

摘要

PZN-PZT体系以其具有性能稳定、机电性能高、价格低廉等优点,可以广泛应用于电子元器件中,是当前压电材料领域的研究热点之一。然而,对于PZT基压电陶瓷来说,一个最大的问题就是烧结温度高于1200°C,烧结温度过高存在三方面不利:第一,PbO挥发严重,使得实际组分与设计组分偏离,污染环境;第二,实际元件需要用昂贵的金属Pd做内电极,增加成本;第三,在多层器件中要求内电极和陶瓷共烧,会发生内电极层渗入陶瓷层,降低可靠性。因此,低温烧结是解决以上问题的惟一途径。

本文首先研究了烧结温度对陶瓷烧结过程、微观结构和电学性能的影响。研究发现,0.5PZN-0.5PZT体系在900°C烧结时,密度较低,弥散性很强,电性能较差,材料主要以三方相为主;随着烧结温度的提高,晶粒不断长大、致密度得到提高,压电性能得到优化,导致无序-有序转变和三方-四方相变;当烧结温度为1150°C时,陶瓷的密度达到最大 $\rho=8.13\text{g/cm}^3$,表征有序度的弥散因子 $\gamma=1.71$,此时的分子式可以写为: $0.5[\text{Pb}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3]-0.5[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.94}\text{Ti}_{0.06})_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3]$,其它性能为: $\epsilon_r=12000$, $d_{33}=430\text{pC/N}$, $k_p=0.67$, $T_C=246^\circ\text{C}$;但是继续提高烧结温度后,由于PbO挥发严重,密度下降,并出现焦绿石相,电学性能严重恶化。

另外,本文着重研究了添加烧结助剂的低温烧结实验。为了实现低温烧结,采用具有较低熔点的 Li_2CO_3 作为低温烧结助剂。研究表明,适量 Li_2CO_3 的加入,在烧结前期,形成过渡液相,促进烧结;在烧结后期, Li^+ 进入B位,弥散性增强。当加入0.5 wt.% Li_2CO_3 时,可把0.5PZN-0.5PZT体系的烧结温度从1150°C降低到950°C,陶瓷密度高达 $\rho=8.06\text{g/cm}^3$,并仍保持良好的性能: $\epsilon_r=8805$, $d_{33}=281\text{pC/N}$, $k_p=0.50$, $T_C=244^\circ\text{C}$ 。所获得的具有良好压电性能的陶瓷材料在致动器和超声马达上具有较好的应用前景。

关键词 PZN-PZT; 过渡液相; 低温烧结

ABSTRACT

Lead zinc niobium-lead zirconate titanate system (PZN-PZT) is one of the main piezoceramics research hotspots, which was widely used as electronic components because of their stable reliability, the excellent electromechanical properties and the low cost. However, for PZT-based ceramic, one big problem was that their sintering temperature was higher than 1200°C. The much high sintering temperature has enormous harm to practical application: Firstly, the PbO was very easily volatilized, leading to the obtained composition deviated from the designed composition, polluted environment. Secondly, the devices need expensive metals such as Pd as inner electrode, improved the production cost. Finally, for multilayer devices, it was necessary to co-fire ceramic with inner electrode, if the inner electrode dispersed into the ceramic layer, the reliability was decreased. Therefore, the low temperature sintering is the only way to solve this problem.

In this thesis, first of all, we investigated the influence of sintering temperature on the sintering process, microscopic structure and electric properties. It was found that, when the sintering temperature was as low as 900°C, 0.5PZN-0.5PZT had a low density, the worse electric properties, strong diffuseness and mainly domained rhombohedral structure. With further increasing the sintering temperature, on the one hand, the grain size was increased; on the other hand, the density and piezoelectric properties were improved, induced the in-order-order and rhombohedral-tetragonal phase transition. At the temperature of 1150°C, the density reached maximum $\rho=8.13\text{g/cm}^3$, the indicator of degree of diffuseness $\gamma=1.71$, the molecular formula could be wrote as $0.5[\text{Pb}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3]-0.5[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.94}\text{Ti}_{0.06})_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3]$, and the other excellent properties were obtained: $\epsilon_r=12000$, $d_{33}=430\text{pC/N}$, $k_p=0.67$, $T_c=246^\circ\text{C}$; However, while increased the sintering temperature above 1250°C, because PbO volatilized seriously, the density was decreased, and the pyrochlore phase was extensively formed, therefore, the electric properties was seriously worse.

Moreover, the low temperature sintering test was emphatically studied in this thesis. In order to realize the low temperature sintering, Li_2CO_3 was used as the low temperature aid. It was found that, when added right amount of Li_2CO_3 , at the earlier period of sintering process, the transition liquid phase was formed and promoted sintering. At later period, Li^+ entered into B-site of Perovskite structure, and enhanced

the diffuseness. The sintering temperature of the ceramics with 0.5wt.%Li₂CO₃ aid could be lowed from 1150°C to 950°C while the density was $\rho=8.06\text{g/cm}^3$, and electric properties could be kept: $\epsilon_r=8805$, $d_{33}=281\text{ pC/N}$, $k_p=0.50$, $T_C=244^\circ\text{C}$. The excellent piezoelectric ceramic we fabricatied had a better application prospect in actuators and ultrasonic motors.

Keywords PZN-PZT; transition liquid phase; low temperature sintering

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 学利民 日期： 2007.5.21

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 学利民 导师签名： 朱满庭 日期 2007.5.23

第1章 绪 论

1.1 课题的研究背景及意义

PZT压电陶瓷材料具有机电耦合系数高、居里温度高、温度稳定性好、价格低廉、易于批量生产等优点,已经被广泛应用于电子器件中。但是,目前应用PZT二元体系存在两个问题:第一,由于其准同型相界固定在Zr/Ti=53/47这一点,所以就限制了其电学性能的进一步提高;第二,PZT压电陶瓷一般在1300°C左右烧结,PbO挥发严重,这不仅会造成环境污染,而且会导致PZT陶瓷的实际组分偏离所设计的配方,使其电学性能恶化,尤其是为了能够采用低成本的银作为多层压电器件的內电极,急切需要对压电陶瓷进行低温烧结研究。

为了扩大压电陶瓷的应用范围,对于解决第一个问题,通常采用在PZT基体中加入相同相结构的第三或第四组元以形成新材料以达到实用的目的;解决第二个问题可通过下列途径实现^[1]:

一是,通过改进制粉工艺或烧结工艺来实现低温烧结;

二是,通过在压电陶瓷中加入低熔点物质的方法以实现低温烧结。

本论文以具有钙钛矿结构、高介电常数和电致伸缩系数,具有相当广阔应用前景的弛豫铁电材料 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (缩写为PZN)作为第三添加组元,选择在准同型相界上的0.5PZN-0.5PZT作为研究对象,采用低熔点的化合物 Li_2CO_3 作为烧结助剂,将0.5PZN-0.5PZT陶瓷的烧结温度从1150°C降低到950°C,并改善了材料的电学性能。

本论文的选题即基于以上目的,着重研究了烧结温度对0.5PZN-0.5PZT压电陶瓷的微观结构和电性能的影响;其次,研究了 Li_2CO_3 对0.5PZN-0.5PZT压电陶瓷低温烧结特性的影响。优化了材料的电性能并通过XRD衍射和Raman散射揭示了低温烧结微观机制。因此,本文具有重要的理论意义及工程应用价值。

1.2 $\text{Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ -PZT(缩写为PB'B''-PZT)的研究历程及现状

1.2.1 PB'B''-PZT 发展历史

具有钙钛矿结构的PB'B''-PZT发展历史可以追溯到1947年,美国S. Roberts首次发现经过高压极化的 BaTiO_3 具有压电效应。这是人类最早发现的压电陶瓷

材料，也是最先用作压电变压器的单元系压电陶瓷材料。但是， BaTiO_3 的居里温度较低($T_c=120^\circ\text{C}$)， BaTiO_3 很快就被一种新的压电陶瓷 PZT 所替代^[2]。

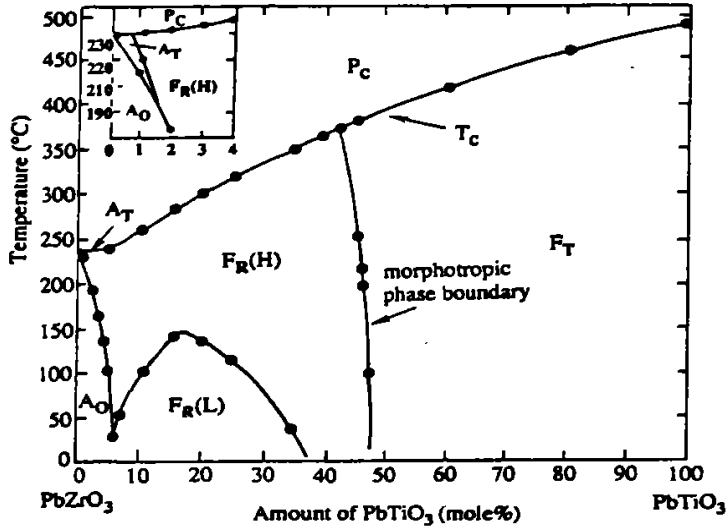


图 1-1 PbTiO_3 - PbZrO_3 固溶体的二元相图^[3]

Fig 1-1 Binary phase diagram of the PbTiO_3 - PbZrO_3 solid solution ^[3] [After Jaffe *et al.*, 1971]

1955 年，B. Jaffe 发现了性能更优越的压电陶瓷材料钛锆酸铅(PZT)压电陶瓷。PZT 系铁电相 PbTiO_3 和反铁电相 PbZrO_3 构成的固溶体，其二元相图见图 1-1。 PbZrO_3 和 PbTiO_3 的居里温度分别为 230°C 和 490°C ，并且 Zr^{4+} 半径(0.82\AA) 和 Ti^{4+} 半径(0.64\AA) 接近、化学活性相似，能形成连续固溶体。现在，PZT 的研究热点集中在以下两方面：第一是具有准同型相界(MPB)组成的 PZT，在 Zr/Ti 比为 $0.48\sim 0.52$ 的范围存在准同型相界，富 Zr 一侧为三方铁电相、富 Ti 一侧是四方铁电相。在 MPB 附近，两相共存并可相互转化，使电偶极矩有较多的可能取向。在极化处理时，电偶极矩沿电场排列程度较高而具有很高的压电活性。第二是具有高 Zr 组成的 PZT，在 Zr/Ti 为 $95/5$ 的高 Zr 区，存在一条铁电(F)-反铁电(AF)相界，该组成的 PZT 具有独特性能和用途^[4]。

1960 年，前苏联的 Г.А. Смоленский 提出新型复合钙钛矿型化合物的合成法。1961 年，日本在 PZT 中添加第三成分铌镁酸铅 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ，研制成第一个三元系压电陶瓷材料(PMN-PZT)^[5]。此后，三元系、四元系等多元系压电陶瓷材料的研究和应用十分活跃。三元系 $\text{PB}'\text{B}''$ -PZT 压电陶瓷就是在 PZT 二元体系的基础上再添加一种复合钙钛矿型的化合物 $\text{PB}'\text{B}''$ 作为第三组元，其中 B' 为较低价阳离子、 B'' 为较高价阳离子。常见的 $\text{PB}'\text{B}''$ 如图 1-2 所示。目前，将弛豫型

铁电体PB'B*作为第三组元和PZT复合而形成的三元体系是压电陶瓷领域的研究热点。

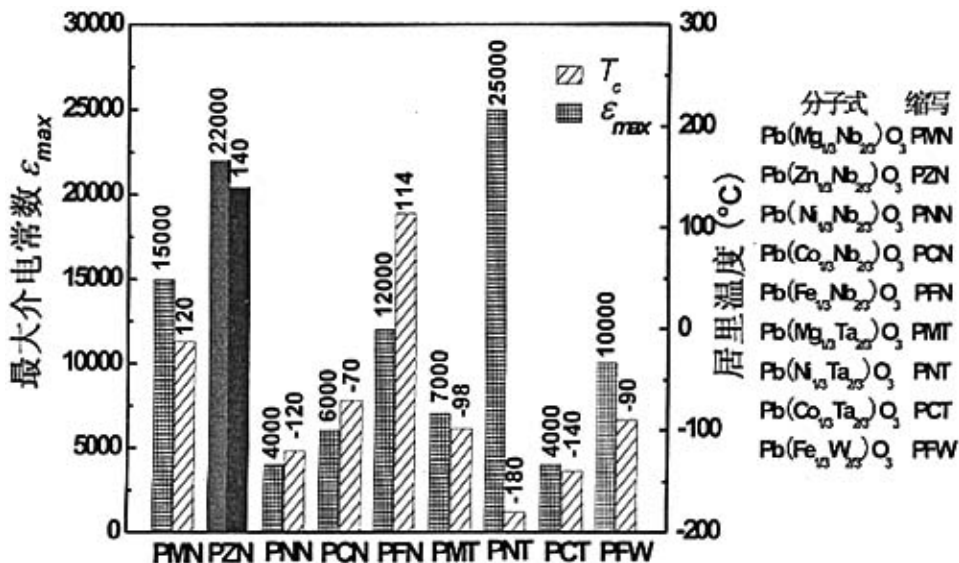


图 1-2 弛豫铁电体的居里温度和介电系数

Fig 1-2 Curie temperature and dielectric constant of Relaxor Ferroelectrics

加入PB'B*后的三元相图如图1-3所示。三元体系PB'B*-PZT相对于PZT陶瓷具有很多优点。首先，第三组元的加入能使最低共熔点降低，从而降低压电陶瓷的烧结温度抑制铅挥发。其次，在多种化合物形成固溶体的过程中，自由能有所降

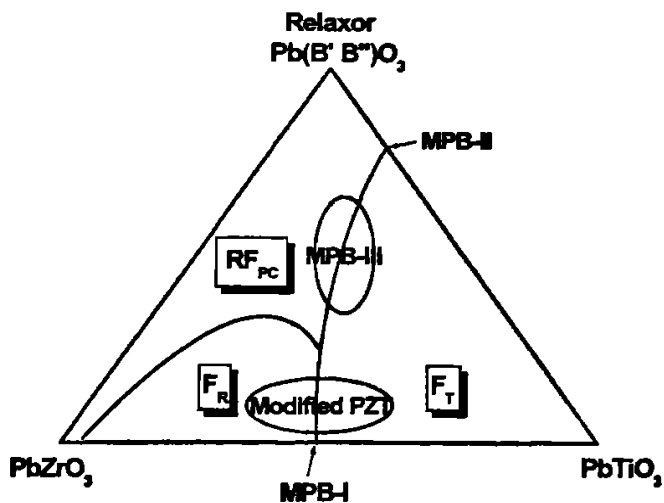


图 1-3 PB'B*-PZT三元弛豫系相图^[6]

Fig 1-3 Ternary phase diagram of PB'B*-PZT relaxor-type system^[6]

低,能促进烧结的进行。第三,各种异相物质的存在可以抑制局部晶粒的过分长大,较易获得均匀、致密、机械强度较高的压电陶瓷。第四, $PB'B''$ -PZT的居里温度与 $PB'B''$ 的居里温度密切相关,满足关系式:

$$T_{C_{PB'B''-PZT-x/y/z}} = k [x T_{C-PB'B''} + y T_{C-PZ} + z T_{C-PT}] \quad (1-1)$$

其中, k 是一个居里温度系数, x 、 y 、 z 分别为 $PB'B''$ 、 PZ 、 PT 的摩尔系数。 $T_{C-PB'B''}$ 、 T_{C-PZ} 、 T_{C-PT} 分别为 $PB'B''$ 、 $PZ(230^{\circ}\text{C})$ 、 $PT(490^{\circ}\text{C})$ 的居里温度,三元体系的居里温度可以通过改变 x 、 y 、 z 值进行调节。最后,由于第三元的加入,使可供选择的组成范围更为宽广,在PZT中难以获得的高性能参数或难以同时具备的几种性能,均可较大程度地得到满足。

1.2.2 $PB'B''$ -PZT 的研究现状

$PB'B''$ -PZT 的性质随 $PB'B''$ 的不同,其性质也各不相同,而且即使体系相同,由不同工艺制备出的压电陶瓷性能也会有所不同。目前,对于 $PB'B''$ -PZT 三元体系而言,研究重点主要集中在 PMN -PZT, PNN -PZT, PZN -PZT 三个体系。

(1) $xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $yPbZrO_3$ - $zPbTiO_3$ 。这种材料具有高机电耦合系数,高介电常数,较大的机械品质因数和较好的稳定性,是研究最早也是用途极广的三元系材料。通过适当的选择成 x 、 y 、 z ,添加微量 NiO 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 可获得实用的压电变压器材料配方。

(2) $xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $yPbZrO_3$ - $zPbTiO_3$ 。此材料具有较高的热电系数^[7]和高介电常数,在掺入 NiO 或 $LiBiO_2$ 时其烧结温度可以降到 800°C ^[8-9],适合于制作红外探测器或多层陶瓷电容器。

(3) $xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $yPbZrO_3$ - $zPbTiO_3$ 。此材料特点是稳定性好,烧成范围宽,成份易控制,致密度高,绝缘性能优良,介电和压电性能优良。多用于制作致动器^[10],压电超声马达^[11]和多层电容器^[12]等器件。

以上体系的PZT基压电材料,有一个共同特点,就是基体中加入第三组元之后,其介电性能达到了极大提高。然而,对于压电器件的实际应用来说,一个实际问题就是在室温的情况下能够使用,从前面对三元系的居里温度推断可以看出, PZN 不仅具有高达22000的介电常数、宽化的介温曲线和优异的偏压特性和低至 1050°C 的合成温度,而且具有较高的居里温度 140°C ,用 PZN 作为第三组元有利于提高PZT的压电性能和介电性能,有利于压电器件在常温下工作,是添加第三组元的首选。

1.2.3 PB'B"-PZT 的弛豫性能研究

铁电体(FE)的典型特征是存在自发极化,且自发极化具有两个或多个可能的极化方向,在外场作用下,自发极化可发生转向和重新取向。铁电体的典型结构之一为复合钙钛矿结构 $A(B'B'')O_3$,见图1-4,其中A占据A位, B'、B''占据B位,

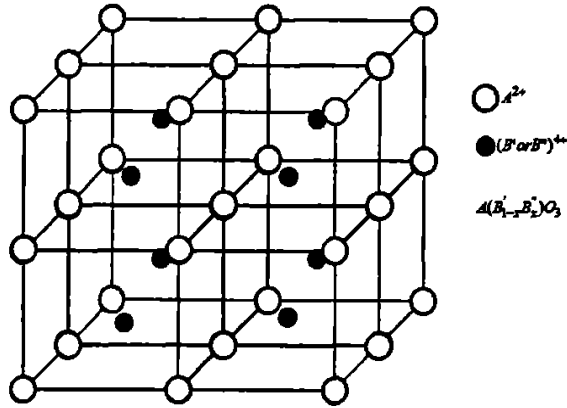


图1-4 复合钙钛矿结构 $A^{2+}(B'_{1-x}B''_x)^{4+}O_3^{2-}$ 示意图

Fig 1-4 An illustration of the complex perovskite structure $A^{2+}(B'_{1-x}B''_x)^{4+}O_3^{2-}$

即在等同的晶格位置上存在一种以上的离子,由于A, B位离子的种类和价态不同,可以形成各种各样的固溶体和化合物。人们在研究中发现有一种结构类似 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的PB'B"型的铁电体,除了具有高的介电常数外,还具有独特的弛豫性能,通过它可以传统理论认为毫无关系的弛豫性和铁电性联系起来,从而形成一种特殊的铁电体-弛豫型铁电体(Relaxor Ferroelectrics, RFE)。

弛豫铁电体具有两个特征:(a)频率色散,即在 T_m 附近低温侧介电峰和损耗峰随测试频率的提高而略向高温方向移动,而介电峰值和损耗峰分别略有降低和增加;(b)弥散相变(DPT),即顺电-铁电相变是在一定的温度区域内发生,表现为介电常数与温度的曲线中,介电峰的宽化。图1-5为弛豫铁电体 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 和普通铁电体 $BaTiO_3$ 介电温谱的比较^[13]。

目前,对于弛豫机制的理论研究主要是通过建立合适的理论模型来解释物理现象,目前得到公认并得到广泛应用的理论有:G.A.Smolenski成分起伏理论^[14]、L.E.Cross的超顺电态理论^[15]、姚熹的微畴-宏畴转变模型^[16-17]、有序-无序理论^[18-19]和D.Viehland等人的自旋玻璃模型^[20-25]以及程忠阳的新玻璃模型^[26-27]。

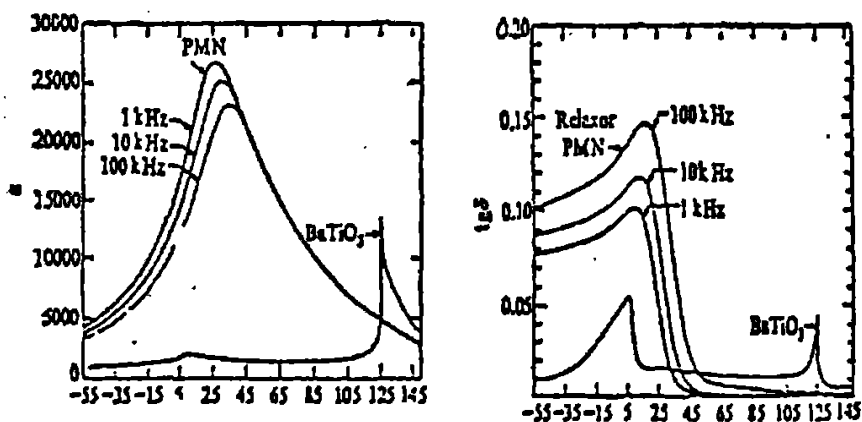


图1-5 弛豫铁电体PMN-PT、普通铁电体BT在1 kHz的典型介温特性

Fig 1-5 Typical dielectric properties for relaxor ferroelectrics

PMN-PT and normal ferroelectrics BT at 1 kHz

G.A.Smolenski的成分起伏理论是许多理论模型的基础,它指出在RFE内部存在化学组成和结构的不均匀性;不同区域内部具有不同的居里温度,宏观上铁电-顺电相变发生在一个宽化的居里温区,导致扩散型相变。成份起伏模型是广泛接受的理论模型,成为以后很多模型的基础。

有序-无序理论指出在弛豫铁电体中存在有序微区,这种有序微区和宏观的弛豫行为有直接的联系。N. Setter 等人在 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 的研究中发现,随着B位离子有序度的提高,PST的相变扩散现象逐渐消失,其宏观特性向正常铁电体靠近。非常重要的成果是在PMN陶瓷中,用TEM发现 $\text{Mg}:\text{Nb}=1:1$ 有序微区的存在。这些结果促使人们将RFE的扩散相变等弛豫特性与材料微观结构中几个到几十个纳米量级的有序微区联系起来。

姚熹、L.E.Cross等根据对PLZT的极化和去极化行为的研究,提出了宏畴-微畴转变模型。认为在介电峰温度 T_m 温度以上较高温度,材料基本上处于顺电态;从 T_m 降温时,RFE的介电弛豫是有极性微区的热涨落和极性微区的自发极化在外场中的定向引起的。极性微区的极化矢量是时间和位置的函数,其线度小于X射线的相干长度($<70\text{nm}$)和可见光的波长,所以X射线和光学研究中,材料呈现假立方结构。温度进一步降低,极性微区的数目增加,线度增大,活性降低,一些极性微区可以摆脱热激活,自发极化固定下来,成为微畴。但微畴的自发极化对整体平均为零。当相距很近的微畴融合成体积较大的宏畴时,可被X射线,和光学方法观察到。此时材料有弛豫型向正常铁电体转化,介电频率弥散消失。微

畴随温度和电场的变化可以解释弛豫铁电体很多特性。宏畴-微畴理论不仅可以完美的解释在PLZT中观察到的现象，而且在其它弛豫型铁电体中得到了很好的应用，殷之文等人还用HTEM直接观察到了弛豫铁电体中的微畴。

微畴和有序微区的概念并不相同，有序微区为具有一定化学组成的区域，如PMN中Mg:Nb=1:1的特定组成微区。而宏畴-微畴模型中的微畴是指的是一个极化中心。而且微畴的边界比较模糊和不规则，微畴模糊边界的存在对弛豫铁电体的介电、压电性能有非常大的贡献，导致RFE高介电常数的出现。而模糊边界的这种贡献将受到外界应力、电场、温度和缺陷等因素的作用。当材料内部存在缺陷时，如果是均匀分布的晶格缺陷，缺陷的存在将有利于微畴的运动，并导致介电和压电性能的提高。如果缺陷不均匀，或者尺寸较大，以及应力的存在都容易形成钉扎中心，不利于微畴的运动。在多晶多相的陶瓷材料中，这些作用将更加明显，在实践上可以利用这些特性来提高材料的性能。

借鉴铁磁学的研究，L.E.Cross等人将极性微区的概念加以推广和深化，提出了超顺电态理论。超顺电态理论认为弛豫型铁电体中的极性微区可类比于超顺磁种的自旋簇，超顺电态可以类比于超顺磁态。在理想的对称结构中，极化状态在各个方向上等同，总的微区极化为零。而在弛豫铁电体中，由于复杂氧化物中微区化学组成的不均匀性，导致材料微观对称性的变化，使微区极化沿不同方向的自有能不同，引起微区极化矢量在各个方向上停留的时间长短不同而使其表现出净的微区极化。当温度降到一定程度时，微区的极化矢量固定在自有能最低的地方，形成极性微畴。不同体积的微区的跃迁频率不同，即弛豫时间不同，从而导致了弛豫型铁电体在很宽范围内的介电弥散。超顺电态理论能很好的解释弛豫型铁电体中很多的现象，如高介电常数、高损耗及老化行为。

以上各种模型都能够解释弛豫型铁电体中的许多行为，然而，每种模型都具有局限性，它们的共同点是注意到了弛豫型铁电材料纳米尺度的特征和不均匀性是其独特行为的特征。

以上主要是针对PB'B''型体系进行的研究，对于具有铅基复合钙钛矿结构的PB'B''-PZT而言，由于B位离子由四种元素组成，因此，使得研究更加复杂困难。本文通过试验，系统的研究了PZN-PZT体系的弛豫现象，并给予了合适的理论解释。

1.2.4 PZN-PZT 研究现状及应用

近年来,因为 PZN-PZT 具有优异的介电,压电性能以及潜在的应用前景,已经引起了国内外学者的广泛关注。目前,主要集中在两方面进行研究:一是,PZN-PZT 准同型相界(MPB)的研究^[28-30];二是,PZN-PZT 掺杂改性的研究^[31-34]。

Kim 等人^[28-29]较详细地研究了获得三元体系 $x\text{PZN}-y\text{PZ}-z\text{PT}$ 的准同型相界陶瓷的方法,并从实验上获得准同型相界上的压电陶瓷 $0.5\text{PZN}-0.5\text{PZT}$ ($Zr/Ti=0.47/0.53$) 体系。其在 1100°C 烧结的性能为:压电系数 d_{33} 可达 $425-550\text{pC/N}$,介电常数可达 20000 左右,机电耦合系数 $k_p > 60\%$,居里温度高达 235°C ,可用于超声马达、制动器和电容器。

PZN-PZT 掺杂主要是为了提高压电陶瓷的电学性能。殷庆瑞^[31]经过对 PZN-PZT 掺入 La_2O_3 ,用热压法获得了透明陶瓷,其在 1200°C 烧结6个小时的性能为:透光范围可从紫外的 190nm 一直延伸到红外的 11000nm ,比纯的 PZN 单晶的透光率还要高, d_{33} 高达 750pC/N ,可以用于制作光开关,医学激光器等器件;朱满康和侯育冬^[32-33]在 $0.2\text{PZN}-0.8\text{PZT}$ 体系中分别掺入 $0.1\text{wt.}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $0.3\text{wt.}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$,同在 1200°C 烧结,压电性能分别为:掺入 Fe_2O_3 , $k_p = 0.63$, $d_{33} = 454\text{pC/N}$,掺入 Cr_2O_3 , $k_p = 0.70$, $d_{33} = 491\text{pC/N}$,是制作压电变压器,致动器,超声马达的良好材料。

以上可以看出,尽管可以通过调节 $x\text{PZN}-y\text{PZ}-z\text{PT}$ 中 x,y,z 值或通过掺杂能使 PZN-PZT 体系的电学性能得到极大的提高,然而烧结温度过高,造成必须用昂贵的金属 Pt、Pd 作为多层压电器件的内电极,以防止电极在烧结过程中被氧化,若能降低烧结温度,则可以用 Ag、Ni 作内电极,从而大大降低生产成本^[35],所以低温烧结势在必行。

1.3 低温烧结研究机理

压电陶瓷材料由于优异的压电性能而得到非常广泛的应用。但是,高温烧结下铅的挥发能导致化学计量比偏离、性能下降,并且污染环境。目前常用的密封烧结法、气氛片法、埋粉法、过量铅法等只是为了保证配方中的化学计量比不变,不能从根本上消除铅挥发。抑制铅挥发积极而有效的方法是实现压电陶瓷材料的低温烧结^[36]。另外,开发低温烧结压电陶瓷材料也是发展高性能、高可靠性、低成本多层压电陶瓷器件的重要研究方向^[37-38]。

20世纪70年代, S. Takahashi首先研究了在PZT中添加 $\text{PbF}_2\text{-NaF}$ 的低温烧结特性, 烧结温度可降到 800°C ^[39]。现在, 降低烧结温度的途径主要包括两种:

第一, 通过改进烧结工艺或制粉工艺来实现低温烧结。采用化学方法制备超细粉体如溶胶-凝胶法^[40]、水热法^[41]、沉淀法^[42]等, 虽然能够降低烧结温度, 但降温幅度有限, 而且并非所有原料都可通过化学合成法制取; 采用热压烧结法^[43]产生的晶粒取向在冷却时可产生内应力, 从而影响压电性能, 而且成本较高。

第二, 通过在压电陶瓷中加入低熔点物质的方法以实现低温烧结。在基料中加入助熔剂后, 存在三种低温烧结方式: 第一种是通过形成固溶体来降低烧结温度, 离子置换使晶格发生畸变、增加结构缺陷、降低电畴间的势垒, 从而有利于离子扩散促进烧结。但是, 离子置换要在一定的条件下进行且产生的结构缺陷有限, 故降温幅度不大; 第二种是通过形成液相烧结来降低烧结温度, 液相烧结中的晶粒重排、强化接触可提高晶界的迁移能力, 使气孔充分排出、促进晶粒发育和提高瓷体致密度, 从而达到降低烧结温度的目的。尽管通过形成液相降低烧结温度效果明显, 但液相生成物一直保留在陶瓷微观结构中, 这会导致材料性能恶化; 第三种方式是通过过液相烧结来降低烧结温度并改善性能, 低熔点添加物在烧结过程中先形成液相促进烧结, 而在烧结后期又被回吸入主晶格起到掺杂改性作用。利用低熔点添加物的“双重效应”可在大幅度降低烧结温度的同时提高电性能, 且成本低、工艺简单, 是目前实现压电陶瓷低温烧结的一种理想方法^[44]。本论文中即采用了过液相烧结的方式。

1.4 本课题的研究内容

压电陶瓷的低温烧结, 不仅能解决铅挥发所造成的组成波动、性能下降及环境污染等问题, 还可采用高银或全银内电极取代昂贵的钯电极做内电极, 从而显著降低叠层电子器件的生产成本。所以, 低温烧结研究具有很大的经济效益和社会效益。

基于此, 本文具体研究内容如下:

本文首先选取了处于 PZN-PZT 准同型相界线上的 0.5PZN-0.5PZT 做为研究对象, 探讨了烧结温度对其相结构、烧结性能以及弛豫性能的影响。并在此基础上, 选取 Li_2CO_3 作为低温助熔剂, 对 0.5PZN-0.5PZT 陶瓷进行低温烧结研究。采用密度测量、粉末 XRD 分析、SEM 和 TEM 观察以及 Raman 散射光谱分析对

不同 Li_2CO_3 含量情况下 0.5PZN-0.5PZT 陶瓷的微观结构进行表征；采用 LCR 数字电桥、准静态 d_{33} 测试仪、Agilent 4294A 阻抗测试仪等测试技术对陶瓷的电学性能进行表征；通过微观形貌分析、相结构分析和拉曼分析揭示 Li_2CO_3 加入量对低温烧结陶瓷微观结构、弛豫性能和电学性能的影响，探讨了过渡液相的烧结机制，从而为实际应用压电陶瓷做一些准备工作。

第2章 样品的制备及表征

2.1 样品的合成工艺路线

2.1.1 0.5PZN-0.5PZT 压电陶瓷的合成工艺路线

采用一步合成固相烧结法制备 0.5PZN-0.5PZT 压电陶瓷。在烧结工艺上, 采用铅保护气氛法, 把 PbZrO_3 粉末($\text{PbO}:\text{ZrO}_2=1:1$)放在陶瓷片周围并置于密闭坩埚中, 从而起到补充 PbO 的作用, 有助于获得更致密的陶瓷、抑制陶瓷体内的 PbO 挥发、更好地促进液相烧结。

所用原料及纯度如下: Pb_3O_4 (A.R.)99%、 ZnO (A.R.)99%、 Nb_2O_5 (A.R.)99%、 ZrO_2 (A.R.)99.5%、 TiO_2 (A.R.)99%。首先按照化学计量比称量 Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 , 用行星磨在聚乙烯罐中混合球磨(乙醇, 锆球) 24 小时。球磨后的湿料放在烘箱中烘干(80°C , 6 小时)。烘干后放在带盖刚玉坩埚中在 900°C 预烧 4 小时。将预烧粉再次球磨 24 小时, 烘干, 经 PVA 造粒后干压成型(100Mpa) 制成圆片, 并在 500°C 排胶。然后将样品在铅气氛保护 $900\sim 1300^\circ\text{C}$ 下烧结 2 小时。烧成后的样品经打磨、抛光后, 将银浆涂敷在上下表面, 在 600°C 烧渗银电极。样品的极化在硅油中进行, 温度为 120°C , 极化电压为 $3\text{KV}/\text{mm}$, 极化时间为 30 分钟。极化后的样品经过 24 小时的自然老化。然后进行电性能测量。其具体工艺流程如图 2-1。

2.1.2 0.5PZN-0.5PZT 压电陶瓷的低温烧结合成工艺路线

采用传统固相合成法制备 $\text{Pb}_{1.01}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})_{0.5}\text{O}_3+x \text{ wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ (0.5PZN-0.5PZT-L)压电陶瓷, 烧结过程仍在铅保护气氛下进行。所用原料均为纯度在 99.5%以上的分析纯: Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 Li_2CO_3 。首先预合成出纯钙钛矿相的 0.5PZN-0.5PZT。其次, 根据体系组成按照化学计量比称量 0.5PZN-0.5PZT 和 Li_2CO_3 , 其中 Li_2CO_3 加入量分别为 0.0 wt.%、0.3 wt.%、0.5 wt.%、1.0 wt.%、1.5 wt.%和 2.0 wt.%。经过 24 小时球磨、造粒、压片和排胶后, 在 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 烧结 2 小时制备出样品。然后, 经烧渗银电极、极化处理, 进行电性能测量。其具体工艺流程如图 2-1。

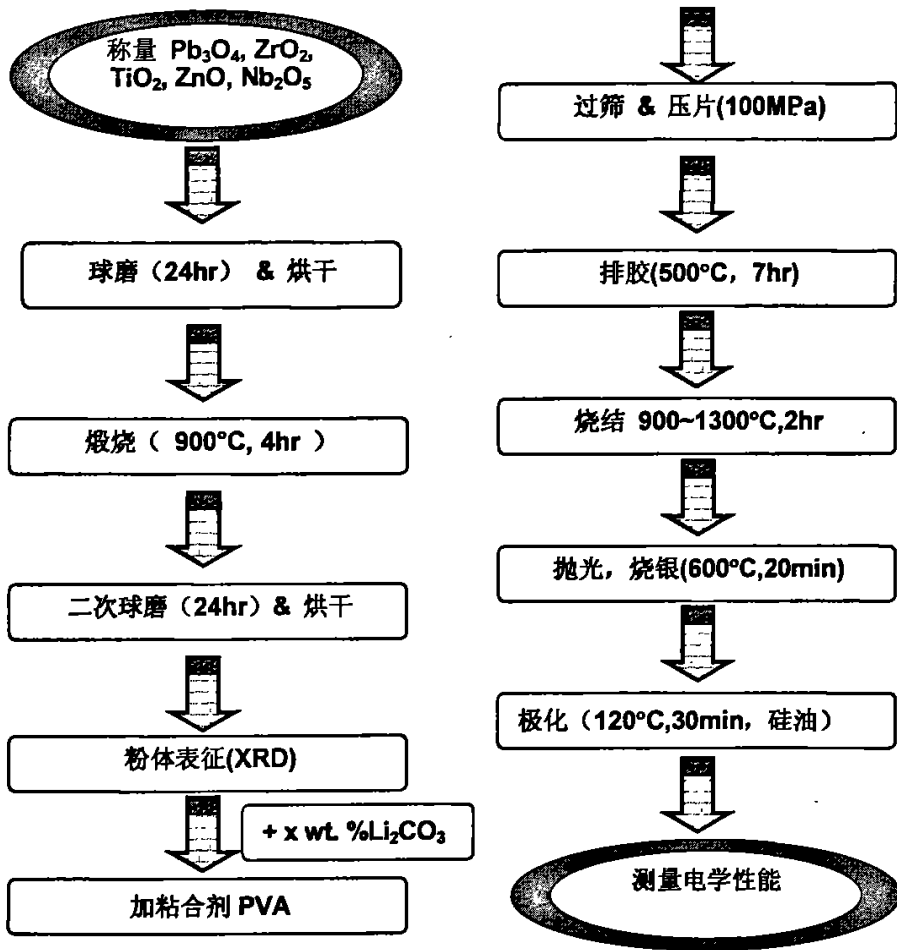


图 2-1 一步合成法制备 0.5PZN-0.5PZT 压电陶瓷的工艺流程图

Fig 2-1 Experimental procedure of 0.5PZN-0.5PZT piezoelectric ceramics prepared by the one-step solid-state reaction method

2.1.3 热蚀 Thermal etching(TE)实验

热蚀是材料经抛光处理后的表面在一定温度下保温一段时间,由于表面能各处不同,热处理能够释放表面能量,促使晶界光洁,从而使得表面上出现峰谷层状结构的一种工艺方法^[45]。热蚀的结果使晶界清楚,能够满足光学和电子显微技术的测量,材料不同,热蚀条件也不同,例如:氮化硅需要在真空密闭氮气做保护气氛的环境下进行热蚀。

对于测量晶粒大小而言,可以说,热蚀是最直观、最精确的观察晶粒尺寸的必要方法。本实验热蚀条件是:对陶瓷断面依次用粗砂纸,细砂纸,粗抛光布,

细抛光布进行抛光,然后在低于烧结温度约100°C的情况下保温30分钟进行热蚀,如图 2-2所示。

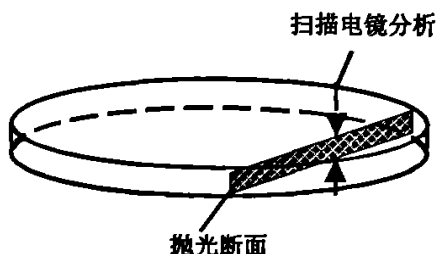


图 2-2 断面抛光图

Fig 2-2 Diagram of fracture and polishing surface

2.2 样品的表征

2.2.1 密度测量

采用梅特勒 METTLER TOLEDO XS104 分析天平(瑞士)测定陶瓷的密度 ρ (g/cm^3),具体方法如下:将样品清洗干净,放入干燥箱内,在 115°C 烘干 4 小时,再放入干燥皿内冷却到室温,用电子天平称出样品在空气和水中的质量,由程序计算直接读出样品的密度。

对于 0.5PZN-0.5PZT 多元体系的折合密度 ρ_0 可按公式(2-1)计算:

$$\rho_0 = M_{PZT} \times \rho_{PZT} + M_{PZN} \times \rho_{PZN} \quad (2-1)$$

式中 M_{PZT} 、 M_{PZN} ——为 PZT 和 PZN 的相对摩尔含量(%);

ρ_{PZT} 、 ρ_{PZN} ——为 PZT 和 PZN 的理论密度(g/cm^3)。

在体系中加入 Li_2CO_3 后的相对密度 d 可按公式(2-2)计算:

$$d = \frac{\rho}{\rho_0 + 2.11 \times M_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} \quad (2-2)$$

式中 ρ_0 ——基体成分的折合密度;

d ——相对密度;

$M_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ —— Li_2CO_3 在体系组成中的摩尔含量;

2.11 g/cm^3 —— Li_2CO_3 的理论密度^[46];

ρ ——体积密度。

2.2.2 XRD 分析

对样品采用粉末x射线衍射法[XRD; Model Bruker 8D Advance, Germany]在

衍射角 $2\theta=20-70^\circ$ 的范围进行扫描, 试样的钙钛矿含量可按公式^[47](2-3)计算:

$$Perov\% = \frac{I_{perov}}{(I_{pyro} + I_{perov} + I_{PbO})} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中 $Perov\%$ ——钙钛矿相的相对含量;

I_{perov} ——钙钛矿相的(110)最强衍射峰的强度

I_{pyro} ——焦绿石相的(222)最强衍射峰的强度

I_{PbO} ——PbO 的最强衍射峰的强度

对 $2\theta=45^\circ$ 附近的衍射峰进行精细扫描, 扫描速率为 $0.3^\circ/\text{min}$, 步长为 0.001, 并用 Lorentz 函数进行拟合, 以确定四方(002)、(200)和三方(200)峰的相对位置和强度。四方相含量按公式(2-4)计算:

$$Tet\% = \frac{I_{(200)}^T + I_{(002)}^T}{I_{(200)}^T + I_{(002)}^T + I_{(200)}^R} \times 100\% \quad (2-4)$$

式中 $T\%$ ——四方相的相对含量; $I_{(200)}^T$, $I_{(002)}^T$, $I_{(200)}^R$ ——分别为四方(200)峰、四方(002)峰和三方(200)峰的衍射强度。

2.2.3 晶粒大小和晶界形貌

样品的微观形貌用扫描电子显微镜[SEM, Hitachi S570]观察。选取合适放大倍数的照片测量陶瓷样品的晶粒尺寸。具体方法如下: 选取热蚀后的样品中心无空洞的组织照片, 在照片上画直径为 $D(\mu\text{m})$ 的圆, 然后画出圆内晶粒个数为 P , 与圆周相交的不完整晶粒个数为 Q , 则圆内晶粒总数为 $N = P + 0.5Q$ 。然后按公式(2-5)计算平均直径 $d(\mu\text{m})$:

$$d = D/\sqrt{N} \quad (2-5)$$

式中 d ——晶粒平均直径(μm);

D ——圆的直径(μm);

N ——圆内晶粒总数。

2.2.4 透射电子显微镜(TEM)电畴观察

透射电子显微镜(TEM)以电子作为照明束, 与样品作用, 并将结果由成像放大系统处理, 形成合适的人眼可辨的放大相, 是目前对电畴结构进行观测的最直接的手段。实验使用JEM2010型透射电子显微镜, 通过衍射花样和明场形貌观测, 分析掺杂对样品微观形貌、电畴结构的影响。

2.2.5 Raman 分析

Raman 散射是由分子振动、固体中的光学声子等元激发与激发光相互作用产生的非弹性散射，是探究材料微观结构信息重要而有效的手段。Raman 光谱分析在Spex1403 拉曼分光计上进行，采用背散射几何条件、488nm Ar⁺激光器、100mW输出功率下进行，用高斯函数分析拉曼频移和相对强度。

2.2.6 介电性能测试

采用 LCR 数字电桥[Agilent HP4284A]测量电容值 C 和介电损耗 $\tan\delta$ ，并根据公式(2-6)计算相对介电常数：

$$\varepsilon_r = \frac{C \cdot t}{\varepsilon_0 A} \quad (2-6)$$

式中 C ——电容值；

t, A ——样品厚度和面积；

ε_0 ——真空介电常数(8.85×10^{-12} F/m)。

利用相对介电常数在居里温度点的异常变化来确定居里温度 T_c 。具体测量方法为：用计算机控制的 Agilent HP4284A LCR 介电温谱测试系统测试，把样品用金属夹具固定后放入温控炉内，用银线把夹具和 LCR 数字电桥相连，以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温，并每隔 1°C 记录一次电容值和介电损耗，最后测出介电常数和介电损耗随温度和频率变化的曲线。升温范围为 $20\sim 400^\circ\text{C}$ 。对应于最大介电常数处的温度就是居里温度 T_c 。测试频率为 1 kHz, 10 kHz, 1000 kHz, 1MHz。

2.2.7 电滞回线的测量

电滞回线被认为是铁电体的典型判据之一^[48]。铁电材料在外电场 E 作用下，其极化强度 P 表现出一种类似于磁滞回线的非线性介电行为，称为电滞回线。铁电体的电滞回线能够最全面地反映自发极化的存在及其宏观特性。电滞回线上所显示各个特征，对铁电材料的研制、结构的分析、极化条件的选择、铁电体的应用及铁电理论的检验都具有很大的意义。实验中的电滞回线通过由计算机控制的 Sawyer-Tower 电路自动测试系统完成。所用设备为 AixACCT-TF2000 型铁电参数测试仪。

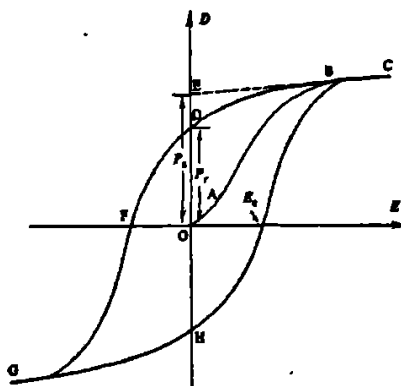


图 2-3 铁电体的典型P-E电滞回线

Fig 2-3 A typical P-E hysteresis loop in ferroelectrics.

2.2.8 交流阻抗谱的测量

在陶瓷中，交流阻抗谱与固体的微结构密切相关，因此是了解固体微结构的探针。交流阻抗谱的工作往往和扫描电镜的工作结合在一起，来确定微晶固体的微结构。这方面的工作包括研究晶粒和晶界的结构，一个分散相分散在一个连续相中等等。交流阻抗谱的工作特点是往往要根据被研究系统的特点首先提出模型和等效电路。通过讨论微结构和等效电路之间的关系，可以用等效电路的参数来研究材料在外部条件改变时微结构的变化^[49]，采用精密阻抗分析仪[Agilent 4294A, 美国]测量。

2.2.9 压电性能测试

2.2.9.1 压电常数的测量 压电常数 d_{33} 是反映力学量(应力或应变)与电学量(电位移或电场)间相互耦合的线性响应系数。通过压电应变常量 d_{mi} 可计算出单位电场引起的应变，由压电电压常量 g_{mi} 可计算出单位应力引起的电压。采用中科院声学所的准静态 d_{33} 测量仪[JZ-2A]测试压电常数。当给压电陶瓷沿极化方向施加压应力时，在电极表面就会产生电荷，并有以下关系式：

$$D_3 = d_{33}T_3 \quad (2-7)$$

式中 D_3 ——电位移；

d_{33} ——压电常数；

T_3 ——压应力；

33——第 1 数字表示极化轴方向，第 2 数字表示应力张量简约指标。

2.2.9.2 机电耦合系数的测量和计算 机电耦合系数是压电材料的一个非常重要的参量，它定义为： $k = U_i / \sqrt{U_m U_e}$ 式中 U_i 为压电体中机电相互作用能密度， U_m 为压电体中机械能密度， U_e 为介电能密度。通常，采用精密阻抗分析仪[Agilent 4294A, 美国]测量压电振子的谐振频率和反谐振频率，根据谐振-反谐振法计算平面耦合系数 k_p 。当 $\Delta f = f_a - f_r$ 较小时，径向机电耦合系数 k_p 可根据下式计算：

$$k_p = \sqrt{2.53 \times \Delta f / f_r} \quad (2-8)$$

式中 f_a ——反谐振频率；

f_r ——谐振频率。

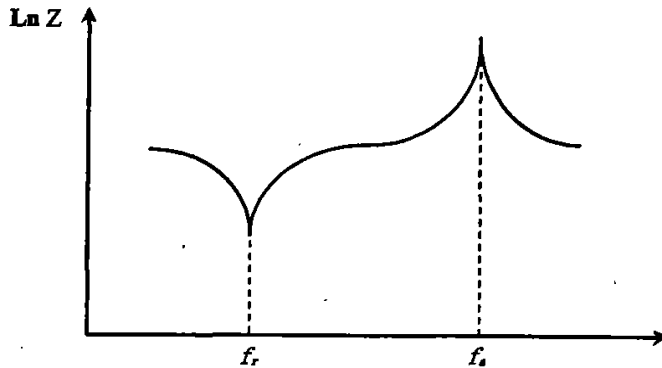


图 2-4 典型的阻抗谱曲线

Fig 2-4 typical impedance curve

2.3 本章小结

1. 采用一步合成固相烧结法制备 0.5PZN-0.5PZT 压电陶瓷；采用 Li_2CO_3 为低温烧结助剂，对 0.5PZN-0.5PZT 压电陶瓷进行低温烧结。
2. 通过 XRD、SEM、TEM 和 Raman 散射观察陶瓷的相结构，晶粒大小，断(表)面形貌和电畴。
3. 通过介电常数、压电常数、机电耦合系数和弥散度的测量与计算，对陶瓷的微结构和电学性能进行表征。

第3章 烧结温度对0.5PZN-0.5PZT陶瓷微观结构和电性能的影响

3.1 引言

PZT是具有典型的 ABO_3 型钙钛矿结构的二元固溶体,在准同型相界MPB附近,三方-四方两相共存,压电活性较高,如果材料组成选择在该范围内,就可以得到具有最佳压电性能的材料^[50]。为充分满足实际应用对压电陶瓷性能的综合要求,通常通过A、B位掺杂或者添加第三组元来改善PZT压电陶瓷的介电、压电和机械性能^[51-52]。PZN是一种典型的弛豫铁电体,具有高的居里温度和良好的介电性能,将PZN与PZT复合形成的三元系压电陶瓷PZN-PZT具有优异的介电性能和压电性能。目前,PZN-PZT体系已经成为压电陶瓷领域的一个研究热点^[53]。研究发现,烧结过程对陶瓷结构及其性能的影响甚大,尤其是由于陶瓷烧结不致密而引起的性能恶化,使压电器件的应用范围大大缩小,所以,为满足实际压电器件的要求,有必要对PZN-PZT三元系陶瓷进行系统研究。

烧结温度是烧结过程中的一个关键参数。有关烧结温度对PZT基压电陶瓷的研究已经得到了广泛研究。Rukmini等人研究了烧结温度对 $Pb(La, Li)-(Zr, Ti)O_3$ 陶瓷介电和压电性能的影响,发现陶瓷的介电和压电性能在烧结温度为 1300°C 处出现极大值^[54]。Miclea和Tanasoiu研究表明,提高烧结温度有利于提高PZT基陶瓷的烧结密度,使机电耦合系数 k_p 提高^[55]。朱志刚等人研究了烧结温度对PMS-PZT系陶瓷结构和压电性能的影响,当在 $1100^\circ\text{C}\sim 1150^\circ\text{C}$ 烧结时,反应物中的 PbO 和 Sb_2O_5 可以发生反应形成液相,促进陶瓷的致密化,并在晶界上作为二次相富集,随着烧结温度的升高,它们能够重新进入主晶格,形成单一的钙钛矿结构,在 1240°C 获得了高介电系数 $\epsilon_r=1530$ 和高机械品质因数 $Q_m=1250$ 的材料^[56]。Chen的研究表明,随着烧结温度的提高,PMnN-PZT陶瓷的相结构由三方相向四方相转变,晶粒不断长大,烧结温度处于 $1050^\circ\text{C}\sim 1250^\circ\text{C}$ 时,三方相和四方相共存, 1250°C 的样品机械品质因数 Q_m 高达2100,特别适合于制作压电变压器^[57]。然而,有关烧结温度对0.5PZN-0.5PZT陶瓷的相结构和弛豫性能的研究尚未见报道。

本论文选取具有良好介电和压电性能的0.5PZN-0.5PZT压电陶瓷作为研究基

体,系统研究了烧结温度对陶瓷微观结构和电学性能的影响。结果表明,烧结温度促进了体系中三方-四方相转变,适当提高烧结温度不仅可以使晶粒长大,而且可使弥散行为减弱、离子有序度加强、并能显著提高陶瓷的电学性能。

3.2 研究体系的成分设计

本体系的组成为 $\text{Pb}_{1.01}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})_{0.5}\text{O}_3$ (缩写 0.5PZN-0.5PZT)。为了得到较高的介电常数,选择高介电常数的 PZN 弛豫铁电体作为第三组元进行复合。由于实用的压电器件对居里温度 T_c 要求较高 230°C ,而弛豫型铁电材料 PZN 的居里温度相对较低(140°C),为了提高体系的居里温度 T_c ,PZT 选择在 $\text{Zr}/\text{Ti}=0.47/0.53$ 的四方相附近,主要是因为富 Ti 能够提高居里温度。另外,为了稳定 PZN 的钙钛矿结构,PZT 的含量应该在 40%以上,否则会有焦绿石相生成。在组成中加入 1mol.%的 PbO 是为了在较低温度下形成液相,提高烧结密度,并补充铅挥发,从而降低体系的组成波动^[58]。最终为了使得我们所研究的体系具有准同型相界结构,所以研究体系中 PZN 与 PZT 的组成比确定为 0.5/0.5。

3.3 结果和讨论

3.3.1 微观结构分析

3.3.1.1 钙钛矿稳定性 图 3-1 是 0.5PZN-0.5PZT 在不同煅烧温度下,煅烧 4 个小时所得的 XRD 图谱。从图中可以看出,当煅烧温度为 800°C 时,有大量的焦绿石生成,经过验证,大量的焦绿石相是 $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Zn}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ ^[59],随着煅烧温度的提高,焦绿石相逐渐向钙钛矿相转变,这说明烧结温度的提高促进了焦绿石相向钙钛矿相转化。当煅烧温度升高到 900°C 时,仅有微量的焦绿石相生成,当煅烧温度继续升高到 950°C 时,所制备的样品钙钛矿相含量达到 100%。考虑到煅烧温度之后的烧结对粉体的活性要求很高,高温下煅烧的粉体不利于后期烧结,所以本试验所有制备粉体过程都采用煅烧温度为 900°C 。

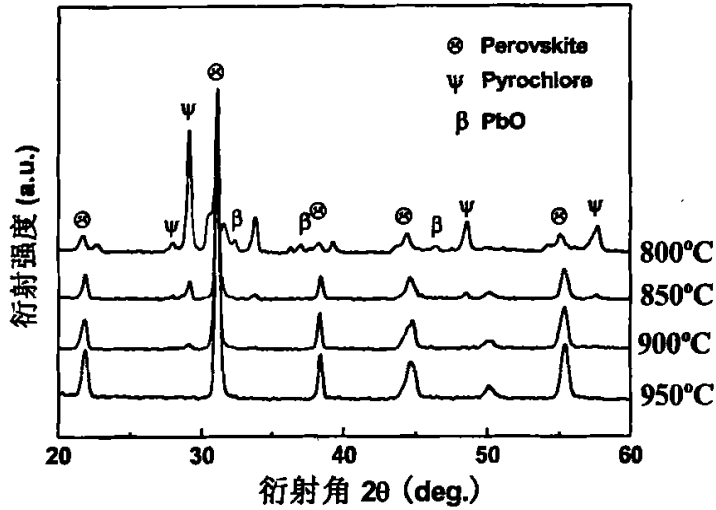


图 3-1 0.5PZN-0.5PZT 在不同煅烧温度下的 XRD 谱图

Fig 3-1 XRD patterns for 0.5PZN-0.5PZT calcined at varies temperature

3.3.1.2 密度与微观形貌分析 图 3-2 和图 3-3 是不同烧结温度下样品的烧结密度和 SEM 照片。当烧结温度为 900°C 时晶粒尺寸较小，气孔率大，随着烧结温度的提高体系晶粒尺寸不断增大，致密度提高。当烧结温度达到 1150°C 时，晶粒均匀、晶形饱满、晶界清晰、气孔少，密度达到最大值，继续升高烧结温度必然导致烧结后期晶粒长大、晶界移动速率过快，这对气孔排除不利^[60]，于是气孔率又开始增加，降低烧结密度。

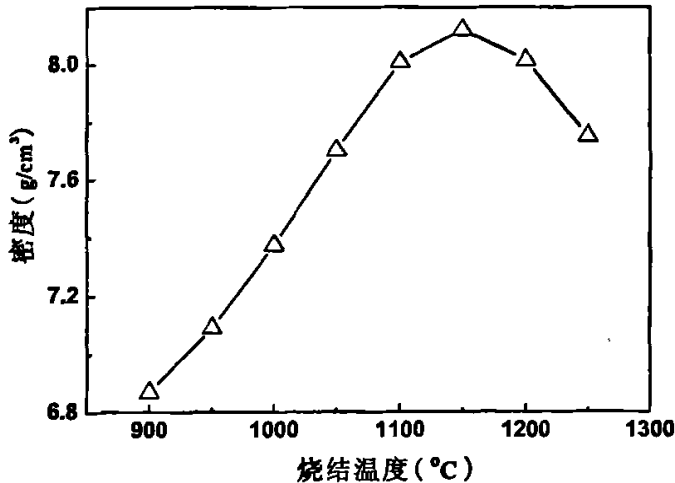


图 3-2 不同烧结温度下的样品密度

Fig 3-2 Specimen density with different sintering temperatures

烧结的致密性与陶瓷体中气孔的排除相联系，主要取决于闭孔排气阶段。在烧结过程中，铅的扩散相当快，而氧的扩散最慢，所以 Pb 空位的增加并不能够增加烧结密度。相反，烧结密度的提高与 B 位离子的取代程度存在密切关系^[61]。在烧结过程中，空气中的氧原子与氧空位进行平衡互换，使闭合气孔与外界氧气氛之间形成氧浓度梯度，从而降低闭合气孔中的氧的压力、促使气孔排出，促进烧结致密。随着烧结温度的提高，在固溶限度内，由于 $(Zn,Nb)^{4+}$ 对 $(Zr,Ti)^{4+}$ 位的相互取代，产生 Zn^{n_z} 电子和 $Nb^{n_{Ti}}$ 空穴，此种取代过程能够增加扩散，传质过程带动了氧原子与氧空位复合过程，增加了反应活性，从而有利于闭合气孔的排除和烧结密度的增加^[62]。

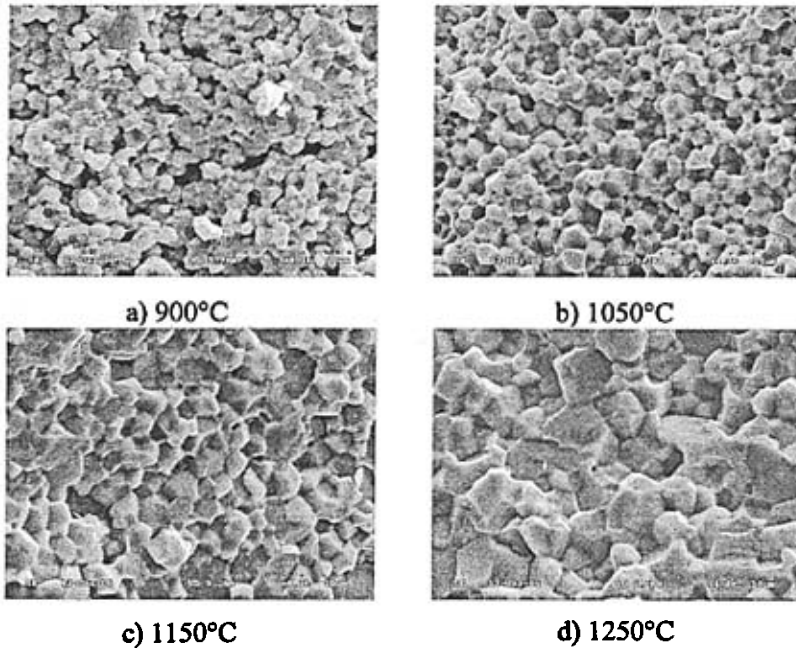


图 3-3 不同烧结温度下样品的扫描电镜断面微观形貌

Fig 3-3 SEM micrographs of the fracture surface of the specimens with different sintering temperatures

3.3.1.3 SEM 热蚀(TE)分析 图 3-4 为在低于烧结温度约 100°C 的情况下保温 30 分钟进行热蚀的 SEM 图谱。从图中可以看出，和断面 SEM 相比，热蚀结果和断面结果都能够反映随着烧结温度的提高，晶粒不断长大的现象。热蚀后的晶界更加清晰，气孔更少，可有效分析晶粒的直径。从图 3-4 d-1) d-2)中还观察到了具有金刚石形状的焦绿石结构，d-2)是 d-1)放大后的效果。

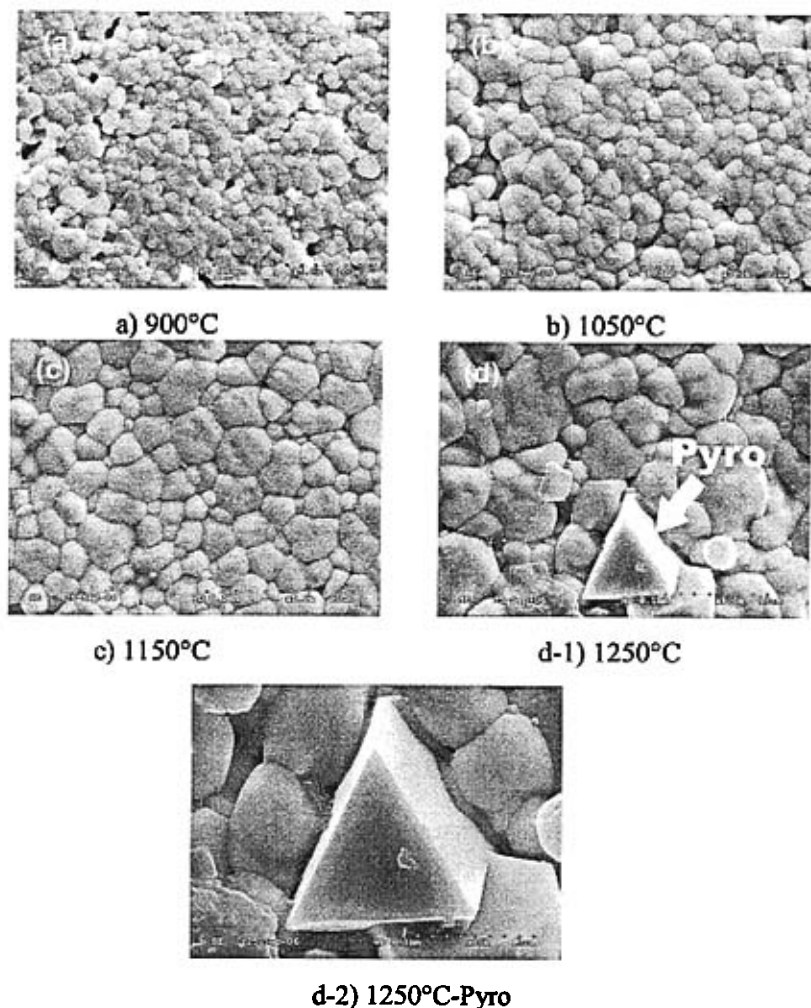


图 3-4 不同烧结温度热蚀样品的扫描电镜断面微观形貌

Fig 3-4 SEM micrographs of the surface of the TE-specimens with different sintering temperatures

3.3.1.4 XRD 分析 图 3-5 为不同烧结温度下样品的 XRD 图谱。从图中可以看出，烧结温度低于 1200°C 所有的衍射峰均为纯钙钛矿相结构，未发现有焦绿石或其它杂相。一般来讲，由于 Pb^{2+} 离子未成对电子的空间位阻效应和未成对电子与 Zn^{2+} 离子的相互作用都比较大，所以纯钙钛矿结构的 PZN 是很难获得的。而且这种相互作用会使得钙钛矿结构极其不稳定，容易迅速形成焦绿石结构，最终恶化了陶瓷的压电和介电性能。为稳定 PZN 的钙钛矿结构，常加入一些简单钙钛矿结构的化合物作为稳定剂例如 PT 或 PZT。对 PZN-PZT 体系，已有研究表明，只有当 PZT 的含量高于 40% 时，才可有效避免焦绿石相的生成^[51]。本实验中 PZT 含量高达 50%，有效地避免焦绿石相的形成。而当烧结温度升高到 1250°C 时，

由于 PbO 挥发严重, 所以有大量的焦绿石相生成也是在所难免的。而从 SEM(TE) 中观察到的金刚石状的焦绿石也再次印证了本实验的正确性。

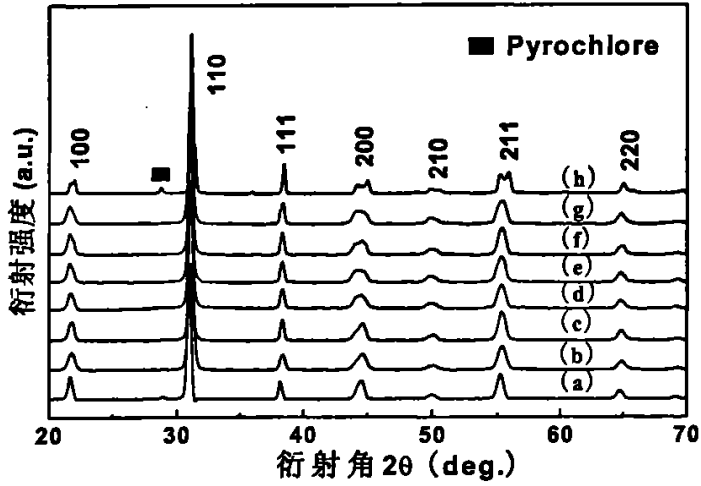


图 3-5 0.5PZN-0.5PZT 陶瓷在烧结温度为(a) 900 °C, (b) 950 °C, (c) 1000 °C, (d) 1050 °C, (e) 1100 °C, (f) 1150 °C, (g) 1200 °C, (h)1250 °C 的 XRD 图谱

Fig 3-5. XRD patterns of 0.5PZN-0.5PZT ceramics sintered at (a) 900 °C, (b) 950 °C, (c) 1000 °C, (d) 1050 °C, (e) 1100 °C, (f) 1150 °C, (g) 1200 °C, (h) 1250 °C

图 3-6为 $2\theta=43\sim 46^\circ$ 范围的XRD精细扫描及Lorentz函数拟合曲线, 可见, 45°

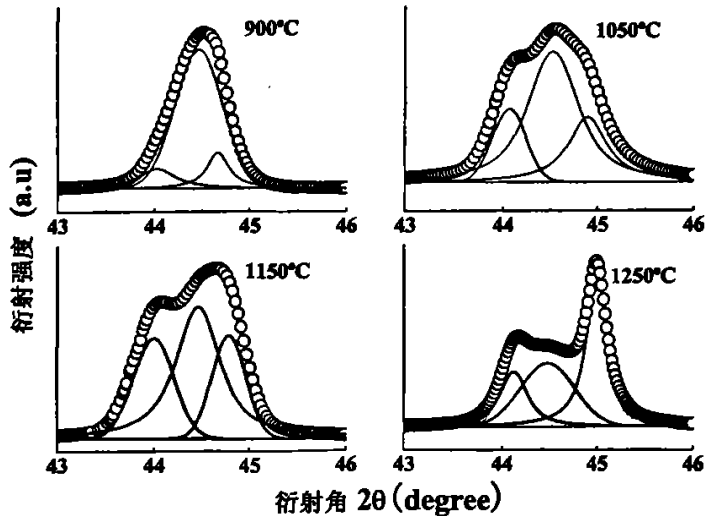


图 3-6 不同烧结温度下, $2\theta=45^\circ$ 的 XRD 精细扫描及 Lorentz 函数拟合: $(002)_T$, $(200)_R$ 和 $(200)_T$ 衍射峰

Fig 3-6 Fine scanning near at $2\theta=45^\circ$ and Lorentz fit $(002)_T$, $(200)_R$ and $(200)_T$ reflections for 0.5PZT-0.5PZN ceramics sintered at various sintering temperature

附近的XRD衍射峰形出现明显的劈裂现象,这说明陶瓷内部结构发生变化,出现相变现象。这些峰分别对应于四方相(002)、(200)和三方相(200)的衍射,峰形的变化可以反映钙钛矿结构中三方相和四方相的转变。在900 °C时,仅有一个大峰出现,说明三方相占主导地位,随烧结温度的提高,四方相(200)和(002)峰强度逐渐增加。当烧结温度为1150 °C时,出现了三方相和四方相共存的现象,即所谓的准同型相界(MPB)。当烧结温度提高到1250 °C时,出现了明显的劈裂现象,表明此时四方相占主导地位。

3.3.1.5 TEM分析 对于1150 °C制备的样品,透射电子显微镜对电畴结构进行观测的图片见图3-7。可见,在微观上此时不仅能观察到三方畴(71°, 109°畴壁)而且能观察到四方畴(90°, 180°畴壁),体系处于多畴态,这也印证了前一节XRD所提到的准同型相界(MPB)。在900 °C和1250 °C制备的样品仅仅能观察到三方畴和四方畴。另外通过改变外电场,体系组分,退火温度等也能改变体系的相结构^[63]。樊慧庆在80PZN-10BT-10PT体系中同样观察到随温度的升高存在相变行为的现象^[64], Yoon在PNN-PT陶瓷中也观察到类似的变化^[65]。

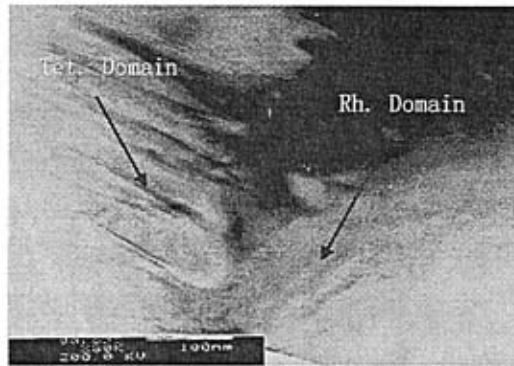


图 3-7 准同型相界样品(1150 °C 烧结)0.5PZN-0.5PZT 的透射电镜照片

Fig 3-7. TEM micrographs of the MPB ceramic 0.5PZN-0.5PZT sintered at 1150 °C

3.3.1.6 晶粒尺寸与相含量分析 为了进一步分析烧结温度对相含量的影响,四方相的含量通过(2-4)公式计算。经过计算,结果见图3-8,在烧结温度为900 °C时,四方相的含量仅占24%,低温时陶瓷的结构以三方相结构为主,随着烧结温度的提高,四方相的强度逐渐增加,45°附近的单一峰形也逐渐向劈裂峰转变,当烧结温度提高到1150 °C时,此时四方相的含量和三方相的含量各占一半,此时所获得的材料处于准同型相界上^[66]。进一步提高烧结温度到1250 °C,四方相

的含量提高到 60%。由于烧结温度对晶粒尺寸的影响非常大，因此晶粒尺寸对相

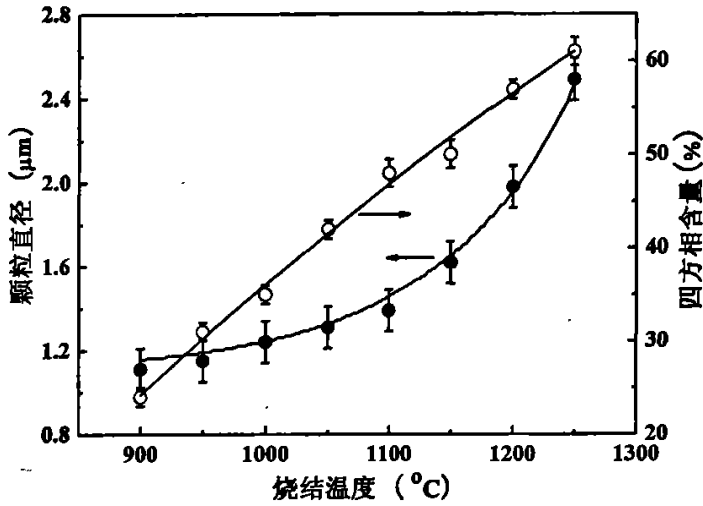


图 3-8 0.5PZN-0.5PZT 的晶粒尺寸和四方相含量与烧结温度关系的曲线

Fig 3-8 Grain size and tetragonal phase content as a function of sintering temperature for 0.5PZN-0.5PZT ceramics

含量的影响也应该考虑。图3-8中的实黑圈代表实验所得的晶粒尺寸大小，从图中可以观察到，随着烧结温度从900 °C提高到1250 °C，晶粒的尺寸也从1.1 μm长大到2.5 μm。晶粒长大的结果符合晶体生长公式^[67]：

$$d^n - d_0^n = kt \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3-1)$$

公式中 n 为晶体生长指数， T 为烧结温度， d 为在 T 时刻保温时间为 t 后的晶粒尺寸， d_0 为初始时刻晶粒的尺寸， Q 为活化能。经过和实验数据拟合，如图中黑曲线所示，计算出 $n=3$ ， $Q=125$ kJ/mol。Wagner等人^[68]认为，由于晶粒大小不同，所以样品中的内应力就不同，应力是促进相变的主要原因。在很大范围内升高烧结温度能够释放内部应力从而使样品的结构从三方相向准同型、四方相转变。另一可能解释机制是，由于所研究体系为弛豫铁电体，三方相和四方相都是由立方钙钛矿结构原型相经微小畸变而来的，它们在结构上很接近，四方相的自发极化主要是B位离子沿氧八面体四重轴[100]的位移造成的，氧八面体四重轴平行于立方晶胞的棱边，所以四方相中自发极化有6个可能方向。三方铁电相的自发极化主要是B位离子沿氧八面体的三重轴[111]位移造成的。对于 ABO_3 结构而言，三重轴平行于立方晶胞的对角线，故三方相的自发极化有8个可能方向。提高烧结温度能

够更有利于促进自发极化方向的改变。因此，提高烧结温度，增加了三方相向四方相转化的驱动力，最终导致了相结构的转变^[69]。

3.3.2 介电性能

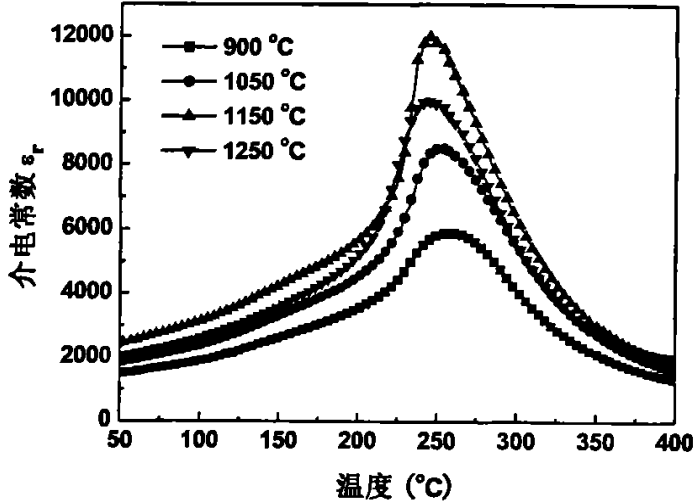


图 3-9 不同烧结温度下0.5PZN-0.5PZT陶瓷的介温谱(1 kHz)

Fig 3-9 Temperature dependence of dielectric constant at 1 kHz for 0.5PZN-0.5PZT ceramics sintered at various sintering temperature

图3-9是变温下样品的介温图谱。可见，900°C烧结的样品，其介电常数在居里温度附近的 T_m 处仅仅达到5910，而且其峰值附近的曲线明显出现了弥散相变；随着烧结温度的提高，介电常数迅速增加；当烧结温度提高到1150°C时，介电常数值为900°C烧结样品的两倍，同时，其峰值两边的曲线和其它烧结样品的曲线相比也是最窄的。对于低温下烧结的小晶粒而言，畴的种类和数量是有限的，由于晶界处强烈的耦合效应，畴壁很难反转和移动，这些效应降低了介电常数值。随着烧结温度的提高，晶粒不断长大，畴的种类和数量不断增多，此时处于多畴态，多畴态的介电活性比较高，有利于介电常数的提高。当烧结温度提高到1150°C时介电常数达到最大值，随后继续提高烧结温度，不仅没有使介电常数提高，相反还下降，其主要原因在于焦绿石的形成恶化了介电性能^[70]。

对于正常铁电体，在居里温度以上符合居里外斯定律：

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (T > T_c) \quad (3-2)$$

其中， C 居里外斯常数， T_0 居里外斯温度。

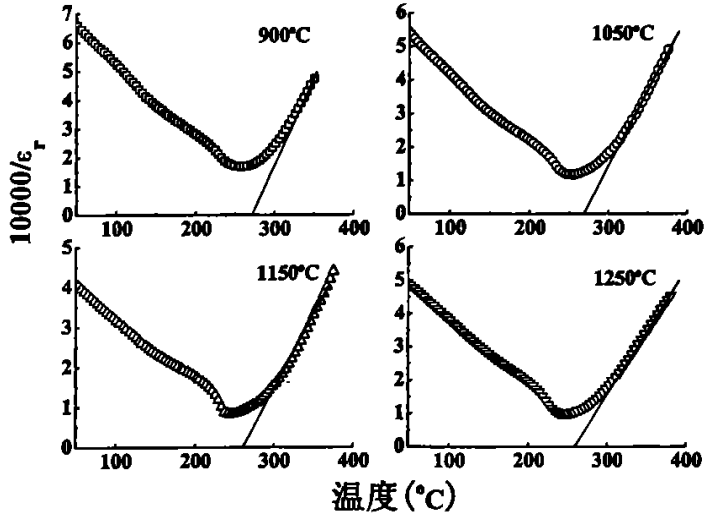


图 3-10 不同烧结温度下 0.5PZN-0.5PZT 介电常数的倒数
10000/ ϵ_r 和温度的关系曲线 (1 kHz)

Fig 3-10 The plots of inverse dielectric constant 10000/ ϵ_r as a function of temperature at 1 kHz for 0.5PZN-0.5PZT ceramics (symbols: experimental data; the solid line: fitting to Curie-Weiss law)

图 3-10是在不同烧结温度下样品0.5PZN-0.5PZT介电常数的倒数10000/ ϵ_r 和温度的关系曲线。其中黑直线为通过居里外斯定律拟合的直线。拟合结果所得参数见表3-1。 ΔT_{cm} 表示偏离居里外斯定律的温度差值:

$$\Delta T_{cm} = T_{cw} - T_m \quad (3-3)$$

T_{cw} 表示开始偏离居里外斯定律的温度值, T_m 表示介电常数最大值对应的温度。

从表3-1中可以看出,在900°C烧结的样品 ΔT_{cm} 的值高达75°C,偏离居里外斯定律较多,即 T_{cm} 要比 T_m 高的多,从图3-9介温谱上也可以看到,此时的居里温度不再是一个点而是一个区域,出现典型的弥散现象。然而,随着烧结温度的提高, ΔT_{cm} 明显呈下降趋势,当烧结温度提高到1150°C时, ΔT_{cm} 达到最小53°C,暗示着随着烧结温度的提高弥散程度有所降低。

对于弛豫铁电体,在居里温度附近服从Uchino和Nomura方程^[71]:

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{max}} = \frac{(T - T_{max})^\gamma}{C} \quad (3-4)$$

方程中, T_{max} 为最大介电常数处 ϵ_{max} 对应的温度, C 为居里型常数, γ 是描述相变扩散程度的因子,当 γ 值为1时,所研究体系为正常铁电体, γ 值为2时是完全的弛

豫铁电体。

表 3-1 居里外斯温度(T_0), 偏离居里外斯定律时的温度(T_{cw}), 以及和 T_m 的差值(ΔT_{cm}), 居里外斯常数(C), 1 kHz

Table.3-1. The Curie-Weiss temperature (T_0), the temperature above which the dielectric constant follows the Curie-Weiss law (T_{cw}), deviation (ΔT_{cm}) and the Curie-Weiss constant (C), for samples at 1 kHz

Samples	900 °C	1050 °C	1150 °C	1250 °C
T_0 (°C)	256	251	246	245
T_{cw} (°C)	331	321	299	311
ΔT_{cm} (°C)	75	70	53	66
C ($\times 10^7$ °C)	4.23	5.51	6.57	6.50

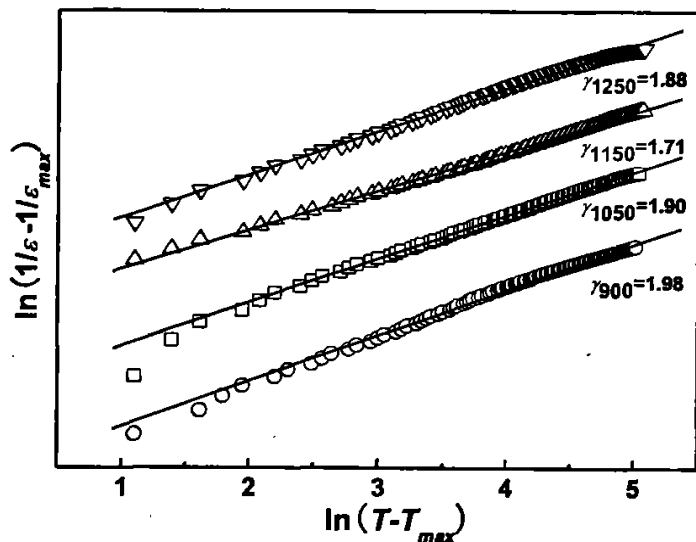


图 3-11 0.5PZN-0.5PZT样品的 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{max}) \sim \ln(T - T_{max})$ 关系曲线(符号图), 以及拟合结果(直线)

Fig 3-11 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{max})$ as a function of $\ln(T - T_{max})$ at 1 kHz for 0.5PZN-0.5PZT (symbols: experimental data; the solid line: fitting to Eq. (3-4))

为了进一步证实烧结温度对0.5PZN-0.5PZT样品弥散相变行为的影响。以 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{max}) \sim \ln(T - T_{max})$ 作图, 直线的斜率即为表征弥散程度的因子 γ 。实验结果和拟合结果见图3.11所示。拟合结果表明, 当烧结温度从900 °C升高到1150 °C时, γ 值从1.98下降到1.71, 继续升高烧结温度, γ 值又升高到1.88。前者 γ 值的下

降趋势,表明了0.5PZN-0.5PZT样品从典型的弛豫铁电体向正常铁电体过度, Zhu 等人在研究 x PMS-(1- x)PZT 体系时发现同样的相变规律,他们把 x 从 0.15 改变到 0.05时,其 γ 值从1.94下降到1.61^[72]。进一步提高烧结温度到1250°C, γ 值升高的原因可归属于Pb空位的形成。此空位使得B位离子偏离其八面体中心,增强了偶极子之间的相互作用力,有利于正常铁电体向弛豫铁电体发生转变^[73]。

3.3.3 弛豫性分析

如前所述,随着烧结温度从900°C提高到1150°C, 0.5PZN-0.5PZT样品的四方相含量增加,介电弥散减弱。900°C样品的弥散性因子 $\gamma=1.98$,表明此时样品中的电畴多以无序微畴存在,B位离子处于随机分布状态。随着烧结温度的提高,B位离子开始波动,波动在纳米尺度。对于形如PMN, PZN一类 $\text{Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 型的弛豫铁电体,一般认为弥散相变的本质是由于离子比 $\text{B}':\text{B}''=1:1$ 短程有序的产生^[74]。按照Harmer等人计算的模型^[75], $\text{Zn}:\text{Nb}=1:1$ 非化学配比的有序微区的形成导致体系出现电荷不平衡,则富Zn区的有序微畴 $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]^{0.5-}$ 是带负电的微区,而无序的母体富Nb区 $[\text{PbNbO}_3]^+$ 相应带正电^[76],这种非平衡的带正电区阻止了有序微畴的长大,通常该有序微畴的大小约为2~5nm。提高烧结温度能够引起样品局部成分波动,同时,通过拉伸非中心离子的距离和增强微畴之间的相互作用,使得局部 $\text{Zn}:\text{Nb}=1:1$ 有序畴长大,B位有序度增大。另一方面,除了形成 $\text{Zn}:\text{Nb}1:1$ 离子序外,如果考虑离子半径和离子价态,那么 $1:1$ Zr: Ti离子序产生的几率要比 $1:1$ Zr: Zn, Zr: Nb, Ti: Zn, Ti: Nb产生的几率要大的多^[77],可以理解为 Zr^{4+} (0.82 Å)、 Ti^{4+} (0.64 Å) 离子可以和 Zn^{2+} (0.83 Å)、 Nb^{5+} (0.69 Å) 离子的位置各自互换^[78]。因此,按照“自由位模型”^[79-80],在1150°C烧结的样品,其公式可以写为: $0.5[\text{Pb}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3]-0.5[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.94}\text{Ti}_{0.06})_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3]$ 。此公式这样写是和所观察到的弥散相变和介温弥散随烧结温度的提高而降低相一致的。当烧结温度超过1150°C后, γ 值降低的原因已经在上文中阐述。

鉴于上述考虑因素,可以归纳为 $1:1$ 短程有序的提高促进了弛豫铁电相变,而在较高烧结温度下Pb空位的出现有利于电偶极子的运动,增强了铁电向弛豫自发相变。

3.3.4 Raman 分析




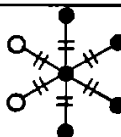
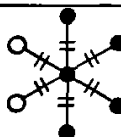
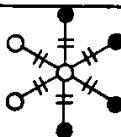
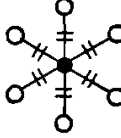
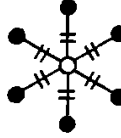
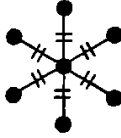
在Raman散射中,入射光与分子振动、固体晶格振动或其它各种元激发相互

作用能够引起散射光频移，因此Raman散射技术对固体内化学键的变化及短程有序非常敏感。在弛豫铁电体有序结构的研究中，Raman散射光谱技术得到了越来越广泛的应用^[81-84]。

对于弛豫铁电体PB'B''中的BO₆八面体网络来说，存在着四种类型的B-O键^[76]：B''-O···B''键，两个B''共用一个氧原子；B''-O···B'，一个B''和另外一个B'共用一个氧原子；以及B'-O···B''和 B'-O···B'键。以上四种键在化学结构上有很大的不同，因而在光谱中有它们各自的扩展频率范围。表3-2种列出了B位离子随机分布模型和纯1:1有序模型的B-O键的相对数目。尤其是对1:1有序模型，随着有序度的扩大，B''-O···B'键的数目上升，而B''-O···B''键的数目在下降，因此可以通过Raman光谱中B''-O···B''、B''-O···B'键散射强度的变化确定有序微区的变化情况。

表3-2 PB'B''中两种结构模型中的B-O-B键的类型和数目

Table 3-2 Type and number of B-O-B bonds of the two ordering modes in PB'B''

B'/B''在B位 上的分布	BO ₆ 氧八面体的类型			B-O-B 键的个数		
	 B ²⁺	 B ⁿ⁵⁺	 O ²⁻	B''-O-B'	B''-O-B''	B'-O-B'
B', B''随机分布				8/3	8/3	2/3
	(1/3)	+	(1/3)	(1/3)		
B'-B''1:1有序分布				12/3	6/3	0
	(1/3)	(1/3)	(1/3)			

为了进一步观察分析烧结温度对0.5PZN-0.5PZT体系弛豫行为的影响，我们测得了室温下不同烧结温度下的拉曼图谱。图3-12是四个烧结温度下(a)900°C，(b)1050°C，(c)1150°C和(d)1250°C样品的拉曼图谱。主要的拉曼位移峰固定在168、261、420、560、710和800 cm⁻¹六个位置。按照其它钙钛矿结构所得的结果^[73,85-86]，420cm⁻¹的带状峰是Zn-O···Zn键的伸缩模式。560cm⁻¹附近的带状峰是Nb-O···Nb键的伸缩模式，而710cm⁻¹处的宽峰则对应于1:1化学序的Nb-O···Zn键伸缩模式^[87]。固定在最右边的800cm⁻¹处的峰则和氧八面体的极化振动相关^[88]。大量研究表明^[89]：560 cm⁻¹、710cm⁻¹、800cm⁻¹三个峰的强度能够反映1:1有序度

的转变过程。

为了量化分析各种振动模式对总振动谱的贡献，对 $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带进行了高斯拟合如图3-12。总谱可以分解为中心在 $560, 710$ 和 800 cm^{-1} 的三个峰，其强度记作 I_{560} , I_{710} 和 I_{800} ，表征有序度的强度比 $(I_{710} + I_{800})/I_{560}$ 与烧结温度的关系见图3-13。由图可见，由于拉曼谱只对短程力和化学键的变化敏感^[90]，B位有序度的提高带动了极化振动的减弱，所以 $(I_{710} + I_{800})/I_{560}$ 的比值随着烧结温度的提高

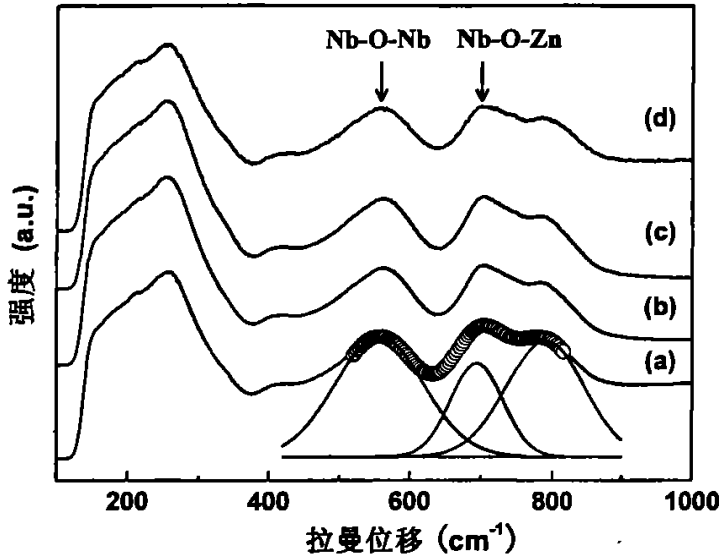


图 3-12 0.5PZN-0.5PZT样品在不同烧结温度下的拉曼光谱

(a) 900°C, (b) 1050°C, (c) 1150°C, (d) 1250°C

Fig 3-12 Raman spectra of the 0.5PZN-0.5PZT specimens sintered at

(a) 900°C, (b) 1050°C, (c) 1150°C and (d) 1250°C

而急剧降低。当烧结温度超过 1150°C 后，B位有序度反而又降低，此现象主要是由于A位空穴引起的。上述拉曼分析和介温谱所分析的结果完全一致。

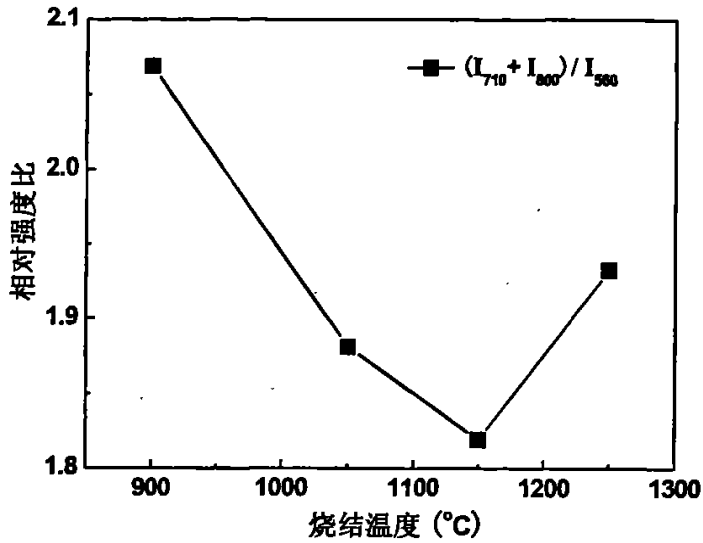


图 3-13 0.5PZN-0.5PZT样品在不同烧结温度下的 $(I_{710} + I_{800})/I_{560}$ 强度比曲线

Fig 3-13 The relative intensity ratios of $(I_{710} + I_{800})/I_{560}$ as a function of sintering temperature for 0.5PZN-0.5PZT ceramics

3.3.5 压电性能

图 3-14 为压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 随烧结温度的变化关系。由图可见，处于准同型相界上的样品其压电常数和机电耦合系数最高（烧结温度为 1150°C）。

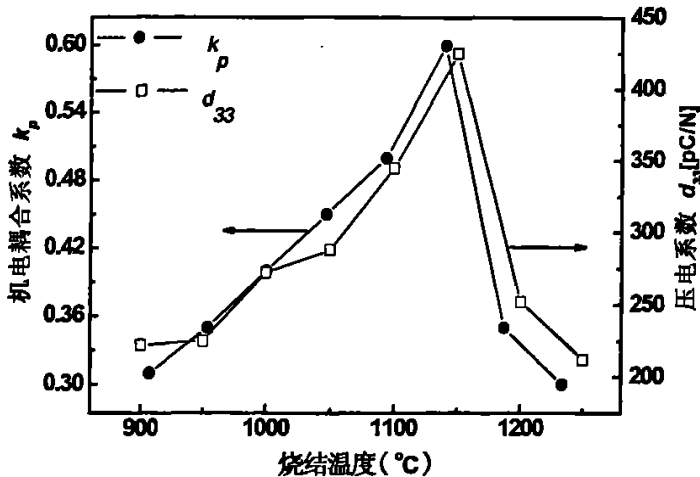


图 3-14 d_{33} 和 k_p 随烧结温度的变化

Fig 3-14 d_{33} and k_p with the different sintering temperatures

一般情况下,三方相弛豫性较强,畴的尺寸也较小,易于极化,压电性能应该较好,但由于三方相的自发极化较小和容易退极化,所以压电性能不会太好;四方相的自发极化虽然较大,但由于矫顽场较大,难于极化,压电性能也不会很好。在两相共存的准同型相界,可能的极化方向有 14 个,有利于压电陶瓷的极化,两相相互作用的结果使得位于最佳烧结温度的样品其自发极化处于最高水平,所以在准同型相界配方的压电性能最好。

对于本试验而言,在低温烧结时,样品宏观上显示为三方相,所以压电性能不好,见图 3-14,而高温烧结时,样品宏观上又显示为四方相,所以压电性能也不佳。只有当烧结温度为 1150°C 时,此时三方相的含量和四方相的含量均等而可能的极化方向又最多,所以压电性能最高。

3.4 本章小结

采用传统固相法制备了 0.5PZN-0.5PZT 陶瓷,通过研究烧结温度对 0.5PZN-0.5PZT 陶瓷相结构、显微结构及介电性能和压电性能的影响,得到了以下结论:

1. 煅烧粉体的温度必须最低达到 900°C,保温时间 4 个小时才能制备出纯钙钛矿结构的粉体,否则会有大量焦绿石形成。

2. 随着烧结温度的提高,体系的相结构由三方相向四方相过渡。当烧结温度为 1150°C 时,材料处于准同型相界上。

3. 随着烧结温度的提高,陶瓷的密度逐渐提高,晶粒逐渐长大饱满,当烧结温度达到 1150°C 时,密度达到最大值。继续升高烧结密度,虽然晶粒继续长大,但是由于 PbO 挥发严重,所以密度急剧下降。

4. 随着烧结温度的提高,陶瓷的介电常数迅速增大,当烧结温度为 1150°C 时,介电常数达到最大值,继续升高烧结温度,介电常数又开始降低。

5. 低温烧结的样品存在典型的弥散现象。随着烧结温度的提高,弥散行为逐渐减弱,离子的有序度得到提高,陶瓷由弛豫铁电体向正常铁电体发生相变。当烧结温度为 1150°C 时,弥散现象最弱,离子的有序度最高。继续升高烧结温度,由于 Pb 空位的增多,弥散现象逐渐加强,有序度减弱,陶瓷又由正常铁电体向弛豫铁电体发生相变。

6. Raman 散射是分析弛豫铁电体有序结构的一种有效方法,通过分析 BO_6

键的振动强度,可以推算陶瓷的结构,当烧结温度为1150°C时,陶瓷的有序度最大,分子式可以写为 $0.5[\text{Pb}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3]-0.5[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.94}\text{Ti}_{0.06})_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3]$

7. 准同型相界附近两相共存,自发极化的方向个数最多(可达14个),所以,1150°C烧结的样品具有最高的压电系数和机电耦合系数。准同型相界处的性能是: $\epsilon_r=12000$, $d_{33}=430\text{ pC/N}$, $k_p=0.67$, $T_c=246^\circ\text{C}$ 。

第4章 Li_2CO_3 对 0.5PZN-0.5PZT 压电陶瓷的低温烧结特性的影响

4.1 引言

PZN-PZT 压电陶瓷因具有优异的压电性能和良好的介电性能^[91-92], 已经在超声探头、致动器和超声马达^[93-94,111], 尤其是叠层电子器件方面得到应用。制备叠层压电陶瓷, 需采用共烧工艺, 要求陶瓷层的烧结温度低于 Ag/Pd 合金的熔点, 否则会发生 Ag 从 Ag/Pd 内电极扩散到陶瓷层, 从而降低了叠层压电器件的绝缘电阻, 使器件的可靠性降低。如果这样, 就不能采用高含量 Ag 的 Ag/Pd 做内电极, 这将大大增加生产成本。另外, 铅挥发使陶瓷的微观结构、物理性能尤其是压电性能难以精确控制; 同时, 铅蒸汽也对环境造成污染。因此, 低温烧结是解决铅挥发和降低多层压电器件制造成本的有效方法。PZN-PZT 的烧结温度高达 1200°以上, 限制了它的进一步广泛应用, 因此, 有必要降低 PZN-PZT 压电陶瓷的烧结温度。

在 PZT 基体中加入低熔点物质是低温烧结的常用方法, 例如通过加入 CuO ^[95]、 MnO_2 ^[96]、 PbO-WO_3 ^[97]、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ^[98-99]、 $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ ^[100]、 $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}_2$ ^[101]和 $\text{Li}_2\text{O-ZnO}$ ^[102]等都能不同程度降低烧结温度, 并对微观结构和电性能产生一定影响。但是, 加入低烧剂后, 压电性能则常常显著恶化^[103]。为了既能降低烧结温度, 又保持原有压电性能不降低, 一个重要方法就是过渡液相烧结。在较低的烧结温度下, 添加物形成的液相通过颗粒重排从而加速致密化过程; 在烧结后期, 液相被回吸入主晶格, 从而能避免恶化压电性能和机械性能的第二相, 同时, 液相回吸入主晶格引起微结构的成分起伏, 诱发介电弛豫, 则可改善材料介电常数的温度稳定性^[104-105], 对材料的整体改性起到改善作用。成功的过渡液相烧结存在以下要求: 在较低烧结温度下必须存在液相、液相对固相必须良好润湿、固相必须在液相中有适当的溶解度、烧结后期液相能够被回吸入主晶格^[97]。

为了实现对 0.5PZN-0.5PZT 压电陶瓷的低温烧结, 我们选择 Li_2CO_3 作为低烧助剂。选择 Li_2CO_3 主要基于以下考虑: 首先, Li_2CO_3 具有较低的熔点 618°C^[46], 容易在很低的温度就能形成液相; 其次, Li^+ 半径较小 (0.74 Å), 在 Li_2CO_3 过量或烧结后期, Li^+ 容易进入 B 位溶于晶格中; 再次, Li^+ 进入 B 位则会诱发介电弛豫,

能改善材料介电常数的温度稳定性,同时, Li_2CO_3 能够使压电性能在低温烧结过程中得到进一步改善;最后,进入晶格的仅有 Li^+ , 比较简单,容易分析。

Li_2CO_3 在 PZT 基陶瓷低温烧结中的应用已得到广泛研究。在 PMN-PZT 陶瓷中加入 Li_2CO_3 后^[106], 能成功地把烧结温度降低到 940°C , 导致准同型相界(MPB)发生移动, 并能显著提高其机械品质因数 Q_m 。在 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -PZT 体系中加入 Li_2CO_3 和 Bi_2O_3 的混合物, 能把烧结温度从 1100°C 降低到 800°C , 并能显著增加烧结致密度^[107]。掺有 Li_2CO_3 的 PZT 陶瓷可在 880°C 被烧结致密、陶瓷晶粒完整, 机电耦合系数 k_p 高达 60% ^[108]。可见, Li_2CO_3 是一种非常有效的低温烧结助剂。

本文把 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.51})_{0.5}\text{O}_3 + x \text{ wt.}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ 作为研究体系, 选取 Li_2CO_3 为低温烧结助剂, 研究不同 Li_2CO_3 含量的陶瓷在一定温度下的烧结特性和 Li_2CO_3 加入量对低温烧结陶瓷的微观结构和电性能的影响。结果表明, 适量的 Li_2CO_3 可以显著降低 0.5PZN-0.5PZT 陶瓷的烧结温度, 同时改善其电性能。

4.2 研究体系的成分设计

材料组成选定为 $\text{Pb}_{1.01}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})_{0.5}\text{O}_3 + x \text{ wt.}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$, 其中 $x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0$ 。加入 Li_2CO_3 是为了降低烧结温度。Li 取代部分 B 位原子可以扩大弥散程度, 提高介电性能。同时, Li 取代部分 B 位原子属于硬性掺杂^[106], 能够降低损耗。为了补偿烧结过程中的 PbO 挥发, 加入 1mol.% 的 PbO。

4.3 结果和讨论

4.3.1 微观结构分析

图 4-1 为 950°C 烧结样品的密度随 Li_2CO_3 含量的变化。随着 Li_2CO_3 含量的增加, 低温烧结陶瓷的体积密度迅速增加, $0.5\text{wt.}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ 的体积密度为 $8.07\text{g}/\text{cm}^3$ 。但是, 根据公式(2-1)和(2-2)计算的相对密度表明, 少量 Li_2CO_3 能显著增加陶瓷的相对密度; 而过量的 Li_2CO_3 则使相对密度下降。这表明, 过量 Li_2CO_3 能形成较多液相, 使相对密度降低, 同时引入更多气孔, 这对陶瓷的电性能产生恶化作用。

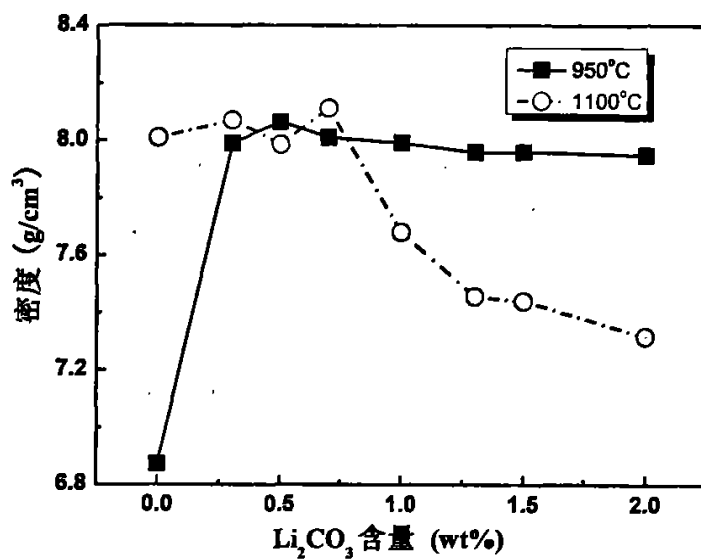
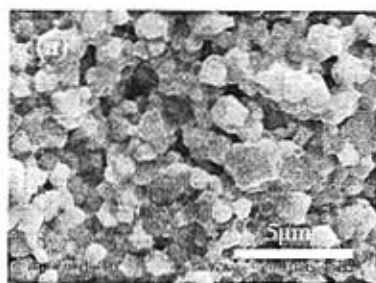
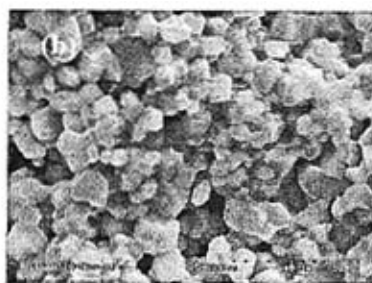


图 4-1 在 950°C 烧结样品的密度随 Li_2CO_3 加入量的关系

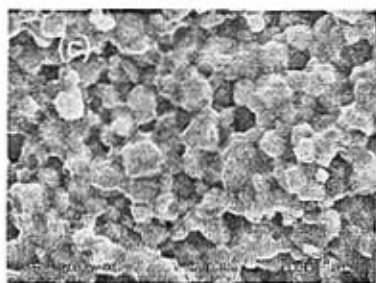
Fig 4-1 Densities of samples sintered at 950°C as a function of Li_2CO_3 contents



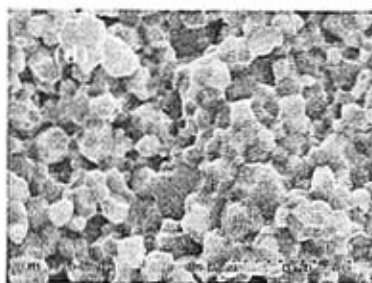
a) 0.0wt%



b) 0.3wt%



c) 0.5wt%



d) 1.0wt%

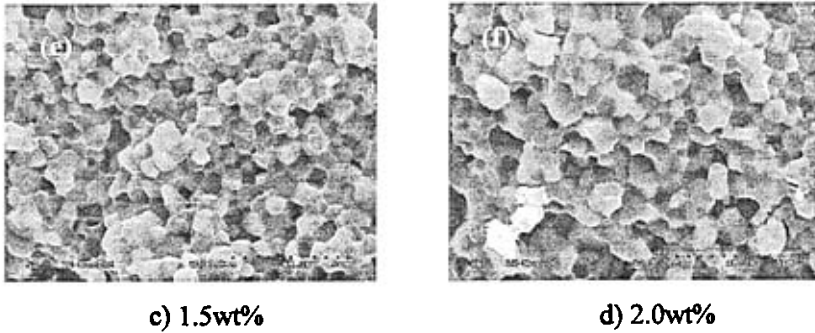


图 4-2 不同 Li_2CO_3 含量的样品在 950°C 烧结时的扫描电镜微观形貌

Fig 4-2 SEM micrograph of samples with different Li_2CO_3 content sintered at 950°C

图 4-2 为不同 Li_2CO_3 含量的样品在 950°C 烧结的 SEM 照片。在加入少量 Li_2CO_3 的陶瓷中,较大颗粒的表面粘附着团聚状的小晶粒,没有明显的晶界,在较大颗粒之间存在许多大空洞,致密性很差。由于 Li_2CO_3 熔点很低(618°C),它在 900°C 以上形成的液相和基体中的 PbO 液相,已经覆盖了部分陶瓷颗粒。随着 Li_2CO_3 的加入,晶粒开始长大,原来的空洞被填充,致密性得到提高,颗粒间的晶界也变得很清晰。这表明 Li_2CO_3 加入后形成了更多液相,能够润湿并覆盖所有的固相颗粒,促进了烧结的致密化和晶粒长大。但是,进一步增加 Li_2CO_3 含量后,晶粒尺寸反而变小,并有空洞出现。这表明,适量的 Li_2CO_3 液相能够润湿固相,并降低颗粒接触界面的能量,促进晶界迁移和晶粒长大,而过量 Li_2CO_3 则形成较多晶界相、抑制晶粒长大,并使气孔率增加^[109]。可见, Li_2CO_3 对微观结构的影响是有一定限度的。

一般来说,烧结机制对陶瓷的微观形貌的影响存在显著差别。液相烧结的过程一般存在以下三个阶段:颗粒重排、局部固溶或晶界扩散、晶粒长大。而单纯的固相烧结则没有第二个阶段存在^[110]。固相烧结的结果是陶瓷中的气孔小,但气孔率较高;而过量液相烧结的样品中则含有较大的气孔;另外,固相烧结的陶瓷颗粒大小比较均匀,液相烧结的样品中则可能存在晶粒过分长大现象^[58]。图 4-2d) 的 SEM 清楚地表明,加入 $1.0\text{wt}\%$ Li_2CO_3 陶瓷的微观形貌呈典型的液相烧结特征。如果晶粒在液相中有一定的溶解度,并且液相能够润湿固相,则晶界性能会被改变,颗粒接触界面的能量会被降低,从而使通过液相膜的溶解和扩散过程比通过晶界接触进行的质量输送要快得多。所以,适量 Li_2CO_3 形成的液相能够促进烧结致密和晶粒长大^[97]。

PZT基陶瓷的烧结行为随组成(Zr/Ti)的变化而改变^[111],尤其是低烧剂形成的液相能对烧结行为产生显著影响。本研究中, Li_2CO_3 的熔点仅有 618°C ,在 1000°C 才会分解^[46],所以在 950°C 的烧结温度下, Li_2CO_3 已经完全转变为液相,能够促进烧结。另有研究表明,含有过量PbO的陶瓷,覆盖颗粒的富铅液相能降低烧结温度^[112];而 Li_2CO_3 则能加剧氧空位在晶界积聚,适量的 Li_2CO_3 能形成更稳定的晶界,使电性能不致恶化。液相烧结中的晶界相是PbO和掺杂离子发生反应而形成的。本实验中, PbO 与 Li_2CO_3 在 950°C 都呈熔融状态,所以液相组成很复杂。因此,适量液相的存在能够显著改善陶瓷的烧结特性。

关于液相的烧结机制,可以根据图4-3加以说明。首先,在一个 Li_2CO_3 集中的局部区域形成液相,液相量随 Li_2CO_3 含量的增加而增加。接着,一些小晶粒溶入液相并重新沉淀在大颗粒上,液相润湿并覆盖颗粒表面。然后,通过液相烧结促进致密化过程。被润湿的晶界形成亚稳晶界相,当晶界相的厚度很薄时,剩余液相就被排除到颗粒表面^[113]。所以,陶瓷晶界的润湿在液相烧结和质量输送中起着非常重要的作用,如果液相能够良好地润湿固相,颗粒接触界面的自由能会被降低很多,从而有效地促进烧结致密化^[114]。

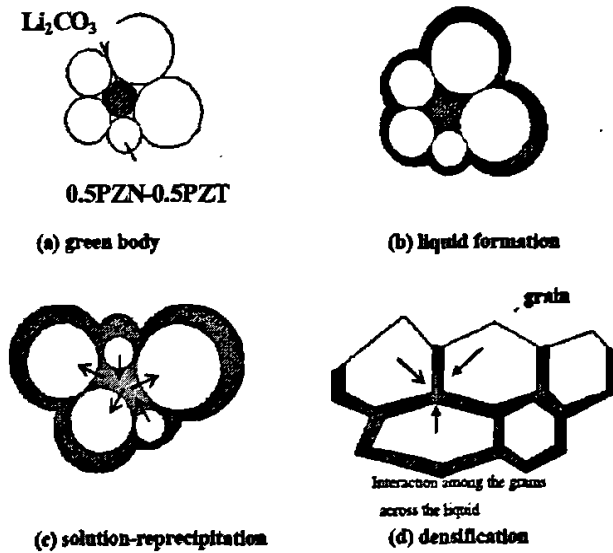


图 4-3 Li_2CO_3 的液相烧结机制

Fig 4-3 Liquid sintering mechanism with Li_2CO_3

4.3.2 XRD 分析

图4-4为 950°C 烧结的不同 Li_2CO_3 含量样品内部的XRD谱,可见,并不是所有

的样品均为纯钙钛矿结构，其中， Li_2CO_3 含量为1.0wt%样品的XRD衍射峰出现焦绿石相，这应归因于离子置换所致。钙钛矿结构的稳定性可以用容差因子 t 和电负性差 e 来衡量：

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}; \quad e = \frac{x_{A-O} + x_{B-O}}{2} \quad (4-1)$$

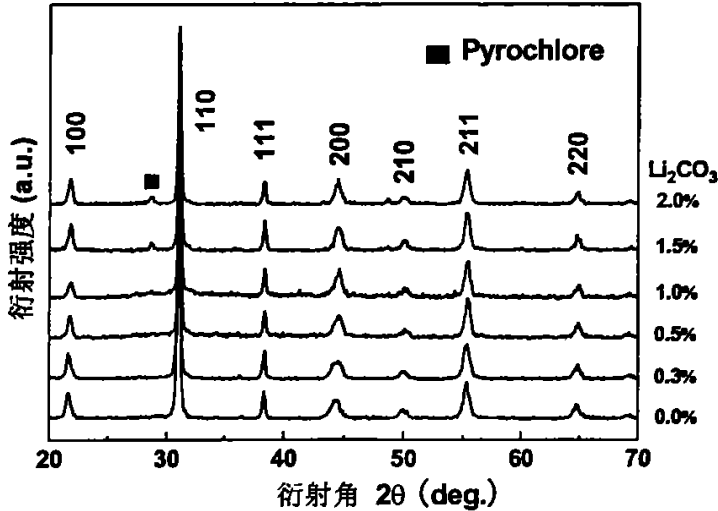


图 4-4 950°C 烧结的不同 Li_2CO_3 含量样品内部的 XRD 谱

Fig 4-4 Inner XRD patterns of samples with different Li_2CO_3 sintered at 950°C

公式中 R_A 、 R_B 和 R_O 分别是 ABO_3 型钙钛矿结构中的 A^{2+} 、 B^{4+} 和 O^{2-} 离子的半径， x_{A-O} 、 x_{B-O} 表示A、B阳离子与氧离子的电负性差值。当 $0.77 < t < 1.1$ 时能形成稳定的钙钛矿结构^[115]。因为 Zn^{2+} 的性质对合成钙钛矿有阻碍作用， Zn^{2+} 是铜型离子($3d^{10}$)极化能力大，使Zn与O的配位数从6降到4，而在钙钛矿结构中，B位离子的配位数应为6，所以在通常条件下难以用固相法合成纯钙钛矿的PZN。本实验中用 Li_2CO_3 对0.5PZN-0.5PZT体系进行低温烧结，由于 Li^+ (0.74Å)半径与 Zn^{2+} (0.83 Å)、 Nb^{5+} (0.69 Å)、 Ti^{4+} (0.64 Å)和 Zr^{4+} (0.82 Å)比较接近，所以 Li^+ 最容易进入B位。当 Li_2CO_3 含量较少时(<1.0wt%)， Li^+ 能够与O形成稳定的键，从而削弱了Zn-O键，导致Zn-O键长增长，使 Zn^{2+} 配位数增长到6，满足稳定的钙钛矿结构的要求；然而，当 Li_2CO_3 含量较多时， Li^+ 不再以进入B位为主，而是以离子置换为主，由于 Li^+ 与 Nb^{5+} 半径差别最小，此时就会使得 Li^+ 与 Nb^{5+} 进行置换，因此会有焦绿石相生成。

由第三章得知, 纯0.5PZN-0.5PZT的样品在 950°C 烧结所得样品为三方相结构, 而现在加入低烧助剂 Li_2CO_3 之后, 由图4-4可见, Li_2CO_3 对0.5PZN-0.5PZT样品的相结构影响不显著。此规律与Yoo研究的 Li_2CO_3 低温烧结PMN-PZT的结果是一致的^[106]。

图 4-5 是加入 Li_2CO_3 之后 0.5PZN-0.5PZT 的表面 XRD 图谱。从图中可以看出, 随着 Li_2CO_3 含量的增多, 陶瓷表面的结构发生了剧烈的变化: 由原先的纯钙钛矿结构, 逐渐变为含有焦绿石的钙钛矿结构, 然后随着 Li_2CO_3 含量的进一步增多, 逐渐被另外一种复杂相所替代。

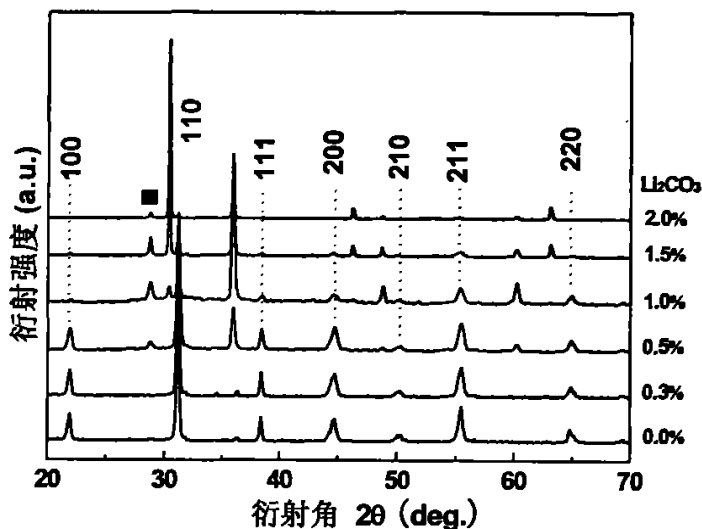
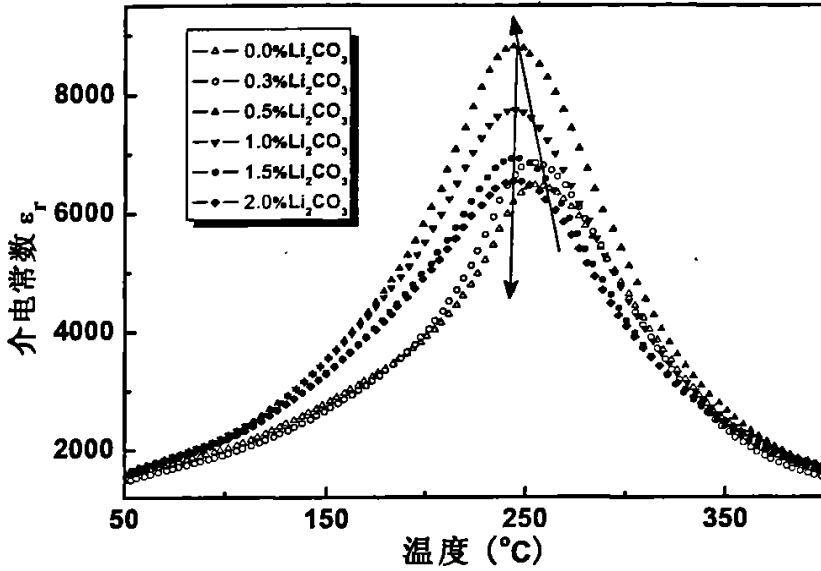


图 4-5 950°C 烧结的不同 Li_2CO_3 含量样品表面的 XRD 谱,

Fig 4-5 Surface XRD patterns of samples with different Li_2CO_3 contents sintered at 950°C

4.3.3 介电性能

图 4-6 为 950°C 低温烧结样品的介电常数 ϵ_r 随 Li_2CO_3 掺杂量的变化。随着 Li_2CO_3 烧结剂的增加, ϵ_r 表现出极值型变化, 而居里温度则表现为单调下降的行为。JIN 在研究 Li_2O 对 PMN-PZT 掺杂的低温烧结研究中, 同样发现介电性能随着 Li_2CO_3 含量增加而呈极值的特征^[116]。

图 4-6 在 950°C 烧结样品的 ϵ_r 随 Li_2CO_3 含量的关系Fig 4-6 ϵ_r of samples sintered at 950°C as a function Li_2CO_3 content

对于加入 Li_2CO_3 后的 0.5PZN-0.5PZT 而言, 在居里温度以上符合居里外斯定律(见公式(3-2))。图 4-7 是在 950°C 的烧结温度下不同 Li_2CO_3 含量的 0.5PZN-0.5PZT

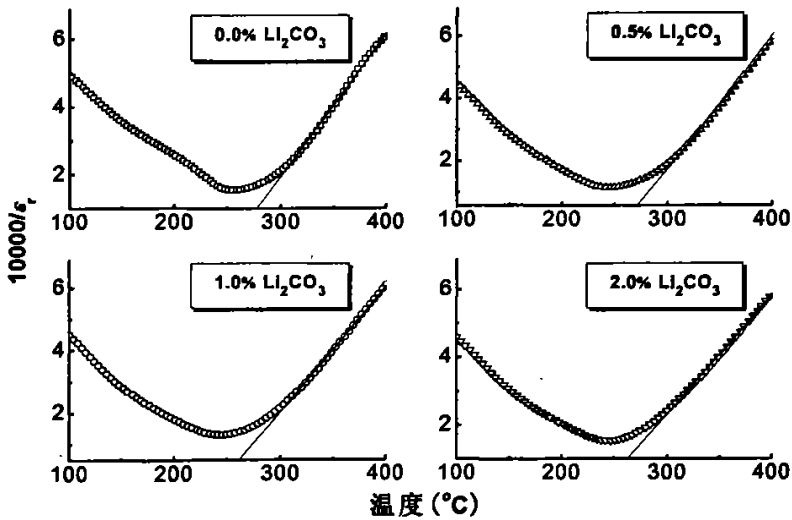
图 4-7 不同 Li_2CO_3 含量下 0.5PZN-0.5PZT 介电常数的倒数 $10000/\epsilon_r$ 和温度的关系曲线(1 kHz)

Fig 4-7 The plots of inverse dielectric constant $10000/\epsilon_r$ as a function of temperature at 1 kHz for different Li_2CO_3 contents 0.5PZN-0.5PZT ceramics (symbols: experimental data; the solid line: fitting to Curie-Weiss law)

样品的介电常数的倒数 $10000/\epsilon_r$ 和温度的关系曲线。其中黑直线为通过居里外斯

表 4-1 居里外斯温度(T_0), 偏离居里外斯定律时的温度(T_{cw}), 以及和 T_m 的差值(ΔT_{cm})

Table.4-1 The Curie-Weiss temperature (T_0), the temperature above which the dielectric constant follows the Curie-Weiss law (T_{cw}), deviation (ΔT_{cm}), for samples at 1 kHz.

Samples	0.0% Li_2CO_3	0.5% Li_2CO_3	1.0% Li_2CO_3	2.0% Li_2CO_3
T_0 (°C)	256	244	243	245
T_{cw} (°C)	301	308	313	296
ΔT_{cm} (°C)	45	64	66	51

定律拟合的直线。拟合结果所得参数见表4-1。由表4-1中可见, 在加入1.0wt% Li_2CO_3 的样品偏离居里外斯定律较多, ΔT_{cm} 的值高达66°C, 该样品偏离正常铁电体最大, 居里温度不是一点而是一个区域。

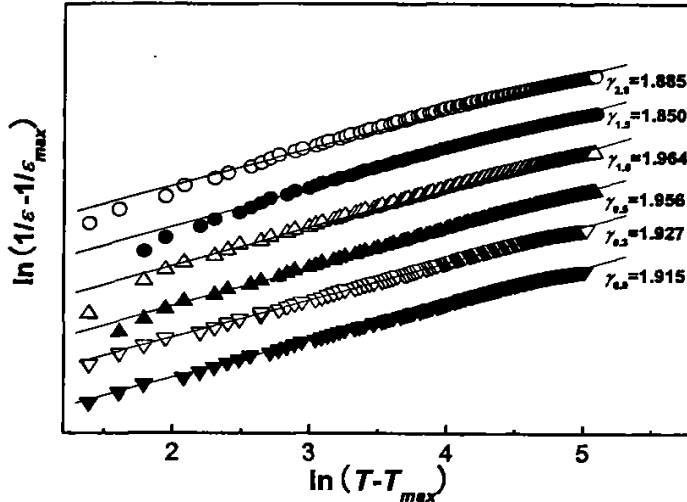


图4-8 Li_2CO_3 的样品其 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{max}) \sim \ln(T - T_{max})$ 关系曲线和拟合结果(1 kHz)

Fig 4-8 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{max})$ as a function of $\ln(T - T_{max})$ at 1 kHz for Li_2CO_3 added 0.5PZN-0.5PZT (symbols: experimental data; the solid line: fitting to Eq. (4-2))

如前所述, 对于弛豫铁电体, 在居里温度附近服从Uchino和Nomura方程:

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{max}} = \frac{(T - T_{max})^\gamma}{C} \quad (4-2)$$

同样, 为了证实 Li_2CO_3 含量对0.5PZN-0.5PZT样品弥散相变行为的影响。以 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{max}) \sim \ln(T - T_{max})$ 作图。实验结果和拟合结果如图4.8所示。拟合结果表明, 当 Li_2CO_3 含量从0.0wt%增加到1.0wt%时, γ 值从1.915升高到1.964, 继续添

加 Li_2CO_3 , γ 值又降为1.885。前者 γ 值的上升趋势, 表明了加入 Li_2CO_3 能够使B位离子的混乱程度增大, 离子的有序程度减弱, 样品的弥散性增强。进一步提高 Li_2CO_3 含量, γ 值则降低, 其原因为0.5PZN-0.5PZT对 Li_2CO_3 的溶解是有限的, 当超过了0.5PZN-0.5PZT的溶解限制后, 则 Li^+ 会和 Nb^{5+} 发生置换, 使得B位离子的混乱程度又变小, 弥散性减弱, 有序度加强。

另外, 由图4-6可见, 介电常数在居里温度附近的提高幅度较大, 高达30%, 但在远离居里温度区几十度的高温和低温区, 介电常数的提高比较小, 即介电常数的提高主要发生在微畴和超顺电态区域。因此, 介电常数的提高应该归因于晶界层的存在, 按照两相系统串并联混合模型^[117-118], 多晶陶瓷的相对介电常数可写为:

$$\frac{D}{\epsilon_s} = \frac{D_r}{\epsilon_r} + \frac{D_{gb}}{\epsilon_{gb}} \quad (4-3)$$

式中 ϵ_s 为试样的相对介电常数, ϵ_r 为钙钛矿晶粒的本征介电常数, ϵ_{gb} 为晶界相的介电常数, D_r 、 D_{gb} 分别为晶粒和晶界区的厚度, $D = D_r + D_{gb}$ 。

因晶界区厚度一般很薄, 即 $D_{gb} \ll D_r$, D 约等于 D_r , 把式(4-2)代(4-3), 得到适用于含有薄晶界层玻璃相的弛豫铁电体介电常数计算关系式:

$$\frac{1}{\epsilon_s} = \left(\frac{1}{\epsilon_{max}} + \frac{1}{R \epsilon_{gb}} \right) + \frac{(T - T_{max})^\gamma}{C} \quad (4-4)$$

式中, $R = D_r / D_{gb}$, 若以 $1/\epsilon_s \sim (T - T_{max})^\gamma$ 做图, 则直线的截距反应了晶界相的影响。此式可以定性说明, 试样的相对介电常数与晶界玻璃相的相对介电常数和晶界相厚度相关。因此, 随晶界玻璃相的厚度增大, 材料的介电常数降低, 相反玻璃相从晶界消除则增大陶瓷的介电常数, 晶界玻璃相的消除使整个温区的介电常数以相同的增加幅度增加。对我们所研究的体系而言, 在增加 Li_2CO_3 含量的初期, 介电常数没有降低反而增高, 说明了添加适量的 Li_2CO_3 可以形成过渡液相, 促进晶粒长大, 晶粒长大的幅度要比晶界相的增长幅度大, 有利于提高介电常数。而过量的增加烧结助剂 Li_2CO_3 不仅会形成焦绿石杂相, 而且会有玻璃相生成, 晶界层厚度增加, 介电常数必然降低, 夏峰在做PZN-PMN-PT后期退火时也观察到相似的现象^[119]。

4.3.4 弛豫性能分析

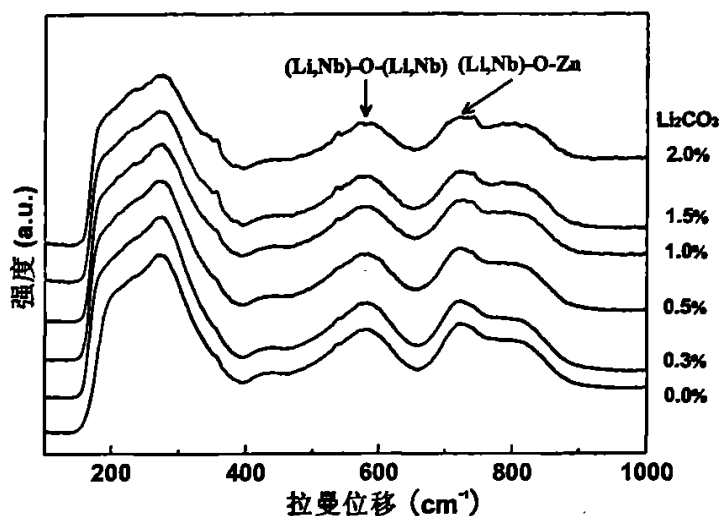
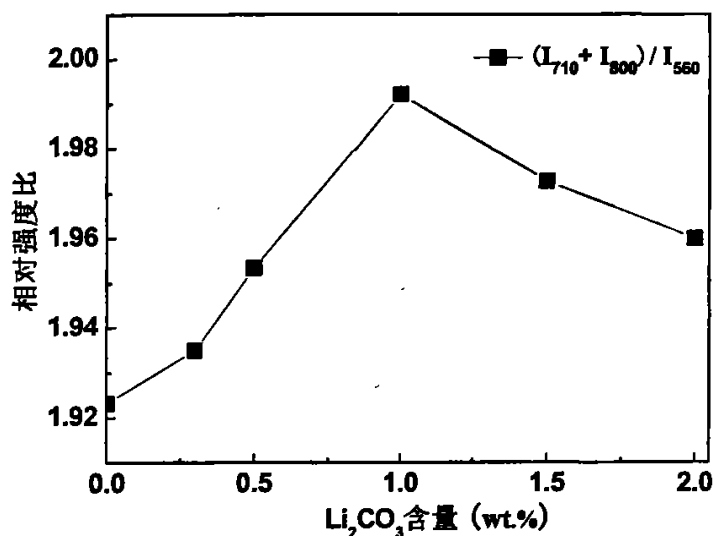
在本实验中, 添加烧结助剂 Li_2CO_3 降低烧结温度, 在一定程度上起到掺杂

改性的作用,而弥散因子 γ 是一个对掺杂比较敏感的量,很多普通铁电体都可以通过掺杂过渡到弛豫铁电体^[120-122]。在这个过程中,弥散因子也从 1 慢慢增大到接近于 2。而 B 位掺杂势必影响 B 位离子的有序无序性。一般来讲, B 位离子有序和无序的形成有三个方面的原因^[123-125]: (1) A 位离子的电价和半径差别引起的局部电荷和结构的改变对 B 位离子的配位和组分产生的扰动作用,使 B 位离子出现有序无序现象; (2) 工艺过程对 B 位离子的有序无序的影响; (3) B 位离子本身的电价差别和半径差别的影响(一般认为,电价和半径差别越大越易形成有序结构)。

本实验中, Li_2CO_3 中的 Li^+ 离子半径与 0.5PZN-0.5PZT 中的 B 位离子半径相当,所以 Li^+ 进入 B 位,增加了样品的弥散程度,减小了离子的有序度。另一方面,由于 Li^+ 电价与 0.5PZN-0.5PZT 中的 B 位电价相差甚大,所以又能增加样品的有序程度。两者哪个起主要作用,决定了样品的弥散程度和有序度。本实验中,起始阶段加入的 Li_2CO_3 比较少, Li_2CO_3 主要以液相形式存在;随着 Li_2CO_3 的加入越来越多,液相中的 Li^+ 不断进入主体中的 B 位,增加了弥散程度。而当 Li_2CO_3 加入量很多时,由于基体中电荷的不平衡(Li^+ 会使 $[\text{PbNbO}_3]^+$ 基体带更多的正电荷,而晶界处聚集了大量的负电荷), Li^+ 不在以进入 B 位为主,而是以置换出 Nb^{5+} 为主,这样离子的有序性增强,弥散性减弱。Zhong^[126] 在 0.9PMN-0.1PT 掺杂 Ca^{2+} 的试验中,发现同样的规律。

4.3.5 Raman 分析

图 4-9 给出了不同 Li_2CO_3 含量的样品的 Raman 图谱,可见加入 Li_2CO_3 并没有影响峰的个数和形状,主要的拉曼位移峰仍然固定在 168, 261, 420, 560, 710, 和 800cm^{-1} 六个位置。由于 Li^+ 进入 B 位影响了 B 位离子的有序度,所以对 560cm^{-1} 、 710cm^{-1} 、 800cm^{-1} 三个峰的强度进行了拟合,反映其有序度的 $(I_{710} + I_{800})/I_{560}$ 强度比见图 4-10。从图 4-10 可见,随着 Li_2CO_3 含量的增加, $(I_{710} + I_{800})/I_{560}$ 出现极值现象。如第三章所述, Li^+ 进入 B 位,使得 560cm^{-1} 和 710cm^{-1} 附近处的峰除了含有 Nb-O-Nb, Nb-O-Zn 键外,又增加了 Li-O-Li, Li-O-Nb, Li-O-Zn 键,键的数目增多,所以弥散程度增大,有序度降低。而过量的 Li_2CO_3 , 会让 Nb^{5+} 从钙钛矿晶胞析出,含 Li^+ 的 BO_6 八面体数目减少,所以弥散程度降低,有序度增大。

图 4-9 不同 Li_2CO_3 含量的0.5PZN-0.5PZT样品的拉曼光谱Fig 4-9 Raman spectra of the 0.5PZN-0.5PZT specimens with different Li_2CO_3 contents图 4-10 不同 Li_2CO_3 含量的0.5PZN-0.5PZT样品 $(I_{710} + I_{800}) / I_{560}$ 的变化曲线Fig 4-10 The relative intensity ratios of $(I_{710} + I_{800}) / I_{560}$ as a function of Li_2CO_3 content for 0.5PZN-0.5PZT ceramics

4.3.6 电滞回线分析

电滞回线是铁电体的一个最重要的标志，反映了铁电体畴反转和能量转换性能的固有特征^[127]。

图 4-11 是不同 Li_2CO_3 含量的样品在室温下的电滞回线。未加与加入 Li_2CO_3

的样品均表现典型的非线性行为,若样品具有弥散性,则电滞回线表现为细瘦的现象,本试验结果和前面随着 Li_2CO_3 的加入弥散因子 γ 增大相一致。未加与加入的样品剩余极化强度都较大 $P_r > 15 \mu\text{C}/\text{m}^2$, 电性能良好,而加入 1.0wt% Li_2CO_3 的样品具有较低的矫顽场 $E_c = 13 \text{kV}/\text{cm}$, 有利于极化,压电性能高。

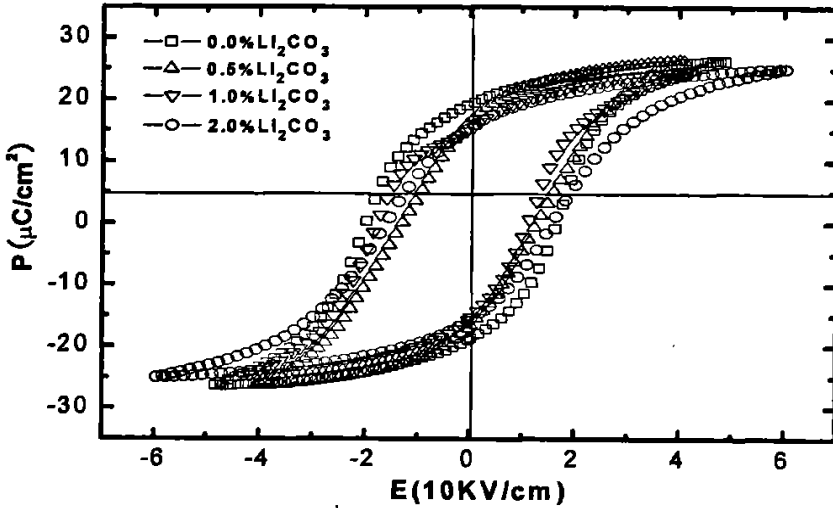


图 4-11 不同 Li_2CO_3 含量样品的 P - E 电滞回线

Fig 4-11 P - E hysteresis loops of samples with different Li_2CO_3 addition

4.3.7 阻抗谱的 Cole-Cole 图

阻抗谱是分析陶瓷电性能特征的重要手段,运用该方法不仅可以分析和归纳出陶瓷的等效电路,区分晶粒、晶界及电极界面电学性能的不同影响,而且可以就晶粒、晶界及电极界面对材料整体电性能的具体贡献进行定量解析。

图4-12是复相陶瓷的等效电路和阻抗谱,适合于含有晶界层的体系^[128],其等效电路的公式如下:

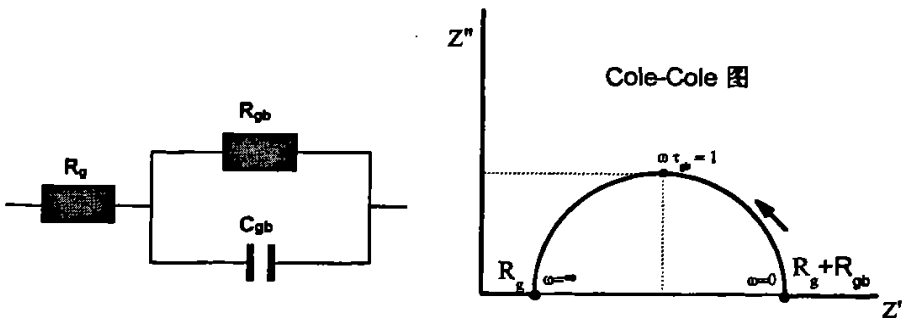


图4-12 复合陶瓷的等效电路和阻抗谱

Fig 4-12 Impedance equivalent circuit and plot for complex ceramics

$$Z' = R_g + \frac{R_{gb}}{1 + \omega^2 \tau_{gb}^2}, \quad Z'' = \frac{\omega \tau_{gb} R_{gb}}{1 + \omega^2 \tau_{gb}^2}, \quad \tan \delta = Z''/Z' \quad (4-5)$$

当 $\omega \rightarrow 0$, $Z' = R_g + R_{gb}$; 当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, 得到 $Z' = R_g$, 对照图4-12中阻抗谱可知: τ_{gb} 为晶界相的时间常数, 圆弧高频端在 Z' 轴上截距近似代表晶粒电阻 R_g , 低频端在 Z' 轴上截距近似代表晶粒电阻与晶界电阻之和, 即 $R_g + R_{gb}$ 。由于 R_g 极小, 故圆弧弦长可近似代表晶界电阻 R_{gb} 。

本实验加入 Li_2CO_3 后的阻抗谱结果见图4-13。可见, 假若 R_g 看作所有样品都相等, 则随着 Li_2CO_3 含量的增多, 样品的晶界电阻 R_{gb} 在减小, 当含量为0.5wt.% Li_2CO_3 时晶界电阻最小, 过量 Li_2CO_3 的加入, 晶界电阻反而增大。该现象说明, Li^+ 一部分留在 Li_2CO_3 中充当液相, 另一部分 Li^+ 进入B位起到受主掺杂的作用。适量 Li_2CO_3 的加入, 能够增加晶界层的氧空穴浓度, 由于空穴的存在, 临近的价电子很容易跳过去填补这个空穴, 从而使空穴转移到临近的离子键中去, 促使电导率增大, 晶界电阻减小。相反, 过量的 Li_2CO_3 的加入使得晶界处出现焦绿石杂相, 增加了晶界层的厚度, 使晶界电阻 R_{gb} 增大。

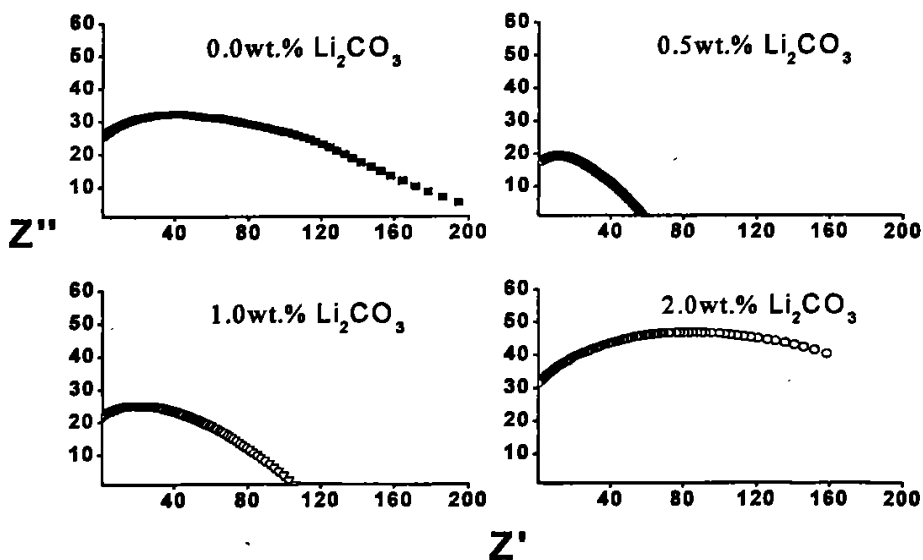


图 4-13 不同 Li_2CO_3 含量的样品的阻抗谱

Fig 4-13 Impedance plot for different Li_2CO_3 addition samples

4.3.8 压电性能

众所周知, 机电耦合系数 k_p 和压电常数 d_{33} 均是反映机电能量转换大小的物理

量。从图4-14可见,适量的 Li_2CO_3 能够显著提高材料在低温烧结下的 d_{33} 和 k_p ;而过量的 Li_2CO_3 的加入则对压电性能产生恶化作用。 Li_2CO_3 导致 Li^+ 对钙钛矿中B位离子的取代,从而产生掺杂效果,影响畴壁移动。在低 Li_2CO_3 含量下,晶粒尺寸

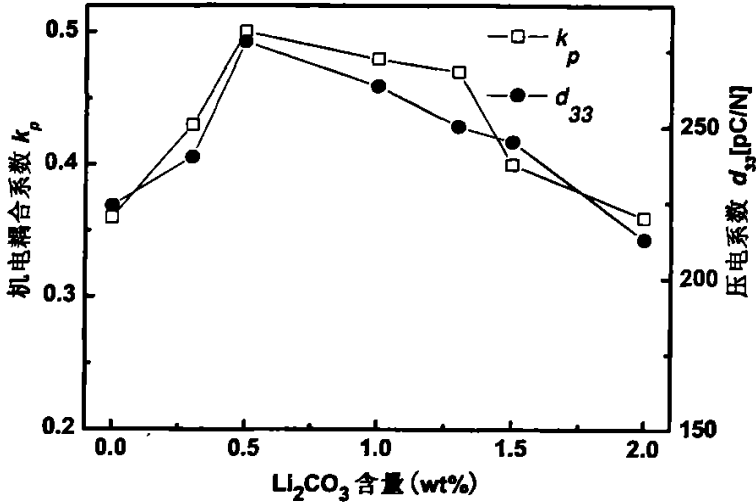


图 4-14 950°C 烧结的样品的 d_{33} 和 k_p 随 Li_2CO_3 加入量的变化

Fig 4-14 d_{33} and k_p of samples sintered at 950°C as a function of Li_2CO_3 content

的长大和烧结密度的提高可以提高 d_{33} 和 k_p ; 过量的 Li_2CO_3 则使晶粒尺寸减小, d_{33} 和 k_p 降低。另外, Li_2CO_3 在低温烧结过程中形成的晶界相含量对压电性能有深刻的影响,过量的液相能在晶粒间引入较多气孔,这种松散的晶粒结构是压电性变差的原因之一^[129]。

4.4 本章小结

1. 本章用固相法低温烧结 0.5PZN-0.5PZT, 添加的烧结助剂为 Li_2CO_3 。研究发现,引入适量的 Li_2CO_3 能够形成过渡液相,促进晶粒长大、烧结致密。而过量的 Li_2CO_3 反而抑制晶粒长大,气孔增多,密度降低。确定最佳的 Li_2CO_3 加入量为 0.5~1.0 wt.%。

2. XRD 谱表明焦绿石相出现在含量 $x \geq 1.0$ wt.%, $x < 1.0$ wt.% 焦绿石消失, Li_2CO_3 的加入影响了钙钛矿的稳定性,原因是过多的 Li^+ 置换 Nb^{5+} , 使得 Pb^{2+} 与 Nb^{5+} 结合生成焦绿石。

3. 介温谱, 阻抗谱, 拉曼谱都证明: 适量 Li_2CO_3 的加入, 在烧结前期充当过渡液相, 促进烧结致密度; 而烧结后期, Li^+ 进入 B 位, 增大了材料的弥散程

度,同时, Li_2CO_3 的加入,使得在晶界处集聚了大量的氧空位,晶界电阻变小,介电常数提高。而过量 Li_2CO_3 的加入,会使液相量过多, Li^+ 在融入晶格的同时,也与晶格中的 Nb^{5+} 进行置换,析出 Nb^{5+} ,出现焦绿石,晶界层增厚,介电性能下降,晶界电阻变大。

4. 适量 Li_2CO_3 的加入,可有效的提高陶瓷的压电性能。确定最佳烧结温度为 950°C , $0.5\text{wt.}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ 样品的性能为: $\rho=8.06\text{g}/\text{cm}^3$, $d_{33}=281\text{pC}/\text{N}$, $k_p=0.50$, $T_c=244^\circ\text{C}$ 。

结论

0.5PZN-0.5PZT三元系压电陶瓷是基础研究和应用研究中备受关注的材料之一。然而, 烧结温度过高是影响其实际应用的最大难题。本论文首先研究了烧结温度对三元系压电陶瓷 0.5PZN-0.5PZT 的相结构、显微组织、弥散相变及电性能的影响规律, 确定了 0.5PZN-0.5PZT 的最佳烧结温度; 然后, 通过添加低温烧结助剂, 系统地研究了过渡液相的烧结机制、弥散相变及电性能, 确定了最佳的烧结助剂添加量有助于提高材料的电学性能。尤其是采用 XRD、Raman、介温谱和阻抗谱技术对相结构转变、弥散相变及烧结机制进行了深入分析。

全文主要结论:

1. 和两步法相比, 采用单步固相法, 具有工艺简单、周期短等优点, 适合于大规模生产, 而控制好粉体制备过程中的各个环节是关键。

2. 随着烧结温度的提高, 0.5PZN-0.5PZT 的密度逐渐增大, 当烧结温度达到 1150°C 时, 密度达到最大值, 继续升高烧结温度, 由于 PbO 挥发严重, 陶瓷的实际组分偏离设计组分, 陶瓷的密度降低。

3. 烧结温度对 0.5PZN-0.5PZT 的微观结构影响很大。随着烧结温度的提高, 陶瓷的晶粒尺寸逐渐长大饱满, 相结构从三方相向四方相结构转变; 当烧结温度为 1150°C 时, XRD 的计算结果表明, 此时的相结构是三方相和四方相含量各占一半的结构, 即准同型相界; 继续升高烧结温度由于 Pb 欠缺, XRD 和 SEM 同时观察到焦绿石相。

4. 随着烧结温度的提高, 0.5PZN-0.5PZT 的介电系数出现极值现象。通过对介温谱的分析, 在烧结温度为 900°C 时, 材料的弥散性很大, 随着烧结温度的提高, 陶瓷的弥散性减弱, B 位有序度增强。当烧结温度为 1150°C 时, 材料的有序度最大, 此时的分子式可以写作 $0.5[\text{Pb}(\text{Zr}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3] - 0.5[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.94}\text{Ti}_{0.06})_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3]$, 继续升高烧结温度, 由于 Pb 空位的出现, 弥散性增强, 有序度降低。

5. Raman 散射是研究弛豫铁电体有序性的一个有效工具。通过对 BO_6 中各个键的分析, 发现随着烧结温度的提高, 有序性增强则氧八面体的振动减弱, 反之, 则加强。和介温谱对 0.5PZN-0.5PZT 有序性的分析一致。

6. 最佳烧结温度 1150°C 时, 0.5PZN-0.5PZT 的性能为: $\rho=8.13\text{g/cm}^3$, $\varepsilon_r=12000$, $d_{33}=430\text{pC/N}$, $k_p=0.67$, $T_C=246^\circ\text{C}$ 。

7. Li_2CO_3 是一种有效的低温烧结助剂。通过对 0.5PZN-0.5PZT 加入不同含量的 Li_2CO_3 , 发现 950°C 的密度要优于 1100°C 烧结密度。

8. 通过分析 Li_2CO_3 加入量对 950°C 烧结样品的微观结构和电性能的影响, 确定 0.5PZN-0.5PZT 陶瓷中最佳的 Li_2CO_3 加入量为 0.5~1.0 wt.%。适量的 Li_2CO_3 能够促进晶粒长大和烧结致密, 而过量的 Li_2CO_3 则使抑制晶粒长大、使晶界相和气孔增多。

9. 通过对 SEM、介温谱、阻抗谱的分析, 发现适量 Li_2CO_3 的加入, 在烧结前期形成液相, 促进烧结, 密度提高, 是典型的液相烧结。在烧结后期, 部分 Li^+ 融入 B 位晶格, 具有掺杂效应, 能够增加材料的弥散性能和介电性能。而过量 Li_2CO_3 的加入, 不但会使过多的液相滞留在晶界层, 而且会使 Li^+ 与晶格中的 Nb^{5+} 置换, 产生焦绿石杂相, 恶化材料的介电性能, 使弥散性减弱。

10. 加入 0.5 wt.% Li_2CO_3 的 0.5PZN-0.5PZT 陶瓷在 950°C 的烧结性能为: $\rho=8.06\text{g/cm}^3$, $d_{33}=281\text{pC/N}$, $k_p=0.50$, $T_C=244^\circ\text{C}$ 。

参考文献

- 1 Stuijts, A. L. Sintering and related phenomena. Proc. of 3rd Int. Conference. G. C. Kuczynski (ed.), New York: Plenum Press., 1973:331~337
- 2 侯育冬. 高性能压电变压器用多元系压电陶瓷的制备和性能研究. 西北工业大学博士学位论文, 2003: 4~16
- 3 钟维烈. 铁电体物理学. 科学出版社出版, 2000: 366~367
- 4 李涛. 锆钛酸铅压电陶瓷的研究进展与发展动态. 湘南学院学报, 2004, 25(2): 54~57
- 5 周桃生. 压电陶瓷变压器材料的研究及发展. 材料导报, 1994, 4: 39~42
- 6 S. H. Lee, C. B. Yoon, S. B. Seo, H. E. Kim. Effect of Lanthanum on the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate-Lead Zinc Niobate Ceramics. J. Mater. Res., 2003, 18(8): 1765~1770
- 7 D. Luff, R. Lane, K. R. Brown, and H. J. Marshallsay. Ferroelectric Ceramics with High Pyroelectric Properties, Trans. J. Br. Ceram.Soc., 1974, 73:251~264
- 8 K. Shiratsuyu, K. Hayashi, A. Ando, and Y. Sakabe. Piezoelectric characterization of low-temperature-fired Pb (Zr, Ti)O₃-Pb(Ni, Nb)O₃ ceramics. Jpn. J. Appl. Phys., 2000, 39: 5609~5612
- 9 T. Hayashi, J. Tomizawa, T. Hasegawa, Y. Akiyama. Low-temperature fabrication of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ ceramics with LiBiO₂ as a sintering aid. J. Eur. Ceram. Soc., 2004, 24:1037~1039
- 10 C. B. Yoon, S. H. Lee, S. M. Lee, and H. E. Kim. Co-firing of PZN-PZT Flextensional Actuators. J. Am. Ceram. Soc., 2004, 87 (9):1663~1668
- 11 C. B. Yoon, G. T. Park, H. E. Kim, J. Ryub. Piezoelectric ultrasonic motor by co-extrusion process. Sensors and Actuators A., 2005, 121: 515~519
- 12 C. B. Yoon, S. H. Lee, S. M. Lee, Y. H. Koh, H. E. Kim. Piezoelectric Multilayer Ceramic/Polymer Composite Transducer with 2-2 Connectivity. J. Am. Ceram.Soc., 2006, 89(8): 2509~2513
- 13 T. R. Shrout, J. P. Dougherty. Lead based Pb(B'B'')O₃ relaxors vs BaTiO₃ dielectrics for multilayer capacitors. In:Hung C Ling, Man F Yan, eds.Ceramic Transaction, vol.8, Proceedings of the symposium on ceramic dielectrics, Indianapolis, Indiana, 1989,Columbus, Ohio:The American Ceramic Society Inc, 1990:16
- 14 G. A. Smolensky. Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition. J. Phys. Soc. Jpn., 1970, 28(suppl.): 26~37
- 15 L. E. Cross. Relaxor Ferroelectrics: An Overview. Ferroelectrics., 1994, 151: 305~320
- 16 姚熹, 陈至立. 弛豫型铁电体. 压电与声光, 1984, 6: 1~11
- 17 X. Yao, Z. Chen, L. E. Cross. Polarization and Depolarization Behavior of Hot Pressed Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramics. J. Appl. Phys., 1983, 54: 3399~3403

- 18 N. Setter, L. E. Cross. The Role of B-site Cation Disorder in Diffuse Phase Transitions in Ferroelectrics. *J. Appl. Phys.*, 1980, 51: 4356-4360
- 19 C. F. Stenger, A. J. Burggraaf. Order-Disorder Reaction in the Ferroelectrics Provskite $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$. II. Reaction between Ordering and Properties. *Phys. Status Solidi (a)*, 1980, 61:653-664
- 20 D. Viehland, M. Wutting, L. E. Cross. The Glass Behavior of Relaxor Ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1991, 120: 71-77
- 21 D. Viehland, S. J. Tang, L. E. Cross. M. Wutting. Freezing of the polarization in Lead Magnesium Niobate Relaxors. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68: 2916-2921
- 22 D. Viehland, S. J. Tang, L. E. Cross. M. Wutting. Dipolar-Glass Model for Lead Magnesium Niobate. *Phys. Rev. B*, 1991, 43(10): 8316-8320
- 23 D. Viehland, S. J. Tang, L. E. Cross. M. Wutting. Internal Strain Relaxation and the Glass Behavior of La-Modified Lead Zirconate Titanate Relaxors. *J. Appl. Phys.*, 1991, 69: 6595-6602
- 24 D. Viehland, S. J. Tang, L. E. Cross. M. Wutting. The Dielectric Relaxation of Lead Magnesium Niobate Relaxor Ferroelectrics. *Phil. Mag. B*, 1991, 64: 335-344
- 25 D. Viehland, S. J. Tang, L. E. Cross. M. Wutting. Local Polar Configurations in Lead Magnesium Niobate Relaxor Ferroelectrics. *J. Appl. Phys.*, 1991, 69: 414-419
- 26 Z. Y. Cheng, R. S. Katiyer, Xi.Yao, A. Guo. Dielectric behavior of lead magnesium niobate relaxors. *Phys. Rev. B*, 1997, 55, 008165
- 27 Z. Y. Cheng, R. S. Katiyer, Xi.Yao. Investigation of glassy behavior of lead magnesium niobate relaxors. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79(11):8615-8619
- 28 H. Q. Fan, H. E. Kim. Perovskite stabilization and electromechanical properties of polycrystalline lead zinc niobate-lead zirconate titanate. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91(1):317-322
- 29 H. Q. Fan, G. T. Park, J. J. Choi, H. E. Kim. Effect of annealing atmosphere on domain structures and electromechanical properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(11): 1658-1660
- 30 N. Vittayakorn, G. Rujjanagul, X. Tan, H. He, M. A. Marquardt, D. P. Cann. Dielectric properties and morphotropic phase boundaries in the $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -(1-x) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ pseudo-binary system. *J. Electroceram.*, 2006, 16: 141-149
- 31 Q. R. Yin, A. L. Ding, X. S. Zheng, P. S. Qiu. Preparation and characterization of transparent PZN-PLZT ceramics. *J. Mater. Res.*, 2004, 19(3):729-732
- 32 M. K. Zhu, P. X. Lu, Y. D. Hou, H. Wang, and H. Yan. Effects of Fe_2O_3 addition on microstructure and piezoelectric properties of 0.2PZN-0.8PZT ceramics. *J. Mater. Res.*, 2005, 20(10):2670-2675
- 33 Y. D. Hou, P. X. Lu, M. K. Zhu, X. M. Song, J. L. Tang, B. Wang, H. Yan. Effect of Cr_2O_3 addition on the structure and electrical properties of $\text{Pb}((\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}$

- ($Zr_{0.50}Ti_{0.50}$) O_3 ceramics. *Mater. Sci. & Eng. B.*, 2005, 116:104~108
- 34 N. Vittayakorn, S. Uttiya, G. Rujjanagul, D. P. Cann. Dielectric and ferroelectric characteristics of 0.7PZT-0.3PZN ceramics substituted with Sr. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, 38: 2942~2946
- 35 韩哲文, 陈志豹, 吴平平. 分子复合材料的研究与开发动态. *高分子通报*, 1993, 4: 20~26
- 36 黄泳, 黄亚锋. PMN-PZN-PFW-PZT多元系统压电陶瓷低温烧结. *中国陶瓷*, 2000, 36(2): 30~32
- 37 李朝林. 低温烧结多层叠片式压电陶瓷变压器. *微电子及基础产品*, 2003, 29(12): 52~55
- 38 傅剑, 李承恩, 赵梅瑜等. 低温烧结PZT压电陶瓷研究进展. *材料导报*, 2000, 14(1): 38~39
- 39 S. Takahashi. Sintering $Pb(Zr,Ti)O_3$ Ceramics at Low Temperature. *Jpn. Appl. Phys.*, 1980, 19(4):771~772
- 40 X. M. Yang, T. K. Chaki. Preparation and Properties of $Pb_{0.99}Nb_{0.02}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}O_3$ by a New Sol-Gel Technique. *J. Mater. Sci.*, 1997, 32: 4661~4671
- 41 惠春. 水热法制备PZT纳米晶体微粉结构与热效应的分析. *功能材料*, 1997, 28(3): 324~327
- 42 J. M. Xue, D. M. Wan, S. E. Lee, J. Wang. Inducing Crystallization in an Amorphous Lead Zirconate Titanate Precursor by Mechanical Activation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82(6):1641~1643
- 43 董敦灼, 陈旭明, 熊茂仁. 低温烧结PZT压电陶瓷材料. *电子元件与材料*, 1989, 8(1): 58~60
- 44 周桃生, 彭炜. 低温烧结压电材料及应用. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2000, 2(1): 49~53
- 45 H. Zou, G. M. Hood, R. J. Schultz, J. A. Roy. Thermal etching of α -Zr single-crystal surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 1995, 90(1): 59~64
- 46 A. Onodera, N. Tamaki, K. Yoshio, H. Satoh, T. Takama, H. Yamashita. Novel ferroelectricity in polar semiconductor ZnO by Li-substitution. *Applications of Ferroelectrics*, 1998. ISAF 98. Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on
- 47 S. L. Swartz and T. R. Shrout. Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate. *Mater. Res. Bull.*, 1982, 17:1245~1250
- 48 李远, 秦自楷, 周志刚. 压电与铁电材料的测量. 科学出版社, 1984: 60~130
- 49 赵海燕. 钛酸钡系电子陶瓷的制备及电学性质. 河北师范大学硕士论文, 2002年5月, 12~16
- 50 B. Jafe, W. R. Cook, H. Jafe. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London,

1971:635~677

- 51 C. H. Wang. Diffuse transition and piezoelectric properties of $\text{Pb}[(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_{0.74}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}]\text{O}_3$ Ceramics. *Mater. Res. B.*, 2004, 39(1):851~858
- 52 H. Frayssignes, M. Gabbay, G. Fantozzi, N. J. Porch, B. L. Cheng and T. W. Button. Internal Friction in Hard and Soft PZT-based Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24:2989~2994
- 53 H. Q. Fan, G. T. Park, J. J. Choi, J. Ryu, H. E. Kim. Preparation and Improvement in the Electrical Properties of Lead-Zinc-Niobate-Based Ceramics by Thermal Treatments. *J. Mater. Res.*, 2002, 17(1):180~185
- 54 H. R. Rukmini, R. N. P. Choudhary, D. L. Prabhakara. Effect of sintering temperature on dielectric properties of $\text{Pb}(\text{La}_{1-z/3}\text{Li}_z)_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ ceramics. *Materials Letters.*, 2000, 44:96~104
- 55 C. Miclea, C. Tanasoiu, A. Gheorghiu, C. F. Midea, V. Tanasoiu. Semiconductor Conference, 2001. CAS 2001 Proceedings. International, 2001, 2:297 - 300
- 56 朱志刚, 李宝山, 李国荣, 张望重, 殷庆瑞. 烧结温度对PMS-PZT系陶瓷显微结构和压电性能的研究. *无机材料学报*, 2005, 20(4): 1000-1006
- 57 C. Y. Chen, Y. Hu, H. L. Lin, W. Y. Wei. Influence of the sintering temperature on phase development in PMnN-PZT ceramics. *Ceramics International.*, 2007, 33:263~268
- 58 L. Zhou, A. Zimmermann, Y. P. Zeng, F. Aldinger. Effects of PbO Content on the Sintering Behavior, Microstructure, and Properties of La-doped PZST Antiferroelectric Ceramics. *J. Mater. Sci., (Materials in electronics)* 2004, 15:145~151
- 59 JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1997 [Ref.: 34-0374: Pfoertsch et al.15930248989]
- 60 周亚栋. 无机材料物理化学. 武汉工业大学出版社, 1994
- 61 M. Pereira. Effect of Nb Doping on the Microstructural and Electrical Properties of the PZT Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, 21:1353~1356
- 62 S. H. Lee, C. B. Yoon, S. M. Lee, H. E. Kim. Reaction sintering of lead zinc niobate-lead zirconate titanate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, 26:111~115
- 63 H. Q. Fan, W. Q. Jie, C. S. Tian, L. T. Zhang, and H. E. Kim. DOMAIN MORPHOLOGY AND FIELD-INDUCED PHASE TRANSITION IN "TWO PHASE ZONE" OF PZN-BASED FERROELECTRICS, *Ferroelectrics.*, 2002, 269:33~38
- 64 樊慧庆. 弛豫铁电体的宏观介电性能与极化机制研究. 西安交通大学博士学位论文, 1998
- 65 M. S. Yoon, H. M. Jang, S. Kim. Spontaneous micro-macro ferroelectric domain switching in PbZrO_3 -doped $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$ system. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, 34:1916~1921
- 66 N.Vittayakorn, G. Rujjjanagul, X. L. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann. The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-}(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite solid solution, *J. Appl. Phys.*, 2004, 96:

- 5103~5109
- 67 T. Senda and R. C. Brad. Grain growth in sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73(1):106~114
 - 68 S. Wagner, D. Kahraman, H. Kungl, M. J. Hoffmann, C. Schuh, K. Lubitz, H. M. Biesenecker and J. A. Schmid. Effect of temperature on grain size, phase composition, and electrical properties in the relaxor-ferroelectric-system Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98, 024102
 - 69 L. E. Cross. Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications. *Mater. Chem. Phys.*, 1996, 43(2):108~115
 - 70 A. E. Krumins. Electronic Processes and Phase Transitions in Transparent PLZT Ferroelectric Ceramics. *Ferroelectr.Lett.*, 1983, 1(3):89~95
 - 71 K. Uchino and S. Nomura. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectr. Lett.*, 1982, 44(3):55~61
 - 72 Z. G. Zhu, G. R. Li, Z. J. Xu, W. Z. Zhang and Q. R. Yin. Effect of PMS modification on dielectric and piezoelectric properties in xPMS-(1-x) PZT ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, 38:1464~1469
 - 73 O. Bidault, E. Husson, and A. Morell. Effects of vacancies on Spontaneous Relaxor to Ferroelectric Phase Transition in Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.1}]O₃. *J. Appl. Phys.*, 1997, 82(11):5674~5679
 - 74 P. Groves. Structural phase transitions and long-range order in ferroelectric perovskite lead indium niobate. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1986, 19:111~128
 - 75 M. P. Harmer, J. Chen, P. Peng, H. M. Chan, and D. M. Smyth. Control of microchemical ordering in relaxor ferroelectrics and related compounds. *Ferroelectrics.*, 1989, 97:263~274
 - 76 屈绍波. 铅基弛豫铁电陶瓷的有序微区及其对介电和电致应变性能的影响. 西北工业大学博士学位论文, 2001年4月, 23~47
 - 77 M. S. Yoon and H. M. Jang. Relaxor-normal ferroelectric transition in tetragonal-rich field of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ system, *J. Appl. Phys.*, 1995, 77(8):3991~4001
 - 78 Zhdanov, G. C. *Solid State Physics*, Vol 1. Moscow University Press, Moscow. 1961:184.
 - 79 Z. K. Xu, S. M. Gupta, D. Viehland, Y. F. Yan, and S. J. Pennycook. Direct imaging of atomic ordering in undoped and La-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83(1):181~188
 - 80 M. A. Akbas and P. K. Davies. Domain Growth in Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Perovskite Relaxor Ferroelectric Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80(11):2933~2969
 - 81 I. G. Siny and S. Katiya. Light scattering and phase transition dynamics in PMN. *Ferroelectrics.*, 1999, 223:35~42
 - 82 E. husson, L. Abello and A. Morell. Short-range order in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics by Raman spectroscopy. *Mat. Res. Bull.*, 1990, 25:539~545

- 83 L. Heike and B. W. William. Raman spectroscopy study of order-disorder in magnesium niobate. *J. Appl. Phys.*, 1994, 76(3):1789~1793
- 84 H. Ohwa, M. Iwata, N. Yasuda and Y. Ishibashi. Raman scattering in relaxor $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37:5410~5412
- 85 M. Iwata, N. Tomisato, H. Orihara, N. Arai, N. Tanaka, H. Ohwa, N. Yasuda, and Y. Ishibashi. Raman Scattering in $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ Mixed Crystal System II. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40:5819~5822
- 86 P. Colombari and M. P. Thi. Raman imaging of grain growth mechanism in highly textured $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 piezoelectric ceramics. *J. Phys. IV France.*, 2005, 126:73~76
- 87 X. Zeng, A. L. Ding, T. Liu, G. C. Deng, X. S. Zheng, and W. X. Cheng. Excess ZnO Addition in Pure and La-Doped PZN-PZT Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89(2):728~730
- 88 J. Carreaud, P. Gemeiner, J. M. Kiat, B. Dkhil, C. Bogicevic, T. Rojac, and B. Malic. Size-driven relaxation and polar states in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -based system. *Phys. Rev. B.*, 2005, 72, 174115
- 89 A. Lebon, M. E. Marssi, R. Farhi, H. Dammak, and G. Calvarin. Translational and orientational order in lead zinc niobate: An optical and Raman study. *J. Appl. Phys.*, 2001, 89(7):3947~3954
- 90 P. Colombari and G. Lucazeau. Vibrational study of and conduction mechanism in β alumina. I. Stoichiometric β alumina. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72(2):1213~1224
- 91 G. C. Deng, Q. R. Yin, A. L. Ding, X. S. Zheng, W. X. Cheng, and P. S. Qiu. High Piezoelectric and Dielectric Properties of La-Doped $0.3\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.7\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics Near Morphotropic Phase Boundary. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88 (8): 2310~2314
- 92 Y. D. Hou, M. K. Zhu, F. Gao, H. Wang, B. Wang, H. Yan, and C. S. Tian. Effect of MnO_2 Addition on the Structure and Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{0.80}\text{O}_3$ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87(5): 847~850
- 93 S. Saitoh, T. Kobayashi, K. Harada, S. Shimanuki, and Y. Yamashita. Simulation and Fabrication Process for a Medical Phased Array Ultrasonic Probe Using a $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 Single Crystal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37:3053~3057
- 94 C. B. Yoon, S. M. Lee, S. H. Lee, H. E. Kim. PZN-PZT flextensional actuator by co-extrusion process. *Sensors and Actuators A.*, 2005, 119 :221~227
- 95 Y. D. Hou, M. K. Zhu, H. Wang, B. Wang, H. Yan, C. S. Tian. Effects of CuO addition on the structure and electrical properties of low temperature sintered $\text{Pb}((\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{0.80})\text{O}_3$ ceramics. *Mater. Sci. & Eng. B.*, 2004, 110: 27~31
- 96 Y. D. Hou, M. K. Zhu, H. Wang, B. Wang, H. Yan, C. S. Tian. Piezoelectric properties of new MnO_2 -added 0.2PZN - 0.8PZT ceramic. *Materials Letters.*, 2004, 58:1508~1512
- 97 E. R. Nielsen, E. Ringgaard, M. Kosec. Liquid-phase sintering of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ using

- PbO-WO₃ additive. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, 22:1847~1855
- 98 R. P. Tandon, V. Singh, N. Narayanaswami, V. K. Hans. Low Temperature Sintering of PZT Ceramics Using a Glass Additive. *Ferroelectrics.*, 1997, 196:117~120
- 99 C. H. Wang, L. Wu. 4PbO·B₂O₃-a New Sintering Agent for Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, 32:3209~3213
- 100 M. C. Wang, M. S. Huang, N. C. Wu. Low-temperature sintering of 12Pb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})O₃-40PbZrO₃-48PbTiO₃ with V₂O₅ and excess PbO additives. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, 22:697~705
- 101 X. Wang, K. Murakami, S. Kaneko. High-Performance PbZn_{1/3}Sb_{2/3}O₃-PbNi_{1/2}Ta_{1/2}O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ Ceramics Sintered at a Low Temperature with the Aid of Complex Additives Li₂CO₃-Bi₂O₃-CdCO₃. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39:5556~5559
- 102 Z. Gui, H. Hu, L. Li, X. Zhang. Influence of Additives on Sintering Processing and Properties of High Performance Piezoelectric Ceramics. *Solid State Phenomena.*, 1992, 25&26:309~316
- 103 K. Murakami, D. Mabuchi, T. Kurita, Y. Niwa, S. Kaneko. Effects of Adding Various Metal Oxides on Low-Temperature Sintered Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35:5188~5191
- 104 M. Hida, M. Kondo, and K. Kurihara. Effect of impurity addition on PNN ceramics. *Key. Eng. Mater.*, 1999, 169:49~52
- 105 S. B. Qu, Z. P. Yang, F. Gao, C. S. Tian. The effect of La doping in the electrostriction and electric hysteresis of 0.85PZN-0.10BT-0.05PT ceramics. *Ceramics International.*, 2000, 26:651~654
- 106 J. Yoo, C. Lee, Y. Jeong, K. Chung, D. Lee, D. Paik. Microstructural and piezoelectric properties of low temperature sintering PMN-PZT ceramics with the amount of Li₂CO₃ addition. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 90: 386~390
- 107 H. Takashi, T. Jun, H. Tomoyuki, A. Yoshikazu. Low-temperature fabrication of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ ceramics with LiBiO₂ as a sintering aid. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24 :1037~1039
- 108 X. X. Wang, K. Murakami, O. Sugiyama, S. Kaneko. Piezoelectric properties, densification behavior and microstructural evolution of low temperature sintered PZT ceramics with sintering aids. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, 21:1367~1370
- 109 K. H. Chung and D. C. Lee. Effects of Li₂CO₃ and Bi₂O₃ additives on sintering temperature and piezoelectric properties of PMNPCW-PZT ceramics for multilayer piezoelectric Transformer, 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Joint 50th Anniversary Conference
- 110 S. Kaneko, D. Dong, E. Murakami. Effect of Simultaneous Addition of BiFeO₃ and Ba(Cu_{0.5}W_{0.5})O₃ on Lowering of Sintering Temperature of Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81:1013~1018

- 111 H. Iwasaki. Sintering of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Solid Solution. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1965, 4(3):190~194
- 112 N. Mizutani, C. H. Lu, K. Shinozaki, M. Kato. Formation of a High Temperature Liquid Phase During Sintering $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73(5):1214~1220
- 113 M. Kondo, K. Kurihara. Sintering Behavior and Surface Microstructure of PbO-rich $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84(11):2469~1474
- 114 V. V. Belousov. Wetting of Grain Boundaries in Ceramic Materials. *Colloid Journal.*, 2004, 66(2):121~127
- 115 田雨霖. 锰掺杂对 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷相组成的影响. *南京化工大学学报.* 1996, 18(11): 7~21
- 116 B. M. Jin, I. W. Kim, J. S. Kim, D. S. Lee, C. W. Ahn, J. H. Won, J. S. Lee, J. S. Song, S. J. Jeong. Piezoelectric Properties of $0.2[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})]-0.8[\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3]$ Ceramics Sintered at a Low Temperature with the Aid of Li_2O . *J. Electroceram.*, 2005, 15: 119~122
- 117 H. C. Wang, W. A. Schulze. The role of excess magnesium oxide or lead oxide in determining the macrostructure and properties of lead magnesium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73(4):825~832
- 118 C. L. Li, C. C. Chou. Microstructures and electrical properties of lead zinc niobate-lead titanate-lead zirconate ceramics using microwave sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, 26:1237~1244
- 119 夏峰. PZN、PMN、PNN 等铅基弛豫铁电陶瓷的结构和压电介电性能研究. 西安交通大学博士论文, 1999 年 5 月, 64~66
- 120 V. S. Tiwari and D. Pandey. Structure and properties of $(\text{BA}, \text{CA})\text{TlO}_3$ ceramics prepared using $(\text{BA}, \text{CA})\text{CO}_3$ Precursors. 2. Diffuse phase-transition behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77 (7): 1819~1824
- 121 T. Y. Kim, H. M. Jang. B-site vacancy as the origin of spontaneous normal-to-relaxor ferroelectric transitions in La-modified PbTiO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(23): 3824~3826
- 122 J. Zhi, A. Chen, P. M. Vilarinho, Y. Zhi, J. L. Baptista. Dielectric properties in Ce doped BaTiO_3 solid solutions. *Key. Eng. Mater.*, 1997, 132&136: 1187~1190
- 123 A. D. Hilton, D. J. Barber, C. A. Randall, T. R. ShROUT. On short range ordering in the perovskite lead magnesium niobate. *J. Mater. Sci.*, 1990, 25:3461~3466
- 124 N. Setter, L. E. Cross. The contribution of structural disorder to diffuse phase transitions in the ferroelectrics. *J. Mater. Sci.*, 1980, 15: 2478~2482
- 125 M. A. Akbas, P. K. Davies. Ordering-Induced Microstructures and Microwave Dielectric Properties of the $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - BaZrO_3 System. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81(3):670~676
- 126 N. Zhong, W. L. Yao, P. H. Xiang, C. D. Feng, S. J. Kojima. Calcium substituting B-site in relaxor ferroelectrics with perovskite structure probed by chemical ordering. *Solid State*

Comm., 2005, 134: 425~429

127 钟维烈. 铁电体物理学. 科学出版社, 1996: 105~121

128 陈文, 徐庆, 袁瑞章. SrTiO₃复合功能陶瓷的 AC 阻抗谱研究. 硅酸盐通报, 1999(4): 18~21

129 K. Murakami, Y. Niwal, T. Kurita, X. X. Wang, S. Kaneko. Low-Temperature Sintering of Nb₂O₅-Added Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics., ISAF 98. Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 1998:555~5

攻读硕士学位期间发表的学术论文

1. **Li-Min Chang, Yu-Dong Hou, Man-Kang Zhu, Hui Yan.** "Effect of sintering temperature on the phase transition and dielectric response in the relaxor-ferroelectric system 0.5PZN-0.5PZT. *Journal of Applied Physics.*, 2007, 101, 034101
2. 常利民, 侯育冬, 朱满康, 严辉. 0.5PZN-0.5PZT 压电陶瓷拉曼散射研究. *光谱学与光谱分析*(已录用)
3. 常利民, 路鹏献, 侯育冬, 朱满康, 严辉. 四元系 PMnN-PNW-PZT 压电陶瓷的低温烧结特性. *信息产业部第 18 届电子陶瓷专业情报网会议论文集*, 2005, 武汉, 43-46

致 谢

本论文是在导师朱满康副教授和侯育冬副教授的悉心指导下完成的。在课题研究期间,这两位导师严谨细致、一丝不苟的作风一直是我工作和学习中的榜样;他们循循善诱的教导和不拘一格的思路给予我无尽的启迪。他们不仅给我实验上的指导,更激发了我在科研上探索的积极性和求知欲。两位导师还在学习和生活各个方面给了我莫大的关怀。在此特向他们表示我最诚挚的谢意!

在实验室这三年中,还得到了本实验室严辉老师、汪浩老师、王如志老师、宋雪梅老师、王波老师和张铭老师的大力帮助与指导。他们对我的教诲和共同协作精神,不仅在试验上给予了我启发,也是我以后人生道路上的指向灯。祝愿实验室在各位老师的努力下,取得更好的成绩,攀登上一个又一个高峰。

另外,各位师兄、师姐、师弟,师妹们在科研工作上也给予了我支持和帮助,包括已经毕业的刘晶冰、路朋献、侯磊、代红云、刘立英,李坤威和李彤、即将毕业的李弛平、曹伟、段志强、马志伟、翟然、李颖,还未毕业的杨巍、唐剑兰、袁瑞场、王超、杨剑峰、陈川、苏丹,葛海燕和赵路阳等同学,在此对他们一并表示衷心的感谢!

最后我还要特别感谢我的父母,姐姐和女友杜海霞多年来对我生活和精神上的关爱,以及经济上的支持和帮助。

对给予过我支持和帮助的所有人表示由衷的感谢和美好的祝福!

常利民

于北京工业大学
2007年5月