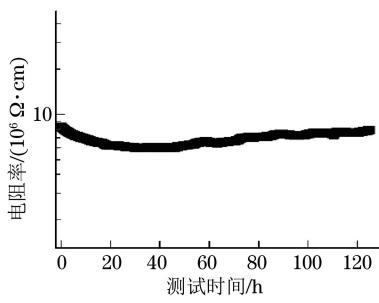
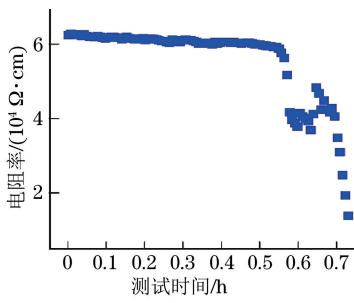
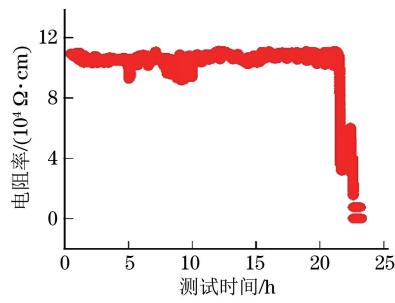


图5 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷垂直试样在不同温度下的电阻率随时间的变化曲线

Fig.5 Resistivity vs time curves at different temperatures of perpendicular sample from $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ceramics



比,其材料的电阻率应在 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,可见试验制备得到的 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷在 800°C 下的电阻率满足常规高温传感器的要求。

由图 5(b)和图 5(c)可以看出: $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷在 980°C 和 1000°C 下的电阻率分别为 1.1×10^5 , $6.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$,但随时间的延长均发生了电阻退化行为;在 980°C 下保温 20 h 后出现了击穿现象,电阻率降低,电导率升高,漏电流增大,而在 1000°C 保温仅 1 h 就出现了击穿现象。

由图 6 可以看出: $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷平行试样在 1000°C 下的电阻率高于垂直试样的;两种方向试样均出现了电阻退化行为,垂直试样在保温 1 h 内出现了击穿现象,而平行试样在保温 3 h 左右出现击穿现象。 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷的晶粒为板状晶粒。大部分板状晶粒在垂直方向有较好的取向,即晶粒板面的法线垂直于烧结加压方向,因此测试时平行试样的晶界更多;晶界是无定形相,其电阻高于晶内的,因此平行试样的电阻率高于垂直试样的。

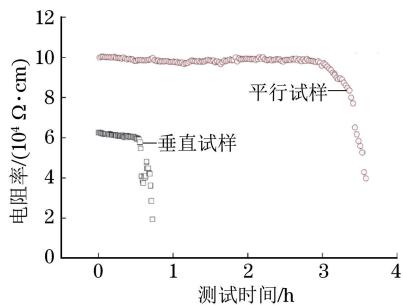


图 6 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷不同方向试样在 1000°C 下的电阻率随时间的变化曲线

Fig.6 Resistivity vs time curves at 1000°C of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ceramic samples in different directions

半导体材料的电阻老化行为或电阻退化行为主要是由于高电阻部分的载流子浓度随着时间的延长逐渐增加,使得肖特基节的势垒降低而导致的;当载流子浓度增加到一定程度时,即出现击穿现象。电阻老化过程主要受以下因素影响:第一是温度,载流子浓度的增加速率和温度成指数变化;第二是电场,电场强度的增大能大幅度促进缺陷和载流子的产生,缩短击穿时间;第三是时间,随着时间的延长,材料内部和电极部分会逐渐积累大量的缺陷和载流子,最终导致击穿。综上所述:温度的升高能大幅度提高载流子的增加速率,缩短陶瓷的应用时间,如图 5 所示;平行试样具有更多的晶界,每一个晶界上的电场集中现象比垂直方向上的更小(见图 7),局部电场集中促进了缺

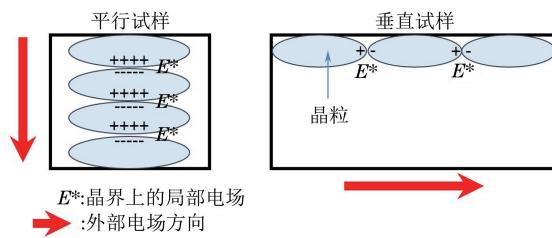


图 7 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷中不同方向试样的局部电场示意

Fig.7 Diagram of local electric field of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ceramic samples in different directions

陷和载流子的产生,从而缩短了陶瓷的稳定时间,如图 6 所示。

3 结 论

(1) $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 粉体和陶瓷均为纯相; $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷具有板状晶粒组织,板状晶粒宽度为 $13 \sim 15 \mu\text{m}$,厚度为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,平行试样上的晶粒取向良好。

(2) $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 陶瓷的高温电阻率随温度的升高而下降;在 800°C 保温 125 h 时,垂直试样的电阻率保持稳定,约为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,电阻未发生退化,满足常规高温传感器的要求;在 $980, 1000^\circ\text{C}$ 下,垂直试样均发生了电阻退化行为,且分别在保温 20, 1 h 后出现了击穿现象;晶粒取向会导致不同方向上的晶界数量不同,因此在 1000°C 下,平行试样的电阻率退化时间较长。

参考文献:

- [1] TAKENAKA T, SAKATA K. Grain orientation effects on electrical properties of bismuth layer-structured ferroelectric $\text{Pb}_{(1-x)}(\text{NaCe})_{x/2}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ solid solution [J]. Journal of Applied Physics, 1984, 55(4): 1092-1099.
- [2] 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]. Journal of Alloys and Compounds, 1992, 188: 27-35.
- [3] WU Y, FORBESS M J, SERAJI S, et al. Doping effect in layer structured $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectrics [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(10): 5296-5302.
- [4] ZHANG X D, YAN H X, REECE M J. Effect of A site substitution on the properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(9): 2928-2932.
- [5] CHEN H B, ZHAI J W. Enhancing piezoelectric performance of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics through microstructure control [J]. Journal of Electronic Materials, 2012, 41(8): 2238-2242.
- [6] GAO P, YAN X, NING P, et al. Ferroelectricity of $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics with super high Curie point [J]. Advances in Applied

Ceramics, 2013, 112(2): 69-74.

第 20 届全国残余应力学术会议暨国际残余应力研讨会 第 3 届海峡两岸残余应力技术论坛

(第 2 轮通知)

由中国机械工程学会材料分会、中国机械工程学会失效分析及中国物理学会 X 射线衍射专业委员会共同举办,丹东浩元仪器有限公司承办的“第 20 届全国残余应力学术会议暨国际残余应力研讨会”及“第 3 届海峡两岸残余应力技术论坛”,拟定于 2019 年 10 月 21 日至 24 日在辽宁省丹东市召开。现诚邀国内外专家学者及工程技术人员投稿并参会交流。优秀论文将推荐在刊物上发表。

本次会议征文范围包括但不限于:1)重要装备制造加工中的残余应力;2)关键零部件使用服役中的残余应力;3)新材料及新工艺中的残余应力问题;4)残余应力的消除与调控技术;5)残余应力与材料性能;6)残余应力与零部件失效分析;7)喷丸强化技术与残余应力;8)材料中微观应力与组织结构;9)残余应力的测试与计算;10)与残余应力有关的其他问题。

同期还将召开“国际残余应力研讨会”及“海峡两岸残余应力技术论坛”,就一些前沿和普遍关注的学术和应用问题,邀请知名专家学者作专题报告。展示国内外残余应力相关仪器设备,安排厂商技术人员解答代表们感兴趣的问题。免费举办残余应力技术培训班,赠送残余应力标定试样。召开全体委员及资深委员会议,进行专业委员会的人员调整工作。

鉴于 10 月份正处于旅游旺季,宾馆客房比较紧张,烦请计划参加会议的代表于 9 月 30 日前以 E-mail、电话、手机短

信或微信等方式将参会信息反馈至会务组,包括代表的姓名、单位名称、拟定论文题目、联系方式及手机号码等。谢谢合作!

会议日程: 10 月 21 日报到,22 日至 24 日学术交流

会议地点: 丹东福瑞德大酒店

(丹东市振兴区滨江中路 158 号)

住 宿 费: 大床/双床房 360 元/间(合住 180 元/人)

会 议 费: 9 月 30 前缴费 1 400 元/人

会议现场缴费 1 600 元/人

帐 号: 31001620215050005204

开 户 银 行: 中国建设银行股份有限公司上海白莲泾支行

会 务 组: 邢士龙, xsl0404@sjtu.edu.cn, 18616557645

宋健, 379826141@qq.com, 13942560573

姜传海, chjiang@sjtu.edu.cn, 13391307839

酒店联系: 石磊, shilei221@163.com, 13842535313

主 办 单 位: 中国机械工程学会材料分会

中国机械工程学会失效分析分会

中国物理学会 X 射线衍射专业委员会

承 办 单 位: 丹东浩元仪器有限公司

支持单位: 《机械工程材料》编辑部

《理化检验-物理分册》编辑部

- [7] 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]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(4): 1163-1170.
- [8] ZHANG S J, YU F P. Piezoelectric materials for high temperature sensors[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(10): 3153-3170.
- [9] YAN H, ZHANG H, UBIC R, et al. A lead-free high-curie-point ferroelectric ceramic, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [J]. Advanced Materials, 2005, 17(10): 1261-1265.
- [10] YAN H X, ZHANG H T, REECE M J, et al. Thermal

depoling of high Curie point Aurivillius phase ferroelectric ceramics[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(8): 082911.

- [11] YAN H X, REECE M J, LIU J, et al. Effect of texture on dielectric properties and thermal depoling of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(7): 076103.

- [12] ZENG T, YAN H X, REECE M J. Effect of point defects on thermal depoling behavior of bismuth layer-structured ferroelectric ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(9): 096101.

欢 迎 来 稿

欢 迎 订 阅

欢 迎 刊 登 广 告