

# 压电陶瓷掺杂调控

Doping Modification of Piezoelectric  
Ceramics

侯育冬 郑木鹏/著



科学出版社

# 压电陶瓷掺杂调控

Doping Modification of Piezoelectric Ceramics

侯育冬 郑木鹏 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

掺杂作为重要的材料改性方法,在压电陶瓷微结构优化与力、电性能提升方面有着重要应用。本书基于作者十余年来在压电陶瓷掺杂研究方面的工作积累,对多元系复杂结构压电陶瓷掺杂机理、改性技术和相关压电器件应用进行了系统的介绍。全书主要包括以下内容:第1章绪论,第2章压电陶瓷基体的结构与性能,第3章压电变压器用陶瓷掺杂改性和第4章能量收集器用陶瓷掺杂改性。

本书主要面向材料科学与工程、凝聚态物理、电子材料与元器件专业的高年级本科生与研究生,也可供电子信息材料、功能陶瓷与器件等领域的研究者与工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

压电陶瓷掺杂调控/侯育冬,郑木鹏著.—北京:科学出版社,2018.3  
ISBN 978-7-03-056488-7

I. ①压… II. ①侯… ②郑… III. ①压电陶瓷-特种陶瓷-调控-研究  
IV. ①TM282

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018) 第 022764 号

责任编辑:周 涵/责任校对:邹慧卿  
责任印制:张 伟/封面设计:无极书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京建宏印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2018年3月第一版 开本:720×1000 B5

2018年3月第一次印刷 印张:16 3/4

字数:338 000

定价:118.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 前 言

压电陶瓷作为一类重要的先进功能材料,基于其特有的机电转换效应,可以构建致动器、换能器、传感器等多种电子器件,广泛应用于军用与民用电子信息装备制造领域,业已形成重要的产业分支。利用掺杂技术,可以实现压电陶瓷电学性能的定向调控,有利于发展不同电学参数设计要求的新型压电器件。在国内外科学工作者的共同努力下,压电陶瓷的掺杂物理机理与实际器件应用都取得了长足进展。但是,相对于简单的二元锆钛酸铅体系,在其基础上复合弛豫铁电体组元构建的多元系压电陶瓷由于钙钛矿基体中组成离子的多样性,特别是氧八面体的中心 B 位存在多种不同电价与半径离子的复合占位,使得外加掺杂离子的取代机制更加复杂,现有文献报道仍多存矛盾之处,需要深入解析。

笔者在十余年来多元系复杂结构压电陶瓷掺杂理论探索、材料结构设计与制备研究工作的基础上,以 PZN-PZT 基多元系压电陶瓷掺杂为例,重点针对压电变压器和压电能量收集器两类器件材料的性能要求,系统介绍了不同电子结构类型的元素掺杂改性机制及相关材料性能优化技术。结合现代材料微结构分析手段与电性能表征方法,在过渡系元素掺杂机制、掺杂固溶限位置解析和掺杂诱导复相新材料设计等方面提出一些新观点,发展了复杂结构压电材料掺杂新理论。我的博士生,也是现在的课题组同事郑木鹏老师为本书的写作查阅了大量文献,并撰写了部分章节,特别是在压电能量收集材料掺杂设计与器件试制方面做了很多重要工作。

基于本书的研究成果,开展了一系列的具有自主知识产权特色的多元系压电陶瓷掺杂设计、性能预测及材料制备的创新研究,并取得一些重要进展与突破,相关研究成果报道后引起国际同行广泛关注,并被高度评价与引用,其中部分掺杂压电材料已用于高新技术产品开发。因而,本书介绍的材料掺杂改性技术不仅具有重要的科学意义,同时也具有重要的工程价值。期望本书的出版能为我国新型压电材料研发与器件应用提供一些理论技术指导与借鉴参考。当然,由于多元系压电陶瓷结构的复杂性,对工艺的敏感性和现有分析方法的局限性,本书中提及的部分掺杂理论仍缺乏精细显微组织层面的表征支撑,一些结论尚有待深入验证。目前,压电陶瓷的掺杂调控研究方兴未艾,相信随着各国科学工作者对掺杂研究的不断深入,特别是显微结构表征技术的进步与复杂材料体系高精度计算方法的优化,很多掺杂相关的科学问题会逐步得到解决,并进一步推动掺杂压电材料的工程应用。

在本书出版之际,特别感谢我的博士生导师田长生教授引领我进入丰富多彩

的压电陶瓷世界,以及在我工作后一直对我的关怀与鞭策。感谢朱满康老师在与我长期合作期间所进行的大量深度探讨,给予我许多解决问题的思路。此外还要感谢严辉教授对于电子陶瓷研究室建设所给予的大力支持,陈光华教授和高胜利教授两位先生对于我工作的长期鼓励与关心。本书中所介绍的研究内容有新型功能材料教育部重点实验室电子陶瓷研究室多位研究生参与,付靖博士对插图进行了认真修订,在此向他们的勤奋工作深表谢意!科学出版社周涵女士为本书出版做了大量编辑校对工作,感谢辛勤付出!

这些年来,笔者在压电陶瓷方向的科研工作持续得到国家自然科学基金和北京市自然科学基金等各类科研项目的资助,一并致谢。

向书中所引用文献资料的所有作者致以诚挚的谢意!

由于笔者的学术水平和研究视野所限,书中难免存在缺点和疏漏之处,热忱欢迎广大读者批评指正。

侯育冬

2017年5月

# 目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 弛豫铁电体与多元系压电陶瓷	1
1.1.1 弛豫铁电体与钙钛矿稳定性	1
1.1.2 多元系压电陶瓷结构与性能	8
1.2 PZN-PZT 压电陶瓷的研究现状	15
1.2.1 PZN-PZT 基体调控与制备技术	16
1.2.2 PZN-PZT 掺杂行为与器件应用	21
1.3 本书研究方法 with 内容安排	33
1.3.1 样品合成与测试表征	33
1.3.2 本书各章节内容安排	35
参考文献	36
第 2 章 压电陶瓷基体的结构与性能	48
2.1 烧结温度与介电弛豫行为的变化关系	48
2.1.1 烧结温度对显微结构的影响规律	48
2.1.2 烧结温度对介电弛豫的影响规律	52
2.2 退火气氛与介电弛豫行为的变化关系	58
2.2.1 不同退火气氛条件下的介电弛豫特性	58
2.2.2 退火气氛影响弛豫性的物理机制	61
2.3 细晶陶瓷体的准同型相界迁移现象	65
2.3.1 晶粒尺寸相关的显微结构与相变	65
2.3.2 细晶陶瓷体电学与力学性能的变化	71
2.4 缺陷偶极子的形成与内偏场演变机制	75
2.4.1 烧结温度与物相和形貌的关联性	75
2.4.2 内偏场的形成及其与压电性能的关系	80
2.5 富锆区复合体系微结构与电学行为	86
2.5.1 低 PZN 含量陶瓷反铁电相变行为	86
2.5.2 高 PZN 含量陶瓷电学温度稳定性	95
2.6 本章小结	100
参考文献	101

<b>第 3 章 压电变压器用陶瓷掺杂改性</b> .....	107
3.1 压电变压器用陶瓷材料的成分设计 .....	107
3.1.1 压电变压器的结构与工作原理 .....	107
3.1.2 压电变压器的材料成分设计准则 .....	112
3.2 PZN-PZT 多元系陶瓷的 Cr 掺杂行为 .....	121
3.2.1 Cr 掺杂对显微结构的影响规律 .....	121
3.2.2 Cr 掺杂对电学性能的影响规律 .....	125
3.3 PZN-PZT 多元系陶瓷的 Mn 掺杂行为 .....	127
3.3.1 Mn 掺杂对显微结构的影响规律 .....	127
3.3.2 Mn 掺杂对电学性能的影响规律 .....	133
3.4 PZN-PZT 掺杂 Mn 陶瓷体系的工艺研究 .....	135
3.4.1 气氛保护与掺 Mn 体系的结构演化 .....	135
3.4.2 烧结温度与掺 Mn 体系的性能优化 .....	141
3.5 PZN-PZT 多元系陶瓷的 Cu 掺杂行为 .....	145
3.5.1 Cu 掺杂对显微结构的影响规律 .....	145
3.5.2 Cu 掺杂对电学性能的影响规律 .....	149
3.6 PZN-PZT 多元系陶瓷的 Li 掺杂行为 .....	151
3.6.1 Li 掺杂对显微结构的影响规律 .....	151
3.6.2 Li 掺杂对电学性能的影响规律 .....	154
3.7 PMZN-PZT 超大功率陶瓷的结构与性能 .....	158
3.7.1 PMnN 对显微结构的影响规律 .....	158
3.7.2 PMnN 对电学性能的影响规律 .....	162
3.8 PZN-PZT 基压电变压器的构建与分析 .....	164
3.8.1 Rosen 型压电变压器的制备工艺 .....	164
3.8.2 Rosen 型压电变压器的性能分析 .....	166
3.8.3 Rosen 型压电变压器的老化行为 .....	167
3.9 本章小结 .....	170
参考文献 .....	171
<b>第 4 章 能量收集器用陶瓷掺杂改性</b> .....	178
4.1 能量收集器用压电陶瓷的成分设计 .....	178
4.1.1 压电能量收集器的结构与原理 .....	178
4.1.2 能量收集用压电陶瓷的性能要求 .....	180
4.2 PZN-PZT 多元系陶瓷的 Sr 掺杂行为 .....	184
4.2.1 Sr 掺杂对显微结构的影响规律 .....	184
4.2.2 Sr 掺杂对电学性能的影响规律 .....	187

4.3 PZN-PZT 多元系陶瓷的 Co 掺杂行为 .....	192
4.3.1 Co 掺杂体系的微结构与液相烧结 .....	192
4.3.2 Co 掺杂体系的溶解度阻抗谱分析 .....	197
4.3.3 Co 掺杂对电学性能的影响规律 .....	200
4.4 PZN-PZT 多元系陶瓷的 Ni 掺杂行为 .....	202
4.4.1 Ni 掺杂对显微结构的影响规律 .....	202
4.4.2 Ni 重掺杂诱导钛铁相的形成机制 .....	205
4.4.3 Ni 掺杂对力电性能的影响规律 .....	207
4.5 PZN-PZT 陶瓷第 VIII 族离子掺杂行为 .....	210
4.5.1 第 VIII 族离子取代机制的分析 .....	210
4.5.2 第 VIII 族离子取代机制的验证 .....	216
4.6 PZN-PZT/Ag 复合材料结构与电学行为 .....	222
4.6.1 低 Ag 含量复合材料的力电性能 .....	222
4.6.2 高 Ag 含量复合材料的储能特性 .....	230
4.7 PZN-PZT 基压电能量收集器的构建与评价 .....	238
4.7.1 掺杂压电能量收集材料的性能优化 .....	238
4.7.2 悬臂梁能量收集器的发电特性测试 .....	242
4.8 本章小结 .....	246
参考文献 .....	247



# 第1章 绪 论

## 1.1 弛豫铁电体与多元系压电陶瓷

### 1.1.1 弛豫铁电体与钙钛矿稳定性

铁电体是指在一定的温度范围内具有自发极化,且自发极化可以为外电场所转向的一类智能材料。铁电体的历史可以追溯到1920年水溶性压电晶体酒石酸钾钠(罗息盐,  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )中铁电性的发现,之后在磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )中也发现该效应。第一个有实用价值的铁电陶瓷是20世纪40年代发现的离子位移型铁电体,即具有高介电特性的钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )。之后的50年代, B. Jaffe等又在锆钛酸铅( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , PZT)固溶体系中揭示准同型相界(morphotropic phase boundary, MPB)组成附近具有强压电效应,从而带动新兴的压电陶瓷产业快速发展<sup>[1-3]</sup>。

在PZT陶瓷发现之后,苏联科学家 Smolensky等又率先报道了以铌镁酸铅( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , PMN)为代表的一大类具有复合钙钛矿结构的新型弛豫铁电体。这类弛豫铁电体主要是含铅系的  $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$  系列材料,以+4价态的  $\text{Ti}^{4+}$  为平衡电价参考,其中  $\text{B}'$  为较低价阳离子,如  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Sc}^{3+}$  等,  $\text{B}''$  为较高价阳离子,如  $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$  和  $\text{W}^{6+}$  等。在等同的晶格位置上存在一种以上价态或半径有差异的离子,这是弛豫铁电体的结构特点<sup>[4,5]</sup>。表1.1列出典型铅基弛豫铁电体及其电学特性。

表 1.1 典型铅基弛豫铁电体及其电学特性<sup>[6]</sup>

化合物	缩写	特征温度 $T_m/^\circ\text{C}$	介电常数极值 $\epsilon_{\max}$
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	PMN	-10	18000
$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	PZN	140	22000
$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	PNN	-120	4000
$\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	PCdN	0	8000
$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	PCoN	-70	6000
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	PMgT	-98	7000
$\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	PSN	90	38000
$\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$	PST	26	28000
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	PFN	112	12000

PMN 等具有复合钙钛矿结构的弛豫铁电体与  $\text{BaTiO}_3$  等具有简单钙钛矿结构

的正常铁电体相比,其电学特征有明显差异,主要表现为:

(1) 弥散相变,即顺电-铁电相变是渐变而非突变,介电常数与温度关系曲线中介电峰呈现宽化,没有一个确定的居里温度  $T_c$ ,通常将介电常数最大值对应的温度  $T_m$  作为特征温度,在高于  $T_m$  附近仍存在自发极化和电滞回线。

(2) 频率色散,即在介电温谱中低温侧介电峰和损耗峰随测试频率的升高而略向高温方向移动,而介电峰值和损耗峰值分别略有降低和增加。

图 1.1 给出不同频率下弛豫铁电体 PMN 的复介电常数实部与虚部随温度的变化曲线<sup>[6]</sup>。从图中可以清楚地看到 PMN 的弥散相变与频率色散特征。

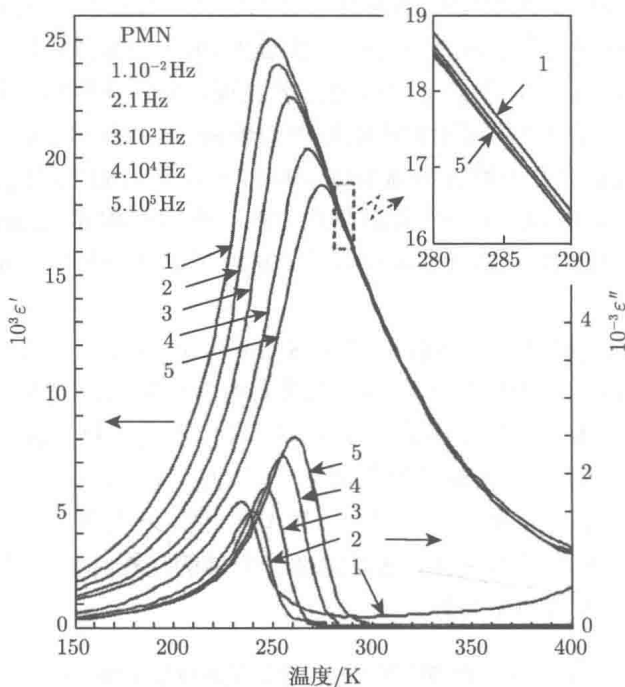


图 1.1 不同频率下弛豫铁电体 PMN 的复介电常数实部与虚部随温度的变化曲线

图 1.2 给出不同频率下  $\text{BaTiO}_3$  和 BBTA 的相对介电常数随温度的变化曲线<sup>[7]</sup>。可以看到,与 PMN 不同,纯  $\text{BaTiO}_3$  在居里温度  $120^\circ\text{C}$  呈现尖锐的介电峰,且不随测试频率改变而发生变化。但是如果以  $\text{BaTiO}_3$  为基体,在  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构的 A 位和 B 位分别引入  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ ,可以构建出复合钙钛矿结构化合物  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Bi}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$  (BBTA)。从图 1.2 中可以看出, BBTA 也呈现出典型的弛豫铁电体特征,介电峰宽化且随测试频率的增加峰值向高温方向移动。以上实验现象说明,在钙钛矿等同的晶格位置上引入不同电子结构的离子,有可能诱发弛豫铁电行为<sup>[7]</sup>。此外,对比图 1.1 和图 1.2 可以看到,与普通铁电体  $\text{BaTiO}_3$

和弛豫体 BBTA 相比,以 PMN 为代表的铅基弛豫铁电体具有极高的介电常数。同时,铅基弛豫铁电体通常还具有低烧结温度和由弥散相变引起的较低的电容温度变化率,这对于发展高温稳定型大容量多层陶瓷电容器 (multi-layer ceramic capacitors, MLCC) 极为有利 (表 1.2)<sup>[8]</sup>。另外,铅基弛豫铁电体一般还具有大的电致伸缩效应以及小的电致应变滞后、回零性和重现性好等特点,因而在高精密微位移器和致动器等领域也有广阔的应用前景<sup>[2-6]</sup>。

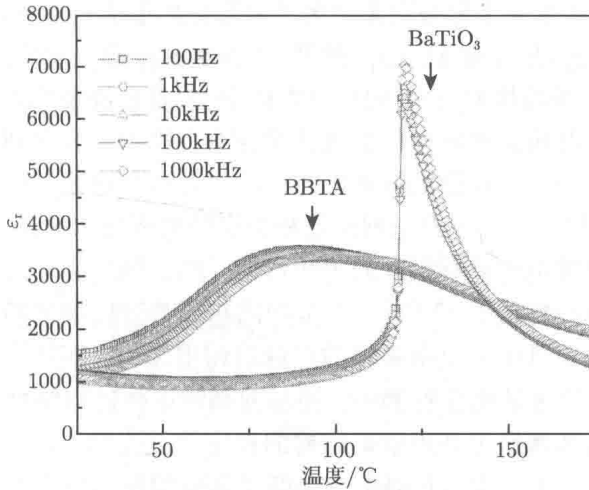


图 1.2 不同频率下  $\text{BaTiO}_3$  和 BBTA 的相对介电常数随温度的变化曲线  
(扫描封底二维码可看彩图)

表 1.2 多层陶瓷电容器用铅基弛豫铁电固溶体资料<sup>[8]</sup>

体系组成	EIA 标准	制造商
PMW-PT-ST	X7R	Dupont
PFN-PFW	Y5V	NEC
PFN-PFW-PZN	Y5V	NEC
PMN-PT	Y5V	TDK
PMN-PFN	Y5V	TDK
PMN-PFN-PMW	Y5V	TDK
PFW-PZ	Z5U	TDK
PMN-PZT-PT	Z5U	Murata
PMN-PZN	Z5U	STL
PMN-PZN-PFN	Z5U	Matshshita
PNN-PFN-PFW	Y5V	Matshshita
PZN-PT-BT-ST	X7R	Toshiba
PMN-PZN-BT	X7R	Toshiba
PFN-PFM-PNN	Z5U	Ferro

在以 PMN 为代表的铅基复合钙钛矿化合物中观察到的铁电弛豫现象将传统电介质理论认为互无联系的弛豫现象和铁电现象关联到一起,对弛豫铁电体的极化行为研究也开始形成物理学领域的重要研究课题。一些研究者认为弛豫铁电体中纳米极性微区 (polar nanoregions, PNRs) 的生成与动力学响应是引起弥散相变与频率色散现象的主要原因,还有一些研究者认为该类材料中弛豫现象的出现与微观成分的不均匀性相关,因为这种不均匀性会引起铁电相变温度的分散与介电峰的宽化。近几十年来关于弛豫现象起因的解释先后形成一系列重要的理论模型,典型的如 Smolensky 提出的成分起伏模型<sup>[9]</sup>和在其基础上发展的有序-无序转变模型<sup>[10-12]</sup>、宏畴-微畴模型<sup>[13]</sup>、超顺电态模型<sup>[4]</sup>及自旋玻璃模型<sup>[14-16]</sup>等。尽管这些理论模型在解析弛豫铁电体的极化机制方面取得一定的进展,但是一些模型间仍存在矛盾之处,且目前依然缺乏统一的普适模型对该类材料弛豫现象的起源给出明确解释,仍然有待于介电理论及相关实验验证技术的进一步发展。

虽然铅基弛豫铁电体具有优异的电学性能,但是早期在工程应用方面遇到的挑战是难以合成出纯钙钛矿相材料。在常规固相制备过程中伴随钙钛矿相的形成总会有结构极其稳定且组成复杂多样的焦绿石相出现。特别是一些焦绿石相的电学特性很差,极少的含量就会显著恶化铅基弛豫铁电体的电学性能<sup>[17-19]</sup>。为此,各国科学家对铅基弛豫铁电体钙钛矿结构的稳定性及焦绿石相形成的热力学和动力学因素进行了深入的研究,并提出一些能够有效抑制焦绿石相生成的新型材料制备技术。

众所周知,ABO<sub>3</sub>型钙钛矿化合物是基本的离子型化合物。该结构中,A位通常都是低价、半径较大的离子,它和氧离子一起按面心立方密堆排列;B位通常为高价、半径较小的离子,处于氧八面体的体心位置。图 1.3 中以 BaTiO<sub>3</sub> 为例,给出钙钛矿晶胞的配位结构示意图。从图中可以看到,Ba<sup>2+</sup>与 O<sup>2-</sup>呈现 12 配位结构,Ti<sup>4+</sup>与 O<sup>2-</sup>呈现 6 配位结构,二者构成的 [TiO<sub>6</sub>] 八面体以顶角形式相互连接,并在空间延展成八面体网络。结构式为 A<sub>2</sub><sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>VI</sup>O<sub>6</sub><sup>V</sup>O<sup>IV</sup>(罗马数字代表配位数)的焦绿石相与钙钛矿相虽然都是由 [BO<sub>6</sub>] 八面体单元构成,但不同之处在于 O—B—O 链的排布形式。在钙钛矿结构中,O—B—O 链是直线型的,平行于立方轴,而在焦绿石结构中,O—B—O 链是锯齿型的。在焦绿石结构中,A 位离子或氧离子易于形成缺位来稳定八面体框架,从而促使焦绿石相的稳定性提高。

这里需要说明的是并非所有化学式为 ABO<sub>3</sub> 的化合物都具有钙钛矿结构,只有离子半径取值在一定范围内,且离子键有一定强度,才能达到钙钛矿结构的热力学稳定性条件。

从热力学角度,决定钙钛矿相结构稳定性的因素有以下两个。

#### 1) 容差因子

ABO<sub>3</sub>型钙钛矿结构中,A位和B位的离子大小需要一定的匹配度,可以用

Goldschmidt 提出的容差因子  $t$  作为判据:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

式中,  $r_A$ 、 $r_B$ 、 $r_O$  分别为 A 位、B 位和 O 位的离子半径。复合占位情况下, 则为该位置的平均离子半径。容差因子  $t$  反映了钙钛矿结构畸变与八面体扭曲程度。研究发现,  $t$  值在 0.8~1.05 范围内时, 形成钙钛矿结构, 此范围内  $t$  值越大, 钙钛矿结构越稳定。近年来的一些研究还揭示, 尽管容差因子只是一个简单的结构参数, 但是其与钙钛矿材料的介电性能及相变温度等物性变化存在关联。因而, 对于容差因子与物性关系的深入研究也将进一步推动新型钙钛矿结构电子陶瓷材料的设计与合成 [8]。

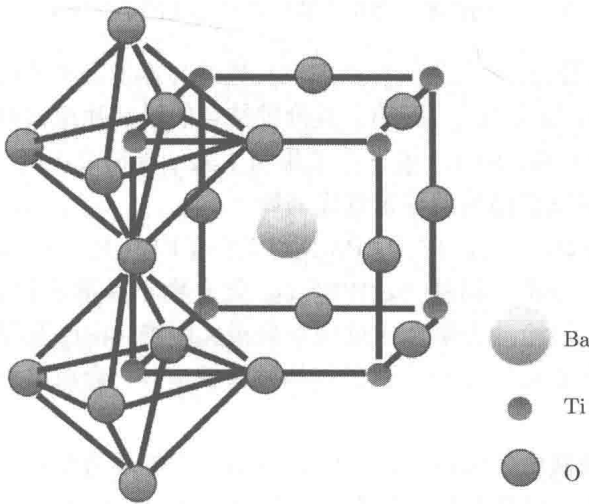


图 1.3 BaTiO<sub>3</sub> 钙钛矿晶胞配位示意图

## 2) 电负性差

电负性是用于表征化合物中原子吸引成键电子能力大小的量度, 综合考虑了电离能和电子亲和能的贡献。元素的电负性越大, 表明其原子在化合物中吸引电子的能力越强。因而, 正负离子间形成离子键的强弱可以用电负性差来描述。

根据 Pauling 公式, ABO<sub>3</sub> 型化合物的平均电负性差  $\Delta\chi$  可以用下式计算:

$$\Delta\chi = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (1.2)$$

式中,  $\chi_{A-O}$  和  $\chi_{B-O}$  分别为 A 位和 B 位金属离子与氧离子的电负性差。平均电负性差越大, 化合物的离子键越强, 越有利于钙钛矿结构的稳定。

Halliyal 等根据上述两个因素, 对一系列钙钛矿化合物的容差因子  $t$  和电负性差  $\Delta\chi$  进行了计算, 得到如图 1.4 所示的关系图 [20]。

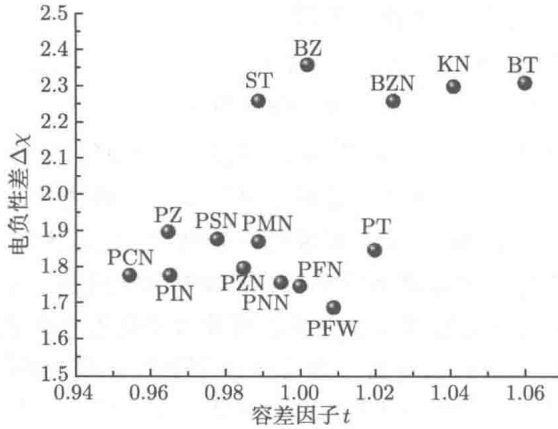


图 1.4 钙钛矿化合物电负性差与容差因子的关系图

从图 1.4 可以看到，右上角具有较大电负性差与容差因子的简单钙钛矿化合物 BaTiO<sub>3</sub> 和 KNbO<sub>3</sub> 最为稳定，而趋于共价键结合的铅基弛豫铁电体的稳定性相对较差，易形成焦绿石相。图 1.4 的计算结果与实验结果符合很好，可以得到一些典型 ABO<sub>3</sub> 化合物钙钛矿结构的稳定性序列如下：



从热力学角度分析，铅基 Pb(B'B'')O<sub>3</sub> 化合物不易形成稳定的钙钛矿结构。热力学上的不稳定性给动力学合成过程带来极大困难。在已发现的铅基弛豫铁电体中，PZN 是最不稳定的复合钙钛矿结构弛豫铁电体，合成过程中极易出现焦绿石相。

关于铅基弛豫铁电体合成过程中焦绿石相产生的动力学起因，国际上也开展了一系列重要研究。以具有代表性的铅基弛豫铁电体 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 合成为例，Inada 首先提出常规氧化物混合法中 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 钙钛矿相不能由氧化物 PbO, MgO 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 直接反应生成<sup>[21]</sup>。研究揭示常规氧化物混合法中由低温到高温，反应需要经过三个阶段，即

- (1) 3PbO + 2Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> → Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (530~600°C)
- (2) Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> + PbO → 2Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (600~700°C)
- (3) Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 1/3MgO → Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> + 1/3Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (700~800°C)

其中，Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 是化学计量比的菱方焦绿石相，Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 是缺 A 位的立方焦绿石相。

从反应历程看，常规氧化物混合法制备 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 无法避免立方焦绿石相的生成。分析原因主要有以下三点：

- (1) PbO, MgO 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 三种氧化物的反应能力不同。MgO 是晶格能很高的离子晶体，熔点高，反应活性差。因而，低温下反应能力较强的 PbO 易于与 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

先期反应生成焦绿石相。

(2) 常规氧化物混合法中, 组分分布不够均匀。

(3) PbO 熔点低, 只有 888°C, 高温煅烧环境下易于挥发, 造成计量比失配。

尽管一些研究揭示添加过量 PbO 和过量 MgO 可以在一定程度上提升钙钛矿相含量, 但缺点是这些方法改变了材料体系的计量比与晶界结构, 容易造成电学性能的劣化<sup>[18,19]</sup>。

对于常规氧化物混合法的动力学合成机理研究, 推动了铅基弛豫铁电体制备工艺不断向前发展。为了提高反应物的活性 (特别是 MgO 的活性) 和混合均匀度, 避开形成焦绿石相  $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$  的反应环境, 一些新颖的化学制备方法, 如溶胶-凝胶法<sup>[22]</sup>、半化学法<sup>[23,24]</sup>、熔盐法<sup>[25]</sup> 和高能球磨法<sup>[26]</sup> 等被提出。已公开的大量研究成果证实这些方法可以成功合成出  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  等多种纯钙钛矿相的铅基弛豫铁电体。但是, 现有的化学制备方法仍存在一些不足, 如需要特种合成装备, 工艺路线复杂, 且一些高纯有毒原料与有机试剂的使用不仅增加生产成本, 也不利于环境保护。因而, 未来化学法的发展趋势是简化生产流程, 使用低毒或无毒原料, 最终实现铅基弛豫铁电体的环境友好绿色合成。

在化学法合成技术发展的同时, 人们也在尝试改进常规氧化物粉体技术制备钙钛矿相弛豫铁电体。1982 年, Swartz 和 Shrout 提出简单有效的二次合成法 (又称铌铁矿预产物合成法或两步预产物合成法), 成功实现  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  等多种铅基弛豫铁电体钙钛矿相的可控合成<sup>[27]</sup>。二次合成法的提出是铅基弛豫铁电体制备技术的一项重大突破, 该方法通过新颖的分步反应实验设计思路来抑制焦绿石相生成。

第一步, 两种 B 位氧化物 MgO 和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  预反应生成具有铌铁矿结构的  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ :  $\text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{MgNb}_2\text{O}_6$  (1000°C)。

第二步, 加入 PbO, 使之与  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  反应生成  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ :  $\text{MgNb}_2\text{O}_6 + 3\text{PbO} \rightarrow 3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (700~900°C)。

二次合成法设计的巧妙之处在于改变常规氧化物混合法的反应历程, 让活性差的 MgO 与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  先期反应生成  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , 之后再将 PbO 引入反应体系中, 通过高活性的 PbO 向  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  扩散 (反应活化能 150kJ/mol), 从而合成出纯钙钛矿相  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , 有效避免 PbO 易与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  反应生成稳定的焦绿石相中间体的难题。该方法除对 PMN 制备有效外, 还成功用于 PNN、PMT、PST 等多种弛豫铁电体的合成。

但是, 二次合成法在制备另外一种高特征温度 ( $T_m=140^\circ\text{C}$ ) 的铅基弛豫铁电体 PZN 时却遇到极大困难。大量实验结果表明, 常压下通过固相反应 PbO 与  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  之间以及 PbO、ZnO 与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  之间均不能形成纯钙钛矿相, 无法避免焦绿石相的出现。即使采用高温高压法和 PbO 熔盐法等特种工艺合成的纯钙钛

矿相 PZN, 也处于亚稳态, 温度波动极易转变为焦绿石相。根据前述热力学分析 (图 1.4), PZN 是铅基弛豫铁电体中最难合成的化合物, 其钙钛矿相在宽温度范围内处于热力学亚稳态 (600~1400°C)。在  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  结构中,  $\text{Zn}^{2+}$  占据 1/3 的 B 位, 由于  $\text{Zn}^{2+}$  的外层电子构型是特殊的  $3d^{10}$  满壳层结构, Zn—O 键的共价键成分显著增加, 降低了钙钛矿相的稳定性。为了稳定 PZN 的钙钛矿相结构, 一个行之有效的方法是在制备过程中向 PZN 加入离子性强、容差因子大的简单钙钛矿化合物作为添加剂。已有的热力学研究证实, 在 PZN 基陶瓷中, 添加剂稳定钙钛矿相的效果与添加剂 A 位离子半径与铅离子半径之比 ( $r_A/r_{\text{Pb}^{2+}}$ ) 有关, 该数值与 1 偏离越大, 添加剂稳定钙钛矿相的效果越好。表 1.3 列出 PZN 材料合成所需的几种典型添加剂的最小用量 [18,28]。

表 1.3 PZN 钙钛矿相合成中几种添加剂的最小用量 [18,28]

添加剂	含量/mol. %
BaTiO <sub>3</sub>	6~7
SrTiO <sub>3</sub>	9~10
PbTiO <sub>3</sub>	25~30
BaZrO <sub>3</sub>	15~18
PbZrO <sub>3</sub>	55~60
$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	15
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$	40

此外, 需要说明的是, 这些稳定剂的使用除了有利于获得 PZN 基纯钙钛矿化合物之外, 还有利于调整材料体系的微区结构, 设计获得二元或三元系准同型相界, 从而大幅提升材料电学性能。相关多元系压电陶瓷材料的设计制备与物性分析将在后文中详述。

### 1.1.2 多元系压电陶瓷结构与性能

压电效应本征是一种机电耦合效应, 对晶体对称性的要求是无对称中心。由于属于极性点群的晶体都是非中心对称的, 因而全部铁电体都是压电体 [1,29]。与非铁电性的压电晶体  $\alpha$  石英等相比, 铁电性压电体的压电效应强、介电常数高、非线性效应显著, 因而应用面更广, 其中压电陶瓷的用量最大。

铁电体自高温冷却通过居里温度时, 对称性发生变化, 内部将形成多电畴结构。电畴是自发极化方向一致的微小区域, 是系统自由能取极小值的结果。由于常规工艺烧结制备的铁电陶瓷是含有晶粒晶界结构的多晶烧结体, 铁电陶瓷中虽存在自发极化, 但各晶粒间自发极化方向杂乱, 因此宏观无极性, 并不呈现压电效应。但是, 通过人工极化 (单畴化处理), 在外加强直流电场作用下, 铁电陶瓷各晶粒中的自发极化将沿外电场方向择优取向排列, 宏观上出现沿外电场方向的剩余极化,



此时陶瓷类似于具有某一晶轴的压电晶体,呈现出压电效应。因而,压电陶瓷实际上是经过人工极化处理的一类铁电陶瓷<sup>[30,31]</sup>。

最早发现的压电陶瓷是 BaTiO<sub>3</sub>。1947 年,Robert 揭示在铁电陶瓷 BaTiO<sub>3</sub> 上施加直流偏压,材料呈现出强压电效应,且撤除外电场后这种效应能够得到保持,从而为压电陶瓷的应用揭开了序幕。随后,日本的科研人员利用 BaTiO<sub>3</sub> 压电陶瓷成功试制了超声换能器、压力传感器、滤波器和谐振器等多种压电器件。但是, BaTiO<sub>3</sub> 应用的瓶颈问题是居里温度  $T_c(120^\circ\text{C})$  太低,当工作温度超过  $80^\circ\text{C}$  时,压电性能便出现显著劣化,极大地限制了该材料在压电器件领域的广泛应用。目前, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的商业应用主要集中于多层陶瓷电容器等介电器件领域,在压电陶瓷器件方面的应用相对较少。PbTiO<sub>3</sub> 是另一种与 BaTiO<sub>3</sub> 结构相似的钙钛矿型铁电体,其居里温度  $T_c$  高达  $490^\circ\text{C}$ ,且室温时自发极化强度为  $75 \times 10^{-2} \text{C/m}^2$ ,是各种钙钛矿型铁电体中最高的数值<sup>[32]</sup>。PbTiO<sub>3</sub> 具有高自发极化强度的起因,主要与  $\text{Pb}^{2+}$  外层非惰性气体型的电子云构型相关。 $\text{Pb}^{2+}$  的外层具有特殊的  $6s^2$  孤电子对,导致  $\text{Pb}-\text{O}$  键共价性强,且对  $\text{Ti}-\text{O}$  键存在强极化作用。相较而言,  $\text{Ba}^{2+}$  具有惰性气体型的外层电子云构型,  $\text{Ba}-\text{O}$  键主要呈现离子性。因而,不同的价键结构与极化作用导致钙钛矿结构中  $\text{Pb}^{2+}$  的位移(室温  $0.047\text{nm}$ ) 远大于  $\text{Ba}^{2+}$  的位移(室温  $0.005\text{nm}$ ),所以 PbTiO<sub>3</sub> 的自发极化强度也要比 BaTiO<sub>3</sub> 大很多。但是,从工艺角度分析,由于相同温度下 PbTiO<sub>3</sub> 的四方度  $c/a$  远大于 BaTiO<sub>3</sub>,如室温时 PbTiO<sub>3</sub> 的  $c/a=1.063$ ,而 BaTiO<sub>3</sub> 的  $c/a=1.011$ ,给制备致密的 PbTiO<sub>3</sub> 陶瓷体带来困难。高温烧结的 PbTiO<sub>3</sub> 陶瓷在冷却降温过程中当经过相变点附近时,内部产生很大的应力变化,再加上 PbTiO<sub>3</sub> 晶粒之间界面自由能很高,晶粒之间缺乏足够的黏结能力,烧结后的陶瓷往往会出现粉化与破碎现象。一些研究人员通过在工艺上减小陶瓷的晶粒尺寸和掺杂过渡金属氧化物或稀土氧化物,可以改善 PbTiO<sub>3</sub> 陶瓷的烧结特性,提升致密度与机械强度,在医用超声换能器和高频压电滤波器等领域获得一定应用。

1954 年, Jaffe 等发现压电性能可调性强和温度稳定性优越的锆钛酸铅 ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , PZT) 陶瓷,从而使压电陶瓷的应用范围大为扩展,并迅速发展为压电器件的主流材料<sup>[2,3]</sup>。直至今日, PZT 及其为基体的多元系压电陶瓷仍然是构建各类压电器件的主体材料。材料组成上, PZT 是由铁电体 PbTiO<sub>3</sub> 和反铁电体 PbZrO<sub>3</sub> 两种钙钛矿氧化物形成的二元系连续固溶体  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3(0 < x < 1)$ 。其中,顺电相点群为  $m3m$ ,铁电相点群随组成不同而不同,  $x < 0.53$  时为  $4mm$ ,  $0.53 < x < 0.95$  时为  $3m$ ,而当  $x > 0.95$  时体系转变为正交反铁电相。在三方相区内,还有一条铁电-铁电相界线,低温铁电相与高温铁电相的区别是氧八面体的取向不同,它们的空间群分别是  $R3c$  和  $R3m$ 。

图 1.5(a) 和 (b) 分别给出 PZT 二元相图和晶体结构与组成的关系示意图<sup>[33]</sup>。