

清华大学
博士学位论文
复合钙钛矿型弛豫铁电体的制备、相变与微结构
姓名：陈克丕
申请学位级别：博士
专业：材料学
指导教师：张孝文
20030401

摘 要

本文在复合钙钛矿型弛豫铁电体的制备、相变与微结构等方面开展了研究。

采用两步法合成了准同型相界附近的 $(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 系统陶瓷, 对其结构和性能进行了详细的研究。结果表明, 该系统陶瓷的准同型相界为 $x=0.30\sim 0.38$ 组成范围, 准同型相界的陶瓷材料介电、铁电和压电性能都得到了增强, 与准同型相界有关的所有现象和性能特征都是由其本质决定的, 其本质就是各种可能相在自由能上几乎相等。准同型相界在材料科学中的普遍性值得在更广泛的体系中进行研究, 可能成为寻找高性能材料的宝库。

对 PMN-PT 单晶外场作用下结构变化进行了详细的研究, 结果表明, 电场对单晶的作用体现在三方面, 包括电畴的重新取向、极化偏转和极轴拉长, 极化后畴结构的稳定性对压电性能和介温谱有非常大的影响; 介温谱测量必须结合其它技术, 才能区分几个介电峰所对应的相变过程, 仅仅通过介温谱不足以判断相变过程; 单晶的相变顺序受到无规电场的影响, 足够强的电场和一定量的 PbTiO_3 可以消除无规电场的影响; 相变顺序在不同取向上的差异可能与极化后单晶的宏观对称性有关; 高温下单晶中无规电场的大小在 $0.5\sim 0.75\text{kV/cm}$ 之间; 低场加温极化是一个非常有效的极化方法。

采用放电等离子法(SPS)制备了致密的 PMN-PT 陶瓷材料, 对其结构和性能特征进行了分析, 结果表明, SPS 制备的陶瓷中一个“颗粒”是由许多结构取向略有差异的纳米微晶组成, 这个结构特征正是 SPS 制备的 PMN-PT 陶瓷铁电性消失和介电性能明显低于常规烧结的陶瓷的原因。亚稳定的结构经过 1000°C 的重结晶退火后消失, 陶瓷的铁电和介电性能恢复到和常规方法制备的陶瓷差不多的水平。这种结构特征的发现不仅解释了电性能特征, 而且为解释 SPS 制备的材料的其他性能提供了借鉴, 也为制备纳米陶瓷材料提供了新的思路。

利用熔盐法制备了 SrTiO_3 、 BaTiO_3 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 三种片状微晶, 研究了这三种片状微晶在陶瓷的致密化过程中的稳定性, 并以 SrTiO_3 为模板, 获得了 Logtering 因子为 38% 的织构化 PMN-PT 陶瓷材料, 这些工作为下一步制备高织构度压电陶瓷材料打下了良好的基础。

关键词: 弛豫铁电体, 准同型相界, 无规电场, 复合钙钛矿, 相变

Abstract

This thesis aims at the preparation, phase transition and microstructure of relaxor ferroelectrics with complex perovskite structure.

The columbite precursor method was used to synthesize $(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ system ceramics across the morphotropic phase boundary (MPB). Their structure and properties were investigated in detail. The results demonstrate that the MPB of this system lies in the composition range of $x=0.30\sim0.38$, and the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties are enhanced in the MPB. All of the abnormal phenomena and properties are determined by the intrinsic characteristics of the MPB, in which the free energy for all of possible phases are almost equal. The existence of the MPB in many systems of materials is worthful to doing further research works in the future and could be a potential treasury for high quality materials.

The structure change of the PMN-PT single crystal under external field was investigated in detail. The results show that the effects of the electric field on single crystal include three aspects: reorientation of the domains, polarization rotation and elongation of the polar axis. The stability of the domains after polarization plays an important role on the piezoelectric property and dielectric behaviors. The measurement of the dielectric behaviors with temperature should be associated with other techniques in order to determine the corresponding phase transition from the several dielectric peaks, it is difficult to estimate the sequence of phase transition only by the curve of $\epsilon-T$. Field-induced phase transition in single crystals was affected by the internal Random Fields (RFs), which can be eliminated by electric field and the increasing of PbTiO_3 in relaxor-PT materials. It seems that the discrepancy of the sequence of phase transition in different crystal directions may relate with the macroscopic symmetry of the single crystal. The intensity of the RFs in PMN-PT single crystals under high temperature lies between $0.5\sim0.75\text{kV/cm}$. It is very

effective to pole PMN-PT single crystals at low electric field and proper temperature.

The Spark Plasma Sintering (SPS) technique was used to prepare the dense PMN-PT ceramics, and the structure and properties of the ceramics were investigated. The results reveal that the grain in the ceramics is composed by many nanocrystal with a little difference in their crystal orientation, and this character is the reason for the disappearance of ferroelectric property and low dielectric constant for the ceramics prepared by SPS method. The metastable structure changes after anneal under 1000°C, and the ferroelectric and dielectric properties recover to the normal level. This discovery can not only explain the characteristics of the electric property, but also afford some consults for the preparation of the materials by SPS. It can provide a new route for the preparation of nanoceramics too.

Three platelet particles including SrTiO_3 , BaTiO_3 and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ were made by molten salt processes, and their stabilities in the densification of the ceramics were studied. SrTiO_3 was successfully used as template to form PMN-PT textured ceramics with 38% Logtering factor. The present research provides a useful base for the next research on the preparation of the piezoelectric ceramics with high texture.

Keywords: Relaxor Ferroelectrics, Morphotropic Phase Boundary, Random Fields, Complex Perovskite, Phase Transition

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解清华大学有关保留、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、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后遵守此规定)

作者签名： 陈克正
日 期： 2003年4月15日

导师签名： 张孝文
日 期： 2003年4月15日

引 言

自 1945 年 Vol Hippel 揭示了 BaTiO_3 的铁电性质以来, ABO_3 型具有钙钛矿结构的化合物开始被人们广泛地研究, 从而开创了钙钛矿型铁电陶瓷的发展历史, 至今钙钛矿结构的材料在电介质和压电材料中仍占主导地位。

20 世纪 50 年代, 复合钙钛矿结构的压电陶瓷及其应用研究非常活跃。1954 年 Jaffe 等发现锆钛酸铅 (PZT) 系统固溶体在准同型相界 (Morphotropic Phase Boundary, 简称 MPB) 附近具有良好的压电、介电性能, 其机电耦合系数接近 BaTiO_3 的一倍, 其它电学、力学、压电性能及温度稳定性也都有不同程度的提高, 使压电陶瓷的应用范围大为扩展。锆钛酸铅陶瓷仍然是目前应用最广泛的压电陶瓷。

自 Smolenskii 在上世纪 50 年代首次合成了铌镁酸铅 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称 PMN) 后, 人们发现了一系列形如 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 的材料具有与普通铁电体很不相同的介电性质, 这类材料被统称为铅系复合钙钛矿型弛豫铁电材料。对此类材料进行了广泛而深入的研究后, 发现它们具有很高的介电常数, 较低的电容温度变化率, 相对低的烧结温度等特点, 因而可以成为新一代多层陶瓷电容器特别有价值的候选材料。同时这类材料还具有较大的电致伸缩效应及小的电致应变滞后等特点, 因而在微位移器、致动器及机敏材料和器件等领域都有着广阔的应用前景。特别重要的是, 这些材料很多都能与 PbTiO_3 形成完全固溶体, 存在一个类似 PZT 系统的准同型相界, 组成在此范围时, 介电和压电性能得到增强。虽然早在 20 世纪 80 年代 Kuwata 等人就报道了弛豫基压电单晶铌铟酸铅-钛酸铅 $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 (简称 0.91PZN-0.09PT) 独特的压电性能, 但由于单晶尺寸太小, 一直没有引起广泛的注意。1997 年 Setter 和 Shrout 成功地生长出接近实用要求的大尺寸 PMN-PT 和 PZN-PT 单晶, 其最大电致应变达到了 1.7%, 机电耦合系数 K_{33} 高达 90% 以上, 压电常数 d_{33} 也在 $2000 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ 以上, 储能密度达到 130 J/kg, 所有这些性能指标远远超过了现有的各种电致伸缩材料和压电材料。弛豫基压电单晶在制备技术上的突破, 为医学超声、水声, 以及高应变致动器、高密度储能器和机敏材料系统提供了一种前所未有的材料, 被认为是铁电领域 50 年

来最激动人心的突破，因此准同型相界附近组成的复合钙钛矿型铁电体无论在制备、结构、性能还是应用等方面，都已成为近几年铁电压电领域研究的热点。

第一章 课题背景综述

1.1 复合钙钛矿型弛豫铁电体

1.1.1 概述

一般来说，把具有以下介电特征的铁电体称为弛豫铁电体^[1,2]：一是弥散相变（DPT），即铁电到顺电相变是一渐变的过程，没有一个确定的居里温度 T_c ，通常将其介电常数最大值所对应的温度 T_m 作为一个特征温度；二是频率色散现象，即在 T_m 温度以下，随频率增加，介电常数下降，损耗增加，介电峰和损耗峰向高温方向移动；三是在转变温度 T_m 以上仍然存在较大的自发极化强度。弛豫铁电体与普通铁电体的主要区别见图 1-1，表 1-1 为弛豫铁电体和普通铁电体自发极化与温度、介电常数与温度、介电常数与频率关系的比较。

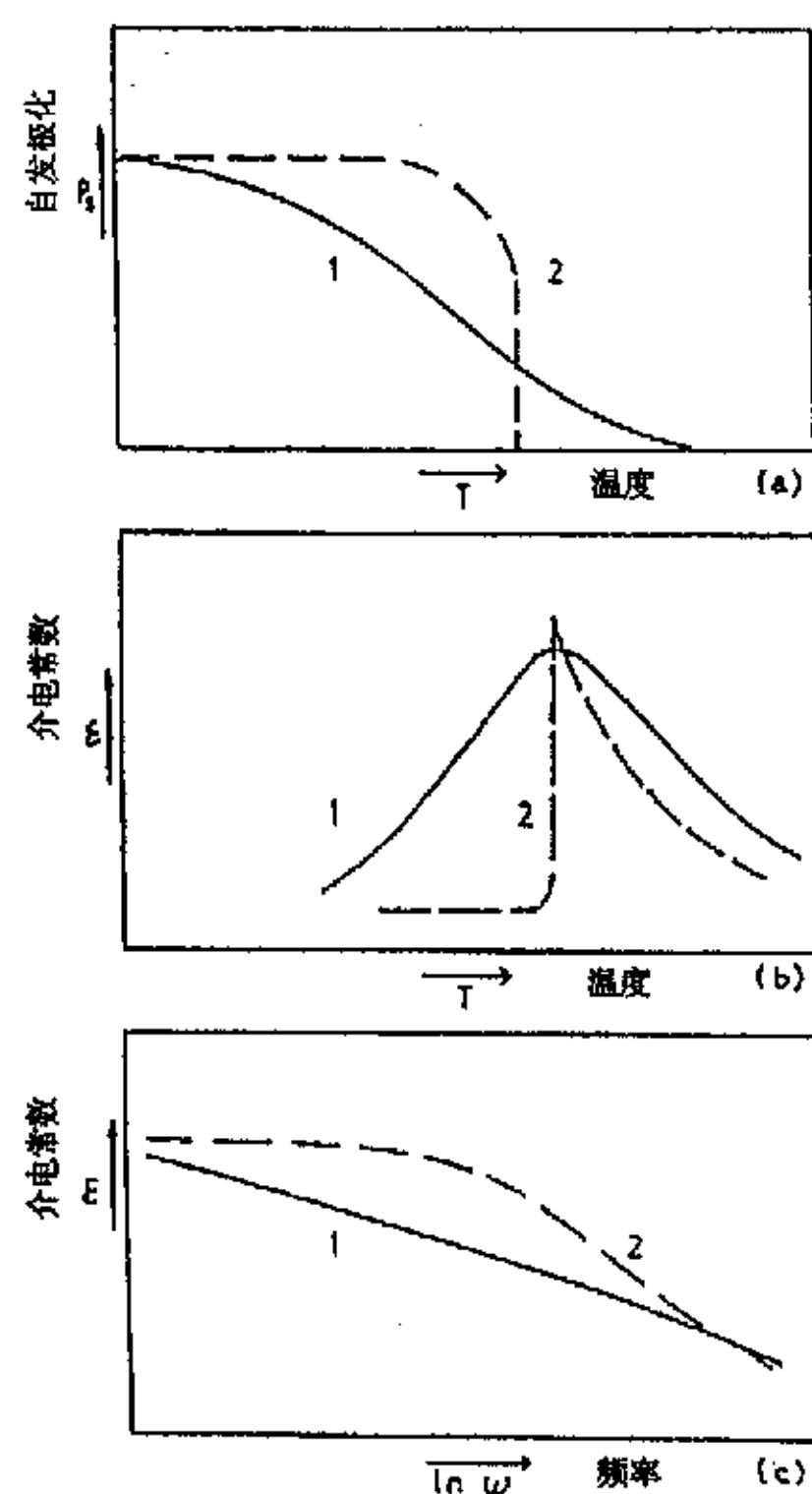


图 1-1 弛豫铁电体与普通铁电体典型性质比较

第一章 课题背景综述

1.1 复合钙钛矿型弛豫铁电体

1.1.1 概述

一般来说，把具有以下介电特征的铁电体称为弛豫铁电体^[1,2]：一是弥散相变（DPT），即铁电到顺电相变是一渐变的过程，没有一个确定的居里温度 T_c ，通常将其介电常数最大值所对应的温度 T_m 作为一个特征温度；二是频率色散现象，即在 T_m 温度以下，随频率增加，介电常数下降，损耗增加，介电峰和损耗峰向高温方向移动；三是在转变温度 T_m 以上仍然存在较大的自发极化强度。弛豫铁电体与普通铁电体的主要区别见图 1-1，表 1-1 为弛豫铁电体和普通铁电体自发极化与温度、介电常数与温度、介电常数与频率关系的比较。

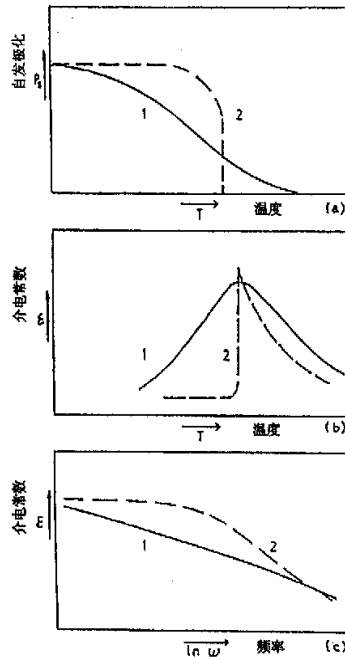


图 1-1 弛豫铁电体与普通铁电体典型性质比较

表 1-1 普通铁电体与弛豫铁电体的主要区别

性质	普通铁电体	弛豫铁电体
介温特性	在居里温度 T_c 有一级或二级相变, ϵ 陡变。温度在 T_c 以上时, ϵ 与 T 服从居里-外斯定律	在转变温度 T_m 附近存在弥散相变(DPT), ϵ 渐变。温度在 T_m 以上, ϵ 与 T 服从二次方定律
ϵ 与频率的关系	ϵ 很弱的频率依赖关系, T_c 不随测试频率变化	ϵ 很强的频率依赖关系, T_m 随测试频率增大而向高温方向移动(频率色散)
自发极化强度(P_s)	P_s 很大, 温度在 T_c 以上时 P_s 为 0	P_s 很小, 温度在 T_m 以上时 P_s 仍然存在
光折射特性, X 射线谱	双折射, 具有各向异性, 高角度 X 射线衍射峰会有分裂, 表示过居里点具有相变发生	无双折射, 准立方, 大 θ 角也没有 X 射线衍射峰分裂, 过 T_m 点无明显相变发生

弛豫铁电体主要有复合钙钛矿型弛豫铁电体, 钨青铜型弛豫铁电体, 聚合物弛豫铁电体等^[1~3], 其中复合钙钛矿型弛豫铁电体是目前研究得最多的一类。

理想的钙钛矿结构通式可用 ABO_3 表示, 其中 A 离子和氧离子共同形成立方密堆, 尺寸较小、电价较高的 B 离子处于氧八面体间隙。若以 B 离子占据晶胞体心, 则氧离子占据晶胞面心, A 离子占据晶胞的各个角顶; 若 A 离子定为晶胞的体心, 则氧离子就在 12 条棱边的中心, B 离子在各角顶位置, 如图 1-2 所示。当 ABO_3 钙钛矿结构中 A、B 等同晶格位置同时被一种以上的离子所占据时, 就形成了复合钙钛矿型化合物, 如 $A(B'B'')O_3$, $A(B'B''B''')O_3$, $(A'A'')O_3$, $(A'A'')(B'B'')O_3$ 等。当 A 位被 Pb 占据时, 就成为铅系复合钙钛矿型铁电材料, 其典型组成是 $Pb(B'B'')O_3$, B' 为较 Ti^{4+} 价低的金属离子, 如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 等, B'' 为较 Ti^{4+} 价高的金属离子, 如 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 等。其中代表性的组成有 PMN、PZN、 $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (简称 PST) 等。

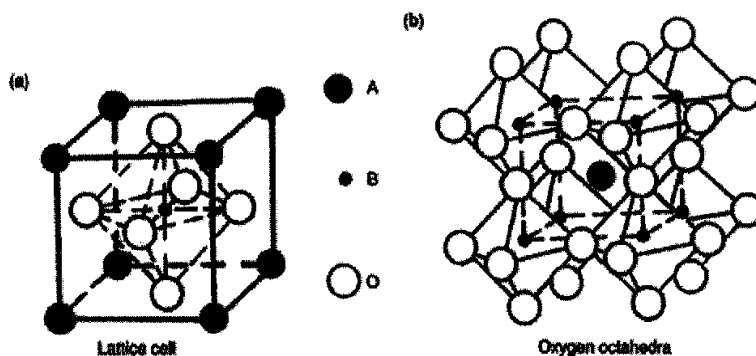


图 1-2 简单钙钛矿 ABO_3 示意图 (a) 晶胞中心为八面体 (b) 晶胞中心为十二面体

弛豫铁电体的宏观性质是和它的微观结构紧密相关的，复合钙钛矿型弛豫铁电体的一个显著特点是它的结构在不同尺度上显示出很大的不同。以 PMN 为例，就长程结构而言，在 5~800K 间保持准立方结构，没有任何结构相变发生，呈现出各向同性的性质。Mg 和 Nb 随机分布在 B 位上，而离子则偏离理想位置^[4]。就短程结构而言，弛豫铁电体中有极化微区的存在。Mathan 等人^[5]利用 X-ray 衍射和中子散射发现 PMN 是由无序立方结构和嵌于其中的极化微区（大小约 100 Å）组成的两相结构。极化微区是由离子沿 $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向协同位移（ $\Delta \text{Pb}^{2+}=0.36 \text{ Å}$ ， $\Delta \text{Mg}^{2+}/\text{Nb}^{5+}=0.10 \text{ Å}$ ， $\Delta \text{O}^{2+}=0.17 \text{ Å}$ ）而形成的，具有菱方对称性（ $R3m$ ）。而在中间尺度上，PMN 中纳米尺度的有序区弥散地分布在无序的基体中。

为解释铅基弛豫铁电体的介电特性，曾经提出过很多模型和理论，从最早 Smolensiky 的组分不均匀理论，到 Cross 的超顺电理论，以及到现在比较流行的无规电场理论等，这些理论深化了人们对这类材料的认识，为更好地利用这类材料提供了理论指导。下面简要介绍这些理论。

1.1.2 组分不均匀理论

Smolensky 在七十年代初提出^[6]：复合钙钛矿型弛豫铁电体 B 位两种离子的无序分布导致材料内部化学组分的不均匀（chemical inhomogeneity），各个微区的居里温度 T_c 因而有一个分布，DPT 现象是大量微区 T_c 弥散的结果。在

某个温度 T 以下, $T_c > T$ 的微区发生顺电-铁电相变转变为铁电相, 而 $T_c < T$ 的微区则保持为顺电相。当 T 略低于所有微区中最高的 T_c 时, 材料内部出现少量极化微区, 被包围在顺电相中间。极化微区的临界尺寸大约为 10 nm 左右。对于每一个极化微区, 自发极化可沿几个对称的晶体方向, 例如在 PMN 中, 有八个等价的 [111] 方向为易极化方向。热扰动使极化微区的偶极矩在这几个方向之间跃迁。施加外场时, 偶极矩将转向与外电场最接近的方向。这种固有电偶极矩的转向极化就导致了频率色散。

根据 B 位离子随机分布的假设, 将 m 个 B' 离子分布在由 n 个格点所构成的微区中的几率为

$$P(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m (1-p)^{n-m}, \quad (1-1)$$

其中 p 是 B' 离子的总体成分。令 $x = \frac{m}{n} - p$ 代表成分起伏, 并假设居里温度的起伏与 x 有线性关系: $\theta = hx$ (h 为常数)。利用公式 (1-1) 及概率学上的极限定理可得居里温度的分布函数:

$$P(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\delta^2}\right), \quad (1-2)$$

其中

$$\delta = \frac{1}{n} p(1-p)h^2 \quad (1-3)$$

假设那些 $T_c = T$ 的微区对介电常数起主要贡献, 利用 Debye 理论中偶极子弛豫极化的介电常数表达式:

$$\varepsilon' = \frac{4\pi n \mu^2}{3k_B T(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (1-4)$$

可得到

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon'_m} \exp\left[\frac{(T - T_m')^2}{2\delta^2}\right] \quad (1-5)$$

将上式作泰勒展开并略去高次项的贡献，可以从理论上推导出弛豫铁电体在 T_m 以上介电曲线的二次方经验关系^[6]：

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon_m'} + \frac{(T - T_m')^2}{2\varepsilon_m'\delta^2} \quad (1-6)$$

（一个更精确的拟合公式是^[7]

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon_m'} = C^{-1} (T - T_m')^\gamma, \quad (7)$$

其中 $1 < \gamma \leq 2$ 。例如，对于 PMN， $\gamma = 1.64$ ，对 PZN， $\gamma = 1.76$ 。）

成分不均匀理论可以定性解释弛豫铁电体的一些主要特点，如弥散相变，频率色散， T_m 温度以上剩余极化等。材料中成分起伏的说法至今仍被用来解释弛豫介质中的现象，而且它最早提出了极性微区的概念，是今后铁电介电弛豫理论发展的基础概念。但它没有指出这些微区在结构上有什么特征，也不能解释准同型相界的存在，如在 PMN-PT 中，PT<33mol%时呈现弛豫体特征而在 PT 含量超过这个界限时弛豫特征消失而显示出正常铁电体的性质^[8]，也就是说 Smolenskii 所提出的成分不均匀消失了。同时这个理论的基础是认为 B 位离子完全无序分布。对于一个 $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$ 的微区而言，B 位无序分布引起的成分起伏大约只有 0.5%，这很难引起足够宽的相变弥散^[9]。另外，用半湿法制备的 (Ba, Ca)TiO₃ 比用干法制备的 (Ba, Ca)TiO₃ 具有更明显的弥散特性^[10]，这表明不均匀性可能不是弛豫性的根本原因。随着检测技术的发展，尤其是选区电子衍射和高分辨电镜的使用，人们可以在纳米量级上对弛豫体微观结构进行直接观察，发现 Smolenskii 所认为的成分不均匀结构中有大量纳米级的有序微区，这些对弛豫铁电体的微观结构的深入观察和思考都要求对他的理论作出必要的补充。

1.1.3 超顺电理论和玻璃态理论

1987 年，Cross^[11]等借鉴超顺磁理论，把极性微区和温度联系起来，提出了超顺电理论，在磁性材料中，磁畴的建立过程可描述为独立的自旋磁矩→自旋磁簇→有序的磁簇→有序磁畴。当自旋团簇的尺度达到临界值且热运动

能量足够克服磁各向异性作用时，材料就处于超顺磁态。在磁性材料中磁矩的方向是随机生成的，而在弛豫铁电体中，电矩的方向是不能随机生成的，必须按照一定的结晶学方向，这是磁畴与电畴的最大差别。考虑到这些情况后，超顺电理论认为：

(1)在弛豫铁电体中存在很小的极性微区，其尺寸很小但有一定范围，其大小为几到几十纳米，与自旋磁簇相似。

(2)极性微区在较高温度下是不稳定的，处于一种超顺电态。

(3)纳米级微畴是承担超顺电极化能的结构因素。

(4)极性微区的极化方向因热扰动而不停改变方向。以-P 和 P 为例，可以在不同极化方向之间动态跃迁，跃迁频率为：

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{H(V)}{k_B T}\right) \quad (1-8)$$

H: 为-P 与+P 之间的热激活能垒高度，它的值与极化微区体积成正比

ν : 为-P 与+P 之间可能的跃迁频率

ν_0 : Debye 频率($10^{11} \sim 10^{13}$ Hz), k_B 为 Boltzman 常数, T 为绝对温度

当外界温度较高， kT 远大于 $\Delta H(V)$ 时，热扰动使微偶极子在各个可能的极化方向出现的机会均等，各极化矢量相互抵消，对外不显示极性。但当温度降低到 kT 远小于 $\Delta H(V)$ 时，由于弛豫铁电体中不可避免地出现局部对称性破缺，有可能使得某个极化方向的势阱变低，使得极化矢量趋向于在某一方向停留的时间较另一方向要长，这样微区就会有弱的极矩产生。

超顺电理论着重强调了极性微区的动态行为，能对弛豫铁电体的老化^[12,13]，电致伸缩^[14,15]及二次电光效应^[16-18]等现象有合理的解释。但它仍然继承了成分不均匀理论的基本思想，认为无序是弛豫铁电体特征的结构基础，极性微区相当于一个独立的自由偶极子，而未考虑他们之间的相互作用。

1.1.4 玻璃态极化理论

弛豫铁电体的二次电光效应和电致伸缩效应表明，在高于 T_{\max} 几百度的

温度范围内，材料内部存在有局域的、方向随机分布、不可逆的自发极化强度。由于方向随机分布，材料不表现宏观的极化强度即 $\sum_i P_i = 0$ 但 $\sum_i p_i^2 \neq 0$ ，因此材料的弹性和光学性质都强烈地偏离线性。弛豫铁电体中这种极化方向的随机分布类似于玻璃中短程有序区域的随机排列。因此，Schmidt^[19]等将弛豫铁电体的微区极化类比于玻璃中的晶化过程，称为玻璃态极化。根据超顺电理论，偶极子之间无相互作用，弛豫铁电体属于 Debye 介质，其介电常数符合 Debye 公式 $\varepsilon = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon/(1 + \omega^2\tau^2)$ ，其中 τ 是极化偶极子的介电弛豫时间， ε_∞ 为高频介电常数。其中偶极子的运动是由热扰动所控制的自由转动，每个偶极子偶极矩相等。这说明只有在 0K 时，偶极子才能被冻结。

$$\tau \text{ 与温度关系为: } \tau = (\omega_0^{-1}) \exp(E/k_B T) \quad (1-9)$$

ω_0 是微观粒子的本征频率，E 为激活能。

Debye 介质中偶极矩不随温度变化，因此 $\Delta\varepsilon$ 为

$$\Delta\varepsilon = \frac{C}{T} \quad (1-10)$$

C 是常数，取决于偶极子的浓度和偶极矩。

可以由上述的公式导出外场频率与 T_m 的 Debye 关系

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_m}\right) \quad (1-11)$$

由于在任意的材料体系中不可能存在完全自由运动的偶极子，在 Debye 模型中的偶极子是不符合实际的。必须要考虑偶极子间的相互作用才比较符合实际。因此，Viehland 等^[20,21]参考另一个经典介电理论，即在玻璃介质中材料的极化情况。偶极子在冻结过程中由于相互作用，在 T_f 温度时没有形成长程有序状态，而出现了类似于玻璃体中发生的长程无序，但在几个 Å 到十几个 Å 范围内短程有序的状态。也就是说 T_f 的在玻璃中的作用类似于在 Debye 介质中的 0K。因此，弛豫时间可用 Vogel-Fulcher 关系来表述^[22,23]：

$$\tau = (\omega_0)^{-1} \exp\left(\frac{E_a}{k_B (T - T_f)}\right) \quad (1-12)$$

同样的方法, ω 和 T_m 的关系也可表述为

$$\omega = \omega_0' \exp\left(-\frac{E_a}{k_B(T - T_f)}\right) \quad (1-13)$$

运用上式拟合 $(\text{Pb,Lu})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (简称 PLZT) 体系^[24], 得到了符合物理意义的 ω_0 和 E_a 。玻璃态极化理论一个突出的特点是引入了“冻结温度”这个概念, 它反映了偶极子之间相互作用引起的冻结过程。剩余极化强度^[21], 极化结构^[25]和相关长度^[26]等物理量随温度的变化规律证实了 T_f 的存在。

Cheng^[27]等分析了弛豫型铁电介质, 德拜介质和玻璃体关系后, 对德拜介质中导出的 τ 与温度关系进行了修正, 提出了新玻璃体关系:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)^p \quad (1-14)$$

其中 p 为描述介电弛豫强弱程度的一个物理参数,

当 $p=1$ 时, 介电弛豫行为最强的 Debye 介质

$p=\infty$ 时, 无介电弛豫行为的铁电相变介质

$1 < p < \infty$ 时, 属于弛豫铁电体介电弛豫, 介电弛豫行为愈强, p 值愈小。

Cheng 还对比了 Debye, V-F 和新玻璃关系对 0.9PMN-0.1PT 结果的拟合, 认为新玻璃关系更能合理的表征弛豫型铁电体。

1.1.5 微偶极子慢化及冻结理论

桂红等在考虑到微偶极子相互作用的影响, 并用 Monte Carlo 方法作了模拟, 提出了微偶极子慢化及冻结的理论^[28]。他们的基本看法是在一定温度下有序畴的结构一致性使处于 B 位的中心离子沿某一个 $\langle 111 \rangle$ 方向发生协同位移。在温度较高时, 热扰动使这种位移在八个 $\langle 111 \rangle$ 方向上的机会是均等的, 但周围环境的不均匀性使有序微畴的球形对称破缺, 形成不同 $\langle 111 \rangle$ 方向的势阱差异, 因此在从高温下降达到一定温度时, 由于热扰动 kT 所具有的能量不足以克服不同方向跃迁所需要能量时, 中心离子将倾向于在某个特定方向上停留较长时间, 这时有序畴就变成极性微区而出现偶极子行

为。大量随机分布的偶极子在零场下 $\sum p_i = 0$, 但 $\sum P_i^2 \neq 0$ 。当温度 $T \gg T_f$ (称为冻结温度) 时, 在一定频率外场作用下, 偶极子翻转的弛豫时间 τ_{flip} 远小于实验观察时间 τ_{obs} , 系统处于热平衡态, 此时, 偶极子之间可以看成是独立且相互无关的, (T_m, τ) 关系符合 Debye 方程, 这就是系统在高温下表现出超顺电态的原因。当温度进一步降低时, 偶极子之间的静电作用愈来愈强, 在一定频率外场下, 偶极子的翻转将同时受外场及由其它偶极子在该处产生的电场影响, 出现慢偶极子和冻结偶极子, 它们将跟不上外场频率的变化, 甚至冻结在其特定方向上, 所以张孝文等认为弛豫铁电体在过居里区时经历了一种特殊的相变, 它与普通铁电体 (或其它均质材料) 在某个特定温度下发生相变过程不一样, 其相变宏观的行为是由内在各个微结构单元对观察 (或检测) 条件所作出个别反应的综合表现。其特征表现为在降温过程相继地出现各个微结构单元遍历空间破缺, 因此可称为“遍历空间连续收缩相变 (Phase transition of ergodic space shrinking in succession)”, 取其英文字头为 ES^3 相变。弛豫铁电体的介电特性, 包括弥散相变、频率色散、非线性效应、老化效应以及与热历史密切相关的介电性质等, 都可以通过 ES^3 相变的观点来解释^[29]。图 1-3 为遍历空间连续收缩示意图。

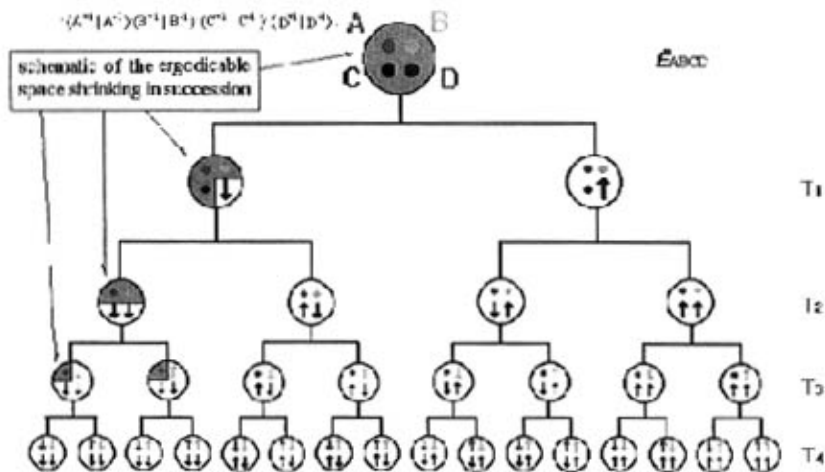


图 1-3 为遍历空间连续收缩示意图^[29]

1.1.6 无规电场理论和畴壁理论

Kleemann 等^[30-32]提出无规电场对微畴状态的稳定机理,认为 PMN 中的弛豫铁电性可以归根于带电纳米畴和成分起伏、化学织构等所引起的无规电场的贡献;无规电场是纳米铁电畴冻结和居里温度以下极化的弛豫响应的来源;而畴态(domain state)是由铁电相互作用和无规电场共同造成的。因此,PMN 本质上是一种相变受到无规电场影响和调制的铁电体。PMN 在极化反转时出现的双折射 Barkhausen 跳跃被认为是外场克服无规电场钉扎效应的结果^[30]。电场诱导效应也支持 PMN 的铁电性质的论断。

Qian 和 Bursill^[33]用无规电场 Potts 模型对 PMN 和 PST 的结构演化进行模拟,指出无规电场在畴壁处有很强的关联。他们随后发展了一种唯象方法^[34]来描述弛豫铁电体的介电响应。他们把极化畴分成“冻结极化畴”(frozen polar domains)和动态极化畴(dynamic polar domains)两种,并利用实验上测得的关联长度,最终计算出和实验符合很好的介电响应曲线。此外,Glunchuk 等^[35]对平均场的处理也给出了服从 Vogel-Fulcher 关系的介电峰。

对 PMN 的非线性测量表明^[36,37]:随着测量电场的增加,介电常数也随着增加,并且介电峰向低温方向移动。增大测量电压的效果与降低测量频率的效果是类似的。Tagantsev 等^[37-41]根据非线性性质提出:PMN 中的介电响应机制是与极化微区的相界和畴壁运动有关的;弛豫过程是由畴壁运动引起而不是极化反转引起的。畴壁在微观上来源于极化区镶嵌于非极化基体这样一种结构特点。畴壁的形状取决于随机场钉扎中心的空间分布。

PMN 的介电曲线也可用两个过程进行拟合^[42],其中一个过程可能与极化翻转相联系,另一个是共振过程,可能与畴壁的“呼吸”运动有关。最近的一些实验结果也表明极化翻转和畴壁运动都能在弛豫铁电体中起作用^[43,44]。

1.2 准同型相界

纯的 PMN 由于其特征温度 T_m 较小($\sim 10^\circ\text{C}$),因而必须加入其它钙钛矿结构的组分来调节其特征温度(或居里温度 T_c),其中钛酸铅(PbTiO₃)是最理想的添加组成。当加入 10mol% 的 PT 时,材料就是很好的电致伸缩材料,

1.1.6 无规电场理论和畴壁理论

Kleemann 等^[30-32]提出无规电场对微畴状态的稳定机理,认为 PMN 中的弛豫铁电性可以归根于带电纳米畴和成分起伏、化学织构等所引起的无规电场的贡献;无规电场是纳米铁电畴冻结和居里温度以下极化的弛豫响应的来源;而畴态(domain state)是由铁电相互作用和无规电场共同造成的。因此,PMN 本质上是一种相变受到无规电场影响和调制的铁电体。PMN 在极化反转时出现的双折射 Barkhausen 跳跃被认为是外场克服无规电场钉扎效应的结果^[30]。电场诱导效应也支持 PMN 的铁电性质的论断。

Qian 和 Bursill^[33]用无规电场 Potts 模型对 PMN 和 PST 的结构演化进行模拟,指出无规电场在畴壁处有很强的关联。他们随后发展了一种唯象方法^[34]来描述弛豫铁电体的介电响应。他们把极化畴分成“冻结极化畴”(frozen polar domains)和动态极化畴(dynamic polar domains)两种,并利用实验上测得的关联长度,最终计算出和实验符合很好的介电响应曲线。此外,Glunchuk 等^[35]对平均场的处理也给出了服从 Vogel-Fulcher 关系的介电峰。

对 PMN 的非线性测量表明^[36,37]:随着测量电场的增加,介电常数也随着增加,并且介电峰向低温方向移动。增大测量电压的效果与降低测量频率的效果是类似的。Tagantsev 等^[37-41]根据非线性性质提出:PMN 中的介电响应机制是与极化微区的相界和畴壁运动有关的;弛豫过程是由畴壁运动引起而不是极化反转引起的。畴壁在微观上来源于极化区镶嵌于非极化基体这样一种结构特点。畴壁的形状取决于随机场钉扎中心的空间分布。

PMN 的介电曲线也可用两个过程进行拟合^[42],其中一个过程可能与极化翻转相联系,另一个是共振过程,可能与畴壁的“呼吸”运动有关。最近的一些实验结果也表明极化翻转和畴壁运动都能在弛豫铁电体中起作用^[43,44]。

1.2 准同型相界

纯的 PMN 由于其特征温度 T_m 较小($\sim 10^\circ\text{C}$),因而必须加入其它钙钛矿结构的组分来调节其特征温度(或居里温度 T_c),其中钛酸铅(PbTiO₃)是最理想的添加组成。当加入 10mol% 的 PT 时,材料就是很好的电致伸缩材料,

而当加入量超过 20mol%时,材料就具有好的压电性能。更为重要的是,以 PMN 为代表的铅基弛豫铁电体与 PT 的固溶体具有和 PZT 系统具有相似的相图特征,也具有一个称为准同型相界的组成区域,习惯上将 PZT 系统的 MPB 称为第一类 MPB,而 Relaxor-PT 系统的 MPB 称为第二类 MPB,这两类的复合称为第三类 MPB,目前大量研究的含铅压电陶瓷系统就是这三类系统,除此之外,一类含 Bi 高居里点的 MPB 系统也被发现。由于 MPB 组成的材料都是本系统中最佳的组成,因而对 MPB 的研究一直都是铁电压电领域研究的热点,但目前对准同型相界的概念及其本质的认识还非常混乱。准同型相界的概念最初是由 Jaffe 等定义的^[45],他们认为准同型相界是四方相和菱形相共存且两相含量相等时的一个组成点。后来,一些作者从自由能的角度来定义这个概念,认为它是四方相和菱形相具有相等的 Gibbs 自由能时的组成点,并推导出菱形相与四方相相含量的比值为 3:2^[46,47]。还有一些作者从实际研究出发,认为类似的系统当介电性质最好(一般认为介电常数最大)时的组成即是准同型相界的组成。同时对两相共存的原因及两相区的宽度,不同的作者可能会有不同的结果和解释。目前对此问题的研究主要集中在两个方面:一是结构分析;二是利用朗道-德尔希文理论计算组成在 MPB 附近的固溶体的各种性能,即研究为什么组成在准同型相界附近时,性能特别的好^[48-51]。在探索 MPB 本质过程中,曾经出现过很多结构模型,但直到 1999 年 Noheda 等人在 PZT 系统中发现单斜相 M,才使得人们对 MPB 的本质有了更深入的理解。

Noheda 等人^[52]对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 陶瓷作了高分辨同步辐射的 X 射线衍射研究,在从 736K 降温过程发现,在高温时的立方相,到 660K~300K 变为四方相,而 200K 以下到 20K 出现的是单斜相。四方相的空间群为 $P4mm$, [001] 极轴;菱形相的空间群为 $R3m$, [111] 极轴;而单斜相的空间群最大可能是 Cm , 这是 $P4mm$ 及 $R3m$ 的亚群,这就是说单斜相的极轴可以在 [111] 及 [001] 之间的任意方向上。

随后他们又对 $0.46 \leq x \leq 0.52$ 范围的 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 作做了不同温度下相态的实验研究,发现在 20K 时, $0.46 \leq x \leq 0.51$ 范围内是属于单斜晶系,随着温度上升,其范围缩小,在常温下这个范围已经很窄了。对于不同成分的

试样，他们在 20K-700K 温区内，用高分辨同步辐射的 x 射线衍射作量测，从而得到如图 1-3 所示的 PZT 在 MPB 附近的新相图^[53,54]。而 Guo 等^[55]的研究发现，外场也可以导致 M 相的产生，在 PZT 的 MPB 靠近 R 相的一侧，外场导致的 M 相畸变，可以使 x 扩大到 0.42 范围，即使外场撤除后，M 相也还可以保存下来，而且认为 M 相作为 R 相到 T 相的过渡相的存在，正是 PZT 具有很高压电性能的原因。

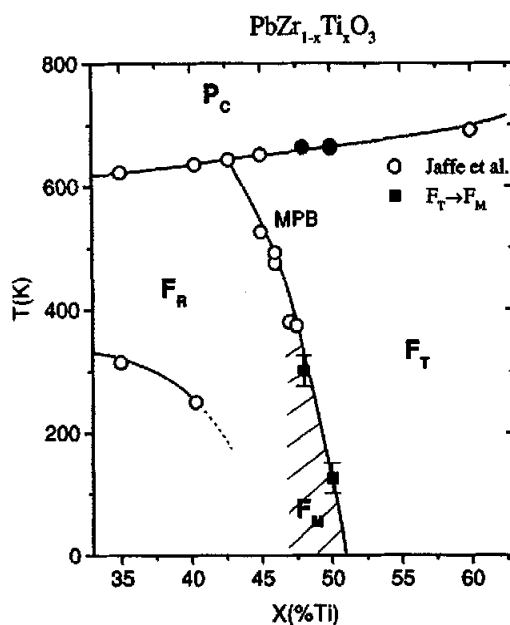


图 1-4 PZT 系统 MPB 附近新相图^[53]

根据 PZT 系统的新相图，可以看出，室温零场下是存在单斜相的，而对于 PZN-PT 和 PMN-PT 系统，单斜相在室温零场下也曾在偏光显微镜下看到过^[56,57]。因此，单斜相的存在可能是两类 MPB 系统共有的特征。而后，Vanderbilt 和 Cohen^[58]在理论上对以极化有序参量作表达的自由能多项式展开到八次项，成功地解释单斜晶相 M 及斜方晶相 O 出现的可能，这就从唯象理论上为过渡相的出现提供了依据（即 VC 模型）。Cox 等^[59]在此基础上给出了一个普适的相图，如图 1-5 所示。

Vanderbilt & Cohen phase diagram for ferroelectric perovskites

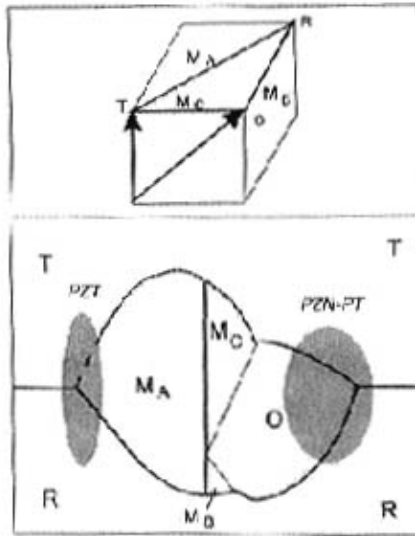


图 1-5 MPB 系统普适相图^[59]

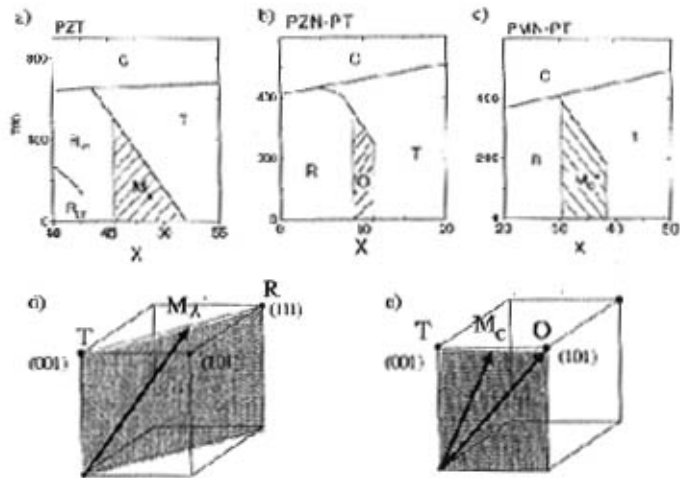


图 1-6 三个系统 MPB 的结构特征^[60]

其中单斜相 M_A 的自发极化方向为 $[uuv](u < v)$, M_B 的自发极化方向为 $[uvv](u < v)$, M_C 的自发极化方向在 $[0uv](u < v)$, 正交相 O 的自发极化方向为 $[011]$, 菱形相的自发极化方向作为 $[111]$, 四方相的自发极化方向为 $[001]$ 。后来, 相似的工作扩展到 PZN-PT 和 PMN-PT 系统的准同型相界结构的研究上来。对这两个系统的研究也取得了很好的结果。图 1-6 为这三个系统的 MPB 相图小结^[60]。

必须指出, 准同型相界的研究在发现单斜相后, 取得了巨大的进展, 但仍有很多问题没有弄清楚, 对准同型相界的本质的认识还没有一个统一的认识, 理论研究相对来说还比较滞后, 特别是对大范围 MPB 的确定还需要理论计算来支持, 这方面的工作还未见报道。此外, 已有的实验结果还有很多不一致的地方, 对这些结果进行必要的理论分析是必须的, 这也依赖于理论工作的进展。准同型相界结构和性能研究的成果也将对弛豫基压电单晶的研究提供巨大的帮助, 将组分诱导相变和场致相变研究结合起来, 必将对我们寻找性能优异的材料提供指导。

1.3 弛豫基压电单晶

虽然早在 1981~82 年已经有关于 PZN-PT 单晶在准同型相界附近有反常性能的报导^[61,62], 但直到 1997 年, 美国“科学”(Science)杂志^[63]报道了 PZN-PT 及 PMN-PT 固溶体的单晶材料具有非常优异的机电耦合性能以前, 十五、六年时间内这方面工作进展不是很明显。这以后至今四、五年以来, 无论在理论及实验研究和单晶制备等方面都有重要的发现及进展, 已成为当前铁电材料研究开发最热门的一个领域。

1.3.1 单晶生长研究进展

目前广泛应用的 PZT 陶瓷在过去的 20 多年做过许多掺杂研究, 但其压电性能提高很少, PZT 单晶的生长又很困难^[64], 而铅系弛豫压电单晶的生长相对容易, 已有许多关于复合钙钛矿如 PMNT、PZNT、PSNT 等晶体生长的报道, 主要是采用高温熔剂法或改进的布里奇曼法来生长单晶。

其中单斜相 M_A 的自发极化方向为 $[uuv](u < v)$, M_B 的自发极化方向为 $[uvv](u < v)$, M_C 的自发极化方向在 $[0uv](u < v)$, 正交相 O 的自发极化方向为 $[011]$, 菱形相的自发极化方向作为 $[111]$, 四方相的自发极化方向为 $[001]$ 。后来, 相似的工作扩展到 PZN-PT 和 PMN-PT 系统的准同型相界结构的研究上来。对这两个系统的研究也取得了很好的结果。图 1-6 为这三个系统的 MPB 相图小结^[60]。

必须指出, 准同型相界的研究在发现单斜相后, 取得了巨大的进展, 但仍有很多问题没有弄清楚, 对准同型相界的本质的认识还没有一个统一的认识, 理论研究相对来说还比较滞后, 特别是对大范围 MPB 的确定还需要理论计算来支持, 这方面的工作还未见报道。此外, 已有的实验结果还有很多不一致的地方, 对这些结果进行必要的理论分析是必须的, 这也依赖于理论工作的进展。准同型相界结构和性能研究的成果也将对弛豫基压电单晶的研究提供巨大的帮助, 将组分诱导相变和场致相变研究结合起来, 必将对我们寻找性能优异的材料提供指导。

1.3 弛豫基压电单晶

虽然早在 1981~82 年已经有关于 PZN-PT 单晶在准同型相界附近有反常性能的报导^[61,62], 但直到 1997 年, 美国“科学”(Science)杂志^[63]报道了 PZN-PT 及 PMN-PT 固溶体的单晶材料具有非常优异的机电耦合性能以前, 十五、六年时间内这方面工作进展不是很明显。这以后至今四、五年以来, 无论在理论及实验研究和单晶制备等方面都有重要的发现及进展, 已成为当前铁电材料研究开发最热门的一个领域。

1.3.1 单晶生长研究进展

目前广泛应用的 PZT 陶瓷在过去的 20 多年做过许多掺杂研究, 但其压电性能提高很少, PZT 单晶的生长又很困难^[64], 而铅系弛豫压电单晶的生长相对容易, 已有许多关于复合钙钛矿如 PMNT、PZNT、PSNT 等晶体生长的报道, 主要是采用高温熔剂法或改进的布里奇曼法来生长单晶。

高温熔剂法是该类晶体生长最早采用的方法, 通过在冷却过程中自发核的相互竞争而获得单晶。其中 Kuwata, Uchino 及 Nomura^[61,62]在 80 年代初生长出了近 MPB 成分及三方相区可用于性能表征的 PZNT 单晶, 并对其压电性能首次进行表征。在室温测得 PZNT91/9 的 d_{33} 达 1500~1570pC/N, K_{33} 达 90~92%, 但四方相的压电性能却较低, 其 $d_{33}<800\text{pC/N}$, $K_{33}<80\%$ 。他们还发现了一种异常现象, 即三方相 PZNT 单晶的压电性能最大的切型不是垂直其自发极化方向[111], 而是[001]方向。

自此以后, 几乎整个 80 年代, 弛豫型铁电单晶的生长没有实质性的进展。直到 1989、1990 年美国宾州大学的 Shrout 与 Chang 等用熔剂法生长出了 15mm 的 PMNT70/30 单晶, 并测得其 d_{33} 也达到 1500 pC/N^[65], 最近 Ye 等也用同样的方法生长出了纯 PMN 及 PMNT 单晶, 其最大尺寸分别为 13mm 和 5mm^[66, 67]。

尽管在 1981 年和 1989 年已分别报道了 PZNT 和 PMNT 单晶具有特别高的机电耦合系数和压电特性, 但是直到最近几年才发现它们在高性能医用超声探头及相关设备的应用潜力。日本东芝公司的 Yamashita, Saitoh 等在重复出 Kuwata 等人的工作后, 于 1994 年、1995 年向美国申请了利用弛豫型铁电单晶制备超声探头的专利。自此, 在每年数千万美元的新型压电单晶的世界市场以及每年高达数十亿美元的以之为探头的高分辨率、大带宽的医用超声成像仪对材料需求的驱动下, 出现了铅系弛豫压电单晶生长、性能研究、电畴结构及相关设备研究的热潮。宾州大学的 Shrout, Park 和 Mulvihill 采用高温熔剂法, 获得了 10~15mm 的 PZNT 单晶^[68], 其晶体尺寸达到部分超声探头的要求。并且发现性能最好的单晶为三方相结构(PZNT92/8), 其中 $d_{33}>2000\text{pC/N}$, K_{33} 达 94%左右, 介电损耗 $<1\%$, 远远小于多晶陶瓷材料的介电损耗。但是, 所获得的晶体尺寸还不能满足大多数超声探头的要求。

1997 年, Kobayashi, Shimanki 和 Yamashita 等通过改进的熔剂法(通过氧气流冷却坩埚底部以增大温度梯度, 控制自发核的数量)获得了可用于医学超声探头的大尺寸单晶。其最大晶体重 415g, 尺寸达 43mm×42mm×40mm^[69]。并首次测量了相阵列超声探头所用振动模式的 K_{33} , 达 84%(PZT

只有 67%)。1998 年,该课题组还用溶液布里奇曼法生长出了直径为 30mm,长度为 20mm 的 PZNT 单晶^[70]。同时他们也进行了用熔剂法生长近 MPB 成分的 PSNT58/42 单晶的工作,采用 $\text{PbO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 作为熔剂,获得了 2~15mm 的 PSNT67/33 单晶^[71],其成分与原始设计的成分偏离较大。

1996 年以来,中国科学院上海硅酸盐研究所采用改进的布里奇曼法(坩埚下降法)进行了 PMNT 单晶的生长,PMNT 单晶尺寸已达到 $\Phi 40\text{mm} \times 80\text{mm}$,晶片尺寸达到 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ ^[72-74],满足了 B 超探头、声纳的尺寸要求。晶体的性能良好,机电耦合系数 K_{33} 约为 94%, K'_{33} 约为 86%, K_t 约为 62%,压电系数 d_{33} 为 2400pC/N,室温介电常数 ε 约为 5000,介电损耗 $\tan\delta < 1\%$ 。同时对晶体的生长工艺、生长机理和电畴结构进行了系统的研究。发现晶体生长的显露面顺序依次为(111)、(110)、(001)面,首次绘制出了 PMNT 固溶体体系的高温二元相图,分析了晶体的组分分凝情况(PMNT67/33 的有效分凝系数为 0.94),实现了对电畴结构的有效调控。另外还发现由于该晶体的居里温度及三方、四方相变温度较低,为了获得较高的三方、四方相变温度(85°C 以上),则必须降低 PT 的含量(居里温度将进一步降低),其应用受到了一定的限制。该方法由于成本较低,重复性好,产业化的前景高而倍受瞩目。

1.3.2 材料的性能特征

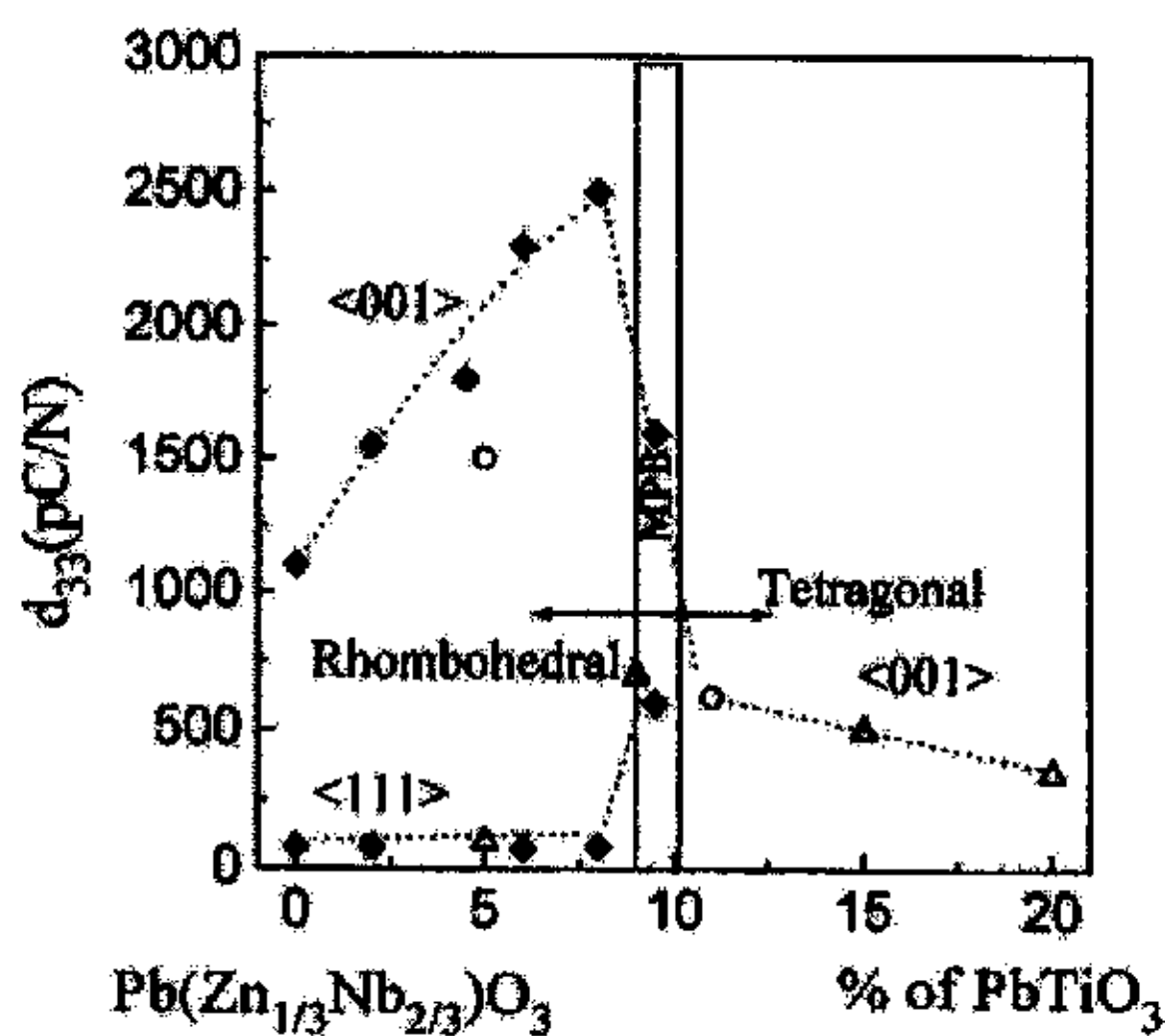


图 1-7 PZN-PT 在 MPB 附近 d_{33} 的变化^[75]

PMN-PT 和 PZN-PT 系统中, 随着 PT 含量的增加, 在经过 MPB 时, 发生了由菱形相 R 向四方相 T 的转变, 性能也随着发生反常的变化。有两点特别值得提出, 一点是如图 1-7 所示, 最佳性能是在准同型相界的菱形晶系一侧; 另一点是普遍认为在菱形相中微区的自发极化方向是在 $\langle 111 \rangle$ 方向, 但令人感到诧异的是这两种单晶在 $\langle 111 \rangle$ 及 $\langle 001 \rangle$ 方向的介电及压电性能大不一样, 而且其最佳性能都是在 $\langle 001 \rangle$ 方向上^[62,75]。

PZN-8%PT 单晶在外场作用下应变响应过程的实验结果可用图 1-8 来表示, 可以划分为三个阶段。

在 A 段和 B 段, 特点是小电场导致较大的应变, 因为 $d_{33} = \partial S / \partial E$, 所以此时的 d_{33} 值较大。在 C 段变化较平坦, 斜率值变化不大, 但几乎没有回线 (电滞) 效应。

对 PZN-8%PT 在 C 段 X 光测得的结果说明, 几乎已完全转变成四方晶系 (T)^[76], 这说明在强场下, 这个体系是存在场致相变 $R \rightarrow T$ 的。

场致相变可以用来解释具有较大应变量的来源^[75], 对解释材料的高压电性能提供了思路, 但没有说明场致相变的发生过程, 即没有说明极化方向是怎样从 $[111]$ 方向变到 $[001]$ 方向的。

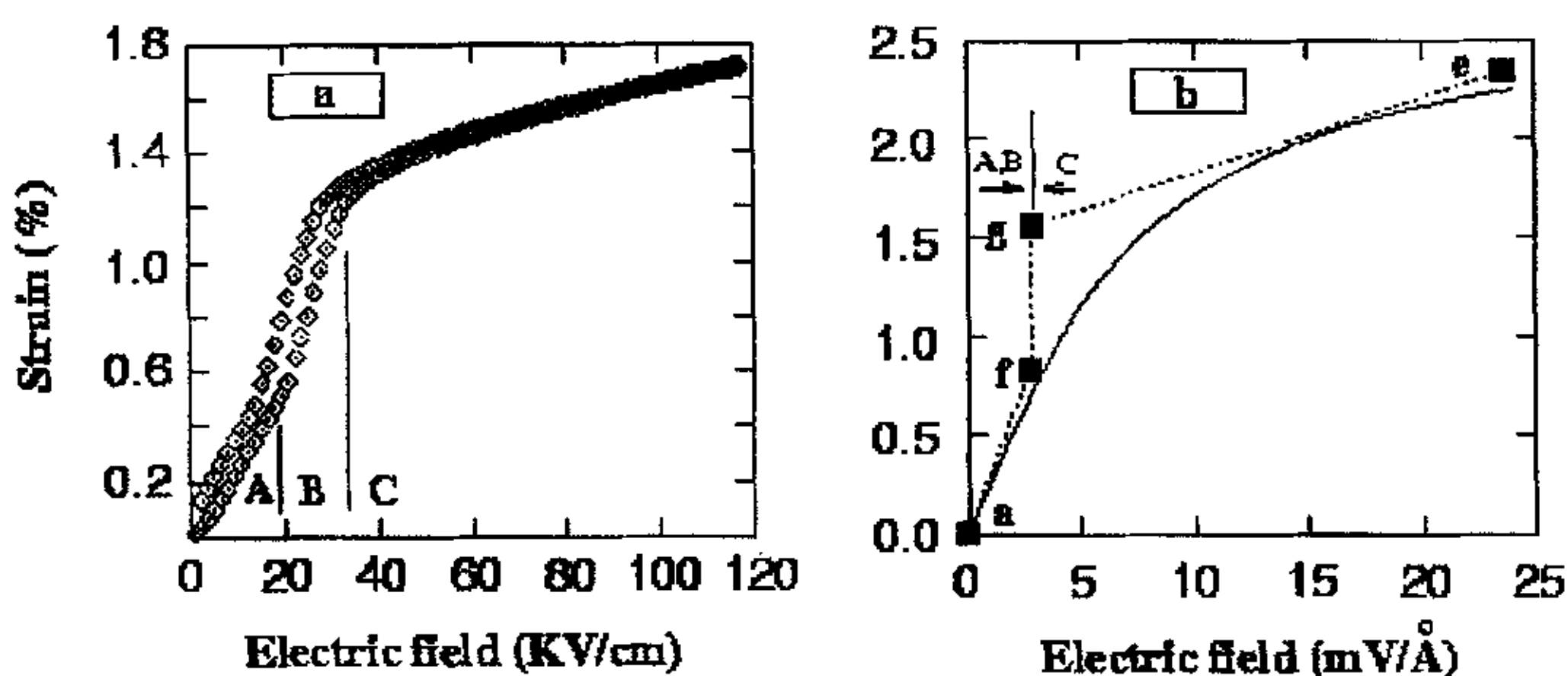


图 1-8 场致应变 (a)实验结果 (b) 第一原理计算的结果^[77]

1.3.3 极化偏转理论与场致相变

怎么解释在 MPB 附近这个性能反常及其变化规律呢？

第一种解释是在外场下，极性微畴的重新取向（reorientation）。就是说 R 相原来结构上等同的八个<111>自发极化方向，在外场作用下，通过重新取向，极性微畴的极化方向改变成最靠近外场的某个[111]方向。不好解释的是为什么一定只有单晶才能出现这种反常的性能，而同组分的陶瓷材料中没有出现这样明显的优异特性？第二种解释是极化的偏转（polarization rotation），就是说外场可以使自发极化方向发生了晶体学上的改变，这种取向改变，会导致结构上的变化，即场致相变现象，这在过去实验中的确已经发现过。极化微区（或微畴）在外场作用下取向变化的这两种状况是有本质差别的。

Fu 和 Cohen^[77]的研究成果表明是第二种机理在起作用。他们以 BaTiO₃ 单晶作为研究对象，并将结果推广到解释钙钛矿结构的单晶材料。

根据稳定的相的结构应该对应于自由能最小值的原理作处理，自由能 F：

$$F = U - P \cdot E$$

U 是内能（零场下），P 是单位晶胞的极化矢量值。

图 1-9a 表示在外场作用下极化取向由[111]取向改变成[001]取向可能的路径；图 1-9b 表示不同场强下，不同取向自由能变化值；图 1-9 表示经过不同路径时内能的变化。可以看出来，极化取向偏转(Rotation)时：

(1) 其路径由 a f g e 使 R → T 较 a b c d e 要方便；

(2) 由于 a f g 需要的外场强度 E 并不大。内能差（R 相与 T 相）也较小，故容易实施，相当于图 1-8 的 AB 段。

(3) 到完全变成 e，使其成为自由能较低区，要较高的 E 值。

a 位相当于菱形晶系<111>，c 位相当于斜方晶系<110>，e 位相当于四方晶系<100>位移。

故如果走的路径是 a → f → g → e，则可能出现单斜相 M 的过渡，R → M → T，

如果走的路径为 $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e$, 则 $R \rightarrow O \rightarrow T$ 会出现斜方相 O 为过渡的相变。

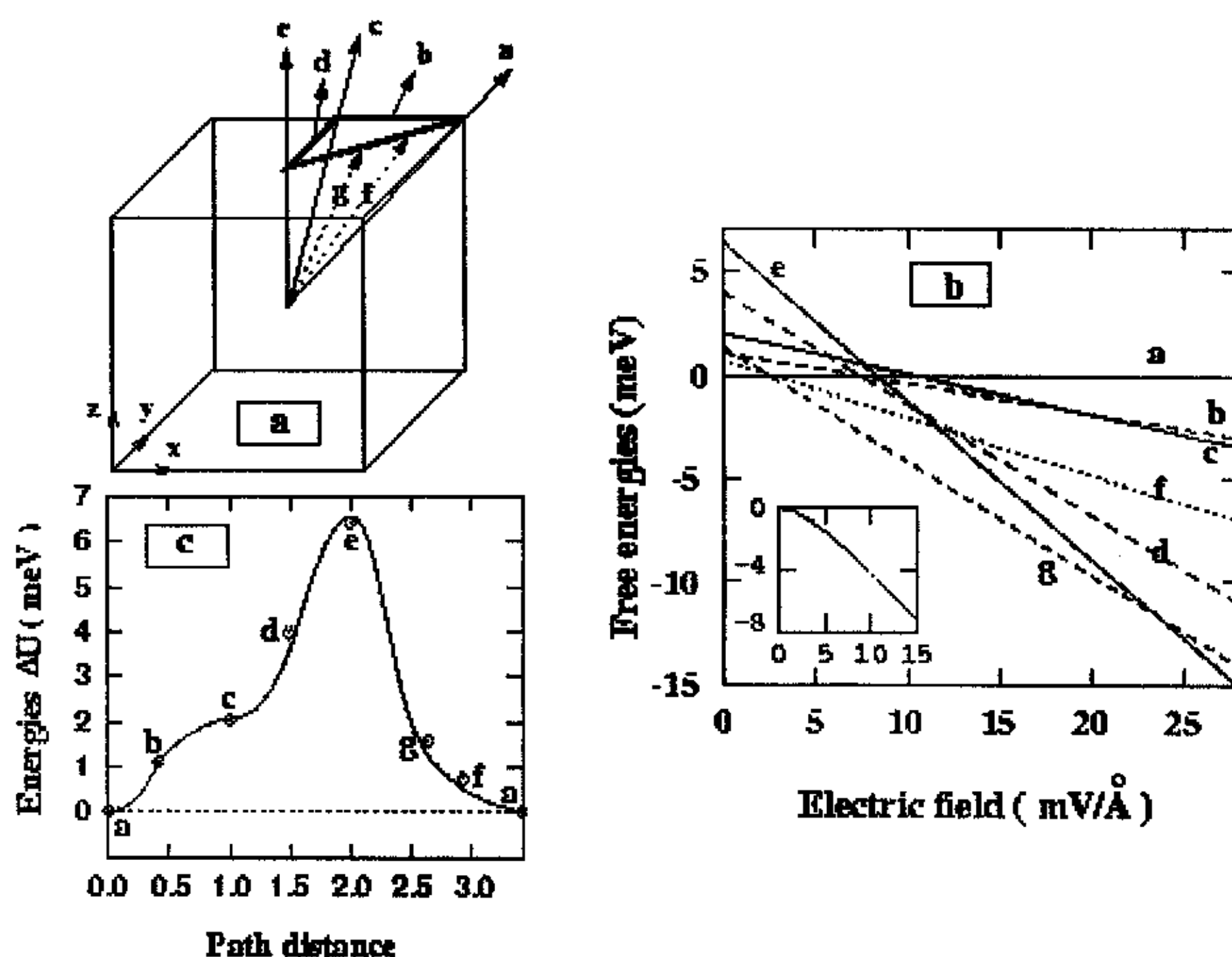


图 1-9 外场作用下, 机化取向由 $[111]a$ 改变成 $[001]e$ 的可能途径及内能值^[77]

从这个分析还可以看到, 这种铁电相变是介于有序—无序及位移型之间的一种相变。

这个理论研究虽然是针对菱形相的 BaTiO_3 单胞, 另外这里也只是对单晶单畴的计算, 但在 BT 上看到的这个结果, 应该对解释如 PZT、PMN-PT 及 PZN-PT 等其它钙钛矿结构的单晶性能有启发, 只是不同的体系可能会有不同的极化偏转途径。比如最近 Bellaiche 等人对在 MPB 附近菱形相 PZT 的理论研究结果表明^[78], 在 $[001]$ 方向加电场发生相变的顺序为菱形相 $R \rightarrow$ 单斜相 $Ma \rightarrow$ 三斜相 $Tri \rightarrow$ 单斜相 $Mc \rightarrow$ 四方相 T 。事实上, 极化偏转也会在四方相的单晶材料中出现。Satoshi Wada 等^[79]发现对于自发极化方向为 $\langle 001 \rangle$ 的 BaTiO_3 单晶, 其性能的优化方向却反而在 $[111]$ 方向, 并用工程化畴结构(Engineered

Domain Configurature)^[75,79,80]的概念进行了解释。Cohen 等人的开创性工作不仅很好地解释了这类压电单晶材料的独特性能,而且极大地推动了人们对钙钛矿结构单晶材料电场诱导相变途径的研究,也为设计和制造更好的材料提供理论依据和指导。

1.3.4 可能的应用及存在的问题

压电单晶比 PZT 陶瓷具有高得多的压电常数(d_{33})、高的机电耦合性能及较低的声阻抗(Z'_{33}),这必将引起超声换能器件的突破性发展。新型压电单晶在军事和民用上的应用研究才刚刚起步。研究发现,PMNT、PZNT 单晶的介电常数、压电常数和机电耦合系数在三方、四方相变温度以下具有很好的温度稳定性,并具有良好的切割强度、抗压强度和阻抗匹配特性,已基本上满足了电声换能技术的应用要求。其在电声换能技术的应用方面主要包括^[81]:

1 医用 B 超探头,新型压电单晶高的机电耦合系数和低介电损耗可以大大增加 B 超频带宽度和图像的分辨率。

2 声纳、鱼雷制导超声换能器。新型压电单晶在电场的驱动下最大应变可达 1.7%,而且应变滞后非常小,是传统 PZT 陶瓷无法比拟的。该种类型的晶体还具有很好的机械强度。PMNT67/33 的抗压强度可达 150MPa。在声纳方面的应用具有诱人的应用前景。

3 炮弹引信。由于新型压电单晶的压电常数大,产生的电荷多,因而放电能量大。

4 飞机方向舵、机翼后沿等部件的驱动。新型压电单晶的形变大,响应快,可保证驱动更有效。

5 火箭、船舶、雷达等所用的测量与控制陀螺及加速度计。新型压电单晶有很大的压电常数,可使陀螺及加速度计灵敏度提高。

6 前线指挥部、飞机舱等处的主动降噪等系统。用压电材料发出声波抵消噪声,新型压电单晶将使收、发声元件更灵敏、更有效。

虽然这些单晶材料具有非常好的应用前景，但是要真正实现产业化，很多关键性问题必须解决，主要包括^[82]：

1 由于氧化铅高的蒸气压和钙钛矿结构的不稳定性，使得这些单晶材料难以制备，成本高；

2 由于固溶体的不一致熔融产生化学组分的分凝而造成单晶材料性能的波动和不一致；

3 具有高性能的<001>取向的单晶，在极化或者高场强电场条件下使用时，可能会发生了非线性的三方到四方的相变，特别是组分在准同型附近的单晶。过极化和高场性能的不稳定性也是非常重要的问题；

4 低的弹性刚度（PZN-PT 约 8~9Gpa, PMN-PT 约 15Gpa），使得材料不太适合在高的压应力下使用，而且极化条件也对边界应力非常敏感；

5 低的矫顽场（2~3kV/cm）和较低的居里温度，使得材料在操作和使用过程中的温度也收到了限制。

1.4 织构化压电陶瓷材料研究状况

晶体的特征之一就是结构上的各向异性，这种特点决定了晶体在物理性能上的也具有各向异性，而多晶随机取向的陶瓷材料的性能就是相应单晶的各个方向性能的综合，是各向同性的。陶瓷材料要获得和单晶接近的性能，一个可行的办法是将陶瓷材料的宏观对称性降到接近其相应单晶的对称性，即通过获得具有择优取向的陶瓷来改善陶瓷材料的性能。如果能用陶瓷制备工艺生产出具有择优取向的多晶 PMNT 和 PZNT 陶瓷，虽然其性能不可能与同组分单晶完全相比，但可以期望其性能会较常规的陶瓷制品有较大提高，在均匀性、尺寸及经济等方面的问题得到较好的解决。因此，将织构化陶瓷的思路引入到弛豫基压电陶瓷材料的制备上来，将有可能大大提高陶瓷材料的压电性能。事实上，已经制备的具有择优取向的压电陶瓷其性能均得到了明显的提高，表 1-2 给出了织构化压电陶瓷性能增强的程度。

虽然这些单晶材料具有非常好的应用前景，但是要真正实现产业化，很多关键性问题必须解决，主要包括^[82]：

1 由于氧化铅高的蒸气压和钙钛矿结构的不稳定性，使得这些单晶材料难以制备，成本高；

2 由于固溶体的不一致熔融产生化学组分的分凝而造成单晶材料性能的波动和不一致；

3 具有高性能的<001>取向的单晶，在极化或者高场强电场条件下使用时，可能会发生了非线性的三方到四方的相变，特别是组分在准同型附近的单晶。过极化和高场性能的不稳定性也是非常重要的问题；

4 低的弹性刚度（PZN-PT 约 8~9Gpa, PMN-PT 约 15Gpa），使得材料不太适合在高的压应力下使用，而且极化条件也对边界应力非常敏感；

5 低的矫顽场（2~3kV/cm）和较低的居里温度，使得材料在操作和使用过程中的温度也收到了限制。

1.4 织构化压电陶瓷材料研究状况

晶体的特征之一就是结构上的各向异性，这种特点决定了晶体在物理性能上的也具有各向异性，而多晶随机取向的陶瓷材料的性能就是相应单晶的各个方向性能的综合，是各向同性的。陶瓷材料要获得和单晶接近的性能，一个可行的办法是将陶瓷材料的宏观对称性降到接近其相应单晶的对称性，即通过获得具有择优取向的陶瓷来改善陶瓷材料的性能。如果能用陶瓷制备工艺生产出具有择优取向的多晶 PMNT 和 PZNT 陶瓷，虽然其性能不可能与同组分单晶完全相比，但可以期望其性能会较常规的陶瓷制品有较大提高，在均匀性、尺寸及经济等方面的问题得到较好的解决。因此，将织构化陶瓷的思路引入到弛豫基压电陶瓷材料的制备上来，将有可能大大提高陶瓷材料的压电性能。事实上，已经制备的具有择优取向的压电陶瓷其性能均得到了明显的提高，表 1-2 给出了织构化压电陶瓷性能增强的程度。

表 1-2 织构化压电陶瓷的压电性能

组 分	织构化程度	压电系数	压电增强程度	参考文献
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	>98%	$d_{33}=30\text{pc/N}$	77%	82
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	>95%	$d_{33}=10\text{pc/N}$	26%	83
$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.35}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$	~90%	$d_{31}=63\text{pc/N}$	60%	84
$(\text{Pb},\text{K})_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	>50%	$d_{33}=120\text{pc/N}$	>50%	85
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	83~100%	$d_{33}=45\text{pc/N}$	>200%	86
$\text{Na}_{0.475}\text{Ca}_{0.05}\text{Bi}_{4.475}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	86~93%	$d_{33}=44\text{pc/N}$	>238%	87
$\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$	~90%	$d_{33}=78\text{pc/N}$	87%	88
$\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$	>95%	$d_{33}=84\text{pc/N}$	76~93%	89
BaTiO_3	~27%	$d_{33}=270\text{pc/N}$	>70%	90
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.68}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$	~82%	$d_{33}=1200\sim1400\text{pc/N}$	~100%	91

对于晶体结构对称性较低的陶瓷材料,可用很多方法来制备。比如 YBCO 超导材料就可以直接采用直接固化法^[92,93],而对于像 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 这样的含 Bi 材料,一种称之为“热煅”的工艺就可以获得具有高的织构度的陶瓷材料。然而,对于铁电陶瓷而言,由于其顺电相为立方相,而铁电相的结构与立方相的结构差别不大,因而采用一般的方法是不能得到相关体系的织构化陶瓷的。近年来,宾州州立大学 Messing 教授课题组^[88, 89]提出了一种叫做 TGG (Templated grain growth) 的工艺路线,这种工艺路线就是在基体粉末中均匀的加入一些同结构的模板晶种,模板晶种可以和基体粉末具有相同的组成,也可以具有不同的组成。通过成型工艺,比如流延法,挤制法以及轧膜等,定向排列模板晶种,而后在粉体烧成时,使多晶陶瓷以模板晶种为晶核,长成有相应择优取向的陶瓷材料。TGG 工艺在用于生产 Al_2O_3 ^[94,95]、莫来石^[96]等织构化的陶瓷中都获得了成功。后来,此工艺在制备 $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ^[88,89]和 BaTiO_3 ^[97,98]等压电陶瓷也取得了一定的效果。Sabolsky 等将此工艺应用到 PMN-PT 陶瓷的制备过程中,在尝试过用各种不同材料做“模晶”之后,发现要形成织构化 PMN-PT 陶瓷,只有<001>取向的 BaTiO_3 才是较理想的“模晶”

材料^[99]。从报导看织构化陶瓷的某些性能确有改善。这种技术方案的问题是 BaTiO_3 微晶片的制造工艺有一定难度，另外从报导结果看，加入的 BaTiO_3 对性能有一定的影响，外加量大了更甚，量太少又影响织构程度。图 1-9 给出了流延过程中模板晶粒定向排列情况。图 1-10 为热处理过程中织构程度增长情况示意图。

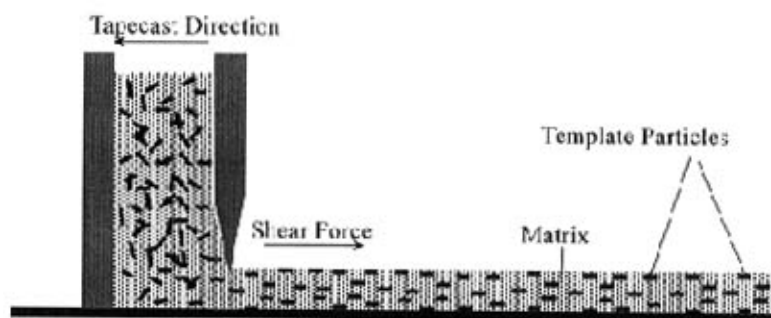


图 1-9 流延过程中模板晶粒定向排列^[99]

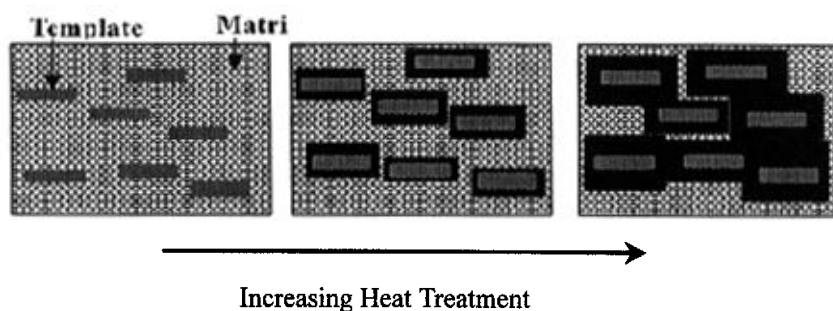


图 1-10 热处理过程中织构发展示意图^[99]

此外，在日本，Tani 等^[85,87,100]发展了一种叫做 RTGG (Reactive Templated Grain Growth) 的方法用于制备含铋层状结构织构化陶瓷，取得了比较好的效果。这种方法结合了 TGG 和反应烧结的特点，对基体粉末的制备要求相对低些，因而受到大家的广泛关注，已经有采用这种方法制备 BaTiO_3 ^[101]、 SrTiO_3 ^[102] 的报道。图 1-11 给出 RTGG 工艺热处理过程中织构发展示意图。

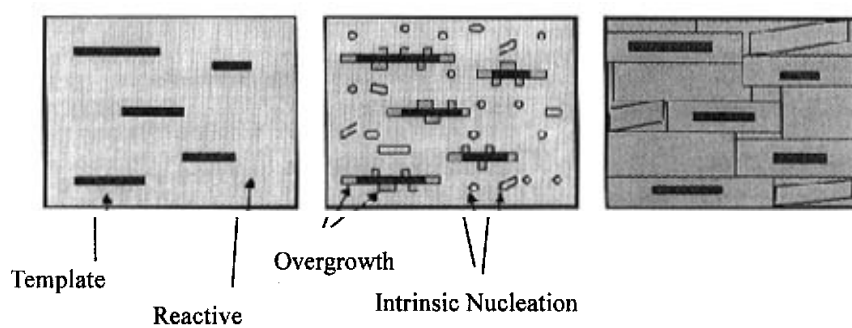


图 1-11 RTGG 工艺热处理过程中织构发展示意图^[100]

第二章 课题的选择和研究内容

2.1 问题的提出

自五十年代 PMN 被首次合成以来,相当长的一段时间内,人们都是围绕弛豫铁电体的结构和介电弛豫特征方面进行研究,直到 1965 年日本松下电气公司的科研人员在二元 PZT 组成中加入 PMN 获得了性能较好的压电陶瓷之后,铅基复合钙钛矿结构弛豫铁电体在压电材料方面的应用才真正开始。虽然早在 20 世纪 80 年代初 Nomura 等人^[61,62]就已经制备出了可进行性能表征的 0.91PZN-0.09PT 压电单晶材料,并且报道了此材料独特的压电性能,但弛豫基压电单晶材料真正受到广泛注意还是在 Shrout 和 Park^[75]对 PMN-PT 和 PZN-PT 压电单晶的超高应变和压电行为进行报道,并对其可能的应用前景进行分析之后。由于此类材料在声纳和超声成像方面具有非常诱人的应用前景,美国海军部于 1997 年正式立项,在 5 年内投资 4000 万美元进行此类材料的研究开发,包括单晶材料的制备、独特的压电性能及其应用等方面的研究,这就使得对这类材料的研究成为近几年铁电压电领域最热门的课题。有消息说美国针对此类材料的第二个 5 年计划将投入 6000 万美元进一步开展此类材料的应用研究,这将使得这类材料有可能成为有史以来研究成果转化最快的铁电压电材料,也必将继续成为未来几年铁电压电领域研究的热点。

包括目前仍然在广泛应用的 PZT 陶瓷在内,性能最好的组成都是在相应系统的准同型相界附近,不同的是,对多晶陶瓷系统来说,组成最好在准同型相界内,而单晶材料则要求组成在靠近准同型相界的三方相一侧。虽然准同型相界一直受到关注,但一直都没有令人满意的研究结果,直到 1999 年此类系统中低对称相(单斜相、正交相)的发现,人们对准同型相界的本质才有了更深的理解,但还远远没有达到统一的认识,因此研究准同型相界的结构和性能对发现和制备高性能的压电材料具有重要的指导意义。而且目前的工作主要集中在对相组成的鉴别上,包括电场作用和温度变化两种情况,而对畴态的研究基本上没有引起重视,对相应的多晶陶瓷系统介电压电等性能的研究还不是很多,特别是对单晶和陶瓷系统在性能上的区别的结构原因还

很少有比较深入的研究，因而很多结果还不统一，开展这方面的工作是非常有意义的。

单晶的制备虽然取得了很大的进展，但离大规模的应用的要求还有相当长的一段距离，将单晶研究的成果应用到陶瓷材料的设计上这方面的工作也还刚刚起步。因此利用工程化畴结构的概念，如何制备出具有择优取向且性能良好的压电陶瓷也是非常值得研究的课题。

2.2 课题研究内容

作为国家自然科学基金重大项目课题 59995522 “复合钙钛矿型弛豫铁电陶瓷的制备、相变与微结构”的一部分，本论文主要研究有代表性的 PMN-PT 和 PNN-PT 系统的准同型相界附近的结构、相变及性能等，研究 PMN-PT 单晶材料的场致相变及无规电场的影响，研究放电等离子烧结技术在铅系压电陶瓷中的应用及可能的意义，并初步探讨了具有择优取向的压电陶瓷材料的制备技术等。

第三章 PNN-PT 系统陶瓷的制备、结构和电性能

3.1 引言

铅基复合钙钛矿型弛豫铁电体，由于具有很高的介电常数、较低的电容温度变化率、相对低的烧结温度从而可以使用贱金属作为内电极材料等特性而被认为是新一代多层陶瓷电容器（MLCC）在技术和经济上兼优的重要候选材料。同时由于这类材料还具有大的电滞伸缩效应及小的电致应变滞后等特性，在微位移器、驱动器及机敏材料与器件等领域有着广阔的应用前景。

铌镍酸铅 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN)作为一种典型的铅基复合钙钛矿型弛豫铁电材料得到了人们的普遍关注。添加正常铁电体、反铁电体可与其形成固溶体，这些固溶体具有高的介电常数和低的烧结温度，是高性能多层陶瓷电容器的重要候选材料。另外，PNN-PZT 体系也拥有优异的压电性能，在微位移器、超声马达等领域获得了广泛应用。

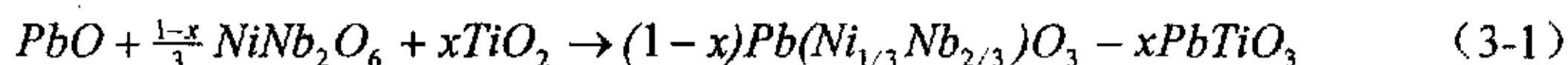
和 PMN、PZN 一样，PNN 也能够和 PT 形成完全固溶体，在 PNN 和 PT 二元体系中，也会存在准同型相界。Takahashi 等^[104]指出 $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ 系统的准同型相界在 PT 含量为 $x=0.3\sim 0.4$ 之间；李振荣等人^[105]也对 $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ 系统的陶瓷材料的相结构和介电性能进行了研究，指出它的准同型相界在 PT 含量 $x=0.34\sim 0.38$ 范围内。

本章采用两步法合成了纯钙钛矿结构的 PNN-PT 陶瓷材料，详细的分析了其结构特征，辅以电性能的测量，对 MPB 的本质进行了探讨。

3.2 实验过程

在参考已有实验的基础上，选择 $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ ($x=0.28, 0.30, 0.32, 0.34, 0.36, 0.38, 0.40, 0.42$) 组成作为我们研究的对象，8 个配方分别标记为 PNNT1、PNNT2、PNNT3、PNNT4、PNNT5、PNNT6、PNNT7、PNNT8。试样的合成采用铌铁矿预产物（Columbite Precursor）又称两步合成法^[106]，即先将难熔的 B 位氧化物 NiO 或 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 Nb_2O_5 按生成 NiNb_2O_6 的反应

式配置，经球磨、烘干、过筛后，在 1000 °C 下烧成 6 小时合成 NiNb_2O_5 ；再将一定量的 PbO 、 NiNb_2O_6 、 TiO_2 按下式配料：



经球磨、烘干、过筛后，分别在 800 °C、850 °C、900 °C、950 °C 和 1000 °C 预烧 2 小时，烧成的粉末用 XRD 进行相组成分析，以确定合适的烧成温度。

合适温度下合成的纯钙钛矿结构的陶瓷粉末经球磨、烘干、过筛后，以 PVB 作粘结剂，压制直径为 10mm、厚度约为 1.2mm 左右的圆片，550 °C 排胶后试样装入以 PbZrO_3 作为保护气氛源的密闭刚玉坩锅中，选择合适的温度进行烧结。

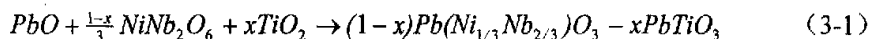
陶瓷的相结构由理学 D/max-3B 型 X 射线衍射仪进行分析，为得到更加精细的结构特征，每个配方的陶瓷粉末和陶瓷片的(111)_c 或(222)_c、(200)_c 和(220)_c 还在 北京正负电子对撞机国家重点实验室 (BEPC) 的同步辐射装置 (BSRF) 上的 x 射线衍射仪上进行了测试，陶瓷的断口形貌由 JSM6301F 场发射扫描电镜观察。

烧结好的试样表面经研磨、抛光后，涂覆银浆，在 550 °C 烧成后形成银电极用于电性能测试。采用 HP4284 阻抗分析仪、Delta2300 自动控温箱及微机自动控制系统进行介电性能测试，得到介电常数和介电损耗随温度和频率的变化关系。测试的温度范围为 -40 ~ 200 °C，测试频率为 0.1、1、10、100KHz，交流测试电压为 1V_{rms}，利用 RT 6000HVS (Radiant technologies, INC) 电滞回线仪，采用虚地模式进行电滞回线测试，利用中国科学院声学所研制的 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测 d_{33} 的大小。

3.3 PNN-PT 陶瓷的制备及显微结构

铅基复合钙钛矿型弛豫铁电陶瓷合成的关键在于获得单一的钙钛矿相，钙钛矿相的含量将直接决定最终陶瓷材料的介电性能。两步法在合成大多数此类材料时都非常有效，但对像 PZN、PNN 等较难合成的材料却没有成功，钙钛矿结构的 PT 的引入将增大容差因子，有利于合成单一的钙钛矿相^[107]。事实上，两步法是否成功很大程度上还取决于工艺参数的选择，如反应物的

式配置，经球磨、烘干、过筛后，在 1000 °C 下烧成 6 小时合成 NiNb_2O_5 ；再将一定量的 PbO 、 NiNb_2O_6 、 TiO_2 按下式配料：



经球磨、烘干、过筛后，分别在 800°C、850°C、900°C、950°C 和 1000°C 预烧 2 小时，烧成的粉末用 XRD 进行相组成分析，以确定合适的烧成温度。

合适温度下合成的纯钙钛矿结构的陶瓷粉末经球磨、烘干、过筛后，以 PVB 作粘结剂，压制直径为 10mm、厚度约为 1.2mm 左右的圆片，550 °C 排胶后试样装入以 PbZrO_3 作为保护气氛源的密闭刚玉坩锅中，选择合适的温度进行烧结。

陶瓷的相结构由理学 D/max-3B 型 X 射线衍射仪进行分析，为得到更加精细的结构特征，每个配方的陶瓷粉末和陶瓷片的(111)_c 或(222)_c、(200)_c 和(220)_c 还在 北京正负电子对撞机国家重点实验室 (BEPC) 的同步辐射装置 (BSRF) 上的 x 射线衍射仪上进行了测试，陶瓷的断口形貌由 JSM6301F 场发射扫描电镜观察。

烧结好的试样表面经研磨、抛光后，涂覆银浆，在 550 °C 烧成后形成银电极用于电性能测试。采用 HP4284 阻抗分析仪、Delta2300 自动控温箱及微机自动控制系统进行介电性能测试，得到介电常数和介电损耗随温度和频率的变化关系。测试的温度范围为 -40~200 °C，测试频率为 0.1、1、10、100KHz，交流测试电压为 1V_{rms}，利用 RT 6000HVS (Radiant technologies, INC) 电滞回线仪，采用虚地模式进行电滞回线测试，利用中国科学院声学所研制的 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测 d_{33} 的大小。

3.3 PNN-PT 陶瓷的制备及显微结构

铅基复合钙钛矿型弛豫铁电陶瓷合成的关键在于获得单一的钙钛矿相，钙钛矿相的含量将直接决定最终陶瓷材料的介电性能。两步法在合成大多数此类材料时都非常有效，但对像 PZN、PNN 等较难合成的材料却没有成功，钙钛矿结构的 PT 的引入将增大容差因子，有利于合成单一的钙钛矿相^[107]。事实上，两步法是否成功很大程度上还取决于工艺参数的选择，如反应物的

活性、混和的均匀程度、PbO 挥发的抑止程度等。在众多因素中，本实验主要考虑合成的 NiNb_2O_6 中 Nb_2O_5 游离情况以及烧成温度两个因素。如果有游离的 Nb_2O_5 存在，在烧成过程中，它会首先和 PbO 反应生成焦绿石相，并且很难在后续的反应及烧结过程中消除掉，这将严重削减陶瓷材料的介电性能。而过低的烧成温度可能不会获得纯的钙钛矿相，过高的烧成温度将加速 PbO 的挥发。

图 3-1 是 1000°C 、6h 合成的 NiNb_2O_6 的 XRD 图谱，经过指标化，确定为单相的 NiNb_2O_6 ，在 2θ 为 23.58° 附近没有出现 Nb_2O_5 的最强衍射峰，表明没有 Nb_2O_5 的游离。在以后的实验过程中所需的 NiNb_2O_6 全部是在该条件下合成的。

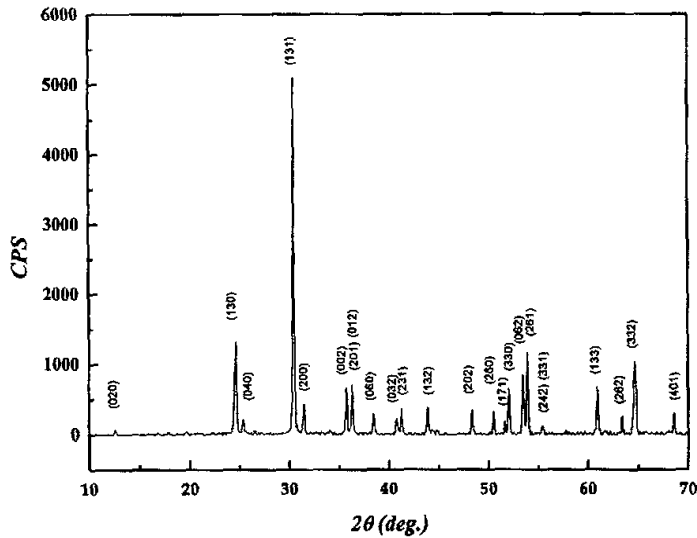


图 3-1 NiNb_2O_6 粉末样品的 XRD 图谱

图 3-2 是不同烧成温度下 PNN-PT 陶瓷粉末的 XRD 图谱，可以看出，在 800°C 下合成的陶瓷粉末仍然含有大量的焦绿石相，而 850°C 下合成的陶瓷粉末中 XRD 已经检测不到焦绿石相的存在，虽然 900°C 、 950°C 和 1000°C 烧成 2 小时也没有发现焦绿石相的存在，但就控制铅的挥发来说，无疑选择低的烧

成温度更有利，因此，以后所有的样品均在 850°C 下烧成 2 小时来合成。

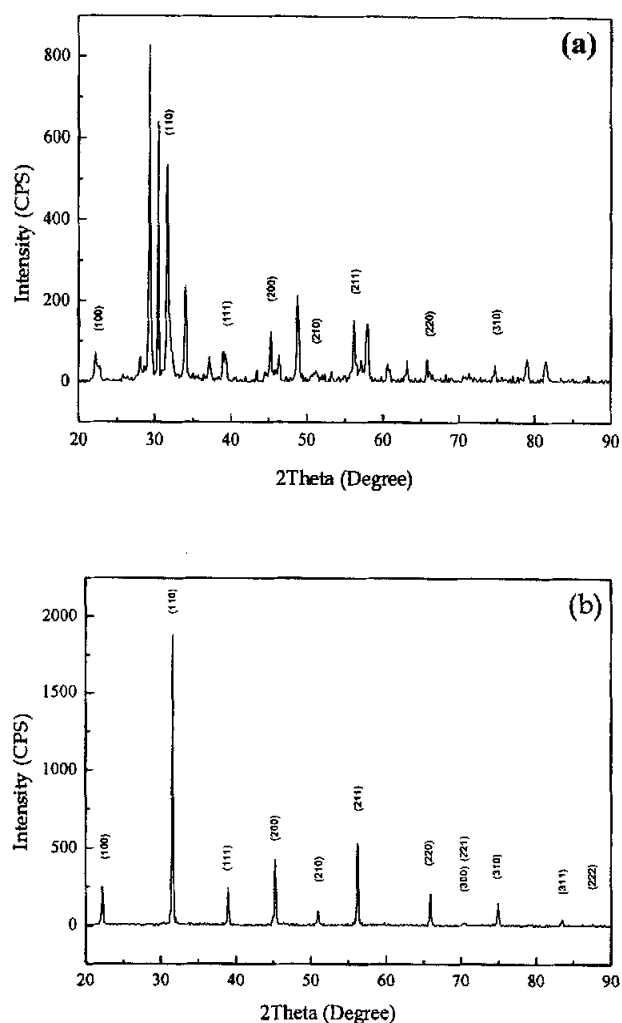


图 3-2 不同烧成温度 (a) 800°C , (b) 850°C 合成的陶瓷粉的 XRD 图谱

图 3-3 是 8 个配方的烧成后的陶瓷粉末的 XRD 图谱，实验结果表明，整个组成系列的陶瓷粉均可以在 850°C 下烧成 2 小时获得单一钙钛矿相的粉体。

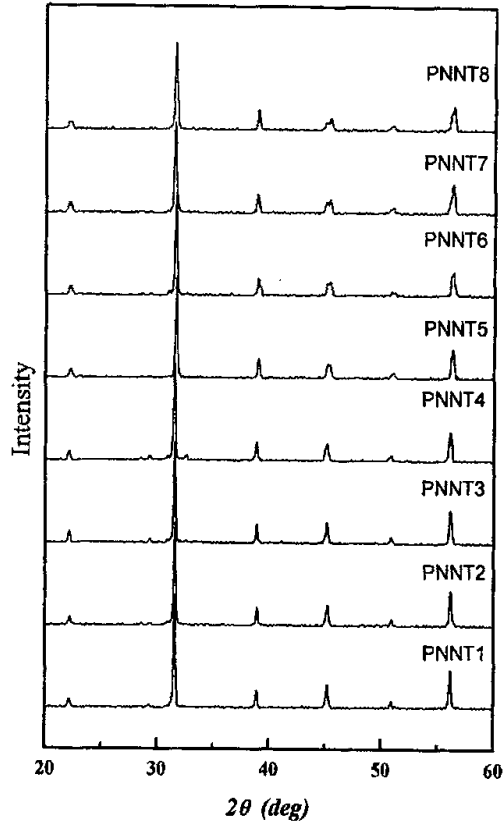


图 3-3 各个配方在 850°C 烧成 2 小时获得的陶瓷粉末的 XRD 图谱

含铅陶瓷的烧结是一个非常重要的课题，主要是烧结温度的选择及抑制铅的挥发，以及烧结气氛，实验均在空气中烧结，不考虑烧结气氛的影响。烧结温度过低，烧结不致密，陶瓷的介电性能不好，烧结温度过高，氧化铅挥发，陶瓷组分控制困难，而且可能会伴随钙钛矿相分解产生低介的焦绿石相，严重影响陶瓷的性能。

PNNT2 在不同温度下烧结的陶瓷样品的 XRD 结构表明，950~1200°C 温度范围内，均未发生钙钛矿结构的分解，从获得单一钙钛矿结构的陶瓷的角度来看，此温度范围都是可以的。但是，950°C 烧结试样明显没有成瓷，而其它 5 个温度点烧结的试样在密度和收缩率上都没有太大的差别，烧结体的相

对密度大致在 95% 左右，线收缩率在 10% 左右。从获得致密的陶瓷烧结体来说，1000~1200℃ 均可以。

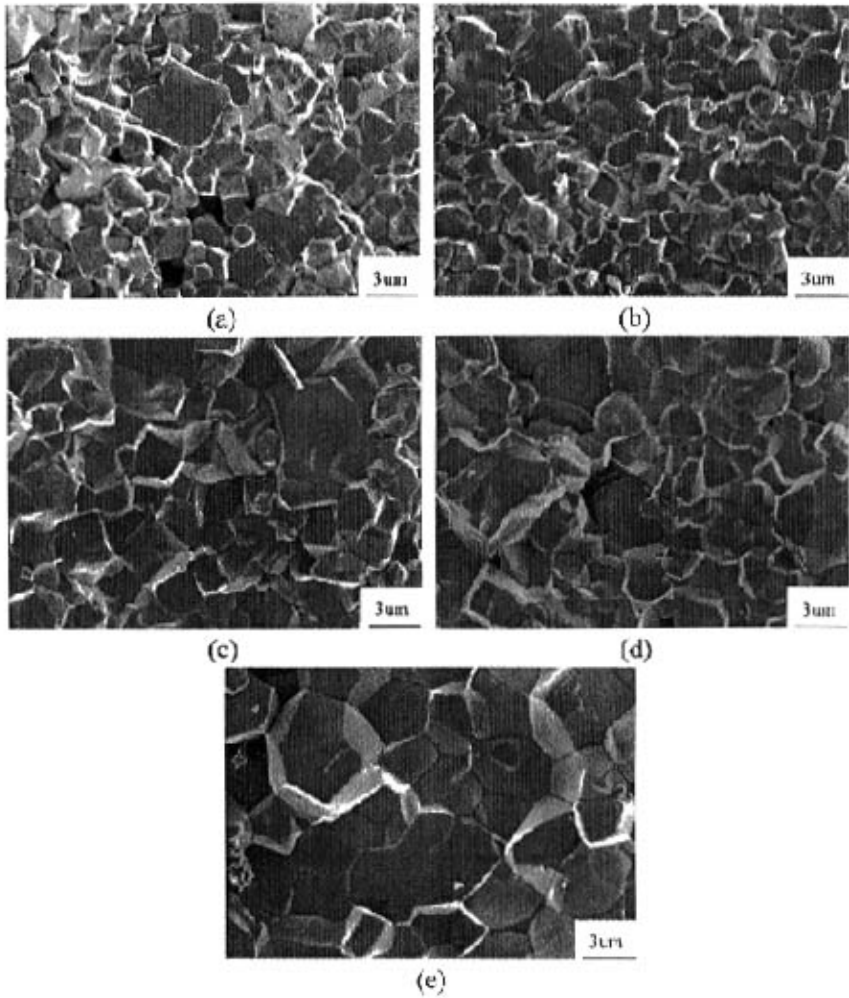


图 3-4 不同烧结温度的 PNNT2 陶瓷断口 SEM 图

(a) 1000℃ (b) 1050℃ (c) 1100℃ (d) 1150℃ (e) 1200℃

图 3-4 是不同烧结温度下的陶瓷断口扫描电镜图。可以看出，随着温度的升高，气孔越来越少，而且晶粒尺寸越来越大。1050℃ 烧结的陶瓷晶粒在 1~

3 μm 之间, 而 1200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的陶瓷晶粒长大到 3~6 μm 之间, 特别重要的是, 其晶粒的完整性明显好于另外四个温度下烧结的陶瓷, 应该有更好的介电性能。

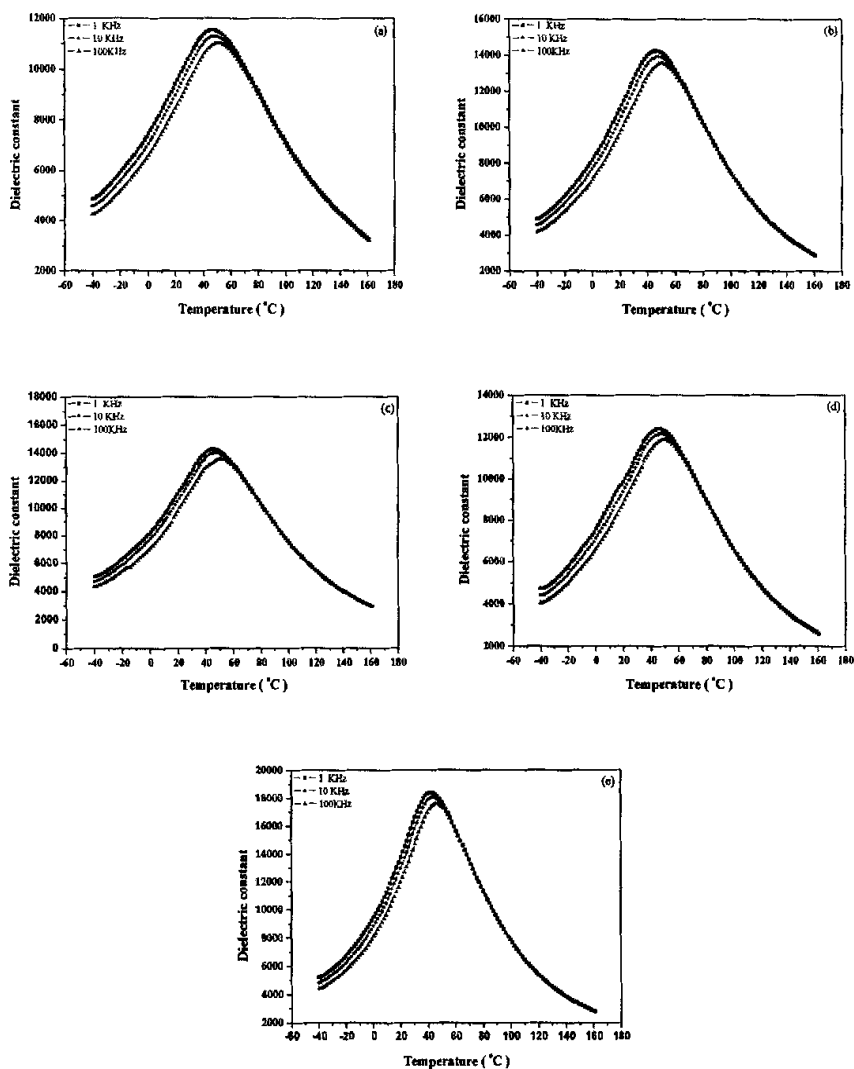


图 3-5 不同温度烧结的 PNNT2 陶瓷的介温谱

(a) 1000 $^{\circ}\text{C}$ (b) 1050 $^{\circ}\text{C}$ (c) 1100 $^{\circ}\text{C}$ (d) 1150 $^{\circ}\text{C}$ (e) 1200 $^{\circ}\text{C}$

图 3-5 是 5 个温度下烧结的 PNNT2 陶瓷的介温谱，可以明显的看出，1200°C 烧结的陶瓷具有最好的介电性能，因此合适的烧结温度为 1200°C，以后均采用 1200°C 烧结的陶瓷试样进行性能测试。

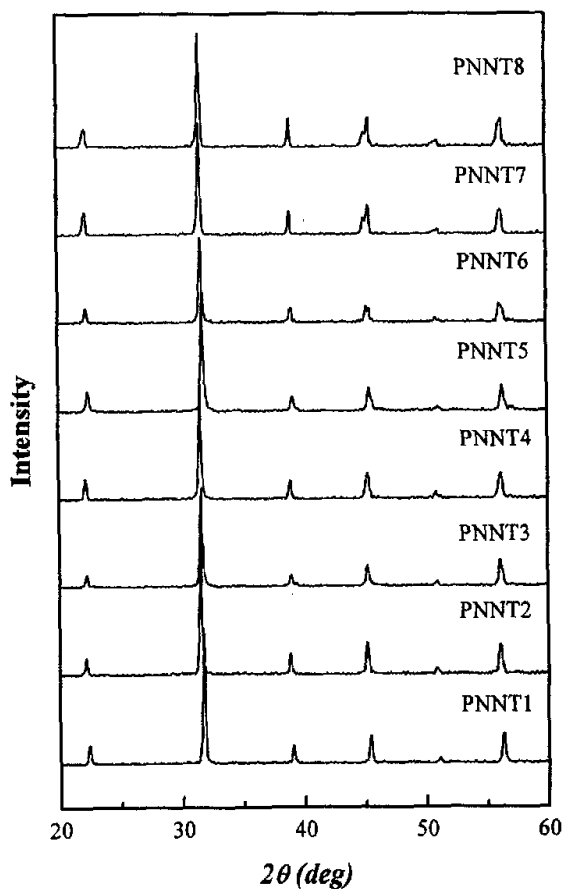


图 3-6 1200°C 烧结的 PNNT 陶瓷 XRD 图谱

图 3-6 为 1200°C 下烧结的 PNNT 陶瓷的 XRD 图谱，在仪器检测灵敏度内没有发现焦绿石相。

图 3-7 和 3-8 为 PNNT1~PNNT8 试样断口的 SEM 照片，可见晶粒发育完

整，结构较致密，密度测量表明，相对密度在 95% 以上。

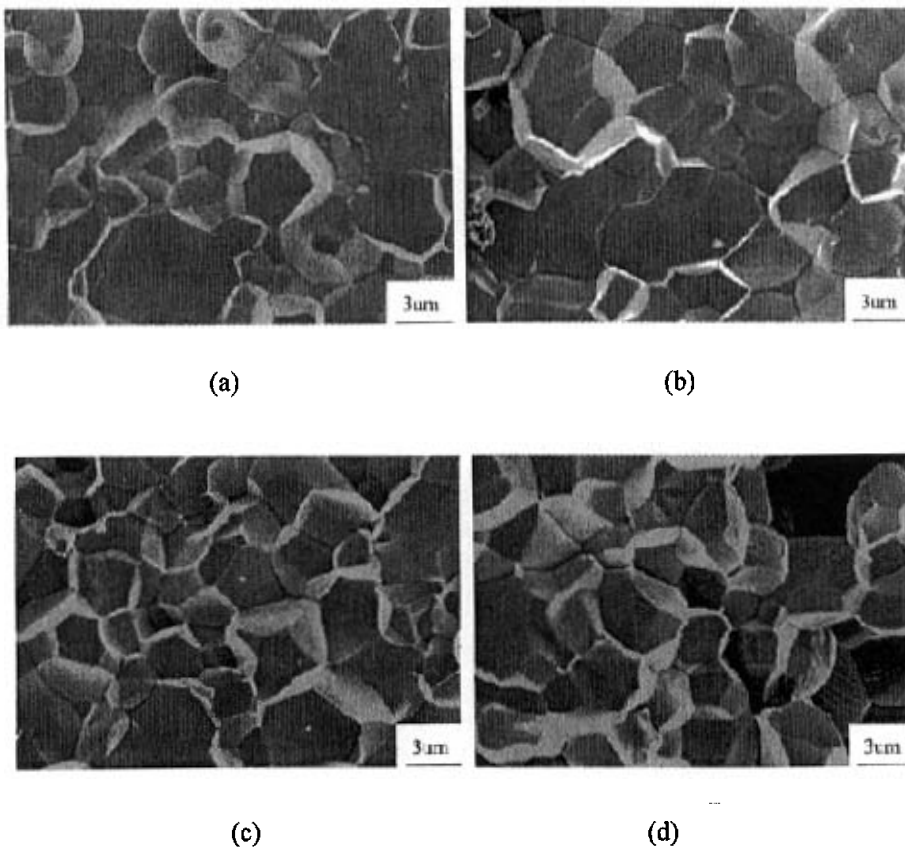


图 3-7 1200°C 烧结的 PNNT 陶瓷的断口 SEM 图

(a) PNNT1, (b) PNNT2, (c) PNNT3, (d) PNNT4

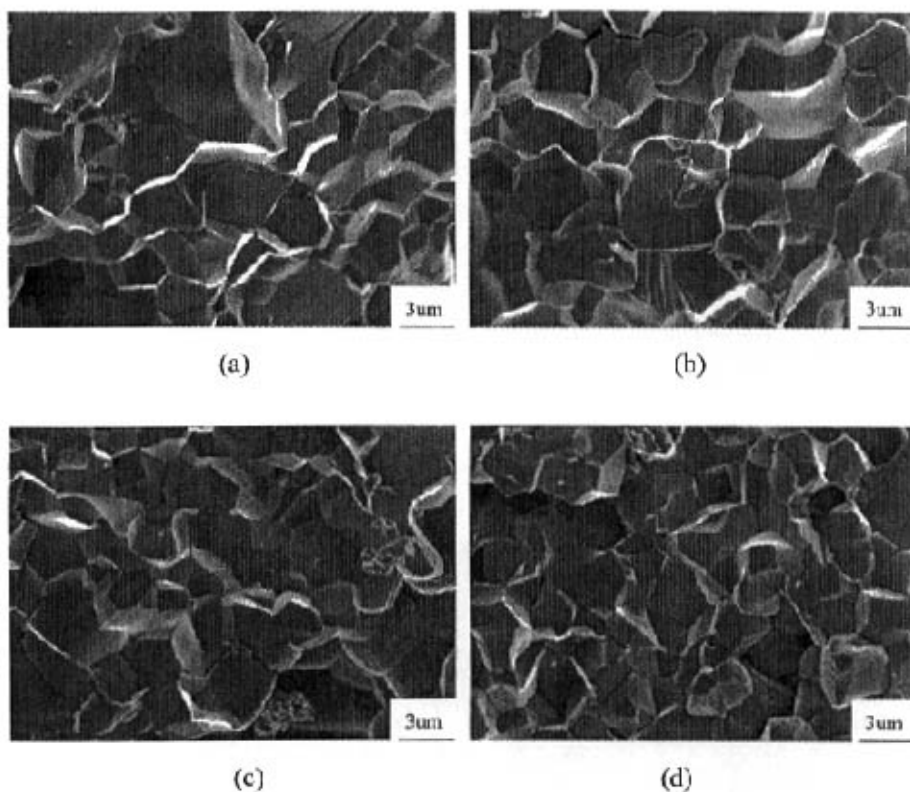


图 3-8 1200°C 烧结的 PNNT 陶瓷的断口 SEM 图

(a) PNNT5, (b) PNNT6, (c) PNNT7, (d) PNNT8

3.4 准同型相界的确定

虽然早在 1971 年 Jaffe 等就已经给出了准同型相界的概念^[45], 并对 PZT 系统的准同型相界也作了大量的研究, 发现准同型相界是介电和压电性能最好的组成区域, 但当时受相关基础理论研究和实验条件的限制, 对准同型相界的认识还不够充分。为解释 PZT 系统的相变特征和相界附近强压电性, 科研工作者进行了不懈的努力。Carl 和 Hardtl 认为相界附近的强压电性起源于大的电容率。Isupov 强调了两相共存的重要性, 认为四方相中自发极化有 6

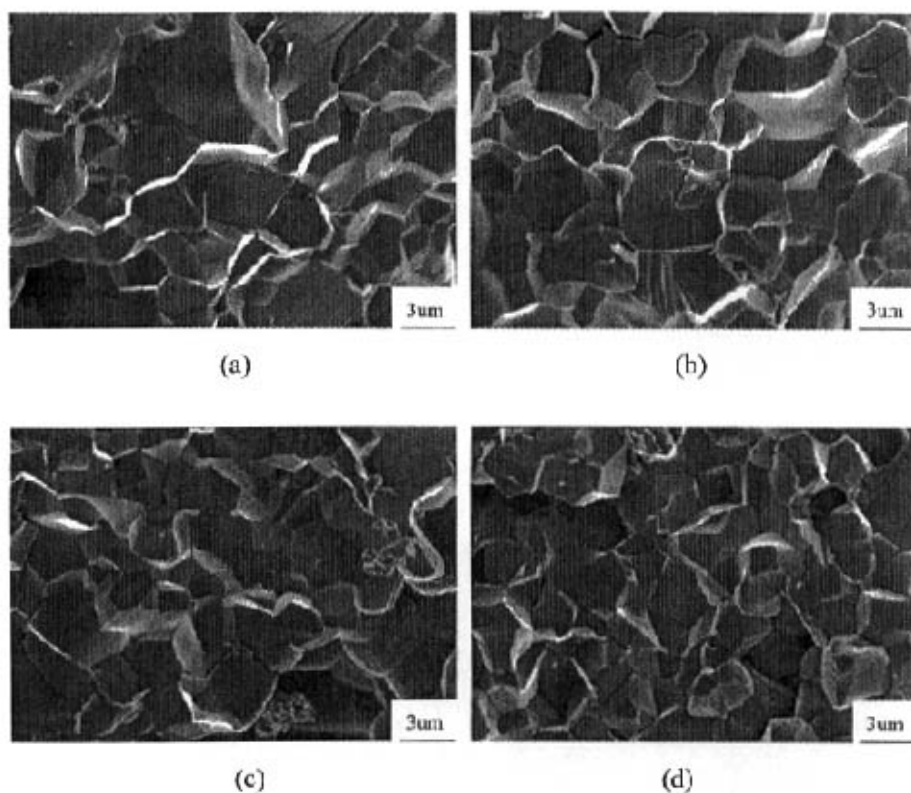


图 3-8 1200°C 烧结的 PNNT 陶瓷的断口 SEM 图

(a) PNNT5, (b) PNNT6, (c) PNNT7, (d) PNNT8

3.4 准同型相界的确定

虽然早在 1971 年 Jaffe 等就已经给出了准同型相界的概念^[45], 并对 PZT 系统的准同型相界也作了大量的研究, 发现准同型相界是介电和压电性能最好的组成区域, 但当时受相关基础理论研究和实验条件的限制, 对准同型相界的认识还不够充分。为解释 PZT 系统的相变特征和相界附近强压电性, 科研工作者进行了不懈的努力。Carl 和 Hardtl 认为相界附近的强压电性起源于大的电容率。Isupov 强调了两相共存的重要性, 认为四方相中自发极化有 6

个可能的取向，三方相中有 8 个可能的取向，相界附近两相共存，自发极化的可能取向增多，因而在单畴化处理时自发极化排列程度增高。20 世纪 80 年代末，Haun 在 Cross 教授的指导下，在总结前人工作的基础上，提出了全面描写 PZT 系统的热力学理论，对当时已有的实验现象给出了很好的解释^[108]。1999 年，Noheda 等人^[52]利用高分辨同步辐射 XRD 实验，发现了过去一直认为是三方和四方相共存的区域实际上是一个单斜相，单斜相作为三方和四方相的过渡相就是压电性能增强的原因。后来，Vanderbilt 和 Cohen 将朗道—德文希尔理论扩展到 8 阶，很好地解释了几种低对称相的出现^[58]。单斜相的发现及 VC 模型的提出反映了近几年来压电材料的研究进展，对我们更加深入地认识弛豫压电材料（单晶和陶瓷）以及仍在广泛应用的 PZT 陶瓷有非常大的帮助，为选择和制备性能更好的材料提供了思路。

正如在本章引言里说的，PNN-PT 系统的准同型相界研究得较少，而且对其准同型相界的组成还有不同的看法，确定准同型相界的组成最好的工具当然还是 X 射线衍射技术，本实验主要是利用高分辨同步辐射 X 射线衍射实验来确定此系统在室温下的相结构，进而确定室温下准同型相界的组成。高分辨同步辐射 XRD 相比传统的 XRD 技术，具有准直性高，分辨率高和强度大等特点，因而可以取得比常规 XRD 测试更好的结果。此外，同步辐射的 x 射线是单色的，不像常规 XRD 还存在 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 的分离问题，这将大大减少问题的复杂性。

在过去发表的文献中，受实验条件的限制和对准同型相界的认识还不够准确，在判断三方相在组分变化时向四方相转变的过程中，往往仅用 (200)_c 作为判断的依据，而且也只通过是否分峰来判断，因而结果不是十分准确。下面首先介绍选择衍射峰的基本原理，然后利用这些原理对实验结果进行分析。

对于晶相的每一个晶面 {hkl} 的衍射强度可以从下式计算得到^[109]：

$$I_{hkl} = \left(\frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R} \right) \left[\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{e^4}{m^2} \right] \frac{1}{v^2} \times \left[F^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \frac{e^{-2M}}{2\mu}$$

式中：

I_0 : 入射 X 光束强度;

λ : 入射 X 光波长;

A_{hkl} : 入射光束的截面积;

r : 衍射仪园的半径;

μ_0 : 常数

e, m : 分别为电子的电荷与电子质量;

v : 晶胞体积

F : 结构因子;

P : 重复因子;

μ : 混合物的线性吸收系数;

θ : 布拉格角

I_{hkl} : 晶相的 $\{hkl\}$ 衍射峰的强度。

菱形晶系晶面间距与点阵参数的关系式为:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$$

因此, 对于三方相的 $(111)_c$ 来说,

$d_{111} = d_{\bar{1}\bar{1}1}, d_{11\bar{1}} = d_{\bar{1}1\bar{1}} = d_{1\bar{1}\bar{1}} = d_{\bar{1}\bar{1}1} = d_{11\bar{1}} = d_{\bar{1}\bar{1}1}$, 其中 $\alpha < 90^\circ$ (对 PNN-PT 系统, 还没有见到文献报道 $90^\circ < \alpha < 120^\circ$, 虽然菱形晶系的 α 可以取这个范围内的值), 所以 $d_{111} < d_{11\bar{1}}$, 相应的, $2\theta_{(111)} > 2\theta_{(11\bar{1})}$, 因此 8 个等价的 (111) 面可以分为两组, 由于二者在结构因子上的差别非常的小, 根据强度计算公式可以得到:

$$\frac{I_{(111)}}{I_{(11\bar{1})}} \approx \frac{1}{3}, \text{ 相应的 } \frac{I_{(222)}}{I_{(22\bar{2})}} \approx \frac{1}{3}.$$

而对对于三方相的 $(200)_c$ 来说, 六个等价的 (200) 面的晶面间距相等, 因而

只有一个峰出现。

四方晶系晶面间距与点阵参数的关系式为：

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}$$

因此，对四方相的 $(111)_c$ 来说，8个等价的 (111) 面的晶面间距是相等的，因而只有一个峰。而对四方相的 $(200)_c$ 来说，6个等价的 (200) 面（即 (100) 面的二级衍射）可以分为两组，即 $d_{200} = d_{020} = d_{\bar{2}00} = d_{0\bar{2}0}$ ， $d_{002} = d_{00\bar{2}}$ ，由于 $c > a$ （对PNN-PT系统，还没有见到有文献报道 $c < a = b$ 的情况，虽然这并违反四方晶系的要求），因此， $d_{200} < d_{002}$ ，相应的， $2\theta_{(200)} > 2\theta_{(002)}$ ，由于二者在结构因子上的差别非常的小，根据强度计算公式，因此有

$$\frac{I_{(002)}}{I_{(200)}} \approx \frac{1}{2}$$

因此，可以选择 $(111)_c$ 或 $(222)_c$ 及 $(200)_c$ ，通过它们的峰形来判断是否是单一的三方相和四方相，将三方相和四方相两个端元确定后，即可确定MPB大致位置。此外， $(220)_c$ 的峰形也有一定的参考价值。

图 3-9 是 PNNT 陶瓷片粉末的高分辨同步辐射 XRD 图谱。首先分析 PNNT7 的峰形，其 $(111)_c$ 只有一个峰，而且非常对称， $(200)_c$ 的峰形也满足四方相的要求，因此，可以认定 PNNT7 为四方相的钙钛矿结构。而 PNNT6 的峰形就大不一样了，它的 $(111)_c$ 已经不是一个峰，而且在强度比率上也不满足三方相的要求，所以也不会是单一三方相，这从 $(200)_c$ 不是非常对称的单峰也可以看出来。因此，PNN-PT 系统中，单一四方相开始出现在 PT 含量为 40mol % 的组成中。而单一三方相的末端组成就不是这么容易确定了，对于 PNNT2 来说，其 $(200)_c$ 实际上已经不是完全对称了，也就是说，并不完全是单一的三方相了，不过这种不对称还不像 PNNT3 和 PNNT4 那样明显。因此，可以判定， $(1-x)$ PNN- x PT 系统的 MPB 应该落在 $0.30 \leq x \leq 0.38$ ，至于在这个组成区间内的每个组分，它的相结构到底是一种什么样的组合，是单斜相，还是单斜相和三方相、四方相的组合，本人认为是很难分析出来的，或者说分析出来的并不是本征现象，是一个与工艺过程及实验方法有关的结果。具体的解释

将在准同型相界本质中给出。

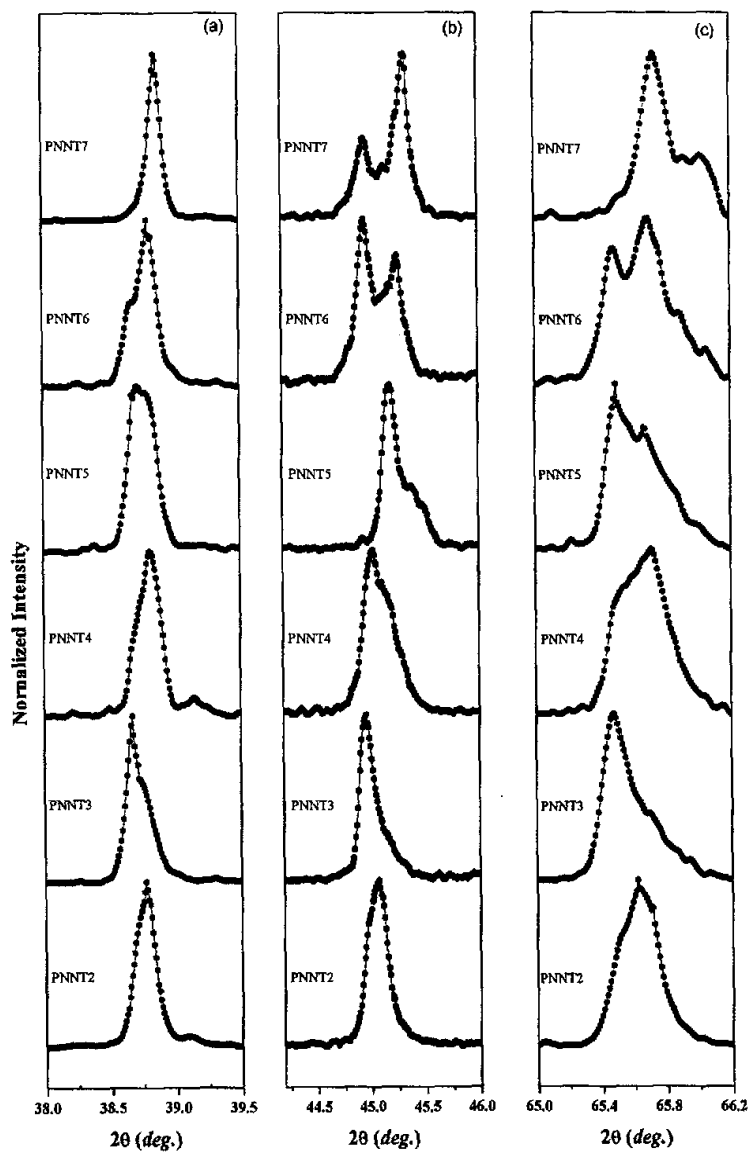


图 3-9 PNNT 陶瓷粉末的同步辐射 XRD 图谱

(a) $(111)_c$, (b) $(200)_c$, (c) $(220)_c$

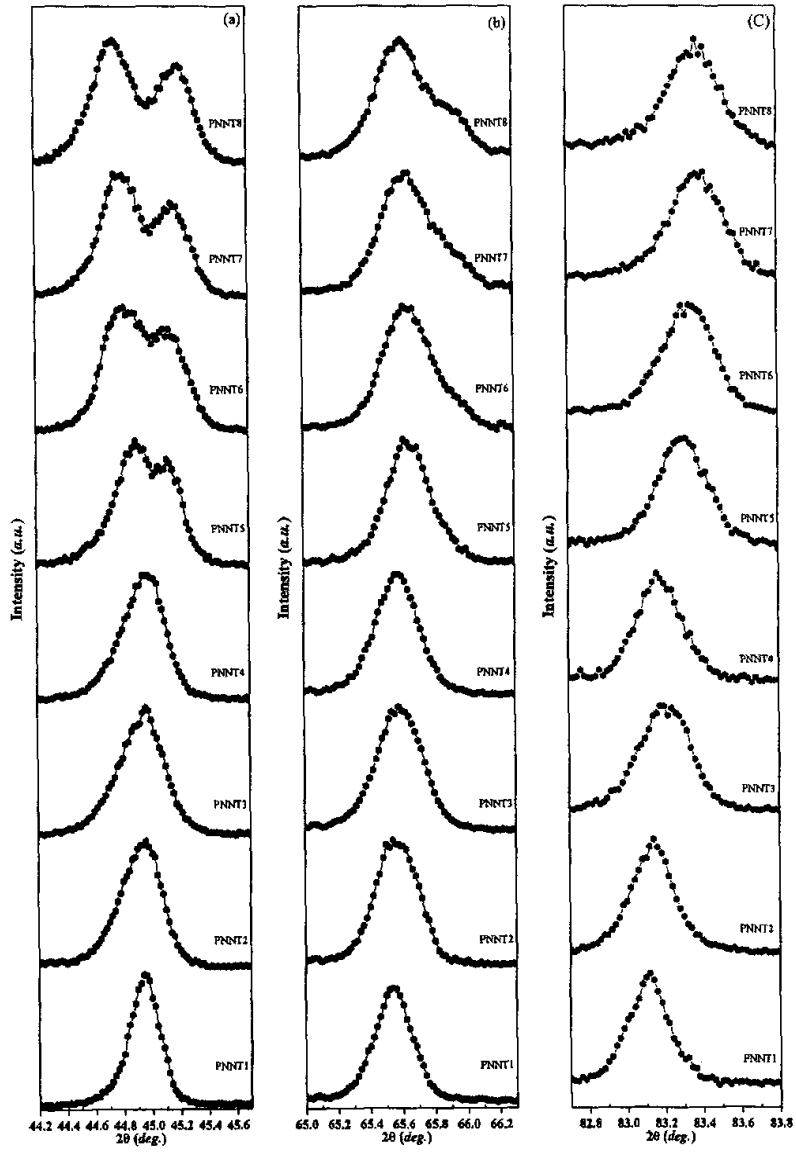


图 3-10 PNN-T 陶瓷片的同步辐射 XRD 图谱

(a) $(200)_c$, (b) $(220)_c$, (c) $(222)_c$

图 3-10 是 PNNT 陶瓷片的高分辨同步辐射 XRD 图谱。比较图 3-9 和图 3-10, 可以发现, PNNT7 的(200)_o衍射峰形发生了变化, 甚至 PNNT8 也还不是标准的四方相的峰形, 这是比较奇怪的, 这个现象并不是偶然的, 相似的结果在文献[105]中也出现了。这个结果说明, 不同的制样方式对结果是有非常大的影响的, 具体的解释也将在 MPB 的本质中给出。此外, 可以看出, PNNT1 还是单一三方相结构。

3.5 PNN-PT 陶瓷的介电性能

PNNT1~PNNT8 试样的 $\varepsilon \sim T$, $\text{tg}\delta \sim T$ 关系分别示于图 3-11~3-18。直观上就可以看出, 随着 PT 含量的增加, 频率色散和介电弛豫现象越来越弱。图 3-19 为 PNN-PT 陶瓷的 T_m 随组成的变化关系, 发现非常符合线性关系, 表明 PNN 和 PT 形成了完全固溶体。

为了确定 T_m 以上 $\varepsilon \sim T$ 的特性, 分别将各试样的 $\log(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m})$ 对 $\log(T - T_m)$ 作图, 如图 所示, 可见 $\log(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m})$ 和 $\log(T - T_m)$ 之间存在线性关系, 表明

所有试样 T_m 以上的 $\varepsilon \sim T$ 关系可以用下式描述:

$$(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m})^{1/n} = (T - T_m)/c' \quad (3-2)$$

式中, n 、 c' 为常数, 其大小取决于试样的成分。当 $n=2$ 时, 方程(3-2)即为描述弛豫铁电体 T_m 温度以上 $\varepsilon \sim T$ 关系的二次方定律; 而当 $n=1$ 时, 方程(3-2)即为 Curie-Weiss 定律, 对普通铁电体适用。因此, 可以把 n 值的大小看成是表征介电常数弥散程度的一个参数。图 3-20 为陶瓷 PNNT1~PNNT8 的 $(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m})$ 与 $(T - T_m)$ 关系图, 通过处理, 可以很方便的得到各个配方陶瓷的 n

值, PNNT1~PNNT8 试样在不同频率下的 T_m 所对应的 ε_m 、 n 以及 ΔT_0 (0.1~100kHz)值列于表 3-1。

图 3-10 是 PNNT 陶瓷片的高分辨同步辐射 XRD 图谱。比较图 3-9 和图 3-10, 可以发现, PNNT7 的(200)_c衍射峰形发生了变化, 甚至 PNNT8 也还不是标准的四方相的峰形, 这是比较奇怪的, 这个现象并不是偶然的, 相似的结果在文献[105]中也出现了。这个结果说明, 不同的制样方式对结果是有非常大的影响的, 具体的解释也将在 MPB 的本质中给出。此外, 可以看出, PNNT1 还是单一三方相结构。

3.5 PNN-PT 陶瓷的介电性能

PNNT1~PNNT8 试样的 $\epsilon \sim T$, $\text{tg}\delta \sim T$ 关系分别示于图 3-11~3-18。直观上就可以看出, 随着 PT 含量的增加, 频率色散和介电弛豫现象越来越弱。图 3-19 为 PNN-PT 陶瓷的 T_m 随组成的变化关系, 发现非常符合线性关系, 表明 PNN 和 PT 形成了完全固溶体。

为了确定 T_m 以上 $\epsilon \sim T$ 的特性, 分别将各试样的 $\log(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m})$ 对 $\log(T - T_m)$

作图, 如图 3-20 所示, 可见 $\log(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m})$ 和 $\log(T - T_m)$ 之间存在线性关系, 表明

所有试样 T_m 以上的 $\epsilon \sim T$ 关系可以用下式描述:

$$\left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m}\right)^{1/n} = (T - T_m)/c' \quad (3-2)$$

式中, n 、 c' 为常数, 其大小取决于试样的成分。当 $n=2$ 时, 方程(3-2)即为描述弛豫铁电体 T_m 温度以上 $\epsilon \sim T$ 关系的二次方定律; 而当 $n=1$ 时, 方程(3-2)即为 Curie-Weiss 定律, 对普通铁电体适用。因此, 可以把 n 值的大小看成是表征介电常数弥散程度的一个参数。图 3-20 为陶瓷 PNNT1~PNNT8 的

$\left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m}\right)$ 与 $(T - T_m)$ 关系图, 通过处理, 可以很方便的得到各个配方陶瓷的 n

值, PNNT1 ~ PNNT8 试样在不同频率下的 T_m 所对应的 ϵ_m 、 n 以及

ΔT_0 (0.1~100kHz)值列于表 3-1。

PNN-PT 陶瓷中 n 值与成分的关系示于图 3-21, 可以看出 n 值随 PT 含量的增加逐步减小, 并且近似于线性关系。图 3-22 归一化介电常数 $\varepsilon/\varepsilon_m$ 和

$(T-T_m)$ 的关系图, 可以看出, 随着 PT 含量的增加, 介电峰的半高宽变小。

综合上面的结果, 随着 PT 含量的增加, n 值变小, ΔT_0 变小, 介电峰半高宽变小, 这些均表明随着 PT 的增加, 频率色散和介电弛豫现象越来越弱。

此外, 还可以发现, 介电损耗也具有频率色散效应, 这种效应也是随着 PT 含量的增加而减弱的。特别值得指出的是, 对于每个样品, 在温度 T_m 时, 损耗随着频率的升高而增大, 而过了 T_m 后, 损耗随着频率的升高而降低。这反应了不同的温度区间不同的损耗机制在起作用。根据德拜公式^[110]:

$$\begin{aligned}\varepsilon_r' &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon_r'' &= \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \lg \delta &= \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}\end{aligned}$$

式中 ε_r' 和 ε_r'' 分别为复介电常数的实部和虚部。

低温时, 在 100Hz~100kHz 频率范围内, 随着外加电场频率的升高, 弛豫极化会逐渐跟不上外场的变化, 弛豫极化对介电常数的贡献减小, 因而介电常数随频率升高而减小 (频率色散), 这个频率范围内, 由于 $\omega\tau \ll 1$, 由德拜公式有:

$$\lg \delta = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\varepsilon_s}$$

因而损耗随频率升高而升高。

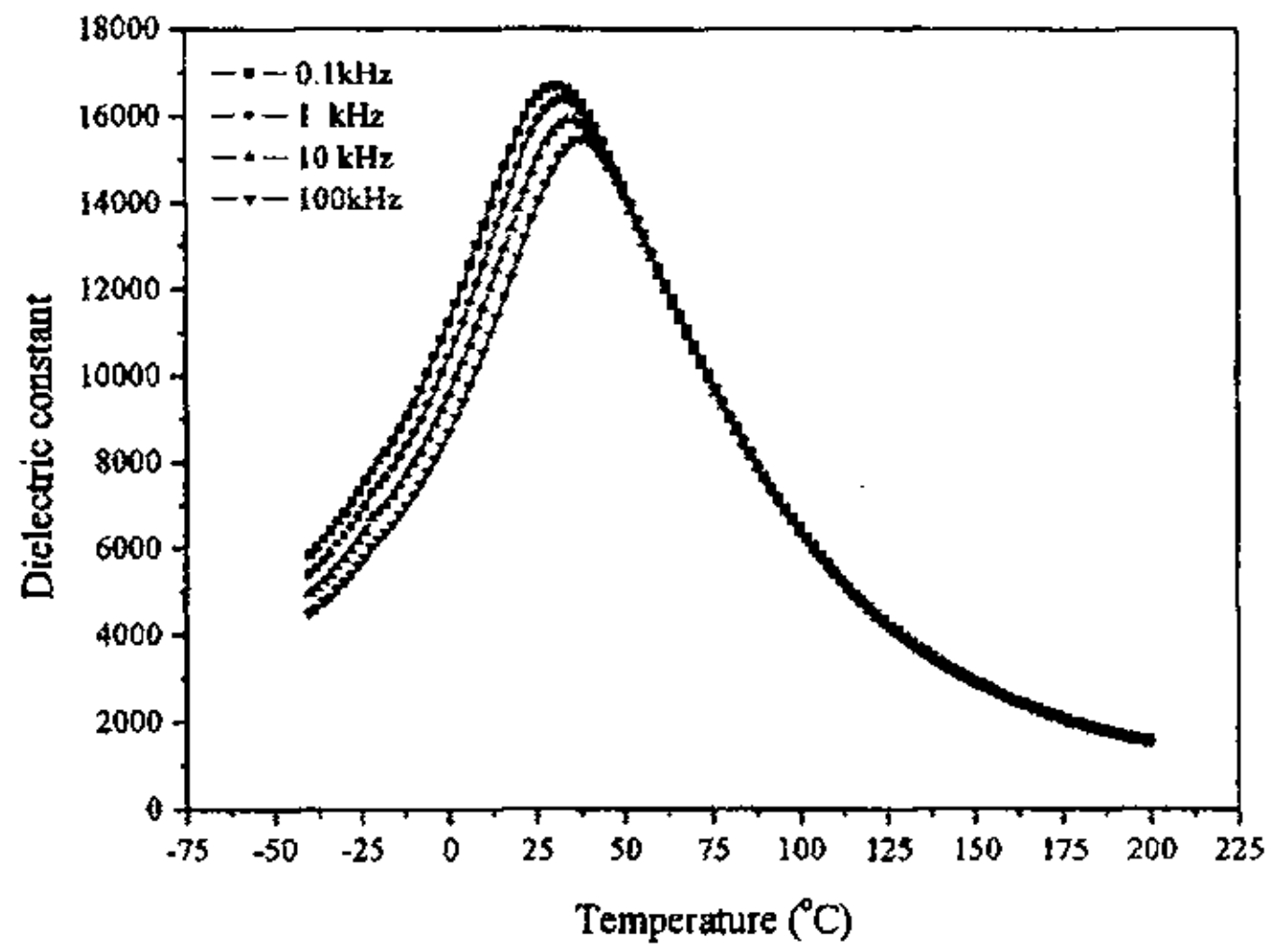
高温阶段, 介电损耗主要由漏导所引起, 由 $\lg \delta$ 的定义:

$$\lg \delta = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon}$$

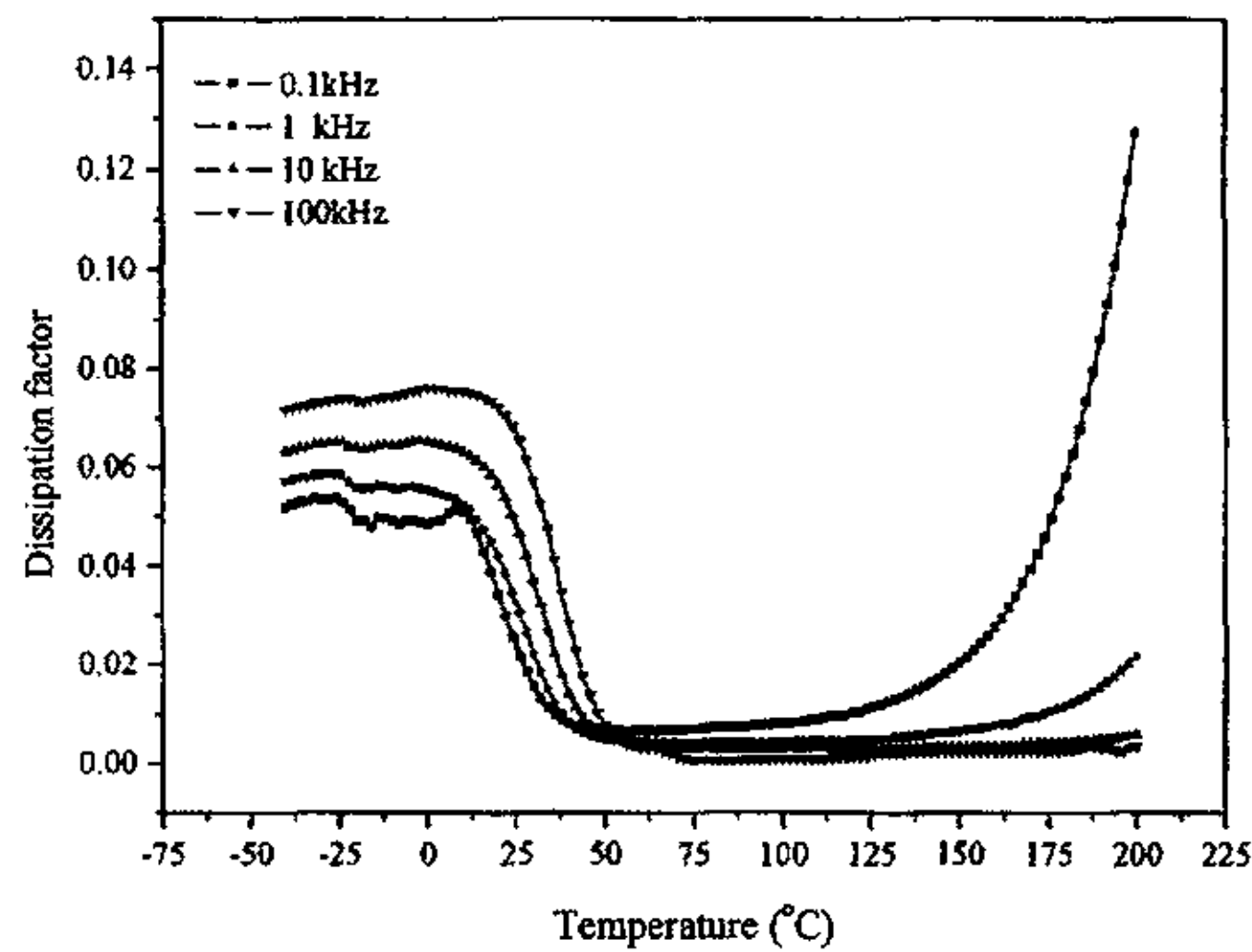
σ 为电导率, 可知 $\lg \delta$ 随着频率的升高而减小, 同时随着介电常数降低而

迅速增加。。

图 3-23 为各个配方 PNNT 陶瓷在 1kHz 的介温谱比较，可以发现，最佳的介电性能的配方为 PNNT5，这可能与此配方是几个配方中可能存在的几种相结构的自由能差最小有关。

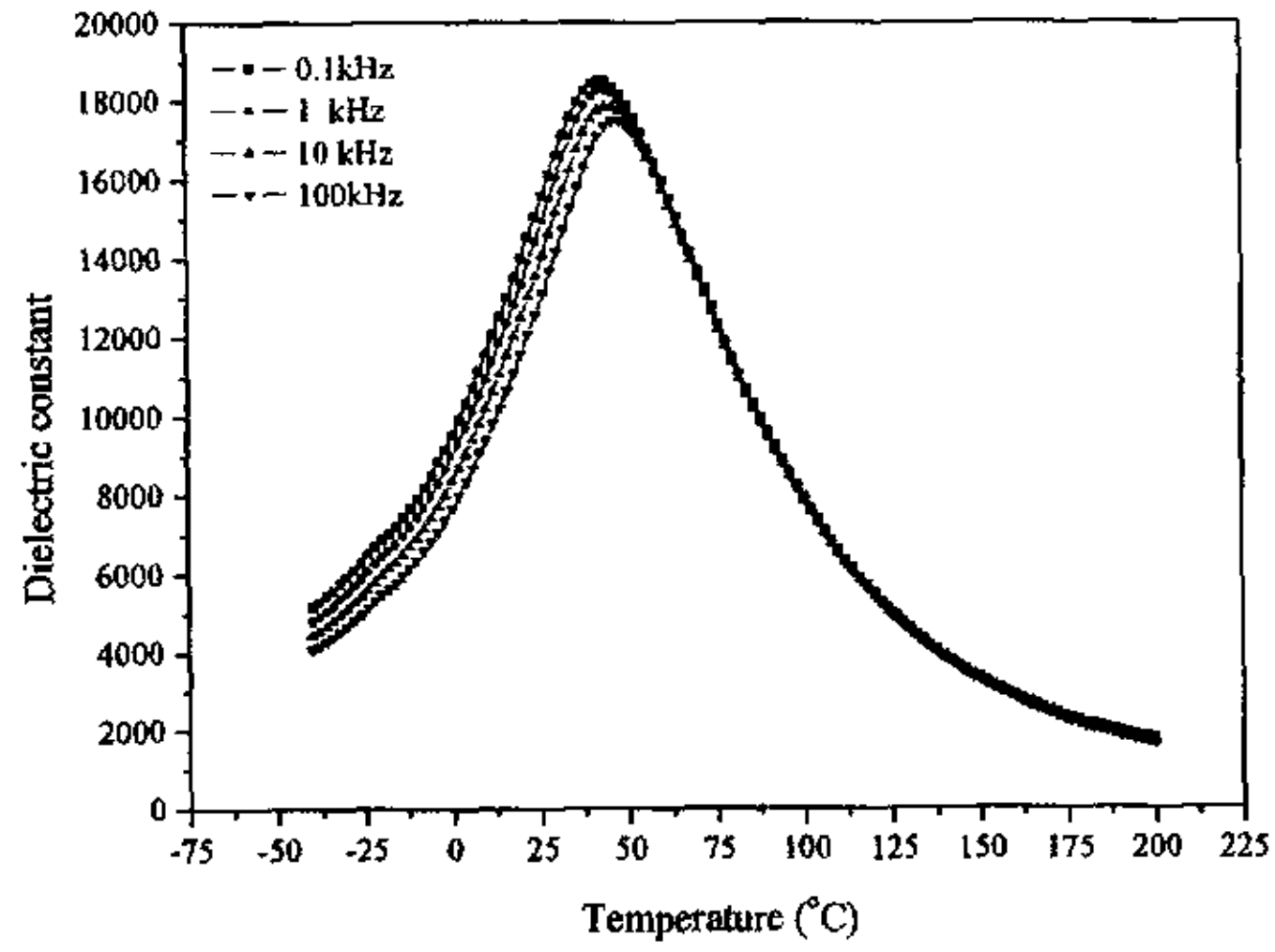


(a)

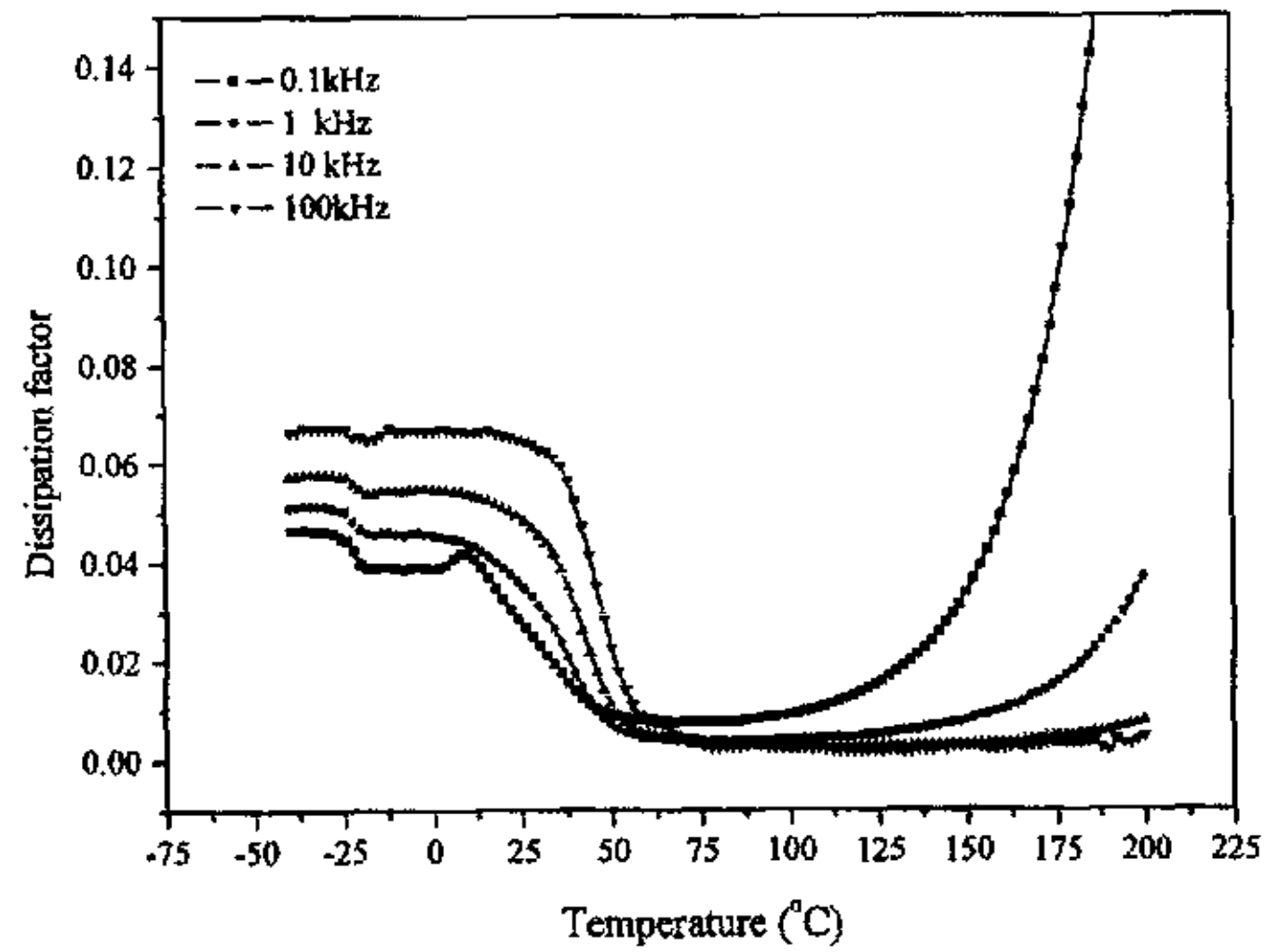


(b)

图 3-11 PNNT1 陶瓷的介电性能

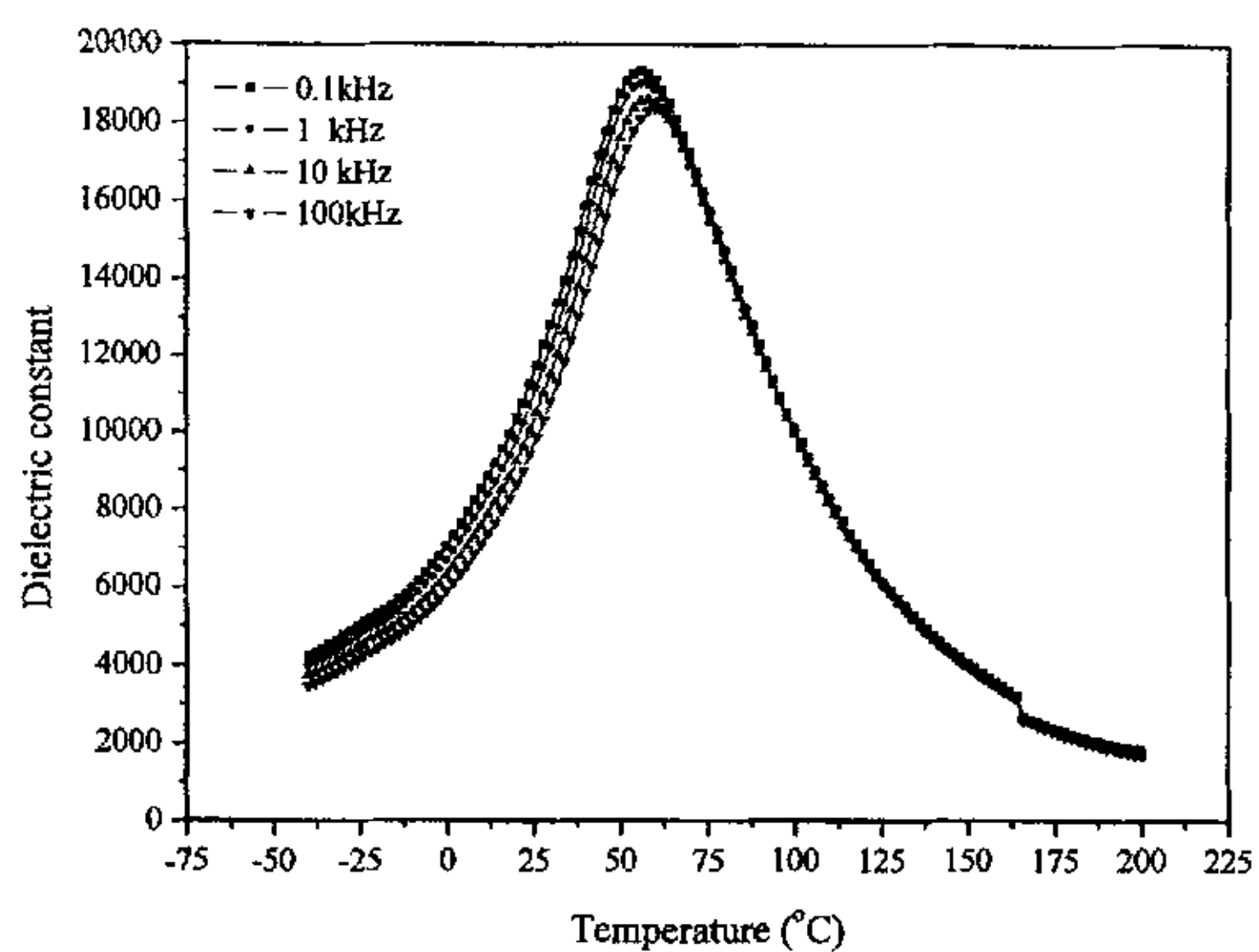


(a)

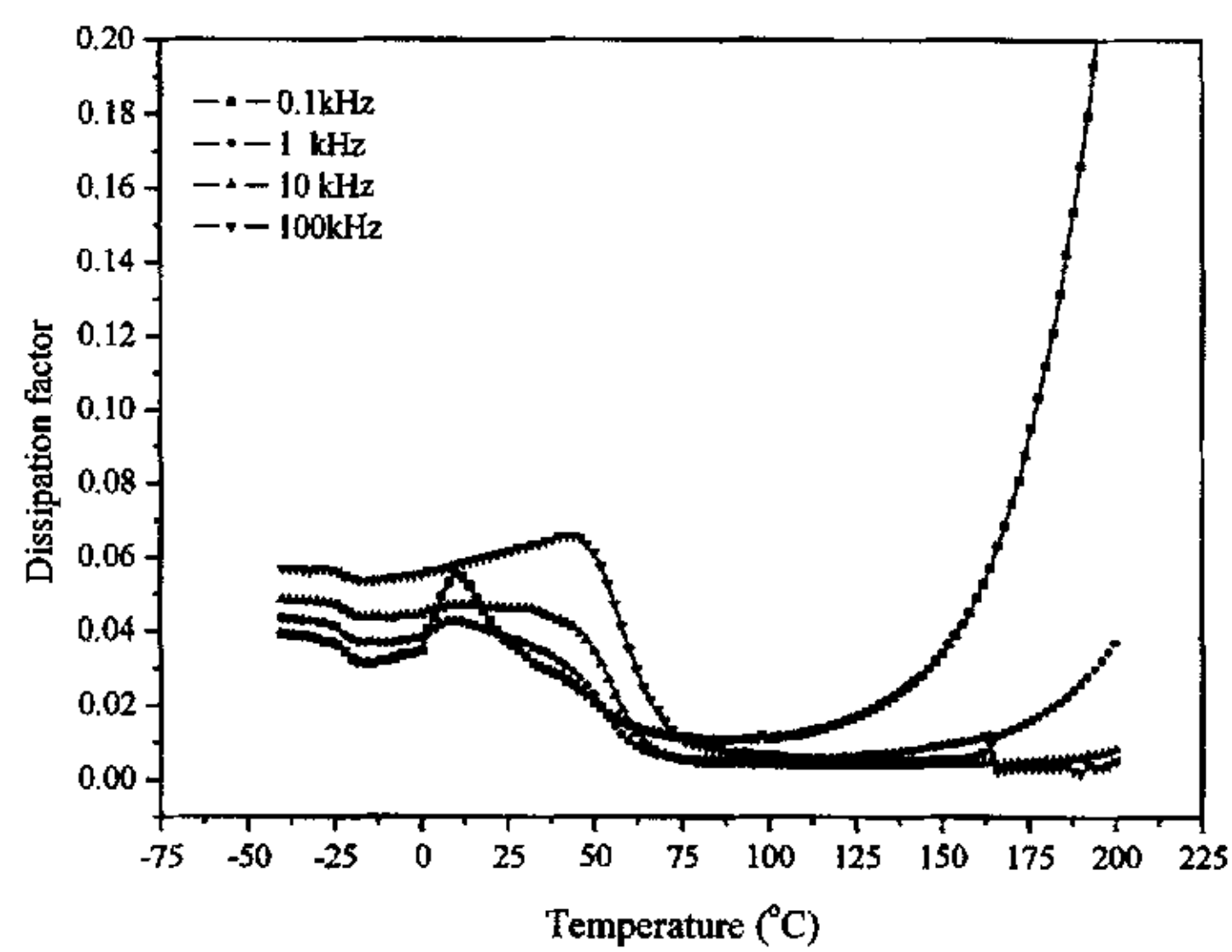


(b)

图 3-12 PNNT2 陶瓷的介电性能

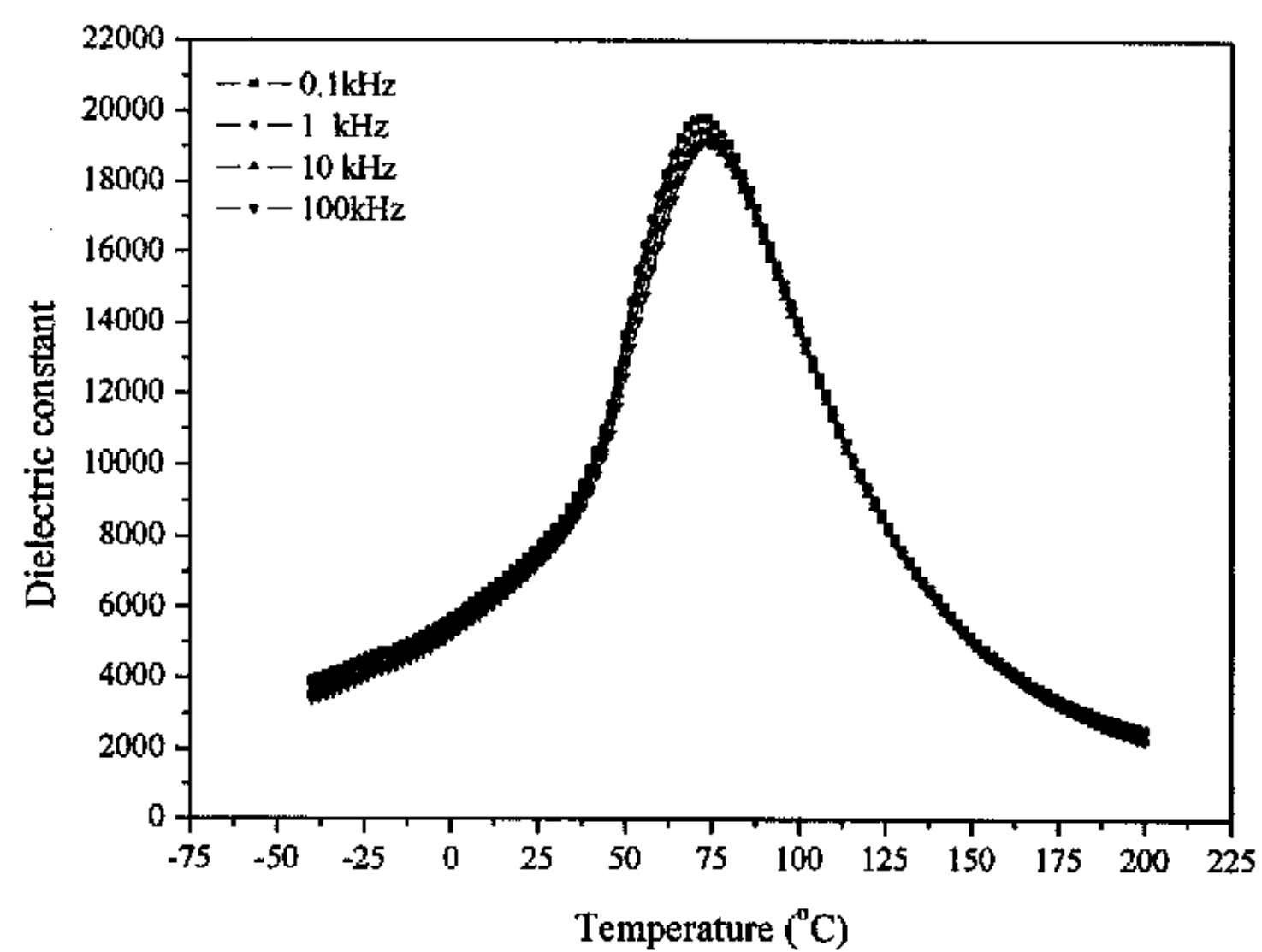


(a)

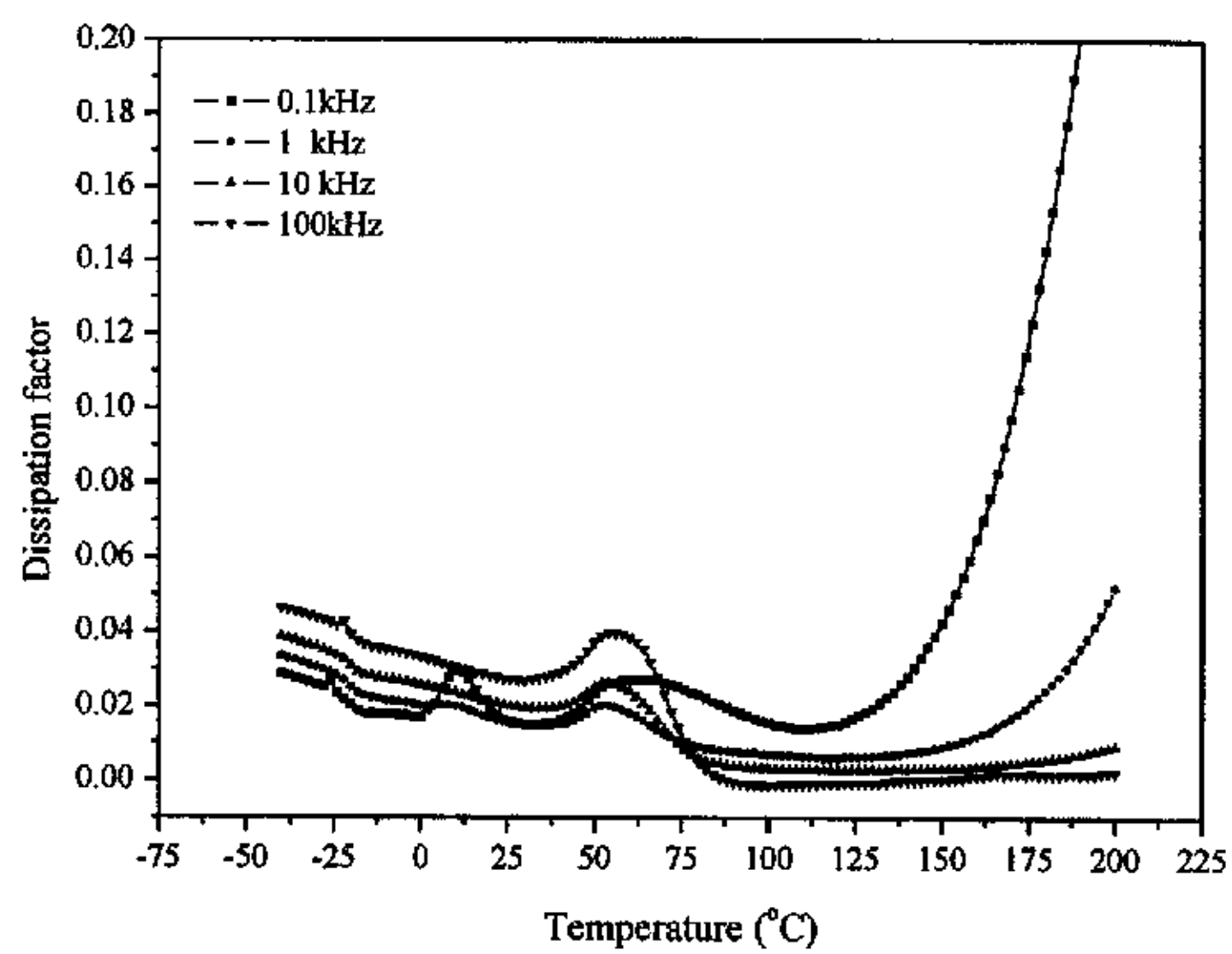


(b)

图 3-13 PNNT3 陶瓷的介电性能

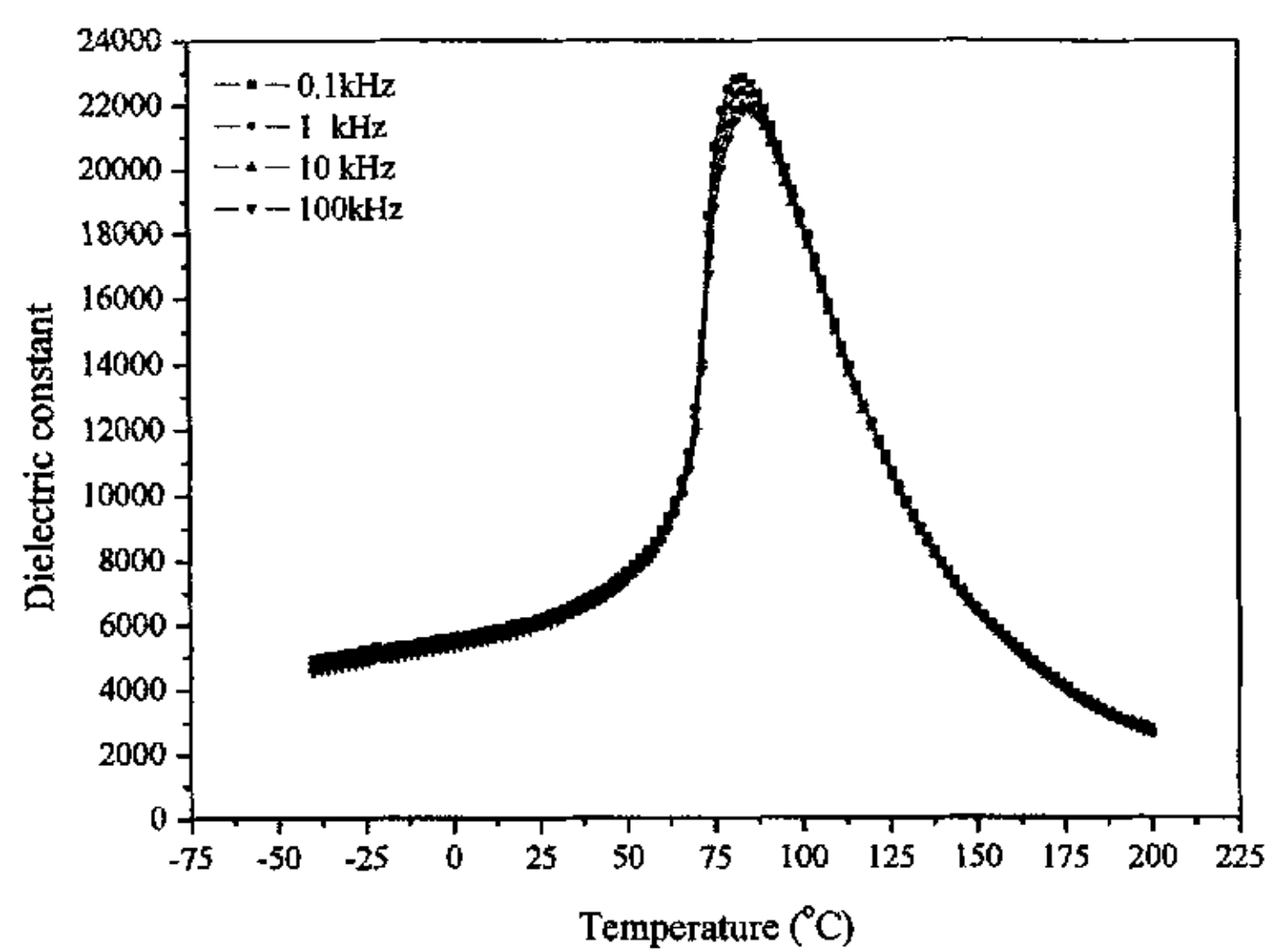


(a)

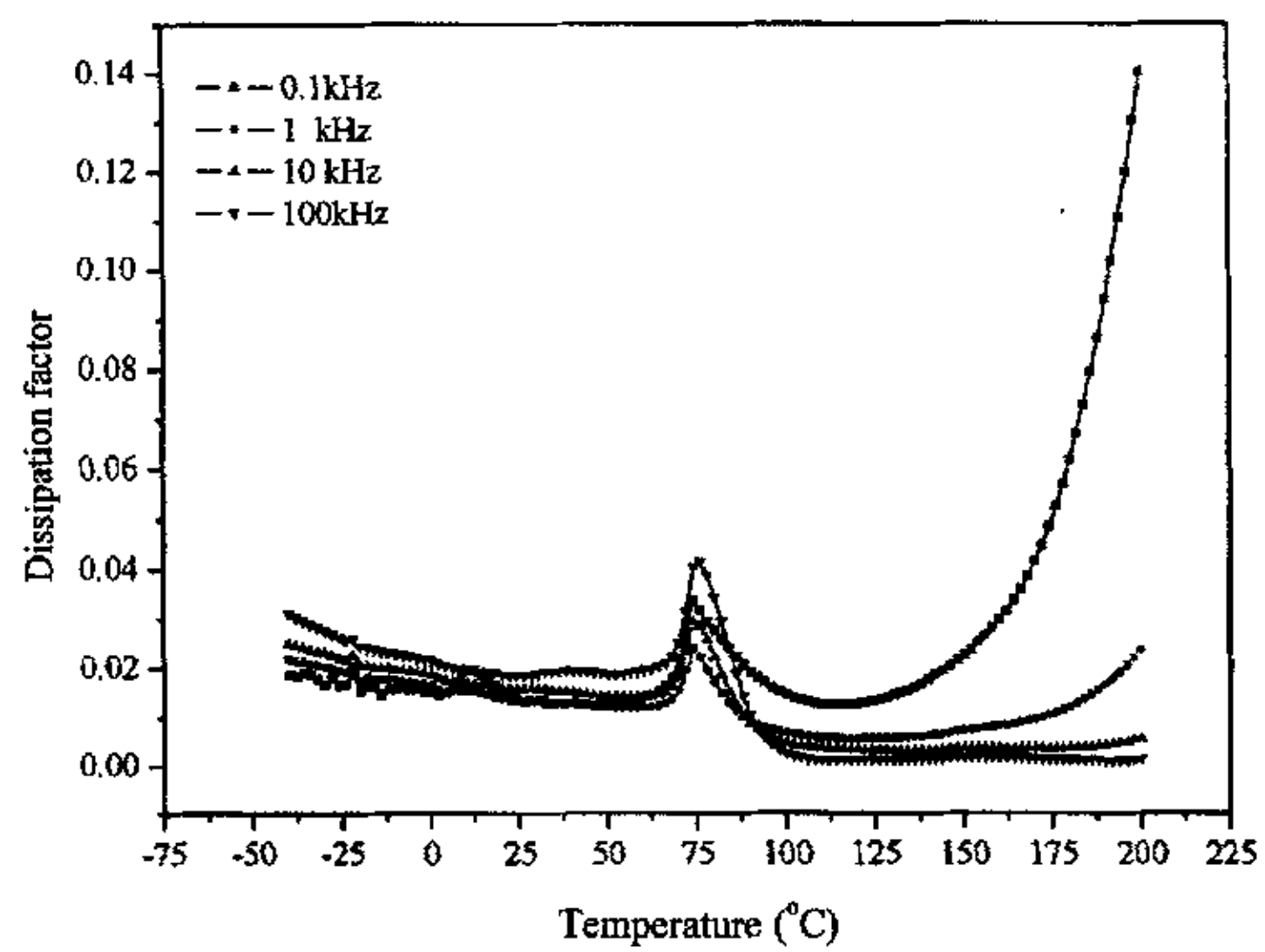


(b)

图 3-14 PNNT4 陶瓷的介电性能

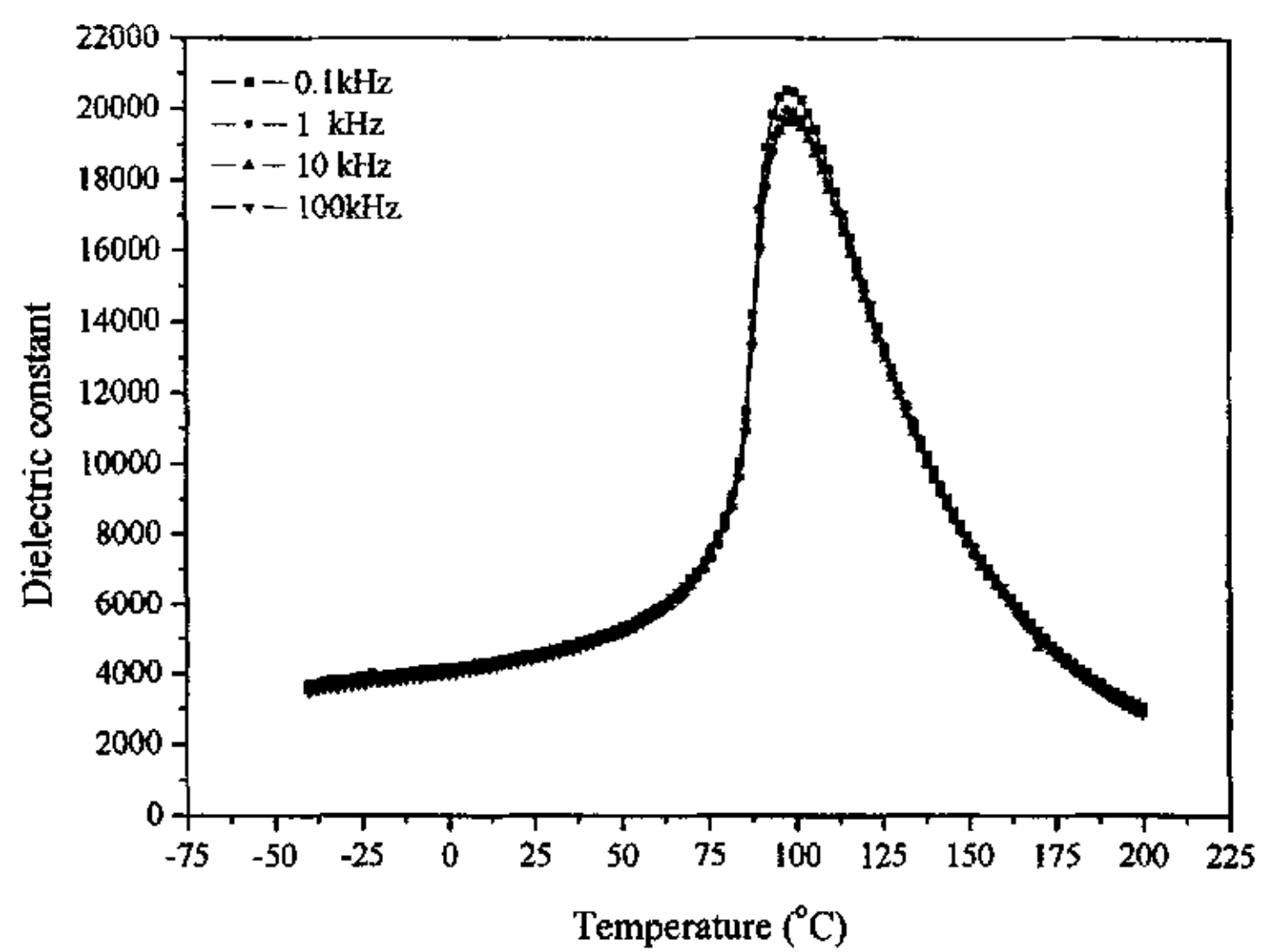


(a)

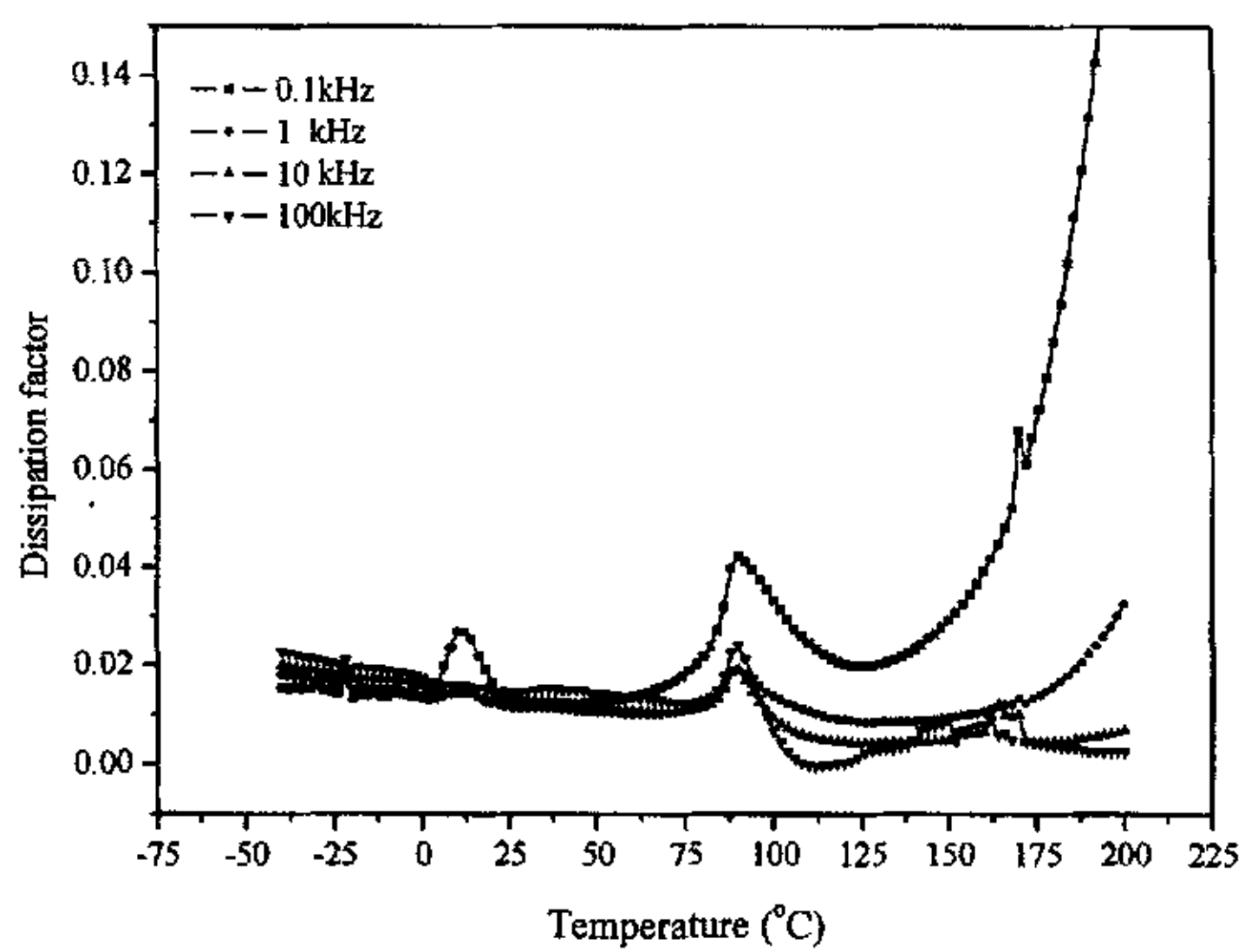


(b)

图 3-15 PNNTS 陶瓷的介电性能

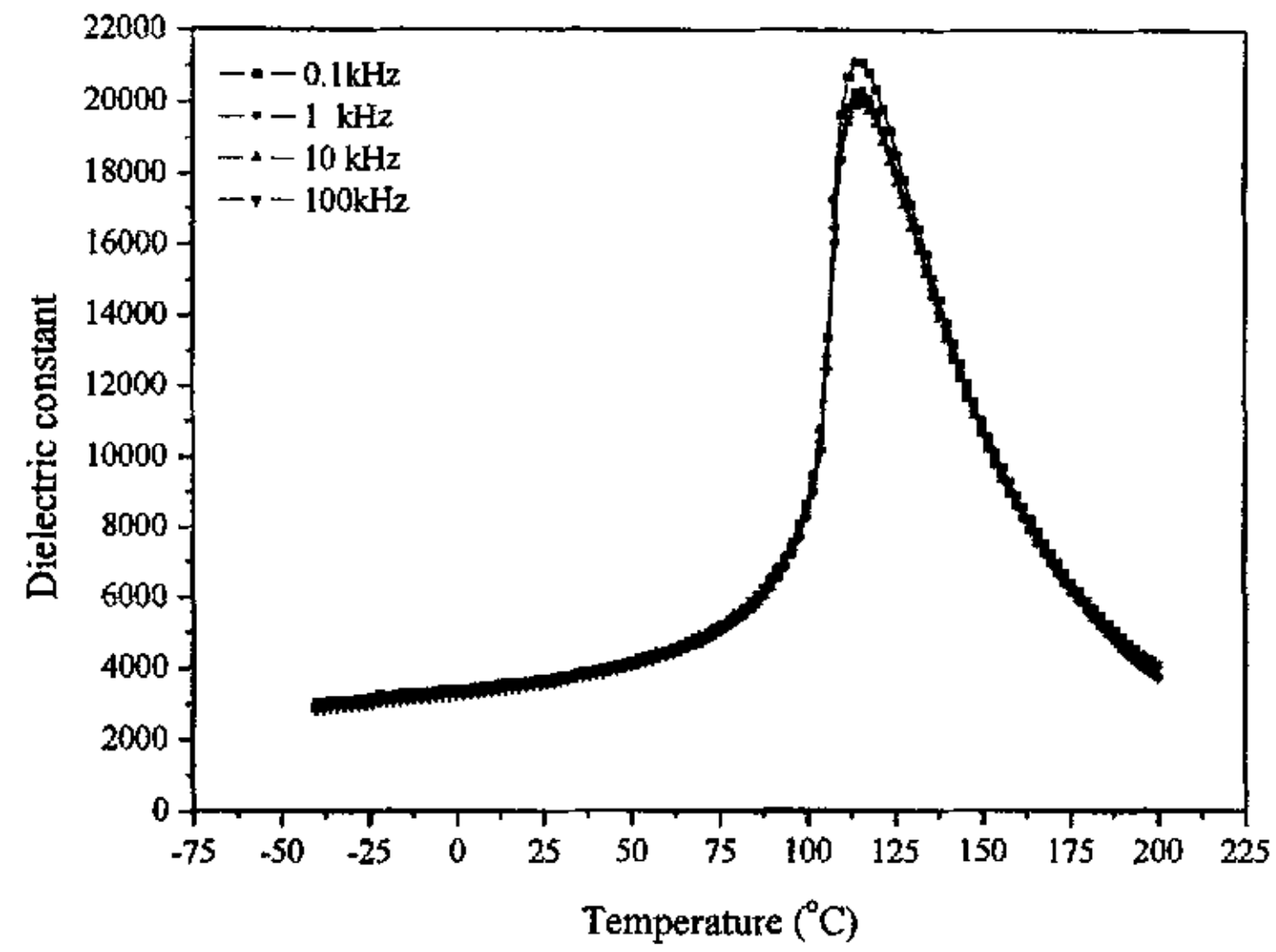


(a)

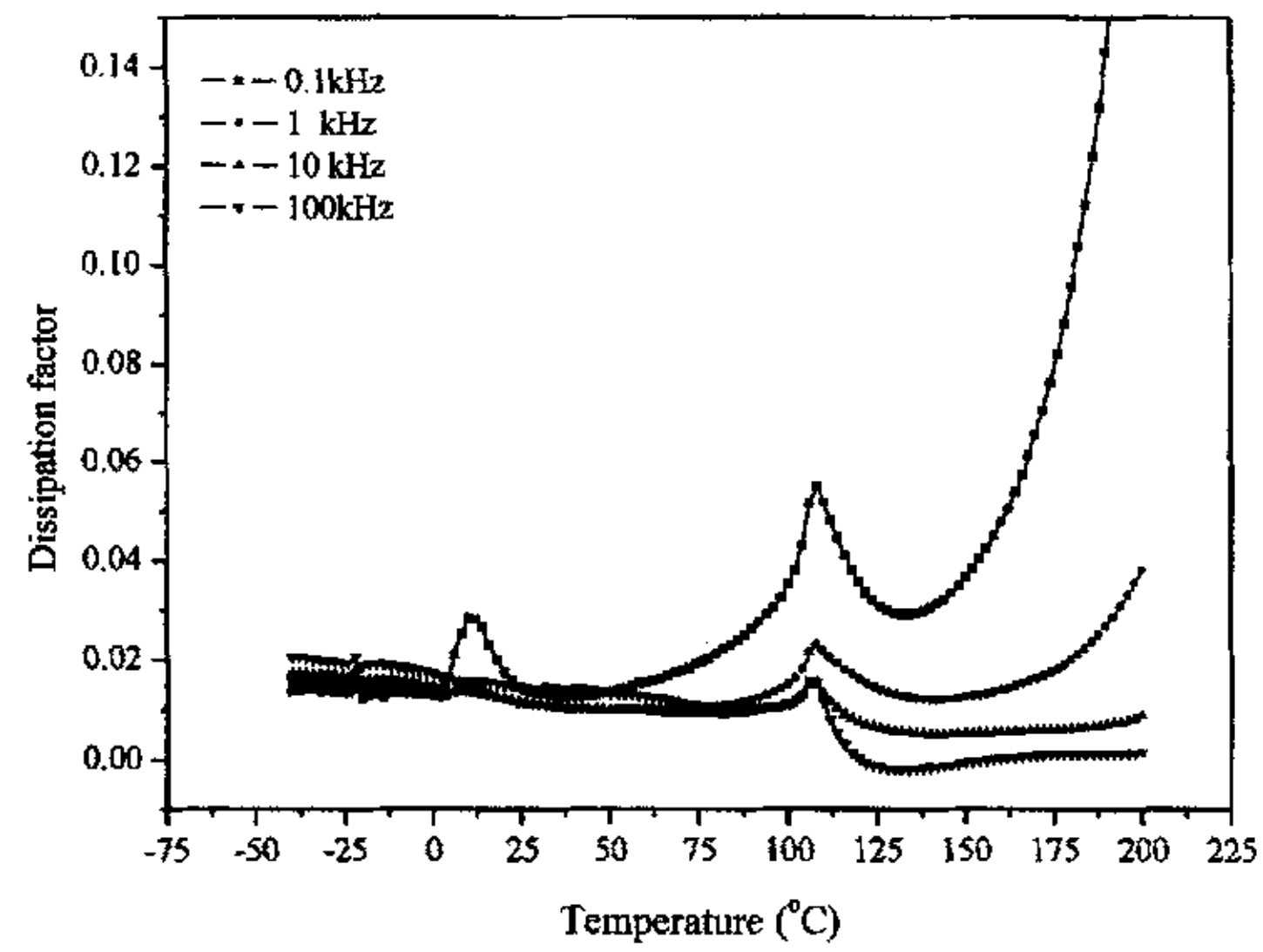


(b)

图 3-16 PNNT6 陶瓷的介电性能

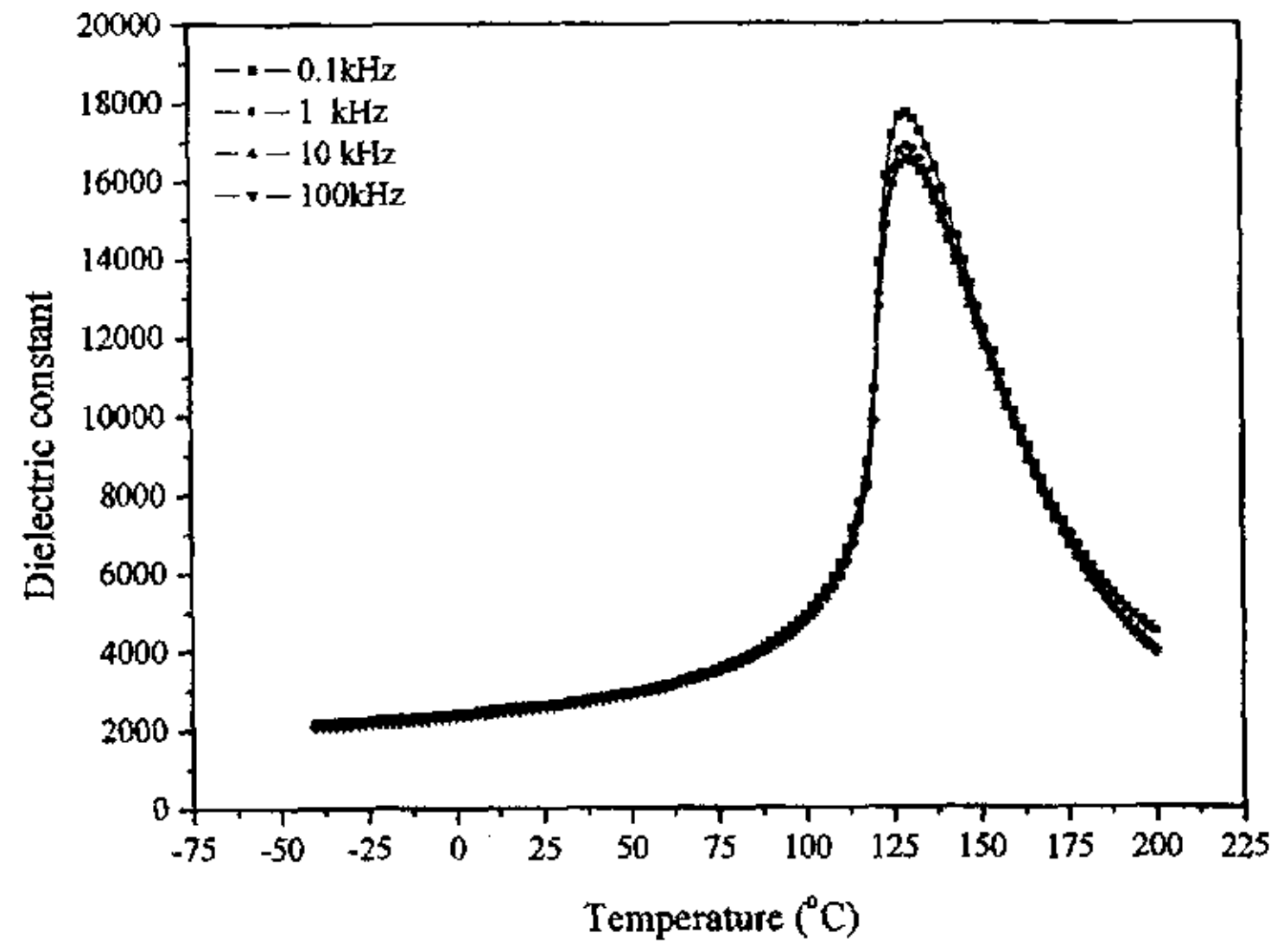


(a)

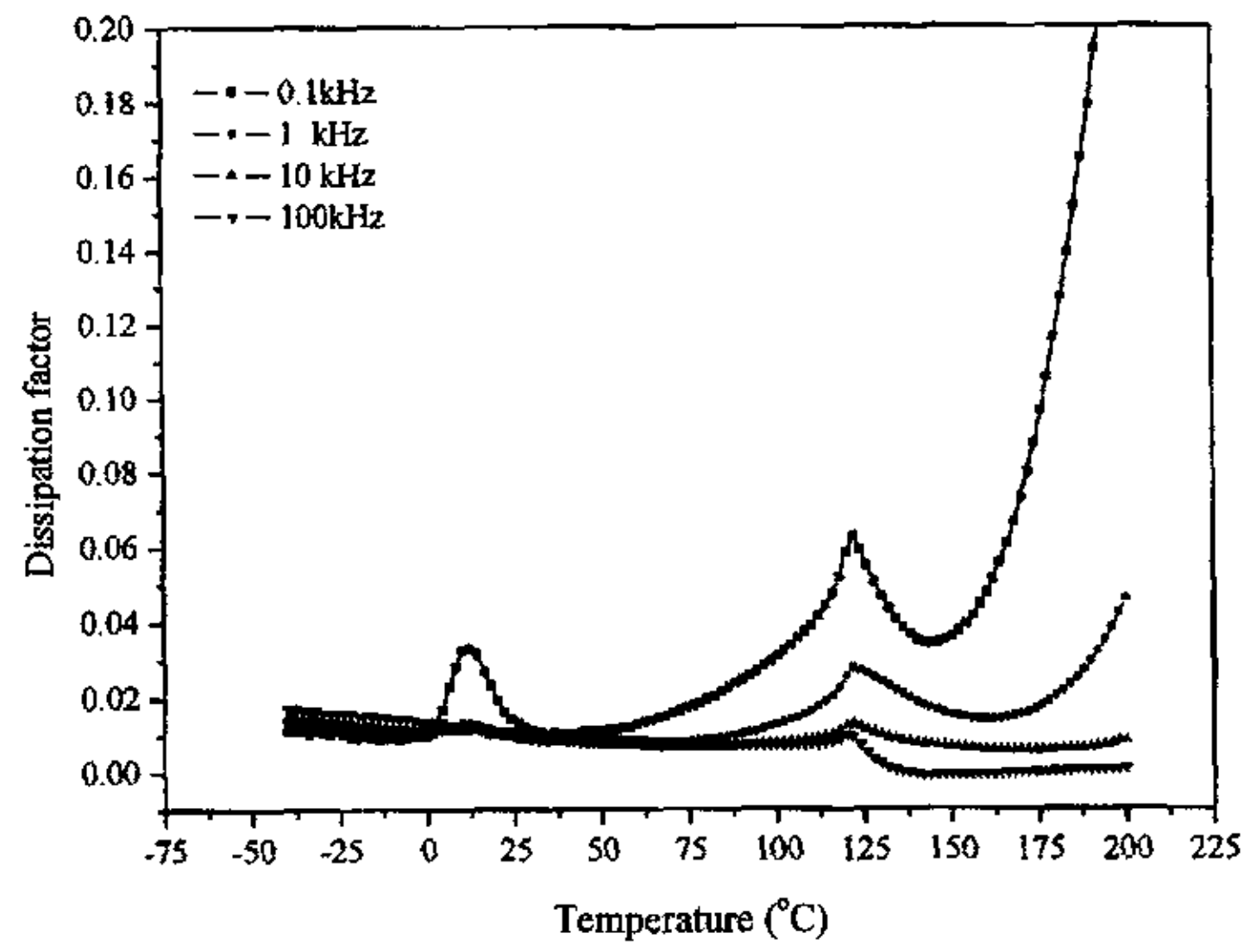


(b)

图 3-17 PNNT7 陶瓷的介电性能



(a)



(b)

图 3-18 PNNT8 陶瓷的介电性能

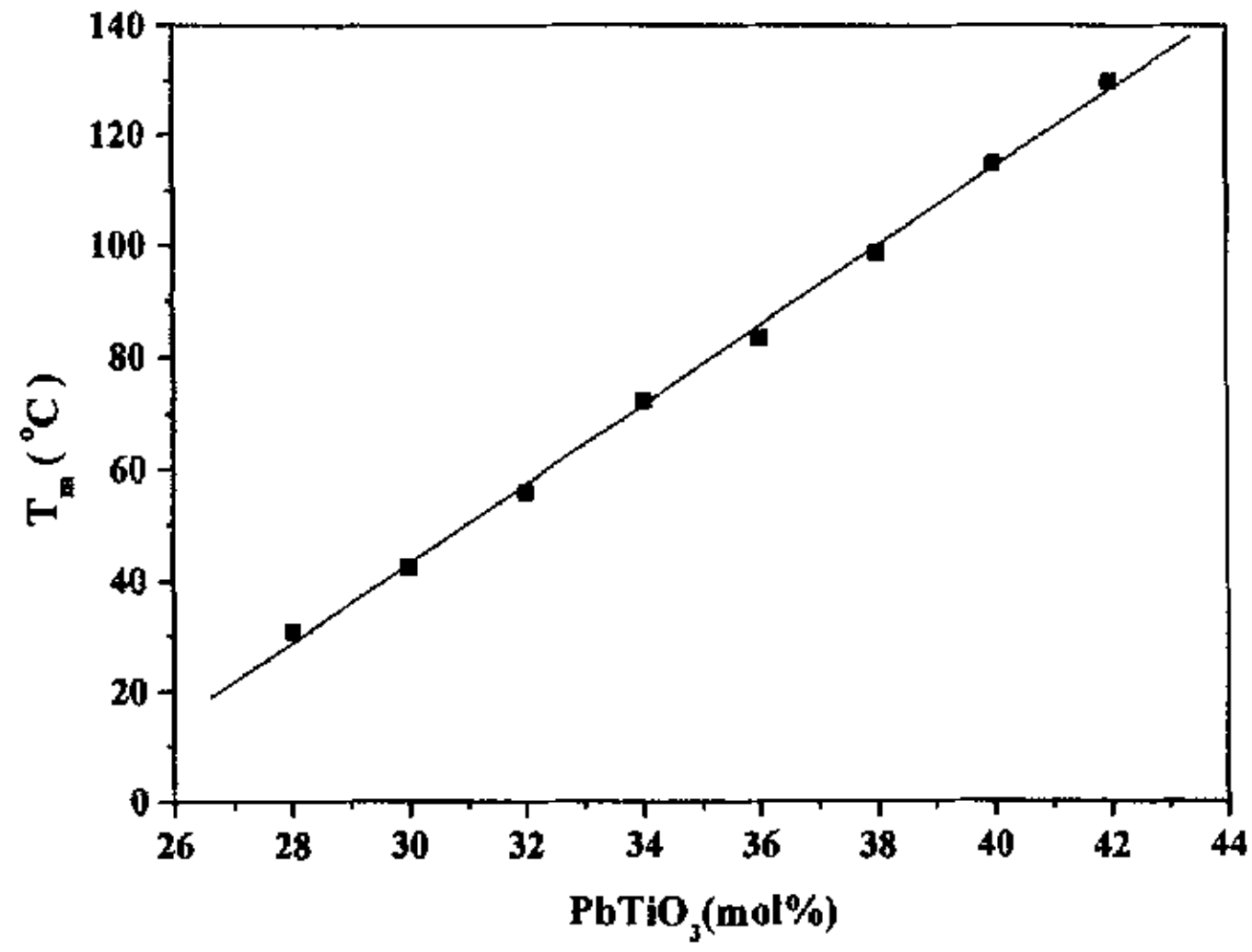


图 3-19 PNN-PT 陶瓷 T_m 与 PT 含量关系图

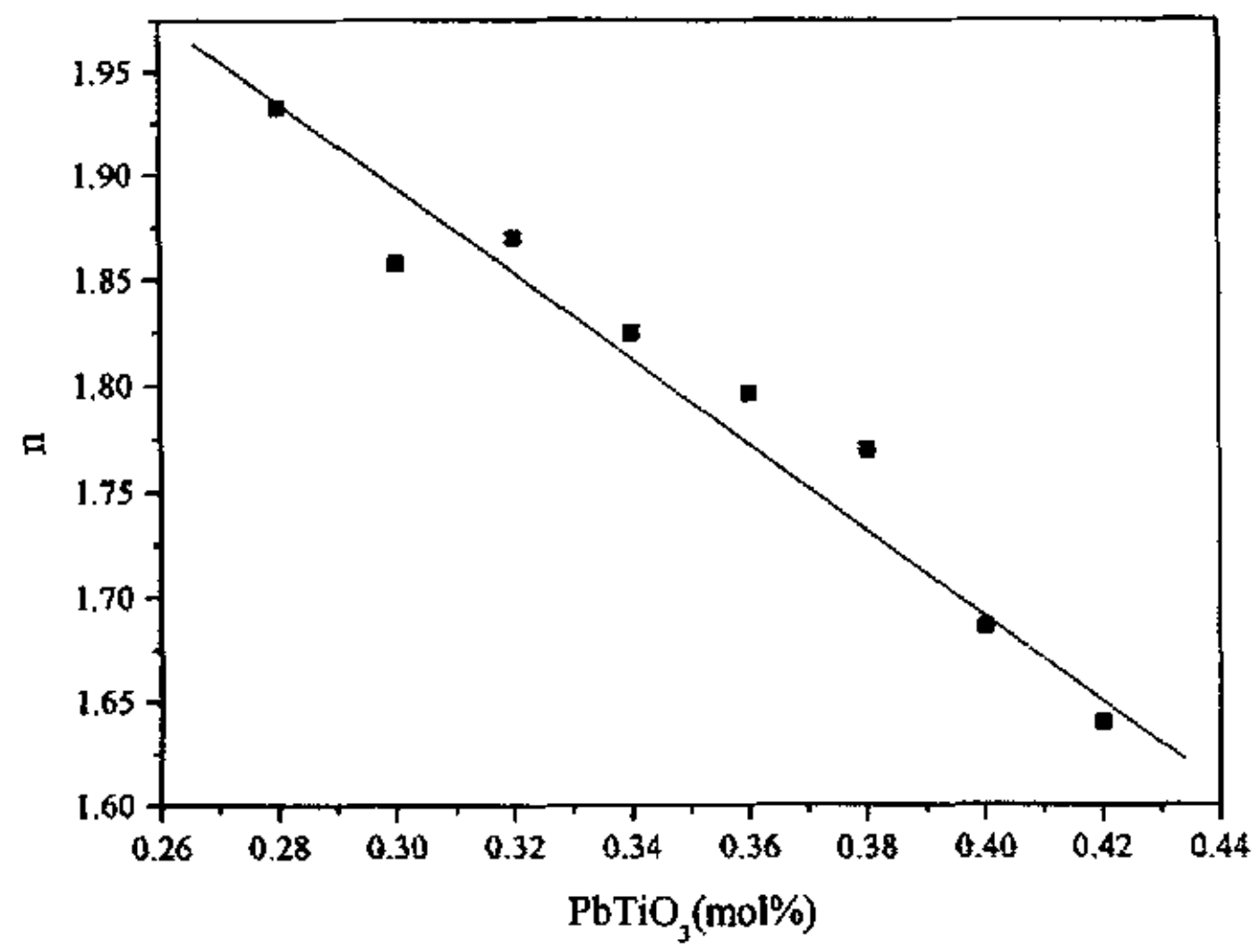


图 3-21 PNNT 陶瓷 n 与 PT 含量关系图

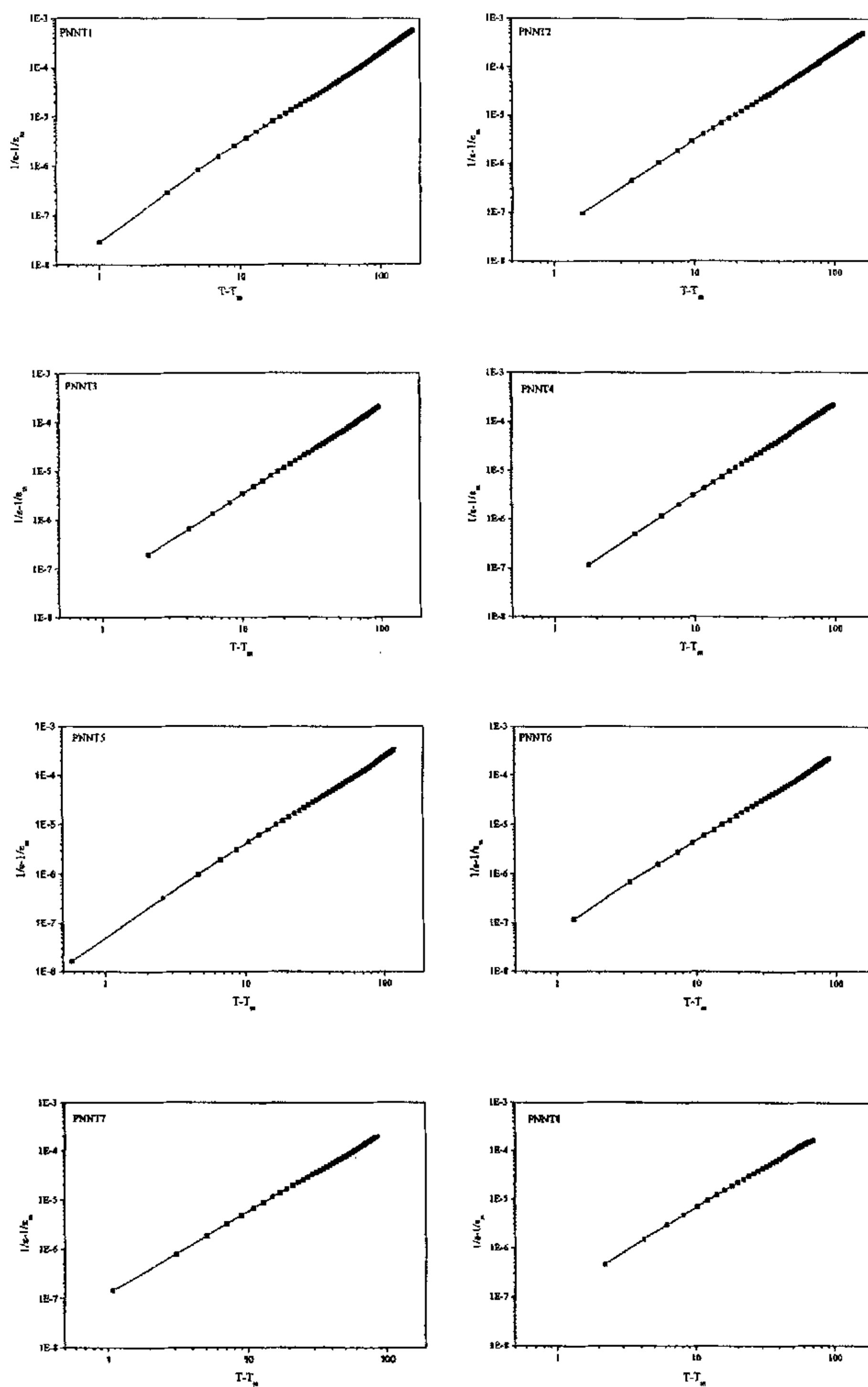


图 3-20 PNN-T 陶瓷的 $(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m})$ 与 $(T - T_m)$ 关系图

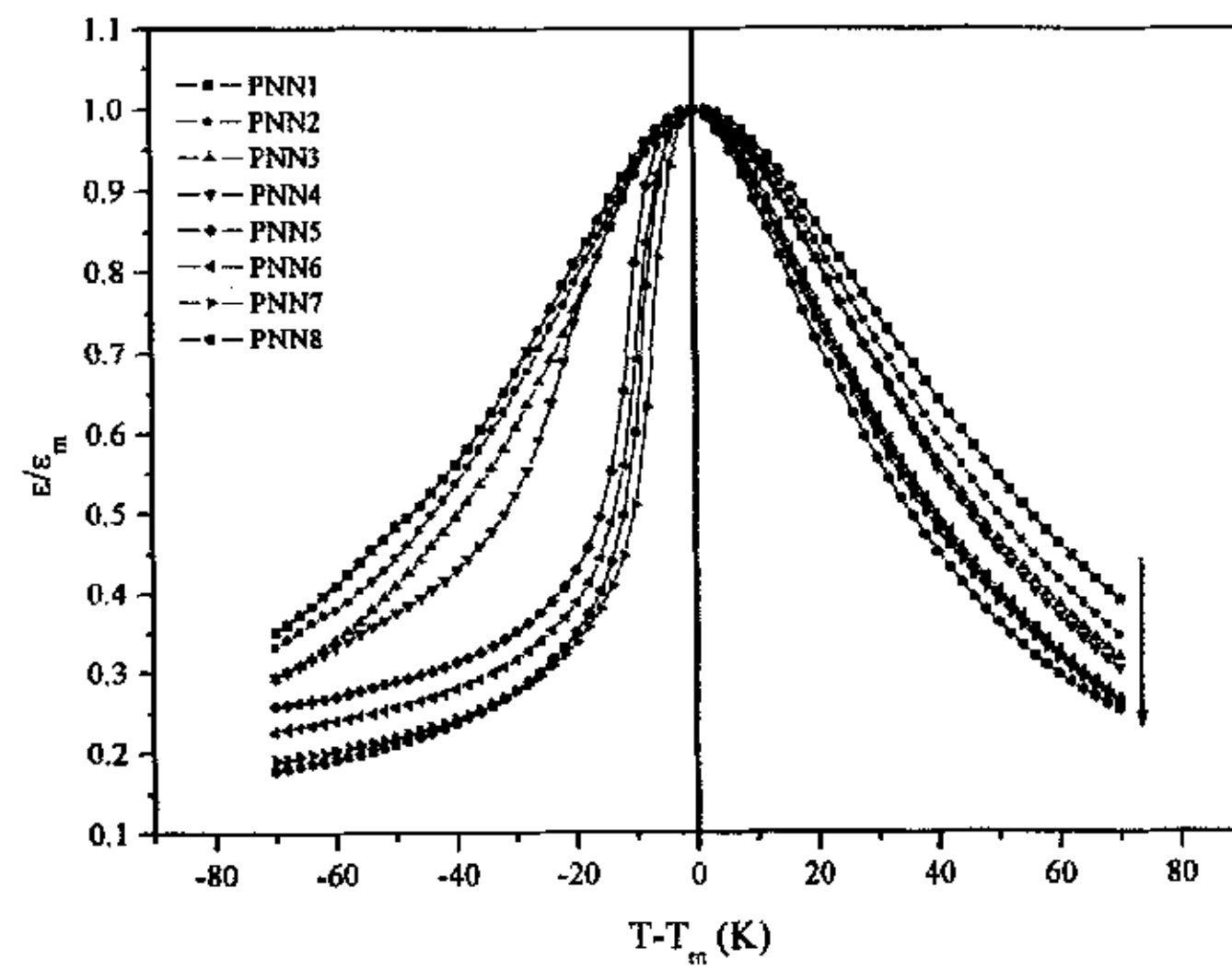


图 3-22 归一化介电常数 $\frac{\epsilon}{\epsilon_m}$ 和 $(T-T_m)$ 的关系图

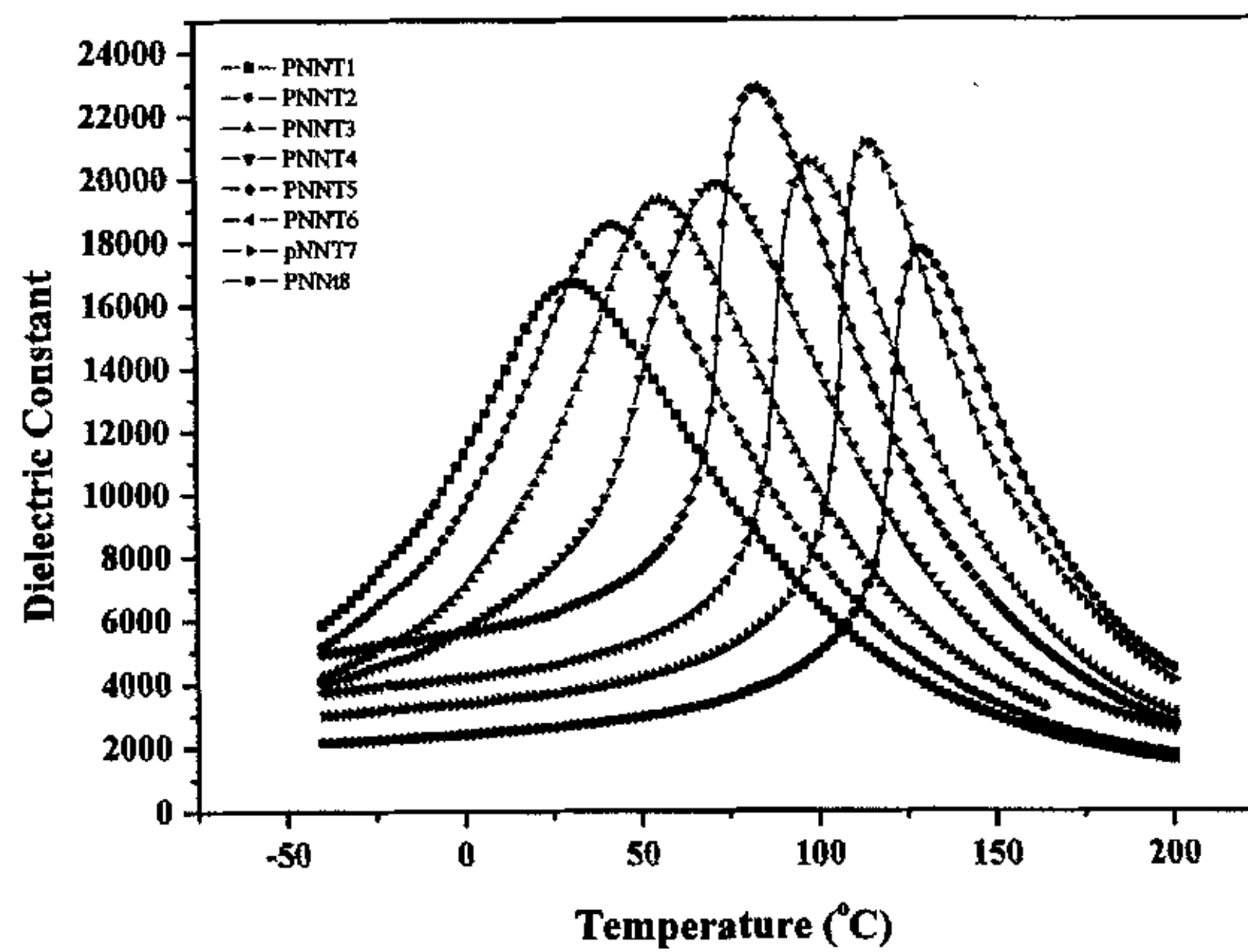


图 3-23 不同组成 PNNT 陶瓷的在 1kHz 下的介温谱

表 3-1 PNN—PT 陶瓷的介电性能

试样	频率 (KHz)	$T_m (^{\circ}\text{C})$	ϵ_m	n	$\Delta T_m (^{\circ}\text{C})$
PNNT1	0.1	31.0	16694	1.933	7.0
	1	32.8	16385		
	10	35.0	15905		
	100	38.0	15481		
PNNT2	0.1	42.4	18513	1.858	4.8
	1	43.3	18265		
	10	44.8	17852		
	100	47.2	17510		
PNNT3	0.1	55.9	19321	1.870	4.1
	1	56.5	19019		
	10	57.9	18601		
	100	60.0	18366		
PNNT4	0.1	72.3	19827	1.825	1.9
	1	72.4	19462		
	10	73.0	19171		
	100	74.2	19131		
PNNT5	0.1	83.4	22862	1.796	2.0
	1	83.8	22419		
	10	84.4	22001		
	100	85.4	21887		
PNNT6	0.1	98.7	20547	1.770	0.7
	1	98.8	19965		
	10	99.0	19665		
	100	99.4	19772		
PNNT7	0.1	114.9	21147	1.686	0.8
	1	115.4	20302		
	10	115.5	19939		
	100	115.7	20122		
PNNT8	0.1	129.8	17720	1.640	0.7
	1	130.3	16862		
	10	130.4	16498		
	100	130.5	16594		

3.6 PNN-PT 陶瓷的铁电压电性能

我们还对所有陶瓷样品的铁电性能进行测试,电滞回线见图 3-24。图 3-25 描述了矫顽场随 PT 含量增加而变化的关系。从中可以发现 PNNT1 和 PNNT2 甚至 PNNT3 的矫顽场都还比较小,而在 PT 含量大于 30% 时,矫顽场随 PT 含量近似线性的增加。由于 PNNT1~PNNT3 的 T_m 较小,而且具有明显的频率色散和介电弛豫现象,室温下仍然有较明显的电致收缩现象,因而矫顽场较小。特别重要的是,PNNT1 和 PNNT2 的“矫顽场”基本一样,这是由于二者内部的无规电场的大小差不多的缘故(因为二者组成差不多),对二者来说 $P \sim E$ 曲线上的“矫顽场”的值反应了内部无规电场的大小。随着 PT 含量对增大,PNNT 陶瓷的频率色散和介电弛豫逐步变弱,从弛豫铁电陶瓷向正常的铁电陶瓷发展,当极化长程有序(宏畴)建立起来后,对外场的响应就以畴变为主了,而随着 PT 含量的增加,陶瓷的结构也逐步发生变化,而且结构上各向异性增强,极化反转所要求的离子位移也越大,因而矫顽场增加。

图 3-26 描述了自发极化强度随 PT 含量增加而变化的关系。可以发现,从 PNNT1~PNNT6,即还没有完全发展为四方相时,自发极化强度是随着 PT 含量增加而增加的,这是非常容易理解的,因为 PT 相比于 PNN 是铁电性激活的化合物,它的增加会提高陶瓷的铁电性,因而自发极化强度也就增大。但当完全是四方相后,自发极化强度却变小,这是和 PT 的加入的影响相反的,应该有另外的因素在影响自发极化强度的大小。这些因素就是陶瓷晶体的结构和准同型相界的本质两个方面。对于随机取向的多晶陶瓷来说,在足够强的外场作用下,各个晶粒的自发极化取最靠近电场方向的可能晶向。设想一个球面,并将各晶粒的自发极化矢量平移使起点位于球心。未极化前,各矢量终点均匀地分布于球面上,极化后,它们集中分布在以电场方向为对称轴的一个球冠内。设任一晶粒的自发极化与电场方向的夹角为 θ ,则陶瓷沿电场方向的极化为 $P_3 = P_s \overline{\cos \theta}$,而^[111]

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int \cos \theta dA}{\int dA} = \frac{\int \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int \sin \theta d\theta}$$

dA 是设想的球面积元。

对于四方相来说，球冠的夹角为 90° ，而三方相的夹角为 71° ，即三方相理想化极化后自发极化分布在较小的球冠内，因而自发极化强度可以大些。计算结果也是这样的。事实上，四方相的球冠夹角是几种可能的结构（包括正交相 O、单斜相 M_A 、 M_B 和 M_C 等）中最大的，因而四方相的自发极化强度相对来说是最小的。当 PT 含量为 40mol% 时，PNNT7 为四方相结构，其自发极化强度变小是正常的。从 PNNT1~PNNT6，除了 PT 的增加对自发极化有影响外，结构上的特征对其也有影响，因为比 R 相更低的对称性的结构相 M 或 O 的球冠夹角要比 R 更小，因而两个因素都使得自发极化强度随 PT 增加而增加。当然以上分析没有考虑非 180° 畴变的几率，很显然表观 P_s 还受到畴变几率的影响。但是，仅仅晶体结构的差异还不能完全解释 PNNT7 和 PNNT8 在自发极化强度上的差异，因为它们结构一样，而 PNNT8 比 PNNT7 有更多的 PT 含量，因而仅仅从结构上来说是不会出现这个结果的。这个结果的产生正是由 MPB 的本质决定的。因为 PNNT7 比 PNNT8 的组成更靠近 MPB 的组成，外场作用下更容易发生场致相变（T 到 M 的相变），也就是说其球冠夹角可以比 PNNT8 更小，因而自发极化强度也就更大。而剩余极化强度的变化规律和自发极化强度变化规律也一致，图 3-27 给出了剩余极化强度和 PT 的关系。综合上面的分析，可以得出，准同型相界的铁电性得到增强，而这种铁电性增强正是组分及结构和 MPB 的本质共同决定的。

图 3-28 给出了压电常数 d_{33} 和 PT 含量关系。可以看出，压电常数最大值所对应的组成为 PNNT5，这一结果和介电及铁电性能是一致的，表明 PNNT5 是准同型相界区内各相自由能差最小的组成。根据压电常数的定义有：

$$d_{33} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

因此 d_{33} 的大小反应了电场作用下应变的变化率。当组成 MPB 时，由于三方和四方相，以及作为三方相和四方相的单斜相等在自由能上非常接近，非常小的外场作用下就可以发生相变，这种相变过程产生相对较大的应变，因而也就具有较大的 d_{33} 值，则就是压电性能在 MPB 处增强的原因。

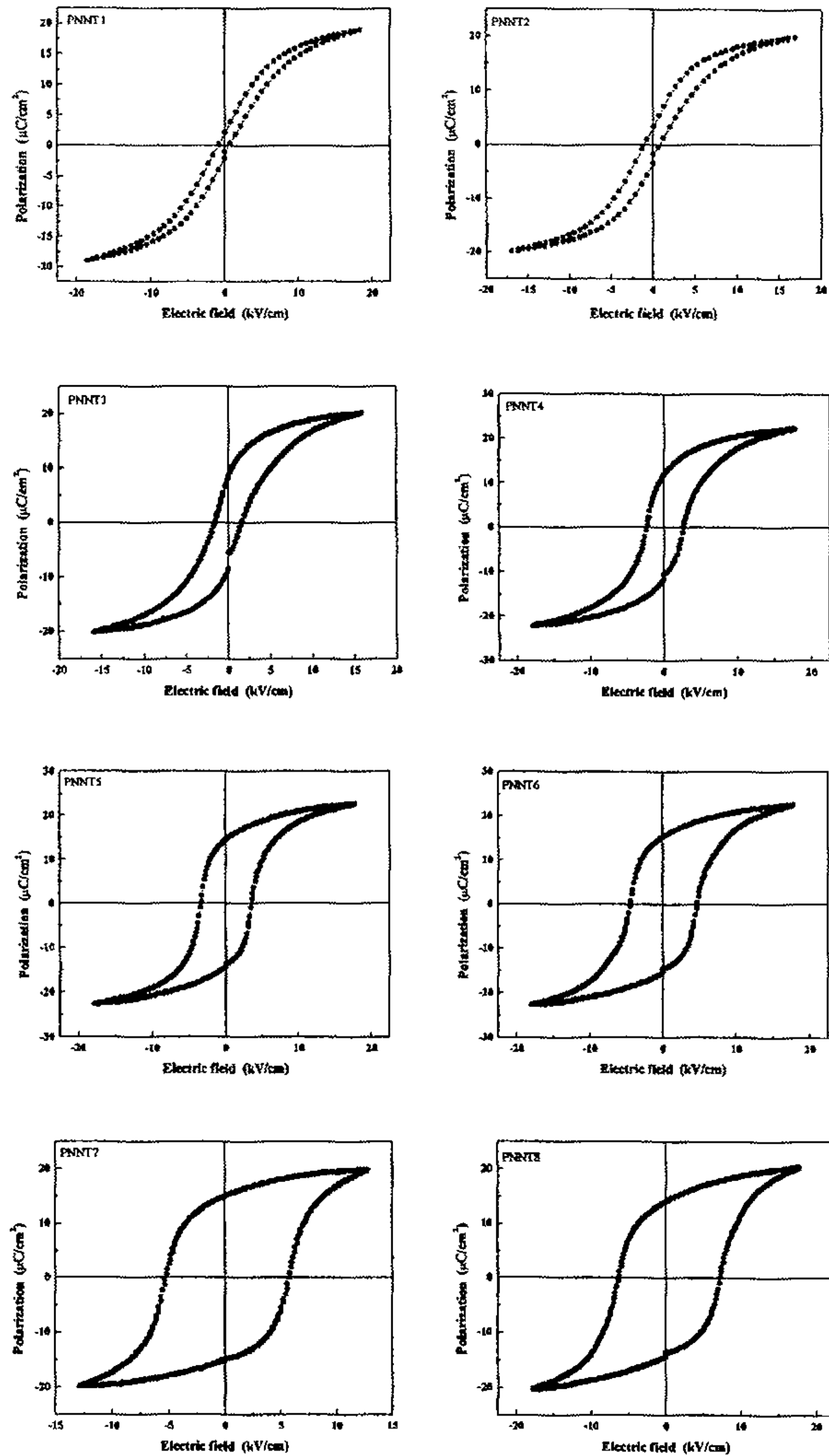


图 3-24 PNNT 陶瓷的 $P \sim E$ 曲线图

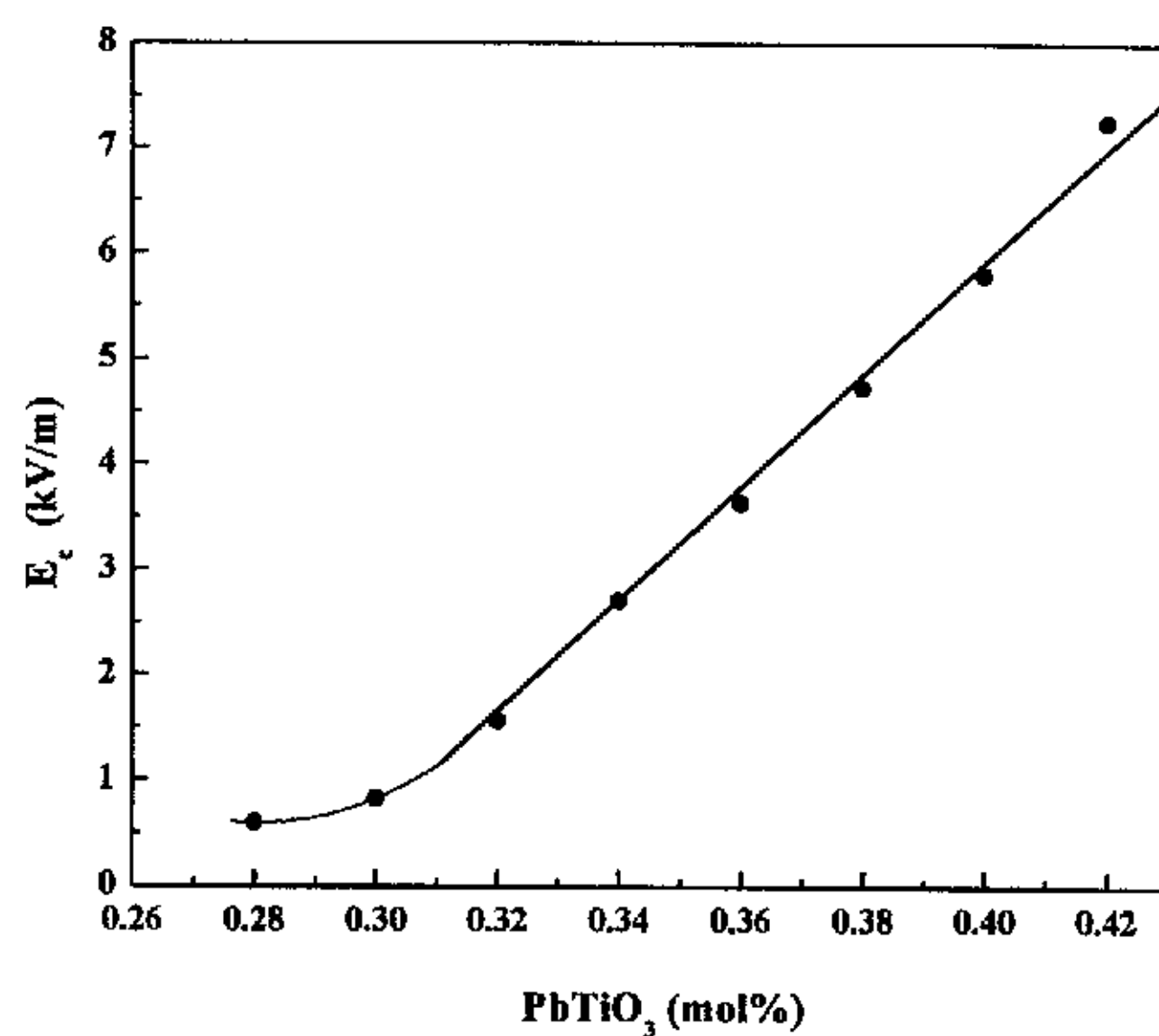


图 3-25 PNNT 陶瓷矫顽场随 PT 含量的变化曲线图

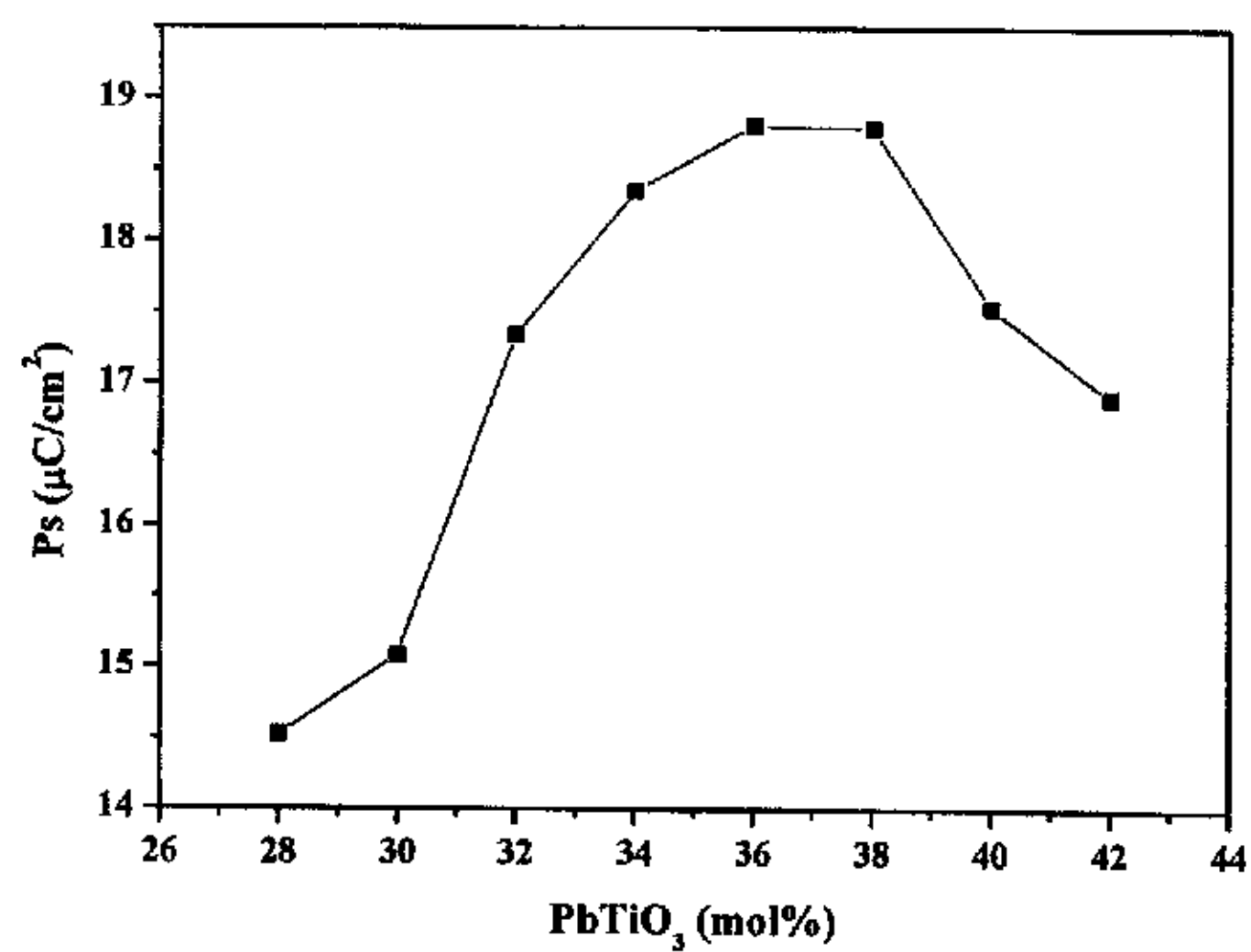


图 3-26 PNNT 自发极化强度随 PT 含量的变化曲线图

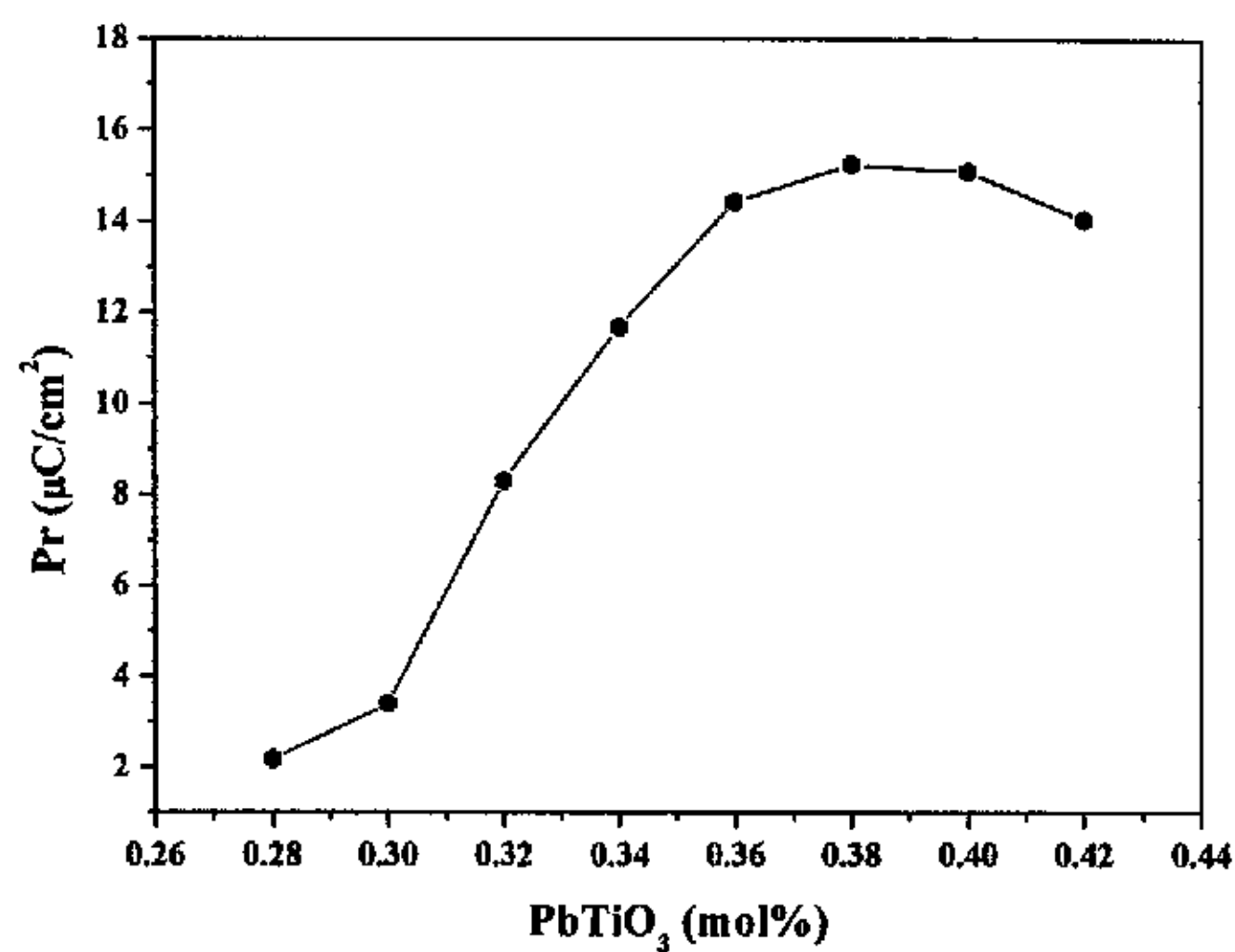


图 3-27 剩余极化强度随 PT 含量的变化曲线图

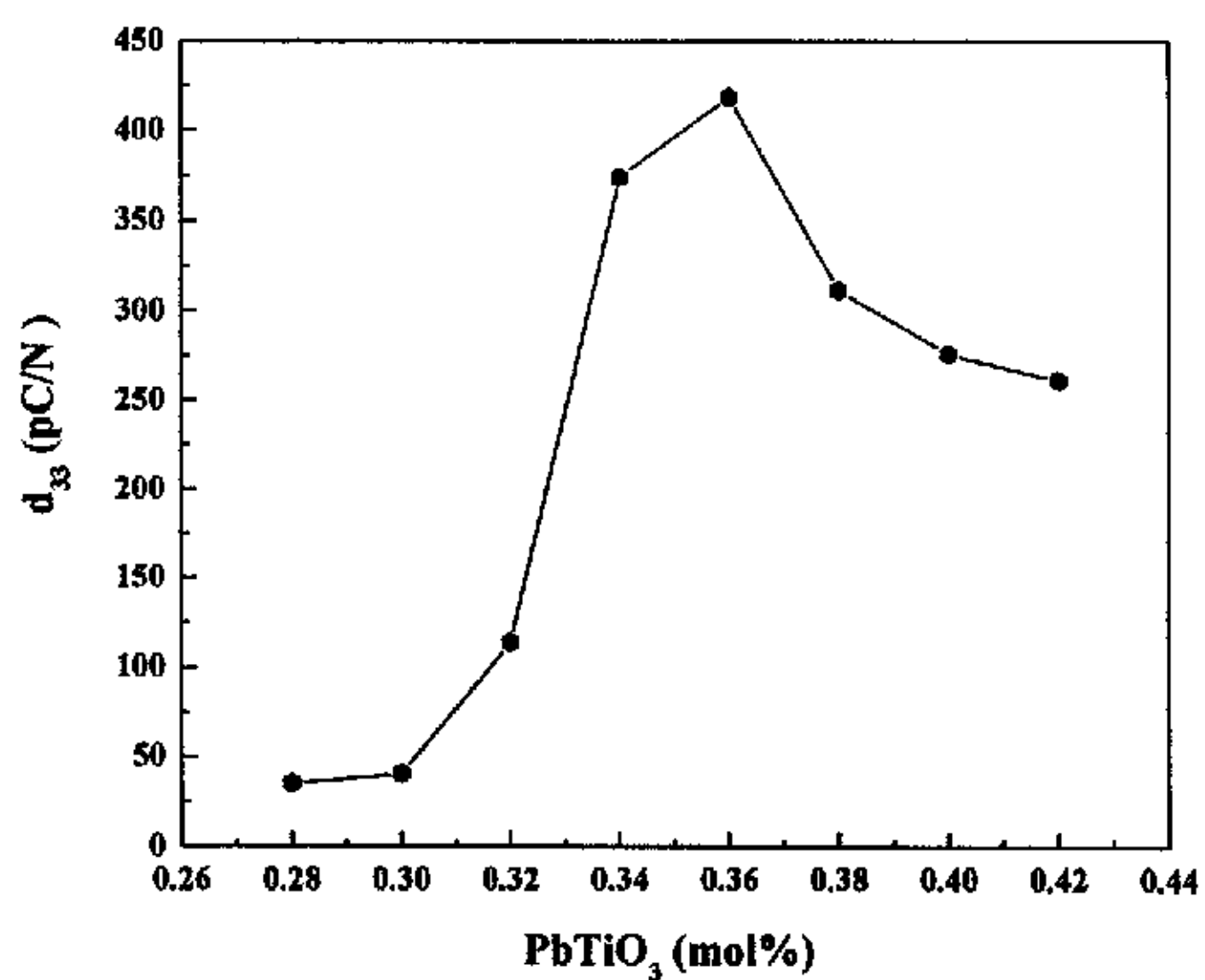


图 3-28 压电常数 d_{33} 随 PT 含量的变化曲线图

3.7 关于准同型相界本质的思考

准同型相界自从被发现以来，对它的本质的探讨就一直没有停止过，近年来的实验和理论研究的进展表明，低对称相的出现是准同型相界系统共有

的特征，这个共有特征正是由准同型相界的本质决定的。准同型相界的本质就是一定温度下，MPB 组成的化合物，其三方相和四方相结构在自由能上相差极小，因而可能出现三方相和四方相的中间过渡相，包括单斜相和正交相等。由于三方相和四方相在自由能上相差极小^[112]，当外部给它一个小的刺激（电场，磁场，应力等）时，它就可以通过一个相变过程来给出一个相对较大的响应，因而也就具有好的性能。

因此，准同型相界的本质要求我们对有些实验结果进行必要的分析。比如，在本章第 4 节中，我们就没有给出更加进一步的精确结构的结果，因为给出这样的结果并不是非常可靠的。首先是陶瓷片和陶瓷粉在峰形上就有差别，这种差别就是由于很小的应力造成的相变，因而如何消除陶瓷片或粉中的应力是非常重要的；其次，即使用陶瓷粉，表面效应也是很难处理的，已有的实验已经证明，表面的晶体结构和内部的晶体结构并不是完全一样的，一般强度的 X 射线得到的仅仅是表面的晶体结构特征^[113]；最后，弛豫基材料中微畴所造成的 X 射线衍射峰展宽效应也限制了结果的可靠性，特别是两相共存时两相的衍射峰的宽度可能不是一样大的。

通过总结已经发现的准同型相界系统的特征，要形成准同型相界必须满足两个条件（以二元系为例）：

- （1）二者必须能够形成完全固溶体；
- （2）二者在晶体结构上应该有差异。

可以看出，二者在结构上要相近而不相同，而且这种相近而不相同并不只是限制在室温附近，只要在一定的温度区间就可以了，只是其最佳性能也应是在这个温度范围内而已。

因此，可以说准同型相界不仅仅局限在含铅陶瓷系统，而应该是固溶体系统中的普遍现象。对准同型相界的研究应该扩展到其它固溶体体系，准同型相界可能成为我们寻找新的高性能材料的巨大宝库。

3.8 本章小结

本章采用两步法合成了准同型相界附近的 PNN-PT 系统的陶瓷, 对其结构和电性能进行了详细的研究, 并在此基础上对 MPB 的本质进行了探讨, 可以得到以下结论:

1. 对 $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ ($x=0.28\sim0.42$) 陶瓷的合成工艺进行了探讨。发现要制备出单一钙钛矿相的 $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ 的陶瓷粉末, 合成温度至少要在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上; 而 $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ 陶瓷的烧结温度至少得在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\sim1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 都能烧结出较为致密的 $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ 陶瓷。
2. 在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\sim1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 随着烧结温度的升高, 试样的介电常数越大, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的试样的介电性能最好。
3. 利用 X 射线衍射技术, 确定 $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ 陶瓷的准同型相界位于 $x=0.30\sim0.38$ 之间。
4. 对 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下烧结出的 $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ 陶瓷试样进行了介电, 铁电, 压电等电学性能的研究。结果表明在准同型相界附近 $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ 陶瓷的介电、铁电和压电性能都得到增强。
5. 准同型相界也是弛豫铁电体与普通铁电体的分界。在 PNN-PT 系统中, 随 PT 含量的增加, 材料的弛豫特征减弱。
6. 与准同型相界有关的所有现象和性能特征都是由其本质决定的, 其本质就是各种可能相在自由能上几乎相等。
7. 准同型相界在材料科学中的普遍性值得在更广泛的体系中进行研究, 可能成为寻找高性能材料的宝库。

第四章 PMN-PT 单晶的场致相变过程研究

4.1 引言

近年来,组成在准同型相界附近的 PZN-PT 和 PMN-PT 单晶因具有非常优异的介电、压电及机电耦合性能而受到广泛的注意,它们的应用可能引发一场超声换能器材料与器件的新突破,工业无损探伤系统也将因此而扩大其应用范围^[75]。单晶在 $\langle 111 \rangle$ 及 $\langle 001 \rangle$ 方向的介电及压电性能大不一样, $\langle 001 \rangle$ 方向上的性能大大优于自发极化方向 $\langle 111 \rangle$ 方向^[75]。

众所周知,铁电陶瓷中的压电性能是在外场作用下电畴的重新取向(即通过畴壁移动)的反映,除 180° 畴变不会产生形变外,其他电畴重新取向结果会或大或小地产生应变而呈现相应的压电常数。三方相中原来有八个随机分布等同的 $\langle 111 \rangle$ 自发极化方向,在外场作用下,通过重新取向,电畴的极化方向会改变成最靠近外场的某个 $[111]$ 方向。陶瓷材料由于受周围晶粒的限制,通常在外场下很难发生极化偏转。对于单晶来说情况则不一样,外场可以使自发极化方向偏转而发生晶体学上的改变,这种取向改变,会导致对称性及结构的变化,即场致相变现象。Fu 和 Cohen 以 BaTiO_3 单晶作为研究对象,从第一原理出发作了计算,成功地解释了具有钙钛矿结构的单晶材料是如何通过不同途径的极化偏转而呈现反常压电性能的^[77]。按这个理论,对于具有 R 相的钙钛矿结构铁电材料,在外场作用下当其自发极化方向从 $\langle 111 \rangle$ 转向 $\langle 001 \rangle$ 时,就可能出现属于单斜相 M 或正交相 O 的中间态。近年来,Nozeda 等的实验研究取得了重要的突破性发现,他们对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 陶瓷作了高分辨同步辐射的 x 射线衍射研究,证实一定温度和组成范围内, PZT 会出现单斜相,从而得到了 PZT 在 MPB 附近的新相图^[54]。Guo 等的研究发现,在 PZT 的 MPB 靠近 R 相的一侧,外场可以导致 M 相的产生,即使外场撤除后,单斜相也还可以保存下来,而且认为 M 相作为 R 相到 T 相的过渡相的存在,正是 PZT 具有很高压电性能的原因^[55]。后来, Vanderbilt 和 Cohen 在理论上对以极化有序参量作表达的自由能多项式展开到八次项,成功地解释单斜相 M 及正交相 O 出现的可能,这就从唯象理论上为过渡相的出现提供了依据(即 VC

模型)^[58]；如果将自由能表达式展开到 12 次项，三斜相也可以出现^[114]，这样第一原理计算的 PZT 单晶极化偏转路径中出现的三斜相也得到很好的解释^[78]。

近年的来研究工作已扩展到对 PMNT 和 PZNT 单晶 MPB 附近相组成及相变上来，这将有助于人们更好地发掘及利用这些单晶潜在的优异性能。Noheda 等^[115,116]率先对 PZN-PT 和 PMN-PT 系统在准同型相界附近的相组成作了研究，发现了正交相 O 或单斜相 M_c 的存在，最近，Singh 等^[117]人指出，室温下随着 PT 含量的增加，PMN-PT 系统发生了 $R-M_B-M_C-T$ 的相变过程，这是首次认定单斜相 M_B 的存在。这些工作加深了人们对准同型相界本质的认识。另外，对 $\langle 001 \rangle$ 取向的 PMN-PT 和 PZN-PT 单晶的电场诱导相变研究表明，一个不可逆转的相变 M_A-M_C 的相变是这些单晶具有高压电效应的原因^[113,118,119]。电场诱导相变很好的解释了高压电效应的来源，而对升温过程中相变过程的研究对理解高压电活性是有帮助的，而且对单晶可应用的温度范围也有很大的指导意义。

在本章中，首先分析了电场作用下晶体结构上的变化情况，然后采用介温谱测量技术对 PMN-PT 单晶在加热过程中相变顺序进行了研究，探讨了无规电场对相变顺序的影响，同时分析和指出了仅仅凭借介温谱测量是不足以判断相变顺序的。

4.2 实验部分

PMN-PT 单晶由上海硅酸盐研究所友好提供，单晶的生长方法可以参考文献^[74]。单晶生长过程中非常容易造成组分不均匀，往往生长的底端和顶端组分差别较大，最后相结构也差别很大，图 4-1 为生长的同一根单晶从低端到顶端的 XRD 图，可以很清楚的说明组分变化造成相结构变化的情况，因此，这就要求尽可能的用一片单晶完成整个实验，特别是在比较不同条件处理后的性能时，要保证不受组分波动的影响更需如此。将单晶切成所需要的取向，主要是 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 取向，其中 $\langle 001 \rangle$ 取向被认为是 R 相单晶性能最好的切向， $\langle 111 \rangle$ 是 R 相单晶的自发极化方向， $\langle 110 \rangle$ 是一个可供选择的生长方向。单晶的尺寸不能太大，一般为 $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ，将切好的单晶进行抛光，

直至没有划痕，最后单晶基本透明。抛光好的单晶采用磁控溅射喷金作电极，一般为 5 分钟，既要保证 X 射线可以透过，又要保证在性能测试过程中不被磨掉。另外，可以根据单晶的介温谱大致判断单晶的组分，图 4-2 为三个切向的单晶的介温谱和 0.70PMN-0.30PT 陶瓷在 1kHz 频率下的介温谱，因此可以确定， $\langle 001 \rangle$ 取向的单晶的组成大致为 0.7PMN-0.3PT， $\langle 110 \rangle$ 取向的单晶的组成大致为 0.72PMN-0.28PT， $\langle 111 \rangle$ 取向的单晶的组成大致为 0.71PMN-0.29PT。

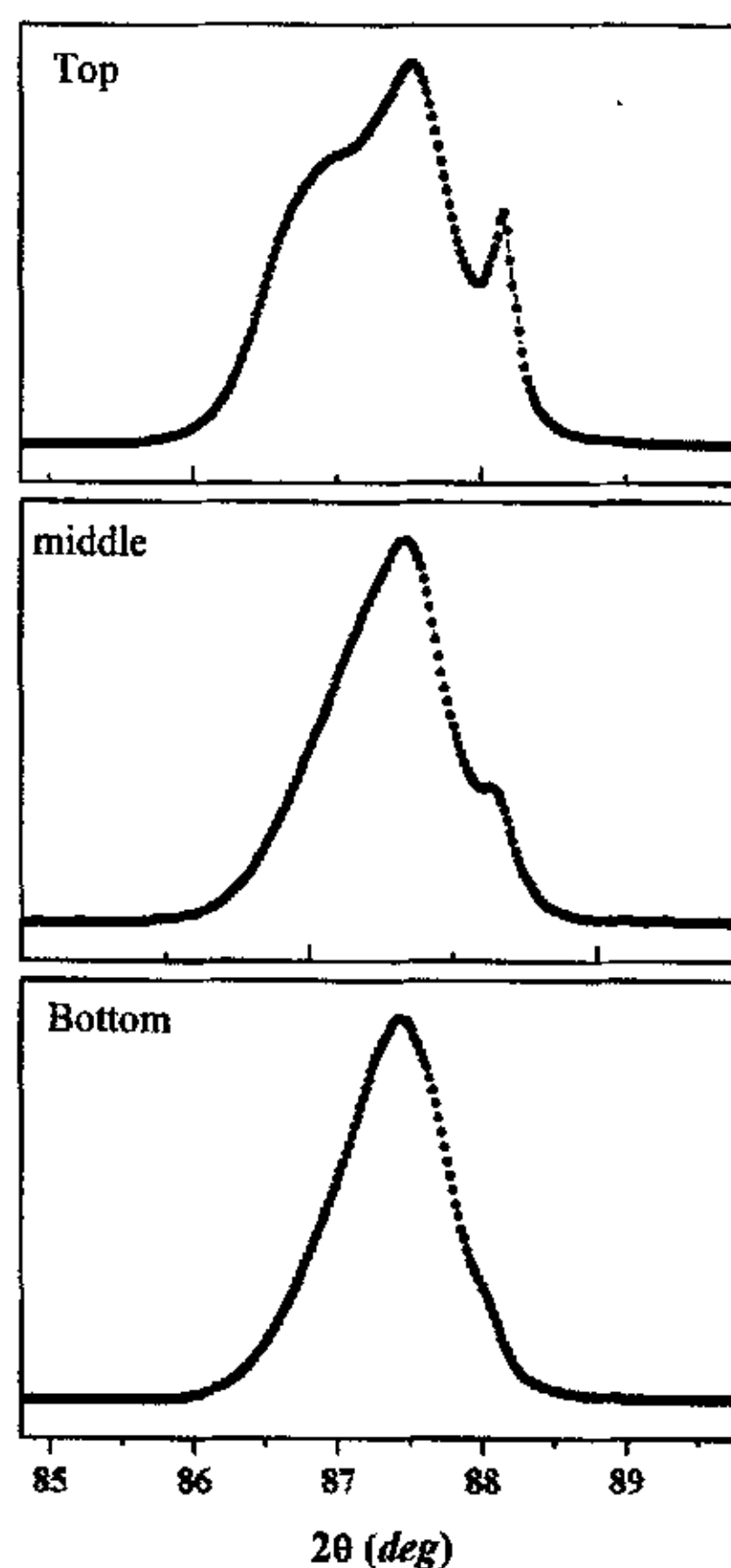


图 4-1 $\langle 001 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶不同部位的 XRD 图谱

对没有极化的样品，采用 Radiant Technology 公司的标准铁电测试系统进行电滞回线的测试，测试频率为 10Hz，XRD 测试是在 Rigaku D/max-3B 衍射仪上用 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.39223\text{\AA}$)进行的，用 HP4192A 阻抗分析仪进行介温谱测试，测试频率为 1、10 和 100 kHz，温度范围为 40~200 °C，升温速率为 4°C/min，

用中国科学院声学所研制的 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测 d_{33} 的大小。

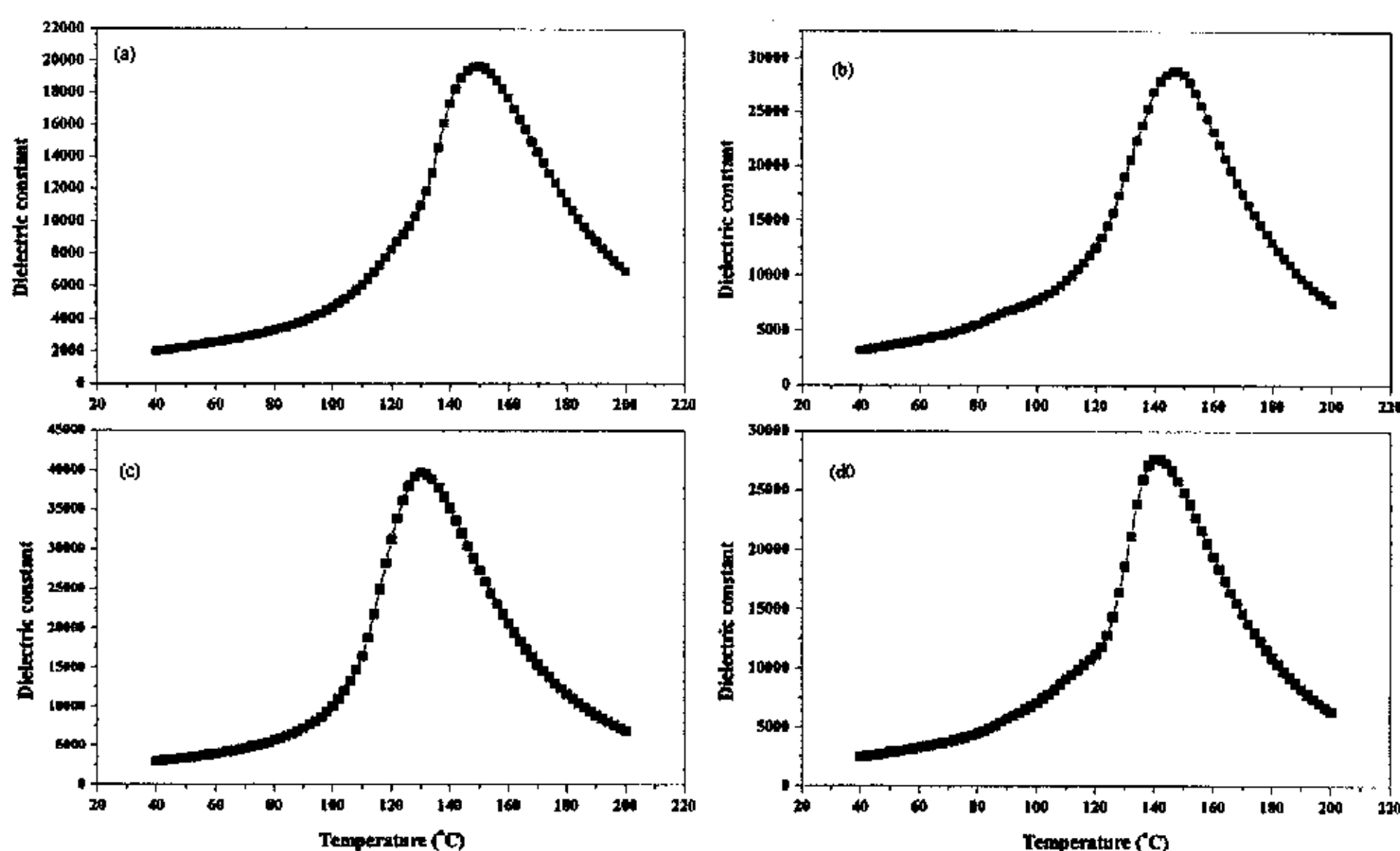


图 4-2 陶瓷和单晶的介温谱 (a) 0.70PMN-0.30PT 陶瓷 (b) $\langle 001 \rangle$ 取向单晶
(c) $\langle 110 \rangle$ 取向单晶 (d) $\langle 111 \rangle$ 取向单晶

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 $\langle 111 \rangle$ 取向单晶

首先对 $\langle 111 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶进行研究。 $[111]$ 是三方相晶体的自发极化方向，在电场作用下只会发生微畴到宏畴的转变和电畴的重新取向，不存在极化偏转的问题，因此研究起来相对简单。图 4-3 为驱动电场强度为 5kV/cm 和 10kV/cm 下的电滞回线（驱动电场强度就是测试时所加交流场的最大强度），矩形度均非常好，根据对 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 取向单晶的研究结果（在下两节中有详细说明），极化完善后， $\langle 111 \rangle$ 取向的 P_s 约为 $39.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右，事实上，直到电场加到 8~9kV/cm 才达到这个值，因此，可以根据饱和极化强度 P_s 和剩余极化强度 P_r 的大小来区别畴变和极轴伸长等不同原因引起的 P_s 和 P_r 的变化，在图 4-4 中，给出了 P_s 和 P_r 随驱动电场变化的曲线，大致可以分为三段，第 I 段， P_s 和 P_r 远小于理论值 $39.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，但随电场增加非常快，主要是 180°

畴变引起，而第 II 区 P_s 和 P_r 明显比第 I 区增加缓慢，主要由 71° 畴变引起，第 III 区 P_s 和 P_r 均已大于理论值，主要是由极轴拉长引起，并且拉长后绝大部分可以保留下来。这种极轴被拉长是否可以看成是一种结构相变值得商榷，因为这种变化只是导致 R 相的点阵常数变化但不改变 R 相的晶型。属于电场诱导相变的一种。极轴拉长在电场撤除后能够保留下来可以从图 4-5 得到进一步的证实。图 4-5 给出了 $\langle 111 \rangle$ 取向单晶极化前后 (222) 衍射峰的变化情况，首先，极化后衍射峰都不是单峰，表明单畴结构是不稳定的，其次，极化后衍射峰的位置均向小角度方向移动，证明极轴被拉长的效果在电场撤除后可以保留下来。

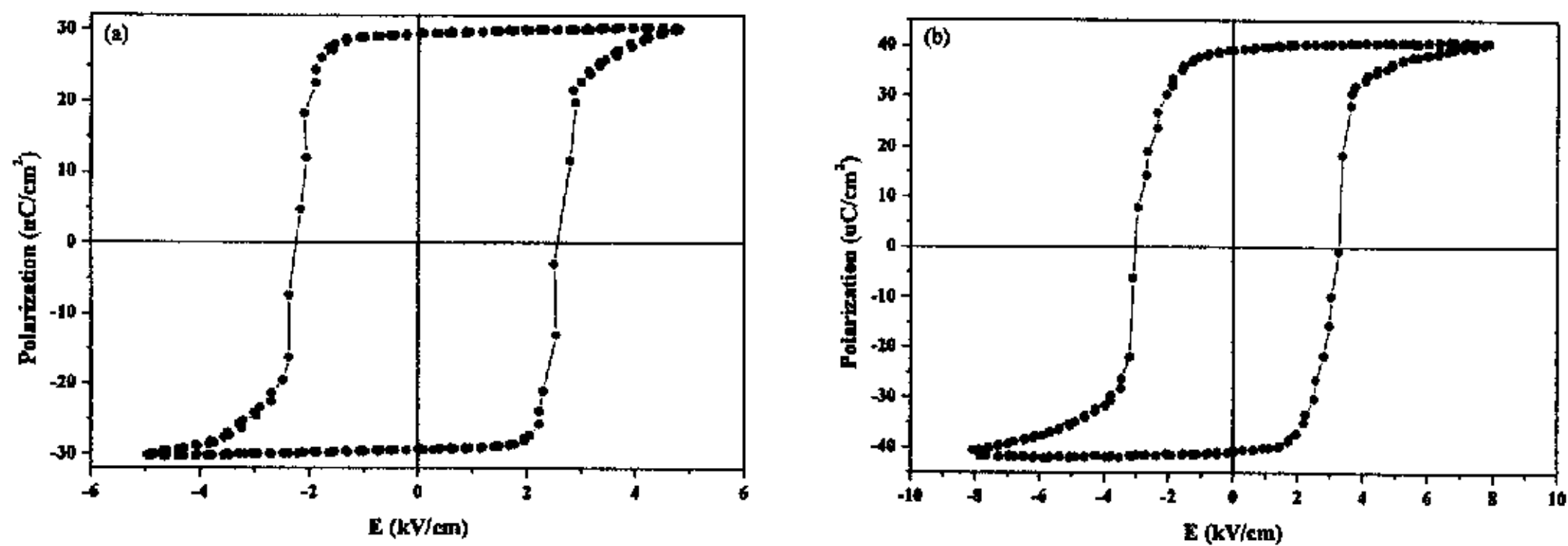


图 4-3 $\langle 111 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶的电滞回线

(a) 驱动电场 $E=5\text{kV/cm}$ (b) 驱动电场 $E=9\text{kV/cm}$

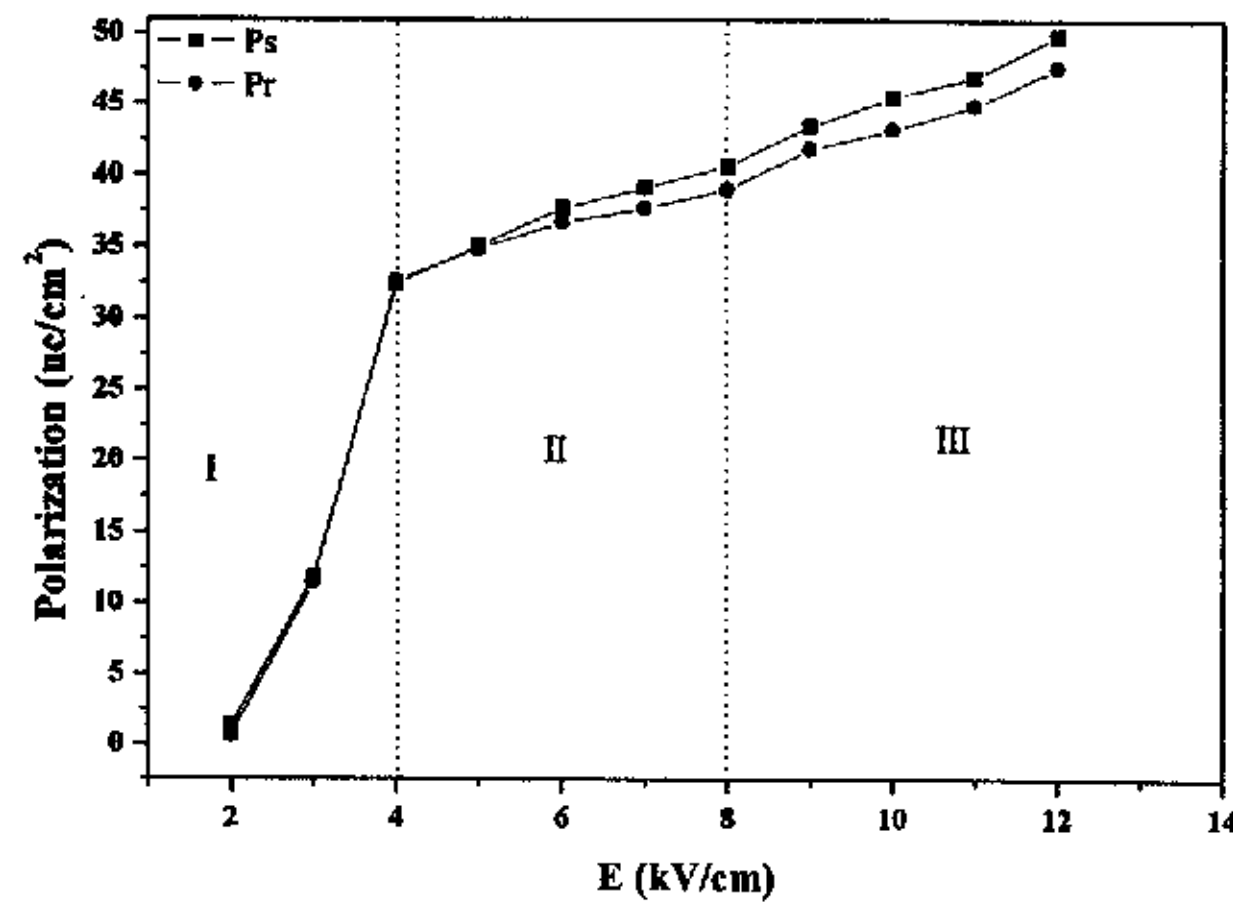


图 4-4 $\langle 001 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶驱动电场强度和极化强度的关系

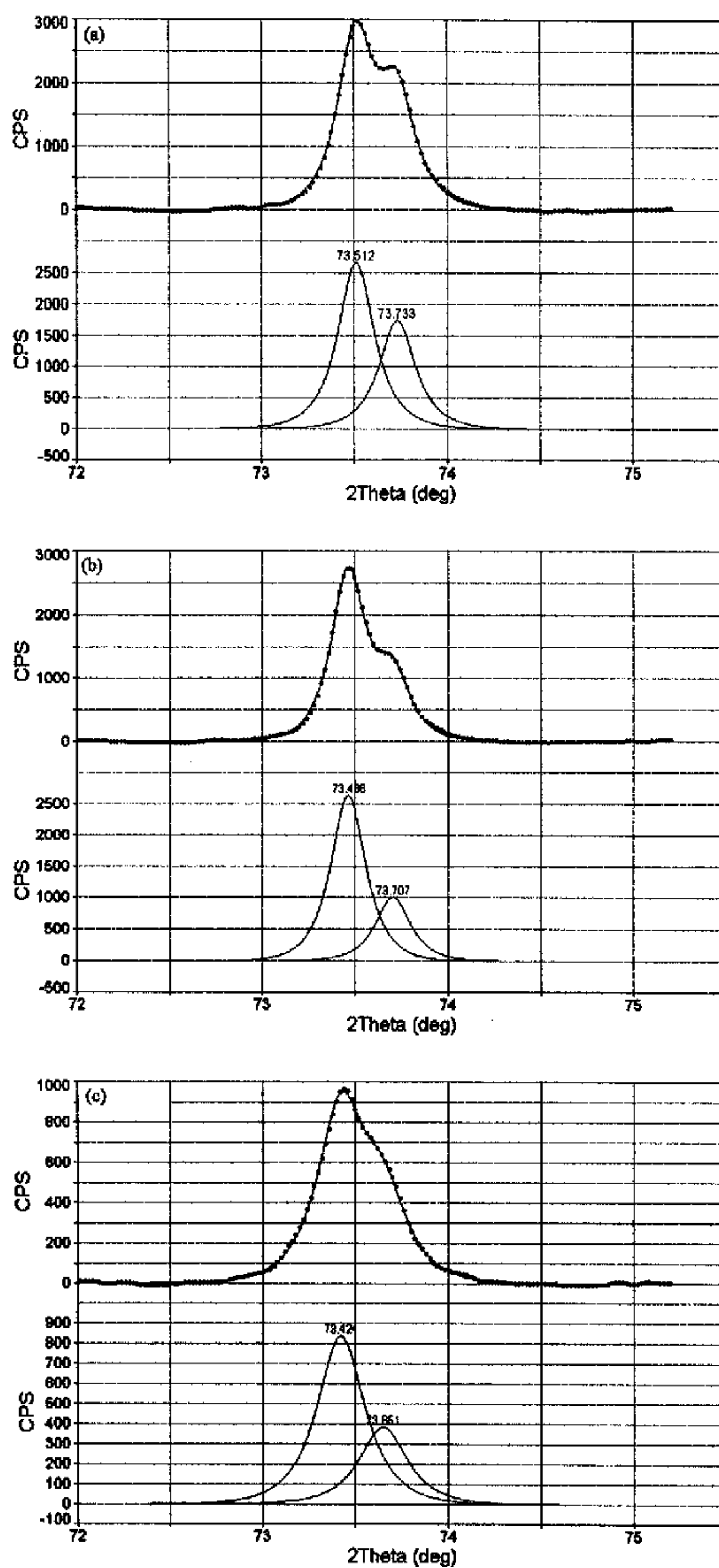


图 4-5 $\langle 111 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶极化前后(222)衍射峰
(a) 未极化 (b) 4 kV/cm (c) 10 kV/cm

图 4-6 为极化前后<111>取向单晶的介温谱，没极化时，由于无规内电场的影响，抑制了铁电相互作用，铁电-铁电相变无法发生，只会在 T_m 处发生 FR_{SRO} 到立方顺电相 C 的转变，极化后，无规电场的影响消除，铁电长程有序建立起来，加热会首先发生铁电-铁电相变，这个相变为 FR_{LSO} 到四方相 T 的相变，然后发生 T 到 C 的相变。

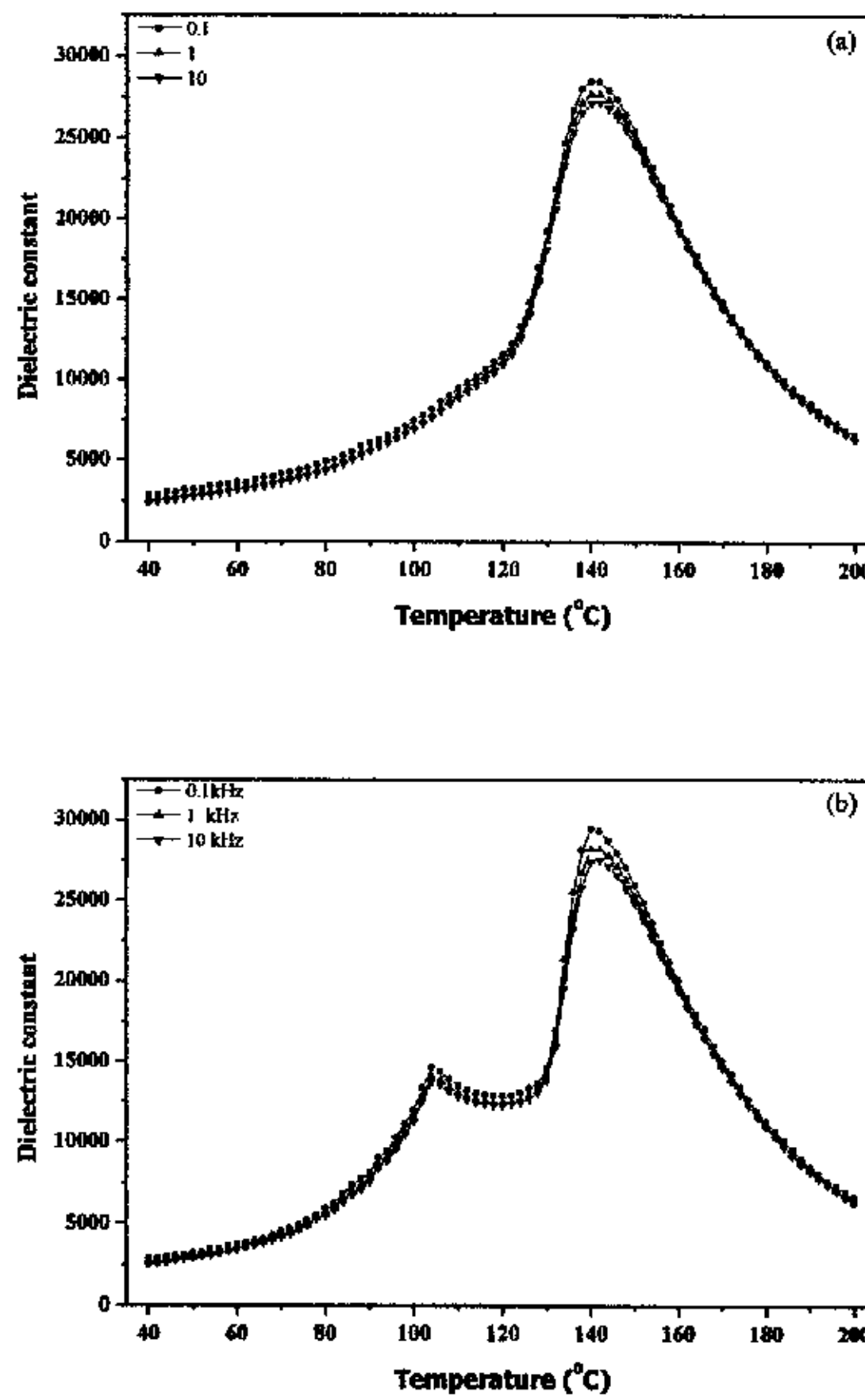


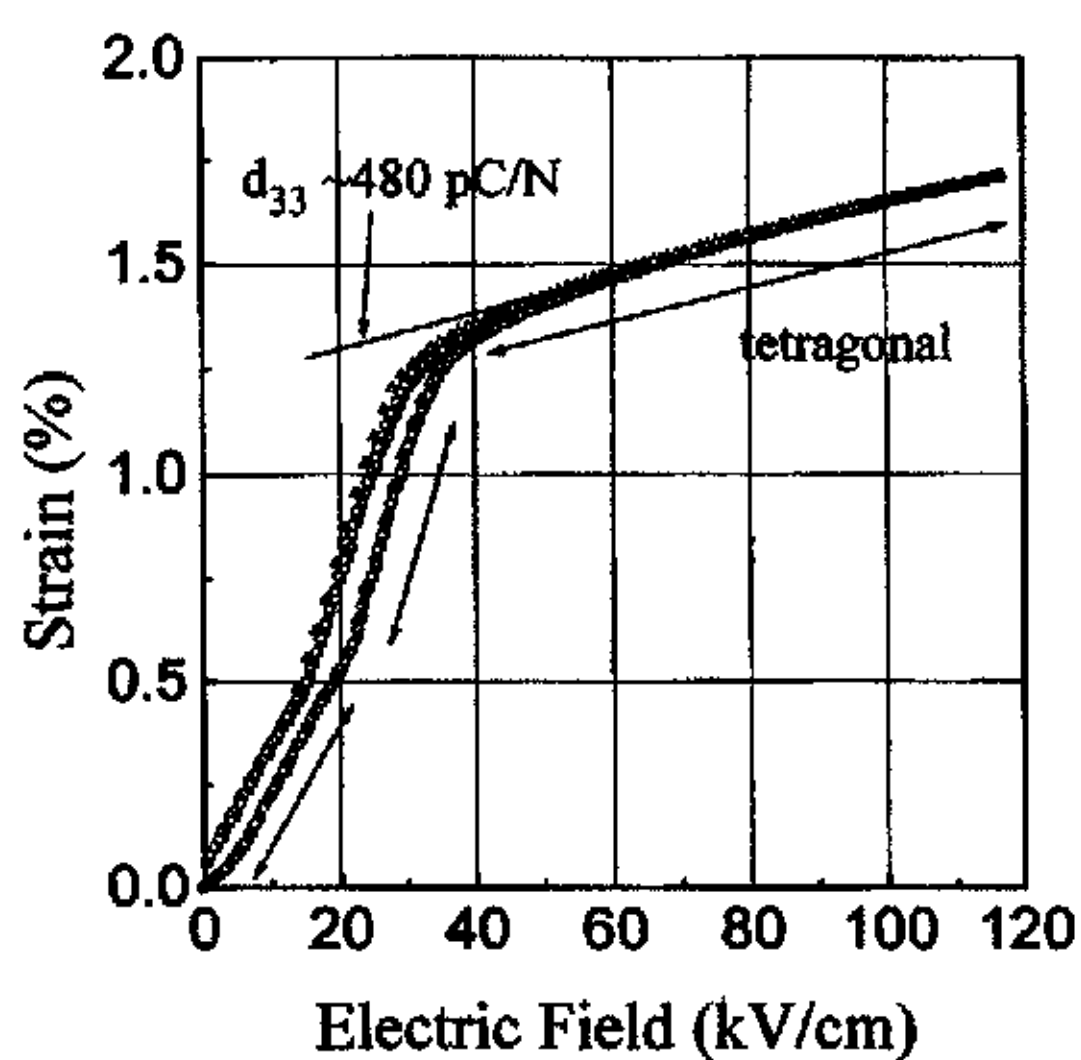
图 4-6<111>取向 PMN-PT 单晶的介温谱

(a) 未极化 (b) 10kV/cm 极化

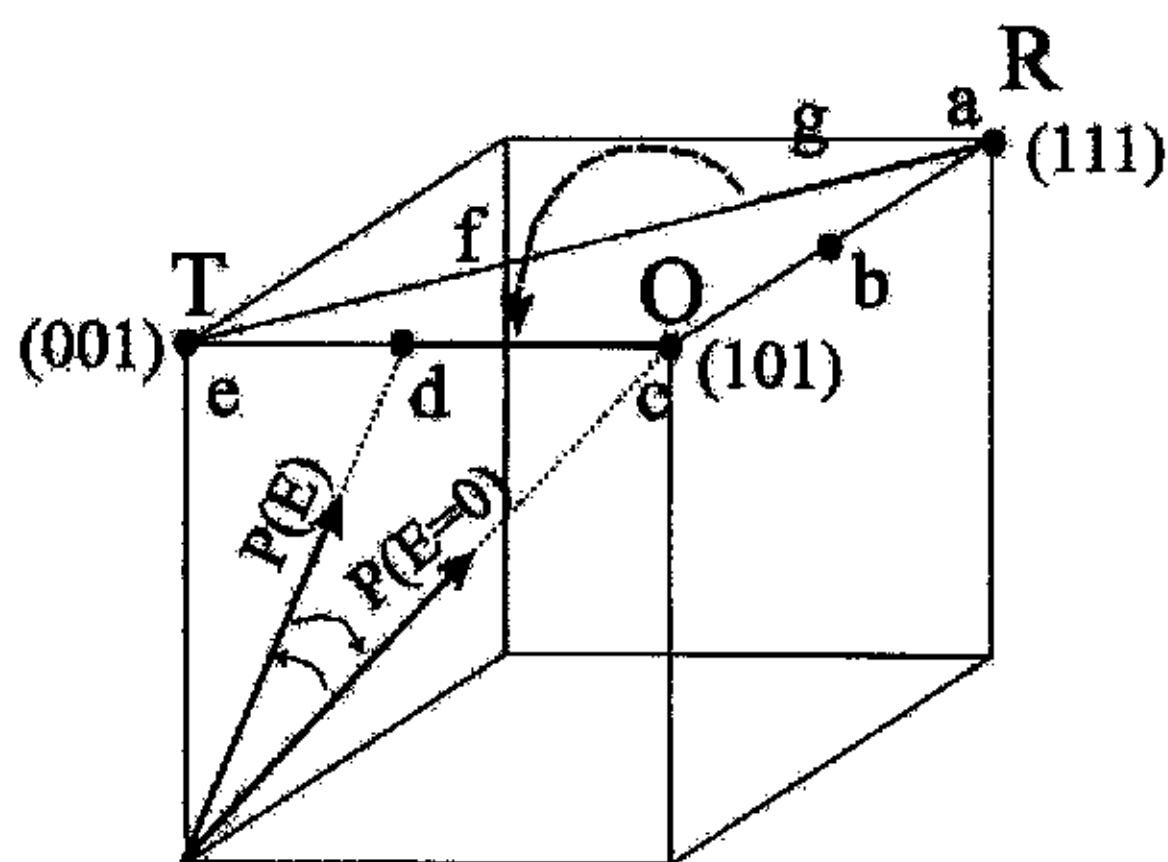
通过以上分析，<111>取向 PMN-PT 单晶电场作用引起的结构变化主要由极轴拉长所引起，极化前后单晶的相变顺序的变化是电场作用克服无规内电场的结果。

4.3.2 $\langle 001 \rangle$ 取向单晶

$\langle 001 \rangle$ 切向是 R 相单晶中性能最好的切向,因而也是研究的最多的一个切向。电场作用下自发极化方向从 $\langle 111 \rangle$ 通过单斜相向 $\langle 001 \rangle$ 偏转,即发生 R-M-T 的相变过程正是单晶具有超高压电性能的原因,对 PZN-PT 和 PMN-PT 电场诱导极化偏转路径的研究表明,一个不可逆的 M_A - M_C 的相变正是应变(压电系数)突然变大的来源。图 4-7 是文献上发表的两张电场诱导应变和极化偏转路径图,图 4-7b 很好的解释了图 4-7a 的电场诱导应变过程。



(a)



(b)

图 4-7 $\langle 001 \rangle$ 取向单晶电场诱导 (a) 应变和 (b) 极化偏转路径^[75, 113]

首先测试<001>取向单晶在不同大小的驱动电压下的电滞回线，得到饱和极化强度 P_s 和剩余极化强度 P_r ，测试顺序为驱动电场从小到大。图 4-8 给出了几张典型的电滞回线图，均具有比较好的矩形度，不过不同驱动电压下的 P_s 和 P_r 还是有较大的差异。图 4-9 给出了不同强度的驱动电场下的饱和极化强度 P_s 和剩余极化强度 P_r ，可以看到，当驱动电场强度小于 4kV/cm 时，由于驱动电场强度太小，电畴的重新取向相对较慢，在 10Hz 的测试频率下，极化反转跟不上电场的变化，因而测得的 P_s 和 P_r 均较小，这并不是材料的本征数据。当驱动电场强度增加到 4kV/cm 时，电畴的重新取向(或称为极化反转)可以很好的跟上电场的变化，因而 P_s 和 P_r 猛增，在 4~8kV/cm 时， P_s 和 P_r 会增加的速度会下降，但仍然高于驱动电场强度为 8~20kV/cm 时的增加速度。

由于 PMN-PT 单晶的特殊性，其自发极化强度的确定比较困难，一般用较小驱动电场强度测得的电滞回线来确定，太高的电场强度下测得的数据由于可能的场致相变而使数据偏大，对图 4-9 进行仔细的观察可以发现， P_s 随电场强度变化的曲线在驱动电场强度为 4kV/cm 和 6kV/cm 这一段完成突变，因此可以把极化反转已基本完成时，即驱动电场强度为 4kV/cm 和 6kV/cm 获得的饱和极化强度当作 $P_{s<001>}$ （单晶自发极化在[001]上的投影值）的下限和上限，取二者的中间值，可以确定 $P_{s<001>} = 22.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，相应的， $P_{s<111>} = \sqrt{3}P_{s<001>} = 39.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，这些数据 and 公开发表的数据差别不大^[75]。

如果在电场的作用下，只发生极化偏转，可以通过诱导出来的极化强度来计算偏转的角度，在图 4-7b 中，定义[001]和极轴的夹角为 θ ，因此可以用 θ 来表征偏转的程度，可以看出，当晶体结构仍然保持为三方相时，[001]和[111]的夹角为 54.3° ，随着电场强度的增加，极轴从[111]向[001]通过(110)面发生偏转，即 θ 角的大小从 54.3° 向 0° 变化，在偏转到一定阶段时，极轴从(110)面跳跃到(100)面，发生 M_A 到 M_C 的相变，这个相变过程的特点在于其不可逆性，一旦发生，撤除电场后，极化取向将会移到[110]，从而以正交相 O 存在，也就是说，一旦发生 M_A - M_C 的相变，当电场强度减小到 0 时，剩余极化强度 P_r 将应该大于或等于 $P_{s<111>}/\sqrt{2} = 27.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，事实上，驱动电场强度在 16~20kV/cm 之间时，剩余极化强度 P_r 明显小于这个数值，很显然，在场强小于 20kV/cm 时极化取向并没有跳跃，因而整个极化偏转过程均发生在 M_A 上。

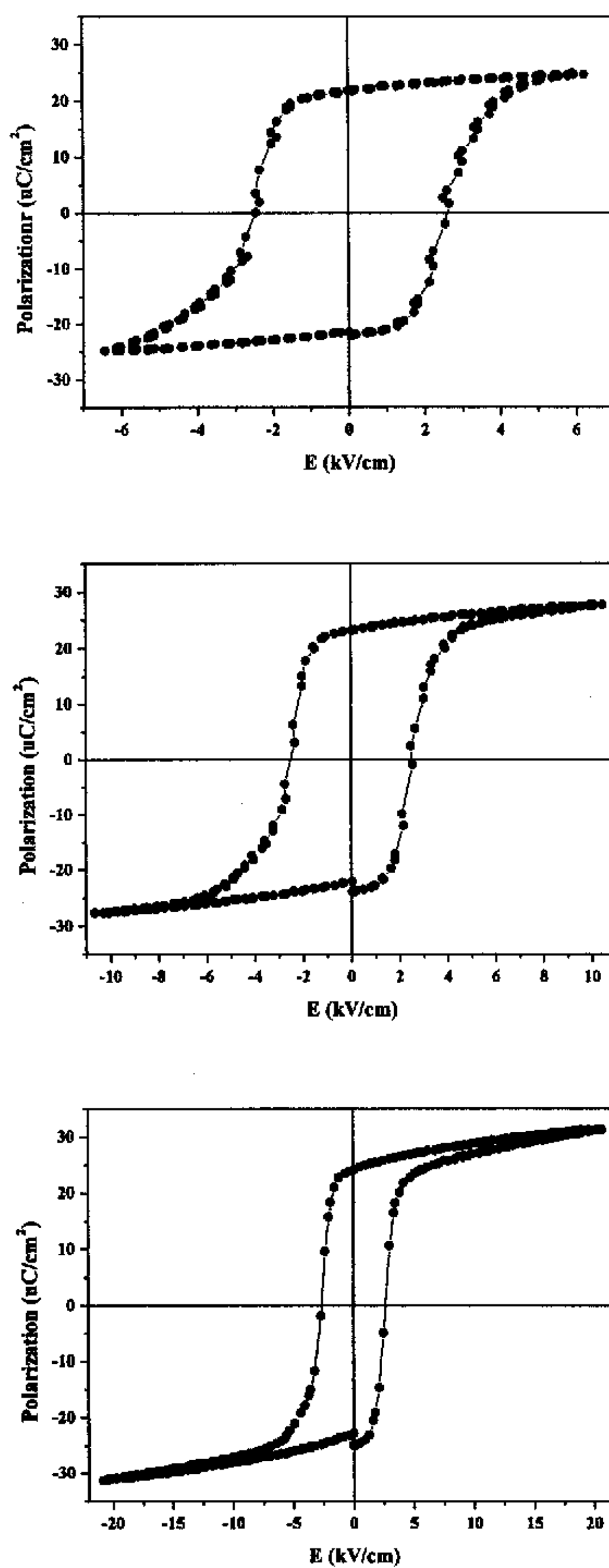


图 4-8 $\langle 001 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶的几张典型的电滞回线图

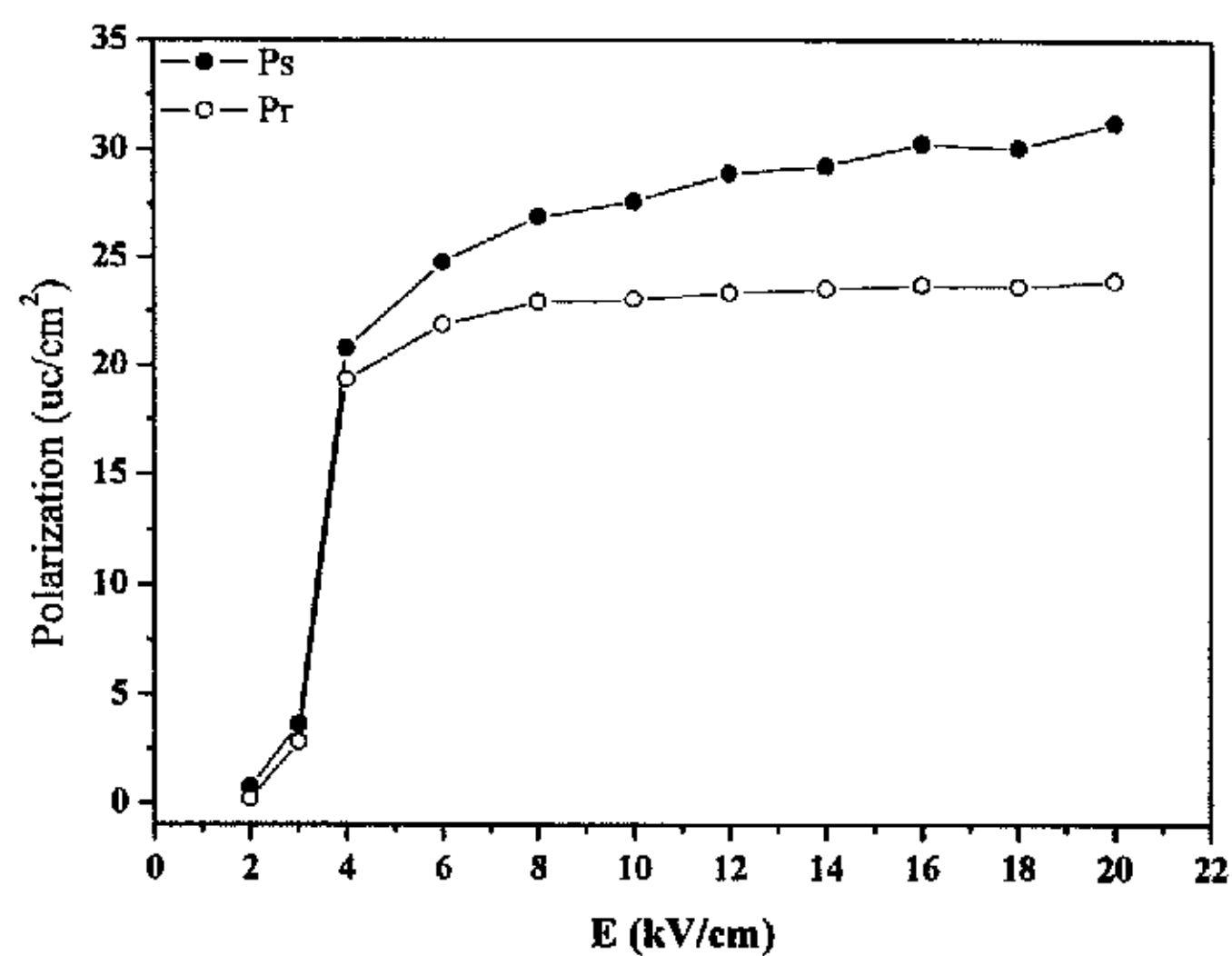


图 4-9 <001>取向 PMN-PT 单晶驱动电场强度和极化强度的关系

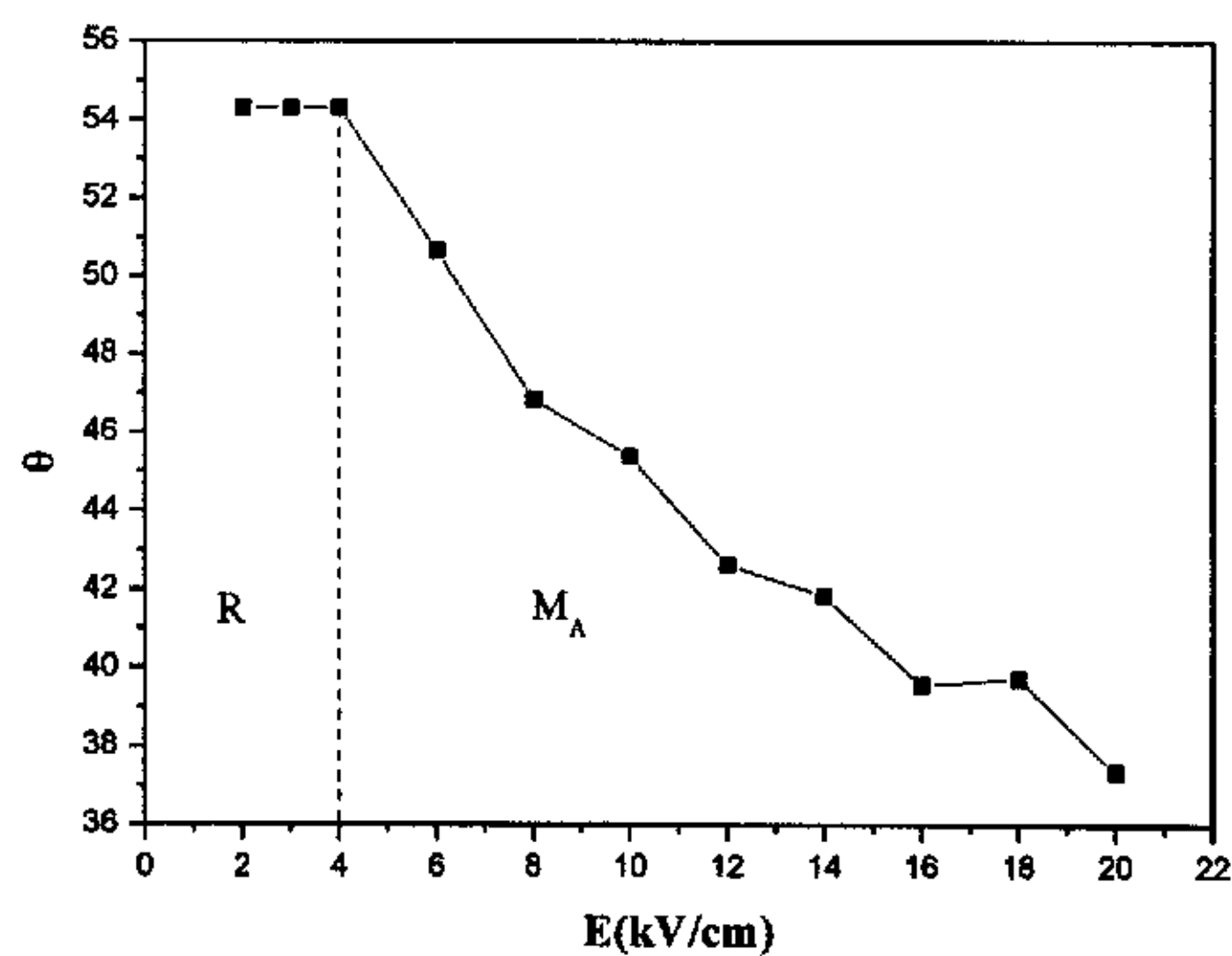
图 4-10 <001>取向 PMN-PT 单晶驱动电场强度和 θ 的关系

图 4-10 为假定电场作用下只发生极化偏转时 θ 角和驱动电场强度的关系，可以看出，当电场强度达到 20kV/cm 时， θ 角减少到约 37.3° ，极化是否能偏转到这样的角度是令人怀疑的，事实上这个计算把 P_r 的增加完全归因于

极化偏转，从上面对 $\langle 111 \rangle$ 取向单晶的分析可以看出除了极偏转外，极轴拉长的作用也是应该在 $\langle 001 \rangle$ 取向的单晶中出现，这是很容易理解的，当一个矢量受到一个和它方向不一致拉力作用时，它的反应很显然就是同时受到拉长和向拉力方向靠拢的作用， θ 角越小，拉长的作用会越大。虽然我们不能给出极化偏转和极轴拉长两个效应到底哪个占优势，但很显然，这两个响应应该都对应变有贡献，对压电效应也有贡献。目前发表的文献似乎过多地强调了极化偏转的贡献，而很少提及极轴拉长这个事实。现在也可以很好解释图 4-9 所代表的意义了，当场强小于 4kV/cm 时，发生微畴到宏畴的转变及电畴的重新取向，而当场强高于 4kV/cm 时，发生极化偏转和极轴伸长。

上面讨论了交流电场作用下， $\langle 001 \rangle$ 取向的 PMN-PT 单晶电畴重新取向及相变方面的问题，下面讨论直流电场作用下的结果。首先测试单晶未极化时的介温谱，如图 4-11a，然后在 4kV/cm 的场强下极化，测试极化后的介温谱，见图 4-11b，再进行第二次极化，极化场强为 13kV/cm ，极化后进行介温谱测量，结果见 4-11c，极化均在室温下进行，极化时间为 20 分钟。每次介温谱测量前，均利用 X 射线衍射仪测定其 $(400)_c$ 的位置。

首先从图 4-11a 可以看出， $0.7\text{PMN}-0.3\text{PT}$ 的单晶仍然具有比较弱的频率色散现象，也就是说室温下，单晶是宏观上具有短程有序的三方结构(FE_{SRO})，或者说具有微畴结构，唯一的相变峰对应的就是 FE_{SRO} 和立方相的转变。对于分别在 4kV/cm 和 13kV/cm 的场强下极化后的介温谱，发现极化后与未极化相比较介温谱是大不一样的，极化后除了原有的一个介电峰外，在温度约为 90°C 的地方出现了另一个介电峰，这个介电峰对应的相变过程到底是什么相变过程，仅仅通过介温谱是不能确定的，下面结合其它相关技术来辅助确定不同极化强度下获得的介温谱的相变顺序。图 4-12 为未极化和极化后单晶的 (004) 衍射峰，可以根据它的半高宽和峰位来判断是否发生了相变以及可能的相变等情况。图 4-12a 为未极化时单晶的 (004) 衍射峰，其峰位 $2\theta = 87.5^\circ$ ，半高宽 $\text{FWHM} = 0.56^\circ$ ，如此大的半高宽意味着未极化的单晶具有短程有序结构，这些结果和前面的介电测量结果是一致的。图 4-12b 为 4kV/cm 极化后单晶的 (004) 衍射峰，其峰位和未极化时是一样的，为 $2\theta = 87.5^\circ$ ，但其半高宽明显小于未极化时衍射峰的半高宽，为 $\text{FWHM} = 0.44^\circ$ ，很显然， 4kV/cm 的电场极

化造成了长程有序结构的建立, 因此极化后具有 FE_R 结构。结合这些数据, 根据 Scherrer 公式^[120], 利用峰变宽效应, 以极化后的半高宽为仪器的半高宽, 可以计算出未极化时单晶中微畴的尺寸在 10nm 左右。同时, 可以根据峰位计算出晶格参数 a 为 0.402nm, 这和 Singh^[121]和张^[8]等对相近组分陶瓷研究的结果一致。未极化单晶中短程有序结构是无规内电场作用的结果, 无规内电场来源于组分波动及各种缺陷等结构因素。4kV/cm 极化后长程有序结构的建立, 也说明 4kV/cm 的电场强度就能克服无规电场的影响, 而且当电场撤除后, 这种长程结构能够介稳存在。图 4-8c 为在场强为 13kV/cm 极化后单晶的(004)衍射峰, 可以很清楚的发现, 这个峰明显向小角度方向移动, 移动到了 $2\theta = 86.60^\circ$ 这个位置, 其对应的晶格参数为 0.406nm, 这个值已经大于 Noheda 等人^[116]报道的单斜相的 C_M , 有理由相信已经诱导出四方 T 相了, 但是, 衍射峰是很不对称的, 这表明这并不是单畴纯 T 相, 可能已部分退极化, 即一部分相变为 M_C 相, 这种结构上的不均匀性反映了组分上的不均匀性, 此外, 晶体中的缺陷也是影响因素之一。总结上面的结果, 可以得出, 电场作用下, 较小的电场可克服无规电场的影响, 发生微畴到宏畴的转变, 较大的电场主要是诱导一个 $R-M_A-M_C-T$ 的相变发生, 具体能诱导到那一个阶段, 与电场强度有关。比如, 在交流场作用下就只发生了 $R-M_A$ 的相变过程, 而 13kV/cm 的直流电场作用就基本极化到了四方相。由于交流场和直流场的区别, 它们在具体数字上就没有比较意义了, 可以出现交流场强达到 20kV/cm 的情况下也极化偏转不到四方相, 而较小的直流场强就可以极化到接近四方相。因此, 现在就可以比较清楚地分析极化后介温谱的差异了, 场强为 4kV/cm 极化后, 单晶处于长程有序结构的三方相 FE_{LRO} , 升温过程中, 首先在 90°C 左右发生 FE_{LRO} 到四方的相变, 在 147°C 发生四方到立方的相变。而对于场强为 13kV/cm 之后, 单晶处于 M_C 和 T 的混合态。因此在升温过程中, 在 90°C 附近发生的是 M_C 到 T 的相变, 然后在 147°C 发生四方到立方的相变。而对于没有极化的单晶来说, 室温下仍然是具有短程结构, 长程有序还未建立起来, 因而无法发生铁电-铁电相变, 只会发生 FE_{SRO} 到顺电立方相的相变。

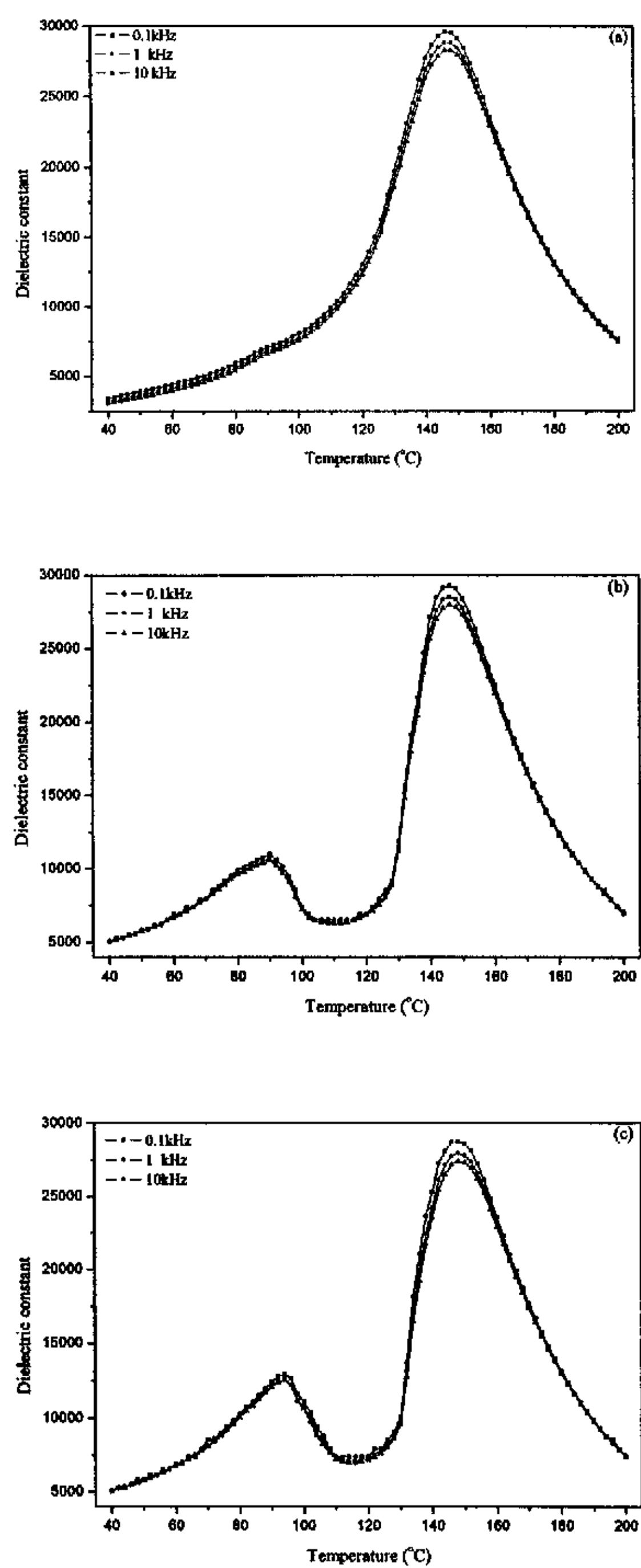


图 4-11 $\langle 001 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶的介温谱
极化强度分别为 (a) 0 (b) 4kV/cm (c) 13kV/cm

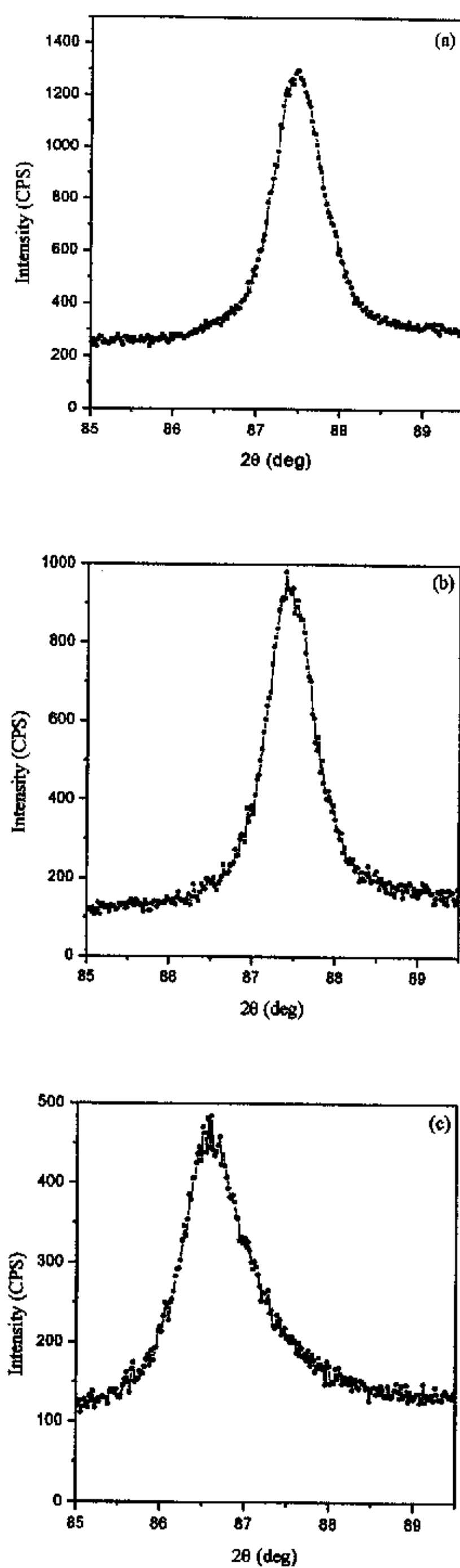


图 4-12 $\langle 001 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶的(004)衍射峰
极化强度分别为 (a) 0 (b) 4kV/cm (c) 13kV/cm

对两个场强下极化的单晶进行了压电常数 d_{33} 的测试, 结果 4kV/cm 场强下极化的单晶 d_{33} 为 1500pC/N, 而 13kV/cm 场强下极化的单晶 d_{33} 为 850pC/N, 如此大的差异可以从图 4-7a 看出来, 4kV/cm 极化下单晶处于第一段, 其压电常数中等, 而 13kV/cm 极化后单晶处在第二段末端与第三段相接处, 其压电常数就比较小, 这个结果也证明了前面对场致相变结果的判断。这个结果也为我们提出了一个思路, 即如果能够将单晶极化, 撤除电场后还能稳定在图 4-7a 的第二段, 单晶将有非常高的压电常数值, Guo 等的实验也证明了这一点^[122]。

总结以上结果和分析, 可以得出电场既可以使极化发生偏转, 也可以使极轴发生延长; 不同场强极化后获得的相结构是不一样的, 因而其压电常数有非常明显的差别; 介温谱测量结合 XRD 分析, 区分了几个介电峰所对应的相变过程, 从另一个角度来说, 仅仅通过介温谱是不足以判断相变过程的。

4.3.3 <110>取向单晶

首先分析一下<110>取向单晶在外场作用下电畴重新取向和极化偏转的可能路径, 图 4-13 给出了<110>取向单晶中最可能发生的电场诱导极化反转和相变过程。没有经过极化的单晶样品, 8 个等价的<111>是随机分布的, 假定偶极子 8 个可能的自发极化取向中的四个方向 2、3、5 及 8 和单晶表面(110)平行, 见图 4-9a, 在比较小的电场 E 作用下, 由于 180° 畴变不产生应变而且变化特别快, 因而首先发生, 即偶极子 6 和 7 先通过 180° 发生反转, 见图 4-13b, 随着电场的增加, 71° 和 109° 畴变也可以发生, 71° 和 109° 畴变会产生应变, 因而比较慢, 即极化方向为 2、3、5 和 8 的偶极子通过重新取向变为极化 1 和 4 的方向, 见图 4-13c, 这种畴结构也满足了工程化畴结构的几个条件, 因而也应该具有非常好的性能, Lu 等^[123]就发现极化到这种畴结构的<110>取向的 0.67PMN-0.33PT 单晶的压电常数 d_{33} 可达 1780pC/N, 如果电场再增加, 最靠近外场方向的两个极轴 1 和 4 将向电场方向偏转, 即图 4-9d, 如果场强足够, 而且单晶不被击穿, 将可以极化到单畴状态, 这时晶体的结构就是正交相了, 一旦到达这个畴结构状态, 单晶将失去偏转的潜力, 其压电常数 d_{33} 将大幅下降, Lu 等^[123]对<110>取向的 0.67PMN-0.33PT 单晶研究结果发现这种

状态下 d_{33} 只有 250 pC/N。必须指出, 上面的考虑只针对电场对极化偏转的影响, 而且认为单晶样品具有宏畴结构, 事实上, 大部分处于 R 相的单晶都有弛豫特性, 主要结构特征还是微畴结构, 这个时候, 微畴变宏畴及电畴的重新取向是相互关联的。很显然, $\langle 110 \rangle$ 取向的单晶在电场作用下的电畴重新取向和极化偏转过程是和 $\langle 001 \rangle$ 取向的大不一样的, 由于过去一直认为只有 $\langle 001 \rangle$ 取向的单晶才具有好的性能, 对其它切向的单晶的研究较少, 因而对外场作用下晶体结构上的变化很少有报道, 在图 4-13d 中, 这个单斜相就是 M_B 相, 虽然我们在这里无法给出直接的证据, 但似乎这是最可能的偏转路径。要证实这个结果还需要更进一步的实验。

下面首先考察一下试样在交流场下的极化过程, 图 4-14 为不同驱动电压下的电滞回线, 很显然, 不同驱动电压下的电滞回线有很大的差别, 主要体现在饱和极化强度和剩余极化强度有很大的差异, 而且高的驱动电场下的电滞回线在场强下降过程中, 在约降到 2kV/cm 时, 极化强度有个突然的下降 (在图 4-14d 中用一个箭头标出了), 这个突然的下降意味着高场下达到的某种状态在 2kV/cm 以内的电场作用下是不稳定的, 我们认为这种不稳定的状态就是 M_B 和单畴 O 相。图 4-15 给出了 $\langle 110 \rangle$ 取向单晶不同电场驱动强度下的饱和极化强度 P_s 和剩余极化强度 P_r , 根据 P_s 和 P_r 的大小及差值, 可以将电场和极化的关系分为三个区, 第 I 区对应的电场强度在 5kV/cm 以内, P_s 和 P_r 差不多大, 开始极化强度很小而后极化强度随电场迅速增加, 这个区对应微畴变宏畴及电畴的重新取向; 第 II 区对应的电场强度在 5~9kV/cm, P_s 和 P_r 基本上随电场增大线性增大, 但 P_s 比 P_r 增加要快, 表明这一区域电场对单晶的作用主要是偏转极轴拉长的共同结果, 偏转是一种可逆效应, 因此 P_s 和 P_r 有差别, 而极轴的拉长后的效应绝大部分能够保留下来, 这个结果在前面对 $\langle 111 \rangle$ 取向单晶的研究中已得到证实; 第 III 区对应的是电场强度大于 9kV/cm 的区域, 在这个区域, P_s 随电场强度增加继续增加, 而 P_r 增加变缓, 也就是说在这个阶段, P_s 和 P_r 的差值随电场的变化速率降低, 这主要是电场强度引起的极化偏转获得了 M_B 相在电场撤除后不是很稳定, 因而剩余极化随电场变化较小, 当然这也隐含了在这区域电场对单晶的拉长作用比极化偏转更突出。这两个区域的形成很大程度上反应了极轴拉长和极化偏转在动力学上的差异,

因为电滞回线的测试是在交流场 10Hz 下测试的, 如果测试频率很低的话, 两个区域的界限就会很模糊甚至消失。

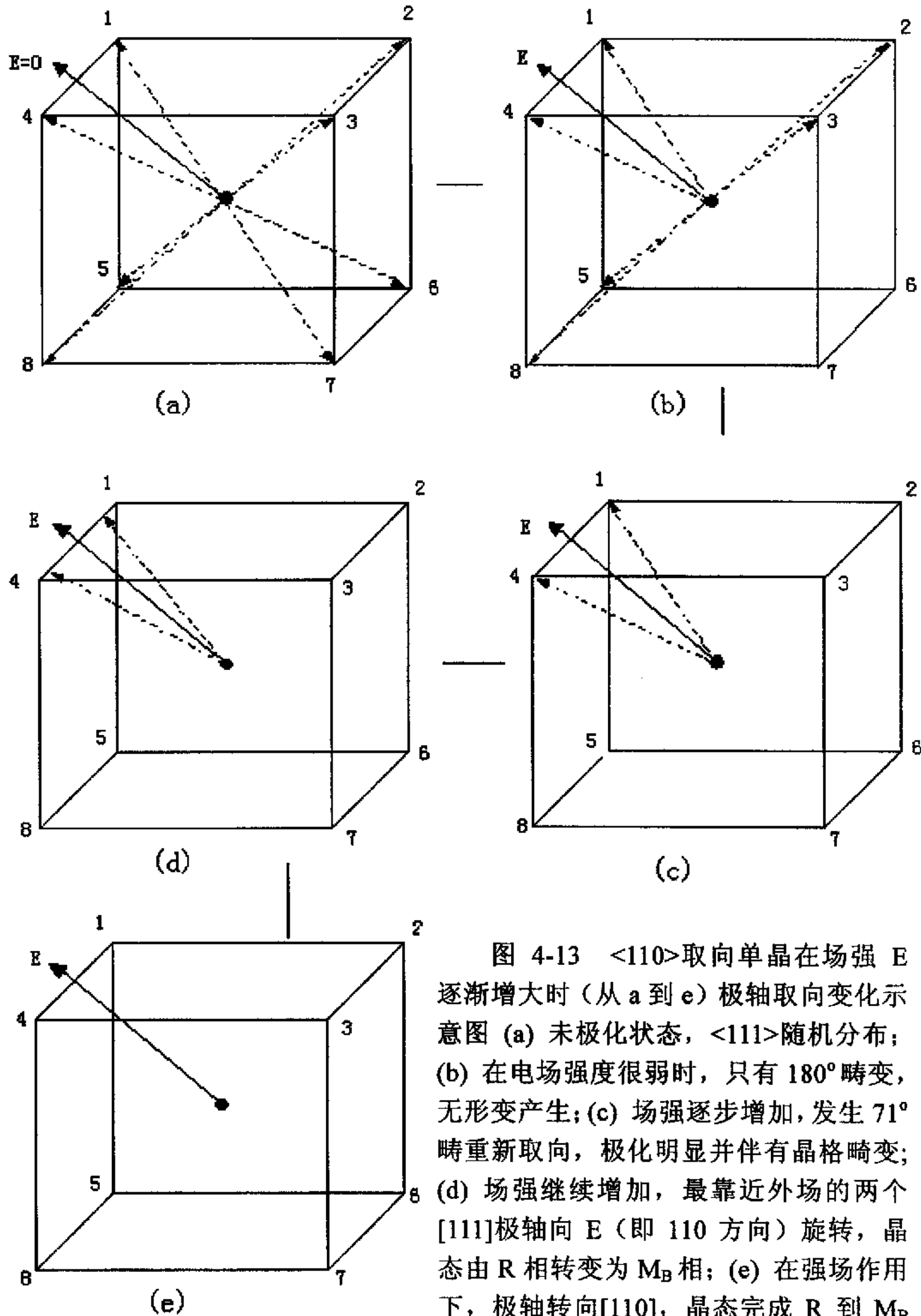


图 4-13 $\langle 110 \rangle$ 取向单晶在场强 E 逐渐增大时 (从 a 到 e) 极轴取向变化示意图 (a) 未极化状态, $\langle 111 \rangle$ 随机分布; (b) 在电场强度很弱时, 只有 180° 畴变, 无形变产生; (c) 场强逐步增加, 发生 71° 畴重新取向, 极化明显并伴有晶格畸变; (d) 场强继续增加, 最靠近外场的两个 $[111]$ 极轴向 E (即 110 方向) 旋转, 晶态由 R 相转变为 M_B 相; (e) 在强场作用下, 极轴转向 $[110]$, 晶态完成 R 到 M_B 到 O 的转变

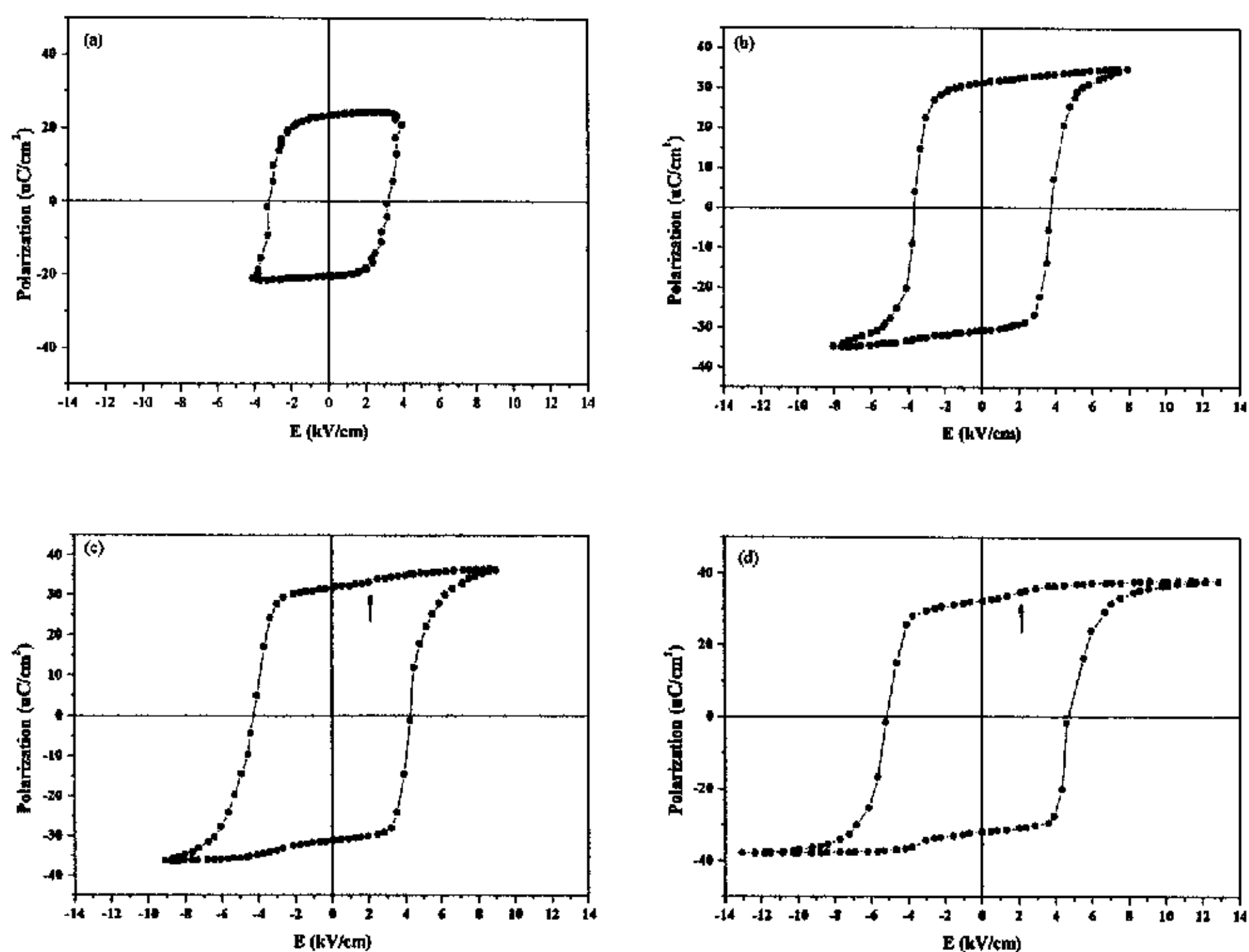


图 4-14 不同驱动电场下的电滞回线

(a) 4kV/cm (b) 85kV/cm (c) 9kV/cm (d) 13kV/cm

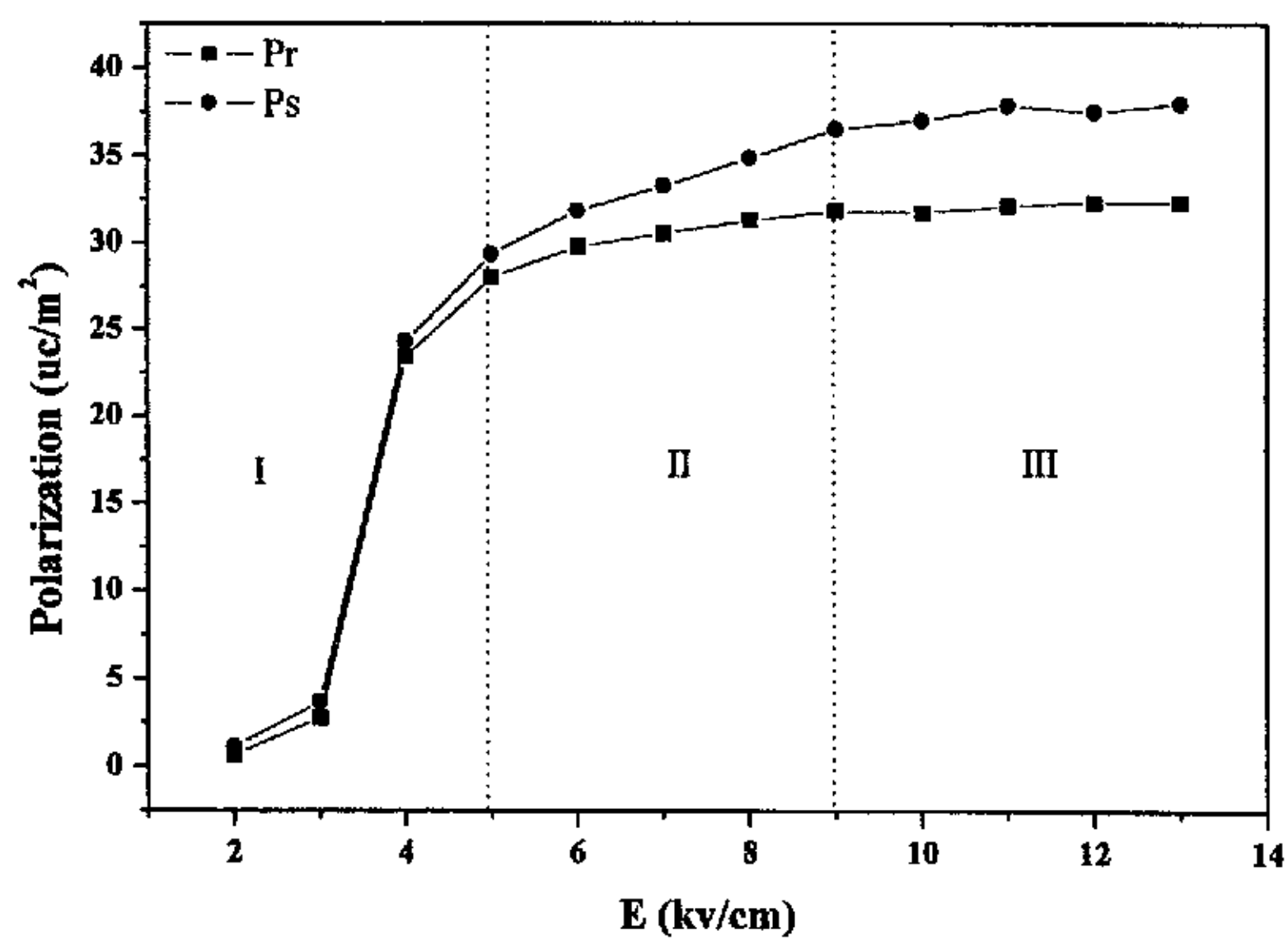


图 4-15 <110>取向 PMN-PT 单晶驱动电场强度和极化强度的关系

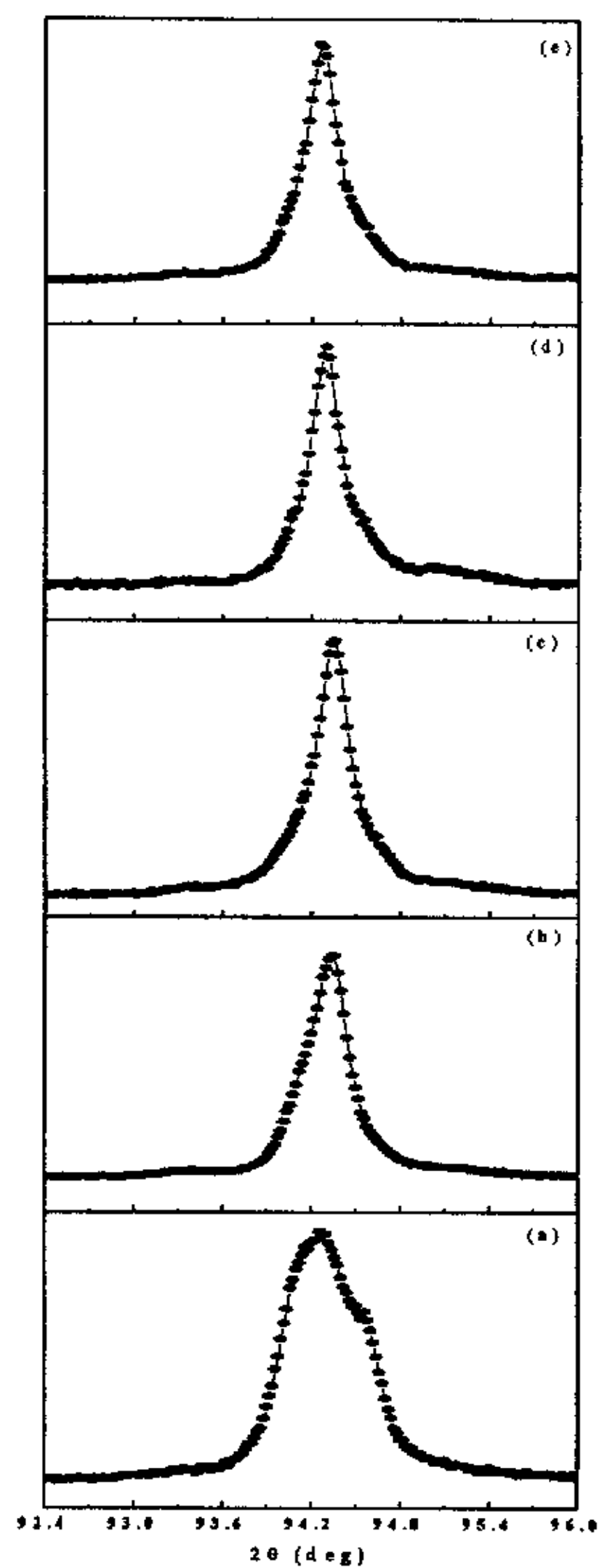


图 4-16 不同极化处理后单晶的(330)衍射峰

(a) 未极化 (b) $E=2\text{kV/cm}$ (c) $E=4\text{kV/cm}$ (d) $E=10\text{kV/cm}$ (e) $E=15\text{kV/cm}$

表 4-1 不同场强极化后试样的 x 射线衍射结果

Field (kV/cm)	$2\theta (^{\circ})$	d_{330} (nm)	FWHM($\Delta 2\theta$)
0	94.35	0.9498	0.42 $^{\circ}$
	94.59	0.9473	
2	94.35	0.9491	0.26 $^{\circ}$
4	94.35	0.9491	0.22 $^{\circ}$
10	94.30	0.9495	0.22 $^{\circ}$
15	94.27	0.9497	0.22 $^{\circ}$

上面考察了交流场下极化的过程,下面将对直流场下极化后的状态进行分析。图 4-16 为未极化和不同场强下极化后 $\langle 110 \rangle$ 取向单晶的(330)衍射峰,表 4-1 是图 4-16 中 X 射线衍射结果相关数据的汇集。从图 4-16b 及表 4-1 可以看出,与未极化状态图 4-16a 相比,2kV/cm 极化后 (330) 衍射线的双峰已消失,线宽明显变窄,FWHM 由 $\Delta 2\theta=0.42^\circ$ 降到 $\Delta 2\theta=0.26^\circ$ 。按无规场理论,可以说明 2kV/cm 的直流场已基本克服了单晶中无规场影响,短程有序的微畴态(弛豫铁电 R 相)已经转变成长程有序和普通铁电 R 相。可以得到 $d_{330}=0.09491\text{nm}$,这个衍射线位恰好介于未极化衍射线双峰的中间位置,说明 2kV/cm 极化使偏离外场 E 方向较大的 $\langle 111 \rangle$ 极轴,通过电畴的重新取向不仅已完成了 180° 的畴变,而且已基本实现了 71° 的畴变,即相当于图 4-13c 所示的阶段。由于后者取向的改变会同时产生应变而使晶面距产生一定畸变,所以其 d_{330} 值介乎未极化样品的两组值之间就不难理解了。图 4-16c 是经过 4kV/cm 极化后的(330)衍射峰,可以看到其晶面距值 $d_{330}=0.09491\text{nm}$ 与图 4-12b 的完全一致,而衍射线形的 FWHM 继续下降到 $\Delta 2\theta=0.22^\circ$ 。说明此时单晶虽仍处于 R 相,但已基本实现了各个电畴的自发极化方向都已转向最靠近外场的某个 $[111]$ 方向,即图 4-13 中的极轴 1 和 4,而且微畴已不复存在。我们可以看到的 2-4kV/cm 的极化效应与图 4-15 中的 I 区是对应的,考虑到这两者实验条件的区别,可以看出来这两组实验结果是相当吻合的。图 4-16d 和图 4-12e 是场强为 10kV/cm 及 15kV/cm 极化后的(330)晶面的 x 射线衍射图,可以看出来此时 FWHM 已维持恒定值 $\Delta 2\theta=0.22^\circ$ 不变,但从 4kV/cm 到 10kV/cm 衍射线的位置从 $2\theta=94.35^\circ$ 改变到 $2\theta=94.30^\circ$,向小角度方向明显移动,而从 10kV/cm 到 15kV/cm 时其虽然场强也增加大很多,但线位变动 $2\theta=94.27^\circ$ 已趋于缓慢。虽然位置的改变非常小,但也反应了晶体对电场作用的响应,高场(9kV/cm 以上)作用下,即发生极轴的拉长和极化偏转,电场撤除后,极化偏转获得的单斜相 M_B 畴结构(图 4-13d)和正交相 O 畴结构(图 4-13e)不稳定,会退回到图 4-13c 的畴结构状态,但极轴被拉长不会完全退回来,因而就体现在(330)衍射峰向小角度方向位移。极化偏转获得的畴结构的不稳定性和前面电滞回线的研究结果非常一致,下面的介温谱测试也能证明这一点。

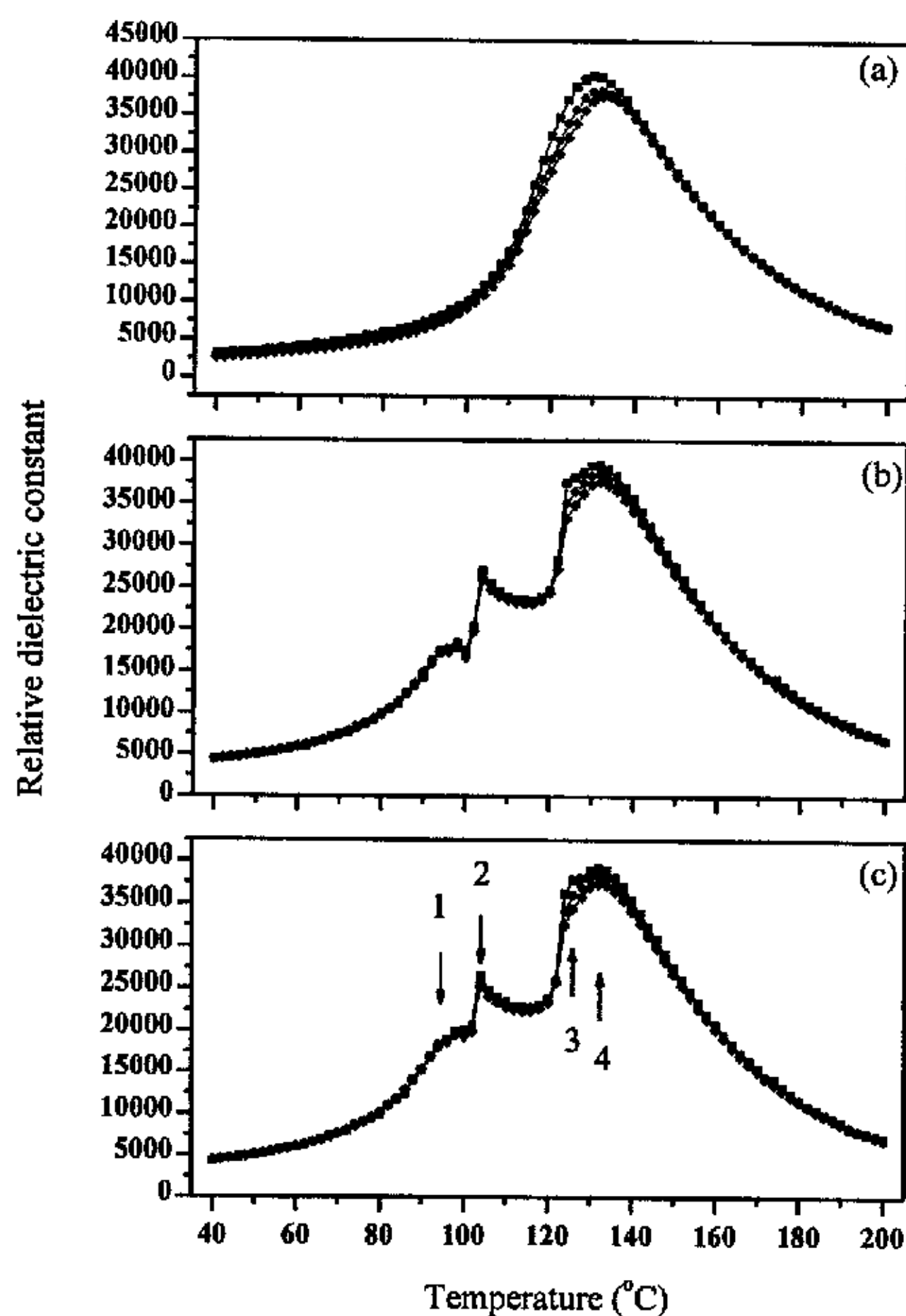


图 4-17 不同极化处理后<110>取向的 PMN-PT 单晶的介温谱

(a) 未极化 (b) $E=4\text{kV/cm}$ (c) $E=15\text{kV/cm}$

图 4-17 为<110>取向单晶在极化前后的介温谱, 未极化单晶只有一个介电峰, 这个具有明显弥散相变特征的介电峰表明室温下未极化单晶中长程有序结构还未建立起来, 这个介电峰对应的是短程有序的铁电 R 相 FR_{SRO} 和立方顺电相 C 之间的转变。在各种电场强度下极化后, 单晶的介温谱完全一样, 图 4-17b 和 4-17c 分别给出了 4kV/cm 和 15kV/cm 极化后单晶的介温谱。基于前面对不同场强极化后单晶的结构状态的分析, 要指出几个介电峰所对应的含义就不太困难了, 极化后起点应该是 FR_{LRO} (长程有序的铁电 R 相), 因此, 第一个介电峰是 FR_{LRO} 到正交相 O 之间的转变, 第二个介电峰对应的则是 O 到四方相 T 的转变, 第三个峰前没有介电弥散现象, 过了这个峰后就有了弥

散现象，很显然对应的是 T 到 FR_{SRO} 的转变，第四个峰和不极化的一样，对应的是 FR_{SRO} 到立方相 C 的转变。这个结果是和 Lu 等^[123]研究 $\langle 110 \rangle$ 取向 0.67PMN-0.33PT 单晶的研究结果不一样的， $\langle 110 \rangle$ 取向 0.67PMN-0.33PT 单晶由于在高场 ($>5\text{kV/cm}$) 就可以诱导出稳定的 O 相，因而不存在 FR_{LSO} 到正交相 O 之间的相变，本实验中，单晶组分在 0.72PMN-0.28PT 左右，无论多高的电场均无法获得零场下稳定的正交相，因而所有场强下极化的介温谱均没有明显的差别。

以上研究了电场作用下 $\langle 110 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶结构变化情况，电滞回线、XRD 和介温谱测试均很好的说明了单晶极化偏转引起的结构上的变化在电场撤除后是不稳定的，这个结果说明 $\langle 110 \rangle$ 取向的单晶对极化电场强度不是很敏感，实际测试也表明，从 1kV/cm 到 20kV/cm 的极化场强，单晶的压电常数 d_{33} 均在 1000pC/N 左右，过极化现象可能就不会在整个单晶中出现，从应用的角度来说，这是非常重要的。上面的分析也可以看出，图 4-13c 所示的畴结构也是满足工程化畴结构的，因此， $\langle 110 \rangle$ 应该也是一个很好的切向，Lu 等的实验结果也证实了这一点^[123]。

4.4 影响场致相变顺序的因素

通过上面的分析，可以总结出相变的顺序是受到很多因素影响的，其中最主要的因素就是组成和外加电场的条件及历史，这两个因素都可以通过影响无规内电场来影响相变过程，此外。不同取向的单晶的相变顺序也有很大的差异。

首先谈谈无规电场对相变的影响。弛豫铁电体中 B 位离子的成份波动会造成无规的空间电场，各类微观缺陷、晶格扭曲以及极化微区间的相互作用等原因也会产生无规电场，足够强的无规电场可以完全压制自发相变的发生，本实验中的三个取向的单晶由于无规电场的作用，室温下均为微畴结构，因此，没有经过极化时铁电-铁电相变均不会发生。除了加电场克服无规电场的影响，PT 的加入也可以削弱无规内电场的大小，甚至消失，这样有可能不极化就可以出现上面所介绍的相变过程。

至于为什么相变顺序还受到取向的影响的确很难理解,一个可能的原因可能与极化后单晶的宏观对称性有关。比如, R 相单晶极化后其宏观对称性为四方相,因而如果发生铁电-铁电相变就会先发生 R-T 的相变,而<110>取向的单晶极化后宏观对称性为正交相,因而就会先发生 R-O 的相变,接着才发生 O-T 的相变。这个理解是非常粗浅的,对这个现象的解释需要更加深入的实验和理论研究。

4.5 本章小结

本章对<001>、<110>和<111>取向单晶在电场作用下结构上的变化进行了研究,研究了极化前后单晶升温过程中相变的顺序,探讨了影响相变顺序的原因,可以得到以下结论:

1. 电场对单晶的作用体现在三方面,包括微畴宏畴转变及电畴重新取向、极化偏转和极轴拉长。
2. 极化后畴结构的稳定性对压电性能和介温谱有非常大的影响。对于<001>取向单晶,低场下诱导出的宏畴结构和高场诱导出的 M_C 相(或 T 相)比较稳定,因此高场和低场极化的压电性能和相变顺序很不一样;而对于<110>取向单晶来说,极化偏转引起的结构变化是不稳定的,因而极化后畴结构没有太大差异,压电性能和相变顺序是一样的;对于<111>取向的单晶来说,由于相结构状态不随电场增加而变化,相变顺序也就一样。
3. 介温谱测量必须结合其它技术,才能区分几个介电峰所对应的相变过程,仅仅通过介温谱是不足以判断相变过程的。
4. 相变顺序受很多因素影响,具有弛豫特性的 PMN-PT 单晶其相变过程很大程度上受到无规内电场的影响,PT 的加入和电场作用均可改变无规内电场的强度,因而也就可以影响相变的顺序;相变顺序在不同取向上的差异可能与极化后单晶的宏观对称性有关。
5. 由于场致相变可因不同外场施加条件的历史而造成不同的结果,而这种结果对单晶的压电性能有很大的影响,因此研究不同的工程化畴结构状态,可以更好的挖掘不同取向单晶潜在的性能。

第五章 PMN-PT 单晶的直流偏压效应研究

5.1 引言

铁电材料的特征之一就是有电畴，未经特殊处理时，铁电晶体一般处于多畴状态。如果各种取向的电畴所占体积相等，则铁电相的宏观对称性与其顺电相相同，因而也就不具有压电性。因此，铁电体（包括单晶和陶瓷）要具有压电性，必须经过人工极化处理，使铁电体的自发极化方向通过电畴的重新取向沿着最靠近电场方向排列。极化的完善程度将直接决定最后的压电性能。在压电陶瓷材料的极化中，一般选择场冷极化的方法，即在一定温度下保持电压，然后在保持电压的情况下降温到室温，最高温度可以在居里温度以上，也可以在居里温度以下。这种方法对大多数陶瓷材料都是非常有效的，因为高温下矫顽场较低，极化反转容易，可以获得比较完善的极化效果，同时，高温下缓慢降温过程中可以有效的消除陶瓷样品中因非 180° 畴变产生的应力，因而最后畴结构也相对稳定。而对于在组成在 MPB 附近的弛豫基压电单晶来说，极化过程中遇到的一个重要问题是容易造成过极化，即可能在极化过程中发生场致相变，这样将大大降低材料的压电性能。比如在第四章已经介绍过的 $\langle 001 \rangle$ 取向的 0.7PMN-0.3PT 单晶在诱导出四方相后，压电常数 d_{33} 从 1500pC/N 下降到约 850pC/N 左右^[124]， $\langle 110 \rangle$ 取向的 0.67PMN-0.33PT 单晶在诱导成单畴的正交相后，压电常数 d_{33} 从 1780pC/N 下降到 250pC/N ^[123]，因此，防止过极化对弛豫基压电单晶的最终性能有决定性的影响。为解决问题，国际上报道有两种方法^[82]，一是将单晶的组成调到远离 MPB，从 PMN-PT 的相图可以看出，在 MPB 的左侧，即低 PT 区是不会发生 R 到 T 的相变的；另一种方法就是低温极化。两种方法都是让极化条件远离发生 R 到 T 相变的条件，其中第一种方法是以牺牲材料的性能为代价的，第二种方法还未见详细的实验结果报道。事实上，目前发表的大量有关弛豫基压电单晶的文献很少涉及到极化条件对单晶畴结构及性能的影响，所选择的极化条件要么是场冷极化，要么是室温 10kV/cm 极化。除了过极化外，诸如极化后电畴结构的稳定性及电畴周围的环境等都是值得注意的问题。因此，开展对

PMN-PT 单晶极化条件的研究是一个非常具有实际意义的课题。

直流偏压效应在研究典型的弛豫陶瓷材料方面已经获得了一些有价值的结果, 因为对多层陶瓷电容器 (MLCC) 所应用的弛豫基陶瓷直流偏压行为研究对提高 MLCC 产品偏压指标的合格化会有很大的帮助, 这方面的研究方法及其结果对我们研究单晶的直流偏压效应有重要的参考价值^[125]。因此, 可以通过相似实验如研究偏压过程中介电常数的变化, 来研究弛豫基压电单晶的极化反转行为。但是, 弛豫基压电单晶由于含有较多的 PT (一般组成在准同型相界附近), 在微观结构和宏观性能上已经和过去的电容器用陶瓷材料相差很远, 因而, 单晶的直流偏压效应和经典的陶瓷材料的直流偏压效应也不会完全一样, 目前也还没有这方面研究工作的报道。因此, 开展这方面的工作是非常有意义的。

在本章中, 将采用直流偏压下介温谱测量, 结合 X 射线衍射及压电常数 d_{33} 测试相结合的方法, 通过研究偏压对介电常数影响的规律, 为选择合适的极化条件提供一个新的研究方法。

5.2 实验过程

选择组分落在三方相区的 PMN-PT 单晶作为实验的对象, 试样由上海硅酸盐研究所提供。首先要将单晶磨到厚约 0.4mm 左右, 然后进行抛光, 要求两面平行而且表面没有划痕, 在这个厚度单晶基本上是透明的, 另外需要注意的问题是不能将单晶的取向磨偏。0.4mm 的厚度保证了可以采用阻抗分析仪的内置偏压源, 因为 HP4192A 阻抗分析仪要求测试端的偏压值小于 35V。用磁控溅射法在单晶表面喷一层金作为电极, 并且保证 X 射线可以穿透。本实验采用 HP4192A 阻抗分析仪、Delta2300 自动控温箱及微机自动控制系统进行介电性能测试, 得到介电常数随温度和频率的变化关系, 测试的温度范围为 40~200 °C, 测试频率为 0.1、1、10kHz, 交流测试电压为 $1V_{rms}$, 直流偏压场强分别为 0、0.25、0.5 和 0.75kV/cm。利用理学 D/max-3B 型 X 射线衍射仪的 CuK_{α} 射线 ($\lambda = 1.39223\text{\AA}$) 进行衍射实验, 用中国科学院声学所研制的 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测 d_{33} 的大小。

5.3 实验结果与讨论

图 5-1a~d 分别示出了<001>取向的 PMN-PT 直流偏压场强为 0、0.25、0.50、0.75kV/cm 时的介温谱图，首先，根据图 5-1a 中的介温谱图确定 PMN-PT 单晶的特征温度 T_m 约为 114°C ，根据特征温度大致可以确定其组成为 0.76PMN-0.24PT，根据已经发表的 PMN-PT 系统相图，由于组成偏离准同型相界组成较远，在升温过程中，将不会发生三方到四方的铁电相变。另外，直观上就可以看出，0.75kV/cm 的直流偏压下的介温谱和其它三个偏压条件下的介温谱有明显的差别，为清楚起见，将三个加了直流偏压 1kHz 的介电常数和未加直流偏压的介电常数进行了比较，结果见图 5-2~图 5-4。

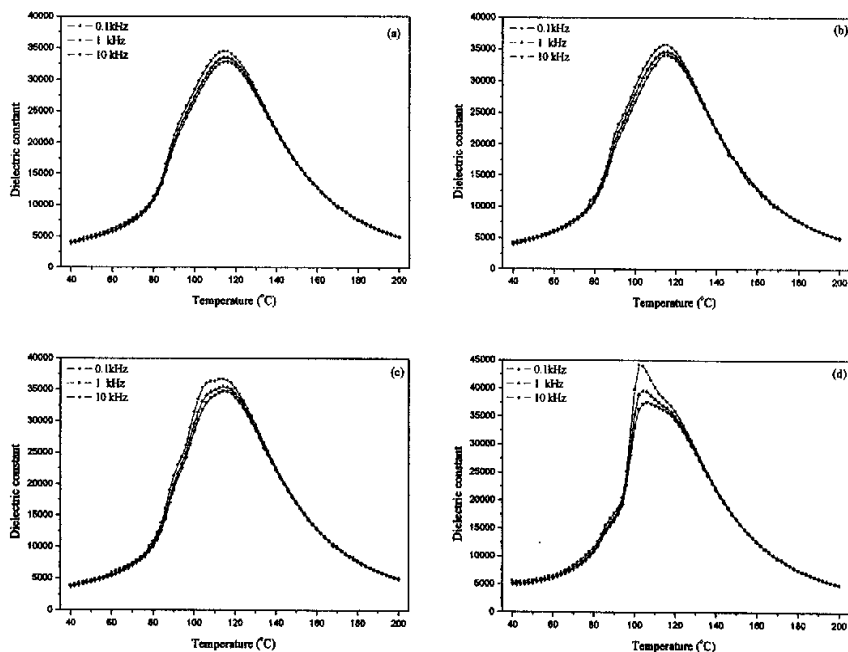


图 5-1 <001>取向 PMN-PT 单晶不同直流偏压场强下的介温谱

(a) 0kV/cm (b) 0.25kV/cm (c) 0.5kV/cm (d) 0.75kV/cm

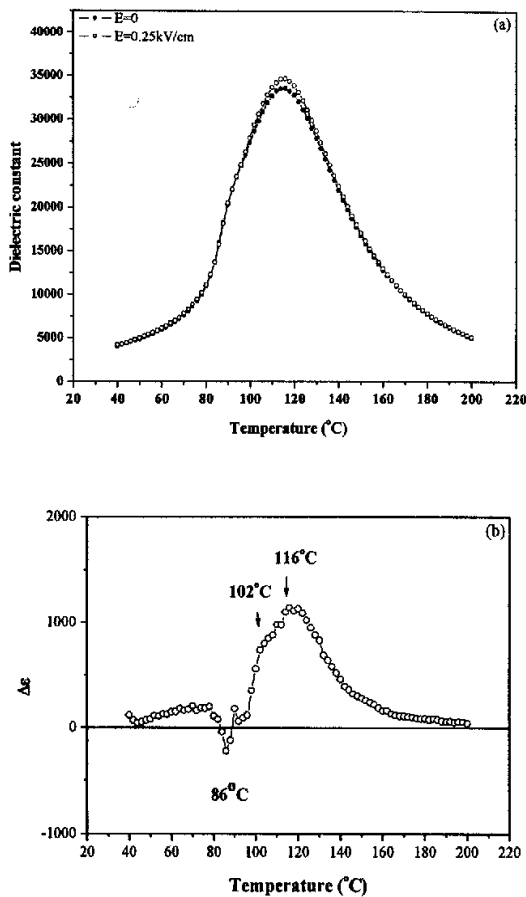


图 5-2 施加 0.25kV/cm 直流偏压后介电常数变化情况
(a) 介温谱 (b) 介电常数差值

图 5-2 显示了施加 0.25kV/cm 的直流偏压后在 1kHz 下介温谱的变化情况，很显然，直流偏压对介电常数的影响在 T_m 附近最大。将施加直流偏压前后的介电常数的差值和温度作曲线，可以看出，施加 0.25kV/cm 的直流偏压后，只有非常小的温度区间介电常数是变小的，其它都是变大的，这个特征与弛豫铁电材料内部存在无规电场密切相关。无规电场被认为是造成弛豫铁电体介电特性的根本原因^[30]。弛豫铁电体中 B 位离子的成份波动、各类微观缺陷、晶格扭曲和极化微区间的相互作用等都会产生无规电场。无规电场的存在会

使该体系材料在过居里温度时不发生宏观的铁电相变，即无规分布的极化微区（微畴）不能转变成宏畴。足够强烈的无规电场甚至会完全压制住自发相变的发生，这样，其假立方结构甚至到低温 4K 时仍然可以保持着。无规电场是纳米尺度微畴冻结和居里温度以下介电极化响应弛豫的来源；而畴态（domain state）是由铁电相互作用和无规电场共同造成的。直流偏压能抑制或削弱单晶内部无规电场的影响，无规电场受到抑制或削弱将使介电常数增大，而且在 T_m 温度处最为显著，这和吴等在研究介电老化的结果是非常相似的^[126]。按照偶极子相互作用和相变理论，我们可以对直流偏压效应作出解释：直流偏压可以削弱内电场对部分已冻结的微偶极子的影响，使它们能够重新跟上外场（测量介电常数时弱交流场）的变化，导致介电常数上升。另外，有非常窄的温度范围内，介电常数在偏压作用下变小了，这应该与电畴的合并有关系，因为合并后畴壁所占体积减小，而畴壁的运动对介电电容率是有贡献的。在后面更高的直流偏压作用时，这个现象将更加明显。

图 5-3 显示了施加 0.5kV/cm 的直流偏压后在 1kHz 下介温谱的变化情况，发现和施加 0.25kV/cm 的偏压的变化情况有点相像，但是这种变化更加明显，另外，刚加上直流偏压后，介电常数是变小的，这点是和 0.25kV/cm 的偏压实验结果不一样的，这可能与直流偏压强度增大有关。直流偏压不仅可以抑制无规电场的影响，恢复一部分冻结偶极子的活力，而且还可以使得电畴合并长大（微畴变宏畴）及重新取向，在 0.25kV/cm 时，由于电场强度较小，后者作用不明显，电畴的重新取向率也比较小，因而偏压的作用主要是抑制无规电场的影响，也就使得介电常数增加。而当偏压增加到 0.5kV/cm 时，对于<001>取向的 PMN-PT 单晶来说，180°的电畴重新取向不仅不产生应变，而且速度非常快，可以在介电测试时的升温过程（从室温到 40°C 及在 40°C 保温，共约 4 分钟）就发生，因而造成畴壁运动对介电响应的贡献变小，如果这种影响超过了抑制无规电场而引起的介电常数升高的影响，介电常数整体上将变小，0.5kV/cm 的偏压的影响可能正好是这样。而随着温度的升高和时间的延长，71°和 109°畴变也将发生，因而介电常数差值将进一步拉大，直至畴变结束，当然这并不表明 86°C 时畴变就完全了，因为这个温度值的大小会受到后面的一个影响介电常数的因素的影响，这个因素就是相变。下面将会

继续说到这个问题。

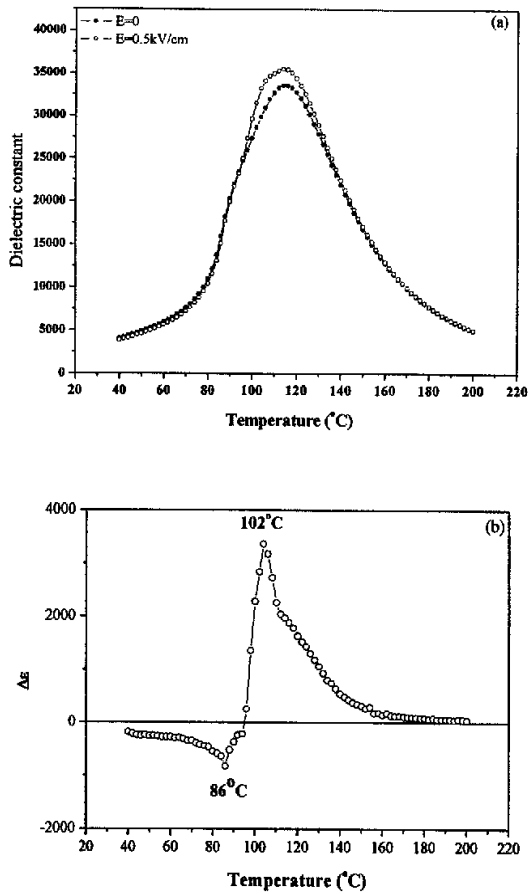


图 5-3 施加 0.5kV/cm 直流偏压后介电常数变化情况
(a) 介温谱 (b) 介电常数差值

图 5-4 显示了施加 0.75kV/cm 的直流偏压后在 1kHz 下介温谱的变化情况，发现基本上和施加 0.25kV/cm 的偏压的变化趋势一致，但是这种变化更加明显，不过很显然在测试的起始阶段的本质是不一样的。测试的起始阶段，应该是对无规电场的抑制作用所引起的介电增加效果大于仅仅由于微畴变宏畴及 180° 畴变所引起的介电下降效果，以后随着温度的升高，71° 和 109° 畴变

就更容易发生，因而二者合起来的效应将使介电常数差值越来越大，直至有新的影响因素加入进来。下面对三个偏压下介电变化过谷底后情况的分析。

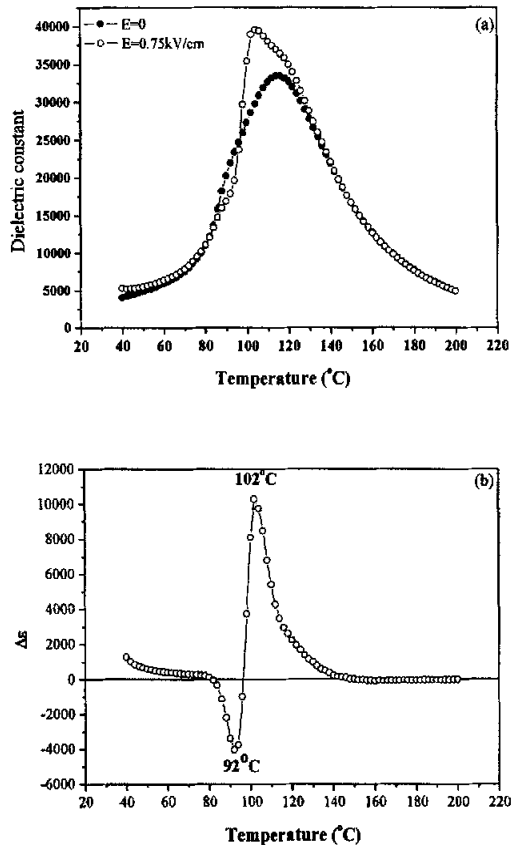


图 5-4 施加 0.75kV/cm 直流偏压后介电常数变化情况

(a) 介温谱 (b) 介电常数差值

在前面就已经指出，本次实验用的单晶从组成来看，在升温过程中是不会发生三方到四方的相变的，但是经过极化后的单晶样品会发生一个从铁电菱形相到弛豫相（具有假立方结构）的转变，即宏畴到微畴的转变，这个相变对介电常数有很大的影响，因而温度继续升高时，在 T_m 以前会出现一个介电峰，这个是不加偏压所没有的现象，而且和加的偏压的强度有关。当加的

偏压较小时，比如施加的偏压为 0.25kV/cm 时，宏畴发展得还不完善，因而宏畴到微畴的转变对介电常数的影响就不如偏压对无规电场的抑制所引起的 T_m 处的介电常数变化大，因而会有两个比较明显的峰，即 102°C 和 116°C 处的两个峰。当偏压升到 0.75kV/cm 时，宏畴建立得比较完善，因而宏畴转变为微畴对介电常数的影响显著强于偏压对无规电场的抑制所引起的 T_m 处的介电常数变化，因而在图 5-4b 中就只有一个峰，即 102°C 处。中间强度的偏压，如 0.5kV/cm 的偏压就仍然可以看出两个峰，只是不明显罢了。

此外，比较三个偏压对高于 T_m 温度的介电常数的影响，可以发现，随着温度的升高，介电常数的变化越来越小，而且 0.25kV/cm 和 0.5kV/cm 的偏压下在 T_m 以上的整个温度范围内都是增加的，而 0.75kV/cm 的偏压在温度达到 150°C 之后，介电常数将比无偏压下的小（图 5-4 不是很明显，与量程有关），这体现了偏压抑制无规电场影响的两重性，一方面，较小的偏压可以削弱无规内电场的影响，因而介电常数增大；另一方面，当无规电场随着温度的升高而逐步下降到完全被偏压抑制后，可能使得微偶极子被冻结在偏压方向，因而介电常数反而下降，这样也就很好地解释了不同偏压影响介电常数变化的规律。这也表明高温下该组分单晶无规电场的强度在 0.5~0.75kV/cm 之间。

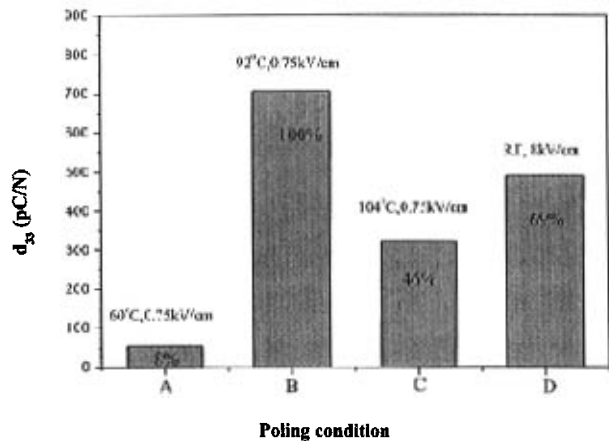


图 5-5 不同极化条件下的压电常数 d_{33} 的大小

通过上面的分析,可以得到另外一个非常重要的信息,那就是介电常数下降最多对应的温度可能是极化单晶的所能达到的最高温度,超过这个温度,极化所达到的畴态将受到随后相变过程的影响而发生退极化,当然这个温度也是受到偏压大小的影响的。借助图 5-4b,我们选择了 4 种不同的极化条件来说明选择极化条件的重要意义。方法 A 是利用 HP4192A 的内置直流偏压电源,从室温就加上偏压(大小为 0.75kV/cm),直至温度升高到 60°C ,大约需 10 分钟左右,然后撤去偏压,自然冷却至室温;方法 B 和方法 C 选择将温度分别升高到 92°C 和 104°C ,时间也大约在 10 分钟,撤去偏压后自然冷却;方法 D 就是室温极化,在 8kV/cm 的直流场强下极化 20 分钟。分别测试这四种极化后同一单晶片的压电常数 d_{33} ,结果见图 5-5。可以非常明显的看出 d_{33} 的差别,方法 A 由于温度只升高到 60°C ,可能只发生了 180° 的畴变,还有大部分电畴没有转向和电场方向一致的方向,因而 d_{33} 还比较小,而方法 B 应该是极化最完善的,因而其 d_{33} 值较大,方法 C 由于温度高,可能发生部分退极化,因而 d_{33} 较方法 B 极化的效果要差,只有采用方法 B 极化后获得的压电常数的 46%。极化方法 D 也是目前发表的文章中选用的方法,这种方法由于其极化场强较大,因而极化比较完善,但其压电常数也只有第二种方法极化后获得的 69%,这种差别应该比较容易解释,第二种方法由于是加热极化,极化过程中产生的应变能够比较好的消除,因而可以有更好的结果。由于缺陷的存在,以及组分的不均匀性等都会使得包括 180° 畴变在内的畴变均产生应变能。应变能的存在,将减极化偏转的能力,因而也就降低压电性能。从上面的结果及其分析可以看出,偏压下介温谱的测量对选择合适的极化条件非常有帮助,低场加温极化可能是一种比较好的极化方式。相似的实验也对 $\langle 110 \rangle$ 取向的单晶进行了实验。

对 $\langle 110 \rangle$ 取向的 PMN-PT 单晶进行了类似于 $\langle 001 \rangle$ 取向的单晶的实验,结果和上面的基本一样,只是增加了 XRD 实验来进一步证明上面分析的合理性。图 5-6a~d 分别示出了 $\langle 001 \rangle$ 取向的 PMN-PT 直流偏压场强为 0、0.25、0.50、 0.75kV/cm 时的介温谱图,其特征温度为 112°C ,比 $\langle 001 \rangle$ 取向的要小一点,组成也在 $0.76\text{PMN}-0.24\text{PT}$ 左右。采取相同的数据处理方式,结果见图 5-7~图 5-9,可以很清楚地发现上面的分析对 $\langle 110 \rangle$ 单晶也是有效的。首先在低场

下 (0.25kV/cm)，起始阶段偏压克服无规电场而使介电常数增大。随着温度的升高，微畴逐步转变为宏畴或者通过畴变发生电畴的合并长大，畴壁运动对极化响应的贡献变小，使得介电常数相比不加偏压时还小，到达 80°C 时这种变化 (减小) 达到最大值，而后，由于发生宏畴到微畴的转变，介电常数显著增大，到 T_m 温度附近这种增加最为明显，超过 T_m 后介电常数增加的数值逐渐减小，但以后整个温度范围介电常数均比不加偏压要高。施加 0.5kV/cm 和 0.75kV/cm 的偏压的实验结果和 $\langle 001 \rangle$ 取向的单晶也是相类似的，这里就不再详述了。

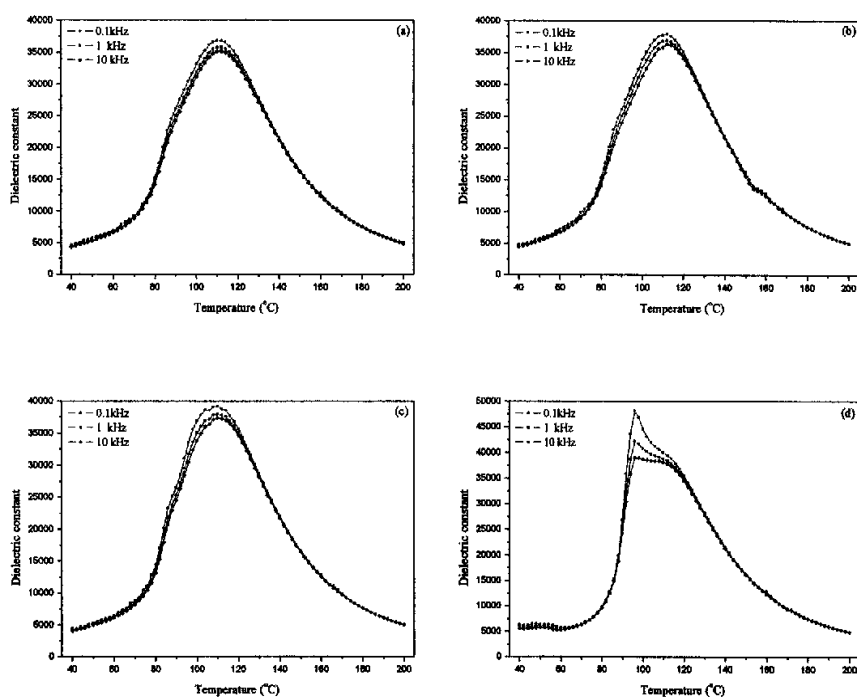


图 5-6 $\langle 110 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶不同直流偏压场强下的介温谱

(a) 0kV/cm (b) 0.25kV/cm (c) 0.5kV/cm (d) 0.75kV/cm

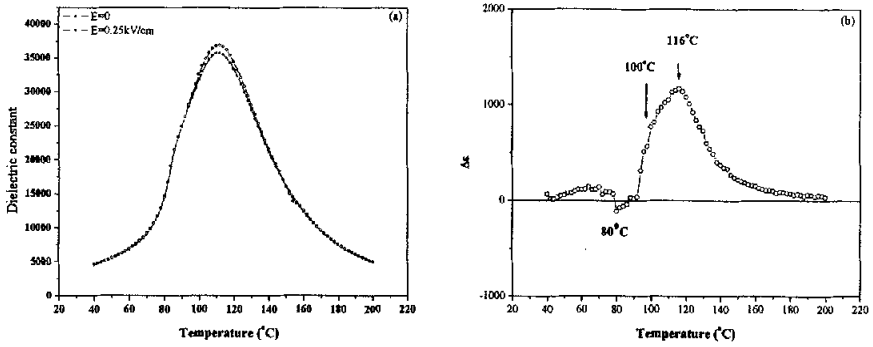


图 5-7 $\langle 110 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶施加 0.25kV/cm 直流偏压后
介电常数变化情况 (a) 介温谱 (b) 介电常数差值

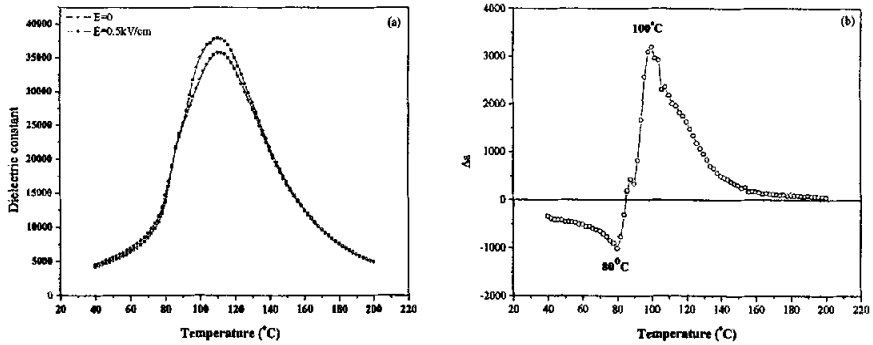


图 5-8 $\langle 110 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶施加 0.5kV/cm 直流偏压后
介电常数变化情况 (a) 介温谱 (b) 介电常数差值

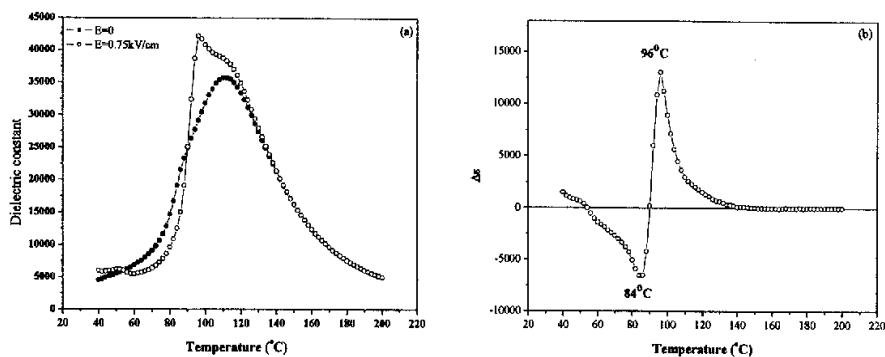


图 5-9 $\langle 110 \rangle$ 取向 PMN-PT 单晶施加 0.75kV/cm 直流偏压后

介电常数变化情况 (a) 介温谱 (b) 介电常数差值

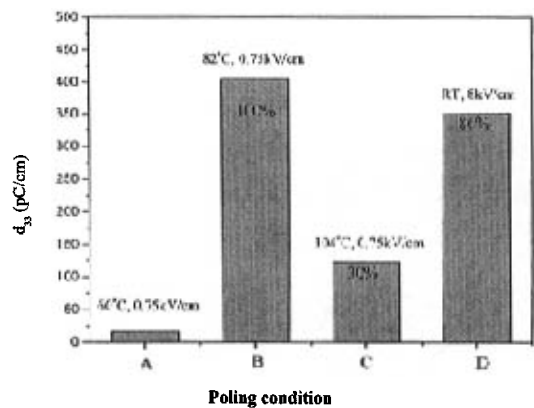


图 5-10 不同极化条件下的压电常数 d_{33} 的大小

根据图 5-9b 的数据选择了几种极化条件，其压电常数的比较见图 5-10，结果也和 $\langle 001 \rangle$ 取向的单晶相类似，只是具体的数字有差别，如果仍然以最好的极化方式得到的压电常数为 100%，发现 104°C 极化的只有其 30%，小于 $\langle 001 \rangle$ 单晶实验中的 46%，原因可能是两者特征温度不一样，在 $\langle 001 \rangle$ 取向单晶中是 102°C，而在 $\langle 110 \rangle$ 取向的单晶中是 96°C，在这里极化所选的温度

(104°C) 明显高于 96°C 这个特征温度, 而<001>取向单晶中只比 102°C 稍大一点, 这也说明这个温度范围内退极化对温度非常敏感。另外, 室温极化的达到了 86%, 明显大于<001>的结果, 虽然<110>取向的单晶中 71° 和 109° 的畴变均产生应变, 但由于<110>取向的单晶的组分均匀性相对<001>取向的单晶来说更好些, 因为单晶生长的方向为<110>, 可以保证每一片<110>取向的单晶具有好的均匀性, 因而可以有更好的性能, 这从另一个角度来说, 单组分均匀性对最后的压电性能有非常重大的影响。

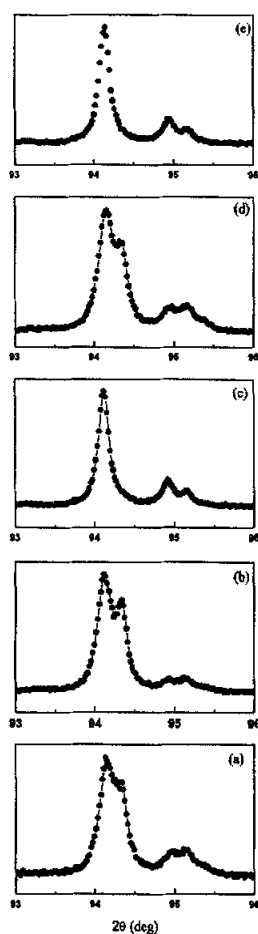


图 5-11 不同方法极化后<110>PMN-PT 单晶的 XRD 图谱

(a) 未极化 (b) 60°C (c) 82°C (d) 104°C (e) 室温极化

对极化后的单晶进行了 XRD 实验,也可以很清楚的说明上面的结果。图 5-11 不同方法极化后<110>PMN-PT 单晶的 XRD 图谱,其中图 5-10a 为未极化时单晶的(330)_c 衍射峰,很明显是由两个峰组成,而升温到 60°C 和 104°C 极化都不是一个单峰,表明极化并不完善,而升温到 82°C 和室温高场极化都只有一个峰,极化比较完善,因而压电常数相对较高,从 XRD 实验结果来看,二者在畴结构上应该是一样的,而压电性能上的差异应该来自于二者在畴态上的差异,主要是电畴受到的约束状况是不一样的。当然 60°C 和 104°C 在 XRD 结果上差别不是很大,但畴结构对极化反应的过程是不一样的,60°C 下极化是极化不完善,而 104°C 下极化是极化完善后因为温度较高使畴结构不稳定而退极化造成的。另外要说明的是,2 θ 在 95° 左右的两个峰不是 PMN-PT 单晶的本征衍射峰。

5.4 本章小结

本章对<001>和<110>取向的 0.76PMN-0.24PT 单晶的直流偏压效应进行了研究,对偏压造成的介电常数变化规律进行了较详细的分析,发现偏压对介电常数影响体现在两个方面,一方面是抑制无规内电场的影响而使介电常数增加,这在 T_m 温度附近效果最明显,另一方面是使微畴变宏畴以及使电畴合并长大而消除畴壁,减少畴变运动对介电响应的贡献而使介电常数变小。建立起来的宏畴在温度升高时会发生宏畴到微畴的相变,相变附近介电常数显著增大。偏压对介电常数的影响正是这两方面效应综合的结果。此外,高温下无规电场的大小在 0.5~0.75kV/cm 之间。

在对偏压对介电常数影响规律的研究基础上,提出一个优化极化单晶的方法,结合 X 射线衍射实验及压电常数的测量,证实低场加温极化是一个非常有效的极化方法。

对极化后的单晶进行了 XRD 实验,也可以很清楚的说明上面的结果。图 5-11 不同方法极化后 $\langle 110 \rangle$ PMN-PT 单晶的 XRD 图谱,其中图 5-10a 为未极化时单晶的 $(330)_c$ 衍射峰,很明显是由两个峰组成,而升温到 60°C 和 104°C 极化都不是一个单峰,表明极化并不完善,而升温到 82°C 和室温高场极化都只有一个峰,极化比较完善,因而压电常数相对较高,从 XRD 实验结果来看,二者在畴结构上应该是一样的,而压电性能上的差异应该来自于二者在畴态上的差异,主要是电畴受到的约束状况是不一样。当然 60°C 和 104°C 在 XRD 结果上差别不是很大,但畴结构对极化反应的过程是不一样的, 60°C 下极化是极化不完善,而 104°C 下极化是极化完善后因为温度较高使畴结构不稳定而退极化造成的。另外要说明的是, 2θ 在 95° 左右的两个峰不是 PMN-PT 单晶的本征衍射峰。

5.4 本章小结

本章对 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 取向的 0.76PMN-0.24PT 单晶的直流偏压效应进行了研究,对偏压造成的介电常数变化规律进行了较详细的分析,发现偏压对介电常数影响体现在两个方面,一方面是抑制无规内电场的影响而使介电常数增加,这在 T_m 温度附近效果最明显,另一方面是使微畴变宏畴以及使电畴合并长大而消除畴壁,减少畴变运动对介电响应的贡献而使介电常数变小。建立起来的宏畴在温度升高时会发生宏畴到微畴的相变,相变附近介电常数显著增大。偏压对介电常数的影响正是这两方面效应综合的结果。此外,高温下无规电场的大小在 $0.5\sim 0.75\text{kV/cm}$ 之间。

在对偏压对介电常数影响规律的研究基础上,提出一个优化极化单晶的方法,结合 X 射线衍射实验及压电常数的测量,证实低场加温极化是一个非常有效的极化方法。

第六章 放电等离子烧结铅基弛豫铁电陶瓷的结构和性能

6.1 引言

铅基复合钙钛矿型弛豫铁电陶瓷由于其非常优异的介电电压性能受到广泛的研究,要获得好的性能,必须首先制备出致密的陶瓷,但由于铅的高温挥发和钙钛矿结构的稳定性等问题使得要获得致密的陶瓷材料非常困难。相当长的一段时间内,此类材料的低烧技术成为铅基复合钙钛矿型弛豫铁电陶瓷研究的重要方向,这方面的工作已经取得了非常重要的进展。但是对一些相对特殊的用途上来说,比如将这类陶瓷材料作为靶材,任何其它组分的引入都可能影响材料最终的性能,因此寻找一些不用添加剂就可以获得致密陶瓷材料的方法是非常重要的。原理上,快速烧结技术也可能是解决问题的途径之一。

近些年来,一种叫做放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering 简称 SPS)的技术首先在日本发展起来。与热压、热等静压及气压烧结等传统烧结技术相比,它具有升温速度快、烧结时间短、组织结构可控、节能环保等特点。此技术可用来制备金属材料、陶瓷材料、复合材料,也可用来制备纳米块体材料、非晶块体材料、梯度材料等^[127-133]。

就报道来看,这类技术主要用在制备传统方法难以制造的工程材料上,对功能材料,特别是功能陶瓷材料的报道比较少,基本上没有见到将这种烧结技术用于铅基复合钙钛矿型弛豫铁电陶瓷的报道。本章在首先详细介绍 SPS 技术的基础上,利用它制备了致密的 PMN-PT 陶瓷材料,分析了其致密化过程,对烧结的陶瓷样品的微观结构进行了分析,介电和铁电性能测试等结果表明,SPS 烧结技术不仅是一项有效的低温快烧技术,而且可能为我们获得独特微观结构特征的材料提供新的途径。

6.2 SPS 简介

6.2.1 SPS 装置介绍

SPS 的基本结构如图 6-1 所示。

第六章 放电等离子烧结铅基弛豫铁电陶瓷的结构和性能

6.1 引言

铅基复合钙钛矿型弛豫铁电陶瓷由于其非常优异的介电电压性能受到广泛的研究,要获得好的性能,必须首先制备出致密的陶瓷,但由于铅的高温挥发和钙钛矿结构的稳定性等问题使得要获得致密的陶瓷材料非常困难。相当长的一段时间内,此类材料的低烧技术成为铅基复合钙钛矿型弛豫铁电陶瓷研究的重要方向,这方面的工作已经取得了非常重要的进展。但是对一些相对特殊的用途上来说,比如将这类陶瓷材料作为靶材,任何其它组分的引入都可能影响材料最终的性能,因此寻找一些不用添加剂就可以获得致密陶瓷材料的方法是非常重要的。原理上,快速烧结技术也可能是解决问题的途径之一。

近些年来,一种叫做放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering 简称 SPS)的技术首先在日本发展起来。与热压、热等静压及气压烧结等传统烧结技术相比,它具有升温速度快、烧结时间短、组织结构可控、节能环保等特点。此技术可用来制备金属材料、陶瓷材料、复合材料,也可用来制备纳米块体材料、非晶块体材料、梯度材料等^[127-133]。

就报道来看,这类技术主要用在制备传统方法难以制造的工程材料上,对功能材料,特别是功能陶瓷材料的报道比较少,基本上没有见到将这种烧结技术用于铅基复合钙钛矿型弛豫铁电陶瓷的报道。本章在首先详细介绍 SPS 技术的基础上,利用它制备了致密的 PMN-PT 陶瓷材料,分析了其致密化过程,对烧结的陶瓷样品的微观结构进行了分析,介电和铁电性能测试等结果表明,SPS 烧结技术不仅是一项有效的低温快烧技术,而且可能为我们获得独特微观结构特征的材料提供新的途径。

6.2 SPS 简介

6.2.1 SPS 装置介绍

SPS 的基本结构如图 6-1 所示。

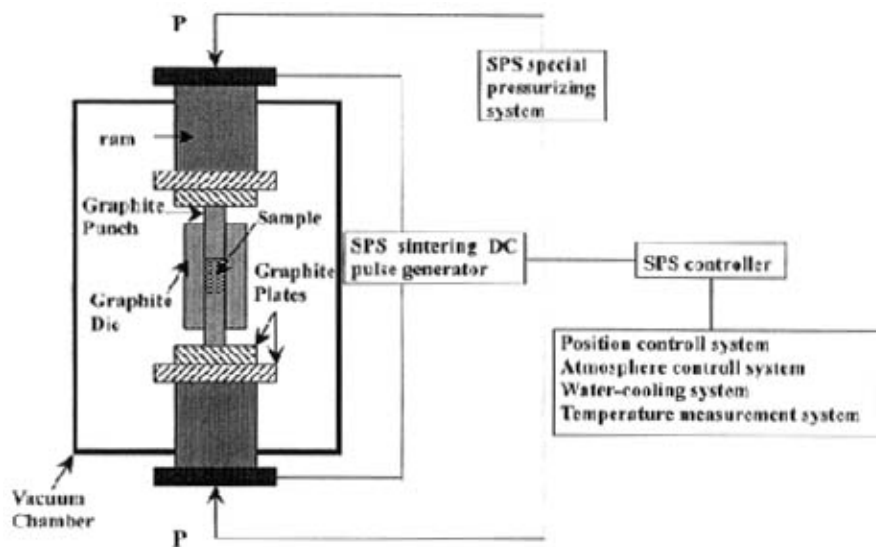


图 6-1 SPS 装置示意图

SPS 装置主要包括以下几个部分：轴向压力装置；水冷冲头电极；真空腔体；气氛控制系统(真空、氩气)；直流脉冲电源及冷却水、位移测量、温度测量和安全等控制单元。例如：日本住友石碳矿业株式会社的 SPS 系统包括一个垂直单向加压装置和加压显示系统、一个特制的带水冷却的通电装置和特制的直流脉冲烧结电源、一个水冷的真空室和真空/空气/氩气气氛控制系统、冷却水控制系统和温度测量系统、位置测量系统和位移速率测量系统、各种内锁安全装置和所有这些装置的中央控制操作面板。

6.2.2 SPS 烧结的基本原理

SPS 与热压（HP）有相似之处，但加热方式完全不同，它是一种利用通-断直流脉冲电流直接通电烧结的加压烧结法。通-断式直流脉冲电流的主要作用是产生放电等离子体、放电冲击压力、焦耳热和电场扩散作用。在 SPS 过程中，在粉体颗粒间高速升温后，晶粒间结合处通过热扩散迅速冷却，施加脉冲电压使所加的能量可在观察烧结过程的同时高精度地加以控制，电场的作用也因离子高速迁移而造成高速扩散。通过重复施加开关电压，放电点（局

部高温源)在压实颗粒间移动而布满整个样品,这就使样品均匀地发热和节约能源。能使高能脉冲集中在晶粒结合处是 SPS 过程不同于其他烧结过程的一个主要特点^[134-136]。

图 6-2 是 SPS 烧结过程的示意图。在 SPS 烧结过程中,当在晶粒间的空隙处放电时,会瞬时产生高达几千度至一万度的局部高温,这在晶粒表面引起蒸发和熔化,并在晶粒接触点形成“颈部”,对金属而言,即形成焊接状态,由于热量立即从热中心传递到晶粒表面和向四周扩散,因此所形成的颈部快速冷却。因颈部的蒸气压低于其他部位,气相物质凝聚在颈部而达到物质的蒸发-凝聚传递。与通常的烧结方法相比,SPS 过程中的蒸发-凝聚的物质传递要强的多。同时在 SPS 过程中,晶粒表面容易活化,通过表面扩散的物质传递也得到了促进,晶粒受脉冲电流加热和垂直单向压力的作用、体扩散和晶界扩散都得到加强,晶粒间的滑移也有可能加强,从而加速了烧结致密化的过程,因此用比较低的温度和比较短的时间就可以得到高质量的烧结体。

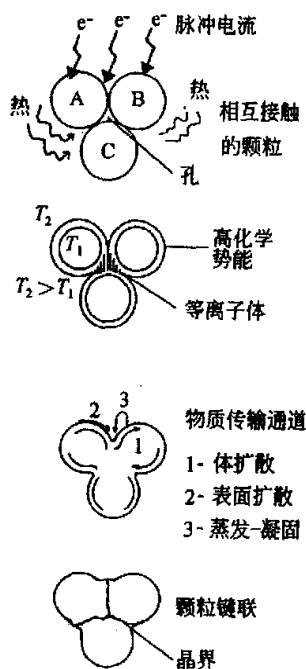


图 6-2 SPS 烧结过程的示意图^[134]

6.2.3 SPS 的工艺特点

从图 6-3 可以看出,SPS 是压力烧结的一种,除了具有热压烧结的特点外,其主要特点是通过瞬时产生放电等离子使烧结体内部每个颗粒均匀地自身发热和使颗粒表面活化,因而具有非常高的热效率,可在相当短的时间内使烧结体达到致密。

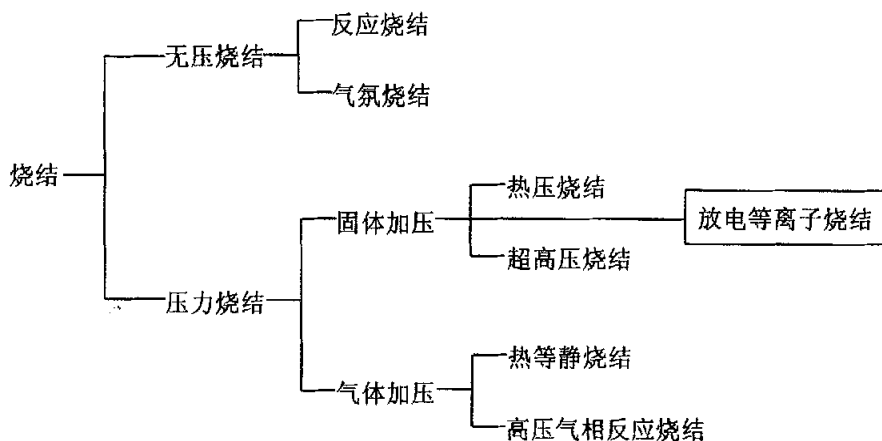


图 6-3 各种烧结方法的比较

传统的热压烧结主要是通过通电产生的焦耳热 (I^2R) 和加压造成的塑性变形这两个因素来促使烧结过程的进行。而 SPS 除了上述作用外,在压实颗粒样品上施加了特殊电源产生的直流脉冲电压,并有效地利用了粉体颗粒间放电所产生的自发热作用。在压实颗粒样品上施加脉冲电压产生了在通常热压烧结中没有的各种有利于烧结的现象。

因此 SPS 的工艺优势十分明显:加热均匀,升温速度快,烧结温度低,烧结时间短,生产效率高,产品组织细小均匀,能保持原材料的自然状态,可以得到高致密度的材料,可以烧结梯度材料以及复杂工件等。与 HP 和热等静压 HIP 相比,SPS 装置操作简单、不需要专门的熟练技术。文献报道,生产一块直径 100mm、厚 17mm 的 $ZrO_2(3Y)$ /不锈钢梯度材料 (FGM) 用的总时

间是 58min, 其中升温时间 28min、保温时间 5min 和冷却时间 25min。与 HP 相比, SPS 技术的烧结温度可降低 100~200℃^[135-137]。

6.2.4 SPS 在材料制备中的应用

基于上述优势, 目前在国外, 尤其在日本开展了较多用 SPS 制备新材料的研究, 部分产品已投入生产。SPS 可加工的材料种类如表 6-1 所示。除了制备材料外, SPS 还可进行材料连接, 如连接 MoSi₂ 与石墨, ZrO₂/Cermet/Ni 等。

表 6-1 适合 SPS 加工的材料^[137]

分类	SPS 可加工的材料举例
金属	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Ni, Cr, Mo, Sn, Ti, W, Be,及其它金属
陶瓷 氧化物	Al ₂ O ₃ , Mullite, ZrO ₂ , MgO, SiO ₂ , TiO ₂ , HfO ₂
碳化物	SiC, B ₄ C, TaC, WC, ZrC, VC
氮化物	Si ₃ N ₄ , TaN, TiN, AlN, ZrN, VN
氟化物	LiF, CaF ₂ , MgF ₂
硼化物	TiB ₂ , HfB ₂ , LaB ₆ , ZrB ₂ , VB ₂
金属陶瓷	Si ₃ N ₄ +Ni, Al ₂ O ₃ + Ni, ZrO ₂ + Ni, SUS+WC/Co, BN+Fe, WC+Co+Fe
金属间化合物	TiAl, MoSi ₂ , Si ₃ Zr ₅ , NiAl, NbCo, NbAl, Sm ₂ Co ₁₇
其它材料	有机材料(聚酰亚胺等), 复合材料

近几年, 国内外用 SPS 制备新材料的研究主要集中在: 陶瓷、金属陶瓷、金属间化合物, 复合材料, 纳米材料 and 功能材料等方面。其中研究最多的是功能材料, 它包括热电材料、磁性材料、功能梯度材料、复合功能材料和纳米功能材料等。对 SPS 制备非晶合金、形状记忆合金、金刚石等也作了尝试, 取得了较好的结果^[138-142]。

6.3 实验过程

所需的 PMN-PT 采用两步法合成, 实验的组分为 0.68PMN-0.32PT, 属三方相结构。合成的工艺条件与第三章中合成 PNNT 陶瓷相似。合成好的单一钙钛矿相 PMN-PT 粉末经球磨烘干过 200 目筛。将 PMN-PT 粉末放入直径为 20mm 的石墨模具中, 然后装入放电等离子体烧结系统中 (SPS-1050, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Japan), 然后以 100°C/min 的升温速度迅速升到所需温度, 保温一定的时间 (一般为 3 分钟), 在石墨模具外表面钻一小孔, 将热电偶插入小孔内测温。烧结过程中压力在 20Mpa 左右。烧结结束后, 炉冷大约 40 分钟后取出样品, 将表面的石墨纸除去后, 放在马弗炉中在 600°C 下保温 4 小时除去渗碳, 获得可以进行下一步研究的陶瓷材料。

在烧结过程中, 位置控制系统可以很好的记录试样在烧结过程中的收缩情况, 以此可以获得致密化过程的信息。密度用阿基米德排水法测试后, 样品切割成可以进行介电和电滞回线测试所要求的尺寸。加工好试样表面经研磨、抛光后, 涂覆银浆, 在 550 °C 烧成后形成银电极用于电性能测试。采用 HP4284 阻抗分析仪、Delta2300 自动控温箱及微机自动控制系统进行介电性能测试, 得到介电常数随温度和频率的变化关系。测试的温度范围为 40~200 °C, 升温速度为 2°C/min, 测试频率为 1、10、100kHz, 交流测试电压为 1Vrms, 利用 RT 6000HVS (Radiant technologies, INC) 进行电滞回线测试。

利用扫描电镜 (Option 公司的 CSM950 型; JSM6301F 场发射 SEM) 观察晶粒的大小, 高分辨 TEM (JEM2010F 场发射透射电子显微镜) 进行更加精细的结构观察, 采用 Rigaku D/Max-3B 型 X 射线衍射仪进行物相分析。

6.4 实验结果与讨论

6.4.1 致密化过程

陶瓷材料的致密化过程是非常重要的, 它是获得产品性能的最后的环节, 特别重要的是, 对含铅陶瓷材料的烧结过程中控制铅的挥发有特别重要的意义, 因此, 以最低的温度, 最快的时间来达到致密化对材料的最终性能非常有帮助。借助 SPS 装置自带的位置控制系统, 可以很方便的研究 SPS

6.3 实验过程

所需的 PMN-PT 采用两步法合成, 实验的组分为 0.68PMN-0.32PT, 属三方相结构。合成的工艺条件与第三章中合成 PNNT 陶瓷相似。合成好的单一钙钛矿相 PMN-PT 粉末经球磨烘干过 200 目筛。将 PMN-PT 粉末放入直径为 20mm 的石墨模具中, 然后装入放电等离子体烧结系统中 (SPS-1050, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Japan), 然后以 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度迅速升到所需温度, 保温一定的时间 (一般为 3 分钟), 在石墨模具外表面钻一小孔, 将热电偶插入小孔内测温。烧结过程中压力在 20Mpa 左右。烧结结束后, 炉冷大约 40 分钟后取出样品, 将表面的石墨纸除去后, 放在马弗炉中在 600°C 下保温 4 小时除去渗碳, 获得可以进行下一步研究的陶瓷材料。

在烧结过程中, 位置控制系统可以很好的记录试样在烧结过程中的收缩情况, 以此可以获得致密化过程的信息。密度用阿基米德排水法测试后, 样品切割成可以进行介电和电滞回线测试所要求的尺寸。加工好试样表面经研磨、抛光后, 涂覆银浆, 在 550°C 烧成后形成银电极用于电性能测试。采用 HP4284 阻抗分析仪、Delta2300 自动控温箱及微机自动控制系统进行介电性能测试, 得到介电常数随温度和频率的变化关系。测试的温度范围为 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$, 升温速度为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试频率为 1、10、100kHz, 交流测试电压为 1Vrms, 利用 RT 6000HVS (Radiant technologies, INC) 进行电滞回线测试。

利用扫描电镜 (Option 公司的 CSM950 型; JSM6301F 场发射 SEM) 观察晶粒的大小, 高分辨 TEM (JEM2010F 场发射透射电子显微镜) 进行更加精细的结构观察, 采用 Rigaku D/Max-3B 型 X 射线衍射仪进行物相分析。

6.4 实验结果与讨论

6.4.1 致密化过程

陶瓷材料的致密化过程是非常重要的, 它是获得产品性能的最后的环节, 特别重要的是, 对含铅陶瓷材料的烧结过程中控制铅的挥发有特别重要的意义, 因此, 以最低的温度, 最快的时间来达到致密化对材料的最终性能非常有帮助。借助 SPS 装置自带的位置控制系统, 可以很方便的研究 SPS

过程中的收缩情况及致密化过程。虽然 SPS 装置中的位置控制系统记录的数据只是一个相对值,要获得收缩率的准确数字,还要考虑石墨模具尺寸在升温过程中的变化,虽然这在实验上并不困难,本实验将不考虑石墨模具在升温过程中对收缩率的影响,将利用位置控制系统记录下的数据,来分析 PMN-PT 陶瓷材料的致密化过程。

图 6-4 是不同温度下位置控制系统记录的数据获得的收缩率(任意单位),图中非常清楚地显示,当烧结温度即将到达 700°C 时,样品就开始收缩,而在 800°C 基本上到达致密化,而温度再升高,致密化程度将不再增加。也就是说,陶瓷材料的收缩集中在 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$,这比传统的烧结方法要低约 300°C ,虽然在 SPS 简介中介绍了一种可能的烧结机理,事实上到目前为止,仍然没有直接的证据能够证明在大电流通过模具和试样时产生了等离子体,而是否放电也只是一种推测,局部温度的测定更加难以进行,因此,要解释这种烧结方法为什么能够比传统的方法相比低很多的温度烧结成致密材料,到目前为止还没有一个能令人信服的答案。

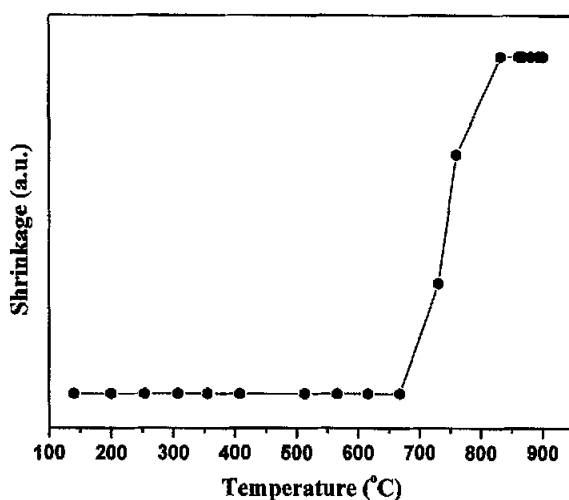


图 6-4 收缩率与温度的关系

图 6-5 为几个温度下烧结后的陶瓷的密度结果,可以看到, 800°C 烧结的

样品具有最高的密度,基本上到达了同组分的单晶的密度,而在 700°C 和 750°C 下制备的样品的密度明显小于 800°C 下制备的样品,这主要是在还未完全致密的结果,而在比 800°C 更高的温度下烧结,由于铅的挥发反而造成密度的下降,因为整个烧结过程是在真空环境下烧结的,无法采取措施抑制铅的挥发。图 6-6 是几个烧结温度下获得的陶瓷样品的断口形貌图,除了 750°C 外,其它三个烧结温度下获得的样品均比较致密。有一点需要指出的是,这种断口形貌是和常规烧结方法是很不一样的,具体的原因将在后面进行详细的探讨。

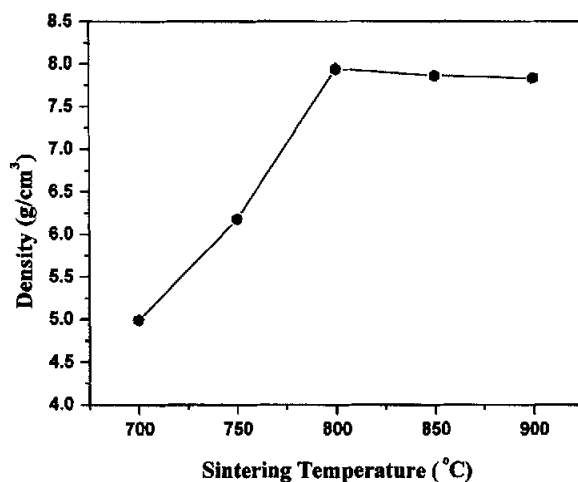


图 6-5 不同烧结温度样品的密度

综合上面的实验结果,在以后的实验中所有的试样均在 800°C 烧结。即使在 800°C 的烧结温度下,由于是在真空下烧结,样品表面铅的挥发也是比较明显的,并且由于铅的挥发,钙钛矿相会分解为焦绿石相,图 6-7 为烧结样品的表面和内部的 XRD 图谱,可以清楚的发现,表面有焦绿石相的存在,而内部没有,造成这个现象的原因是表面铅的挥发,而内部没有铅的挥发。一方面是内部的铅要挥发掉,需要经过的路程相对比较远,另一方面,和常规烧结方法均匀受热相比,SPS 烧结过程中,靠近石墨模具和压头最先加热,也

最先达到烧结温度，可能也比内部先致密化，因而内部的铅不容易挥发出来。因此，在测试性能时，必须将试样的表面层去掉，否则，获得的结果就不能较好的反映 SPS 烧结的优势和特点。

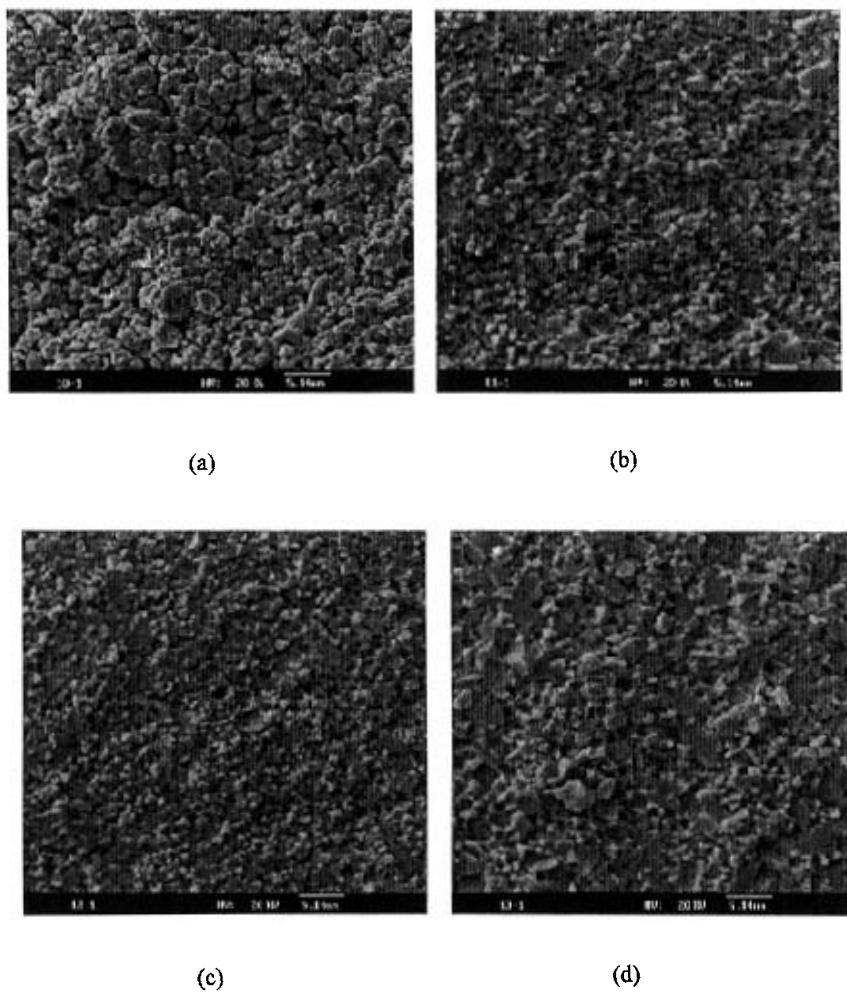


图 6-6 不同烧结温度下断口形貌图

(a) 750°C (b) 800°C (c) 850°C (d) 900°C

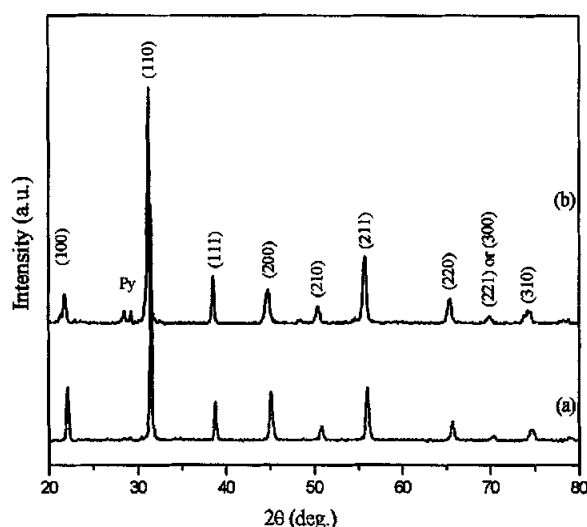


图 6-7 SPS 制备的 0.68PMN-0.32PT 陶瓷的 XRD 图谱

(a) 内部层 (b) 表层

6.4.2 结构和性能特征

虽然 SPS 在相对短的时间和相对低的温度就可以制备出完全致密的 PMN-PT 陶瓷, 但是其致密化机理并不清楚, 一种可能的方法就是借助结构和性能的研究来帮助我们探讨这种机理。在给出 SPS 制备的 PMN-PT 陶瓷的结构特征前, 首先比较常规烧结和 SPS 方法制备的陶瓷在介电性能和 $P \sim E$ 曲线上的差异。图 6-8 为 SPS 和常规方法制备的 PMN-PT 陶瓷在介电谱上的比较, 可以看出, 未经热处理的 SPS 制备的陶瓷的介电常数明显低于常规方法制备的陶瓷的介电常数, 而且其介电峰不是很明显。而在 $P \sim E$ 曲线上的差异就更加明显了, 图 6-9 是两种方法制备的陶瓷的 $P \sim E$ 曲线, 其中常规方法烧结的样品具有铁电体的基本特征之一, 明显的电滞回线特征, 而 SPS 制备的试样却没有明显的电滞回线特征, 非常类似顺电相和电致伸缩陶瓷的 $P \sim E$ 曲线, 可以认为其铁电性消失了。虽然 SPS 烧结技术制备材料的重复性相对常规方

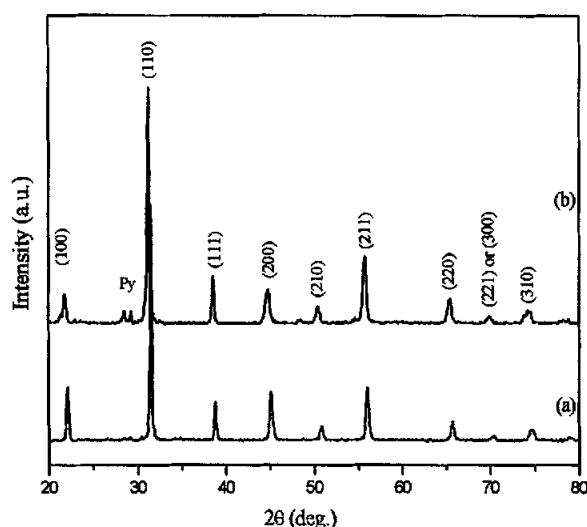


图 6-7 SPS 制备的 0.68PMN-0.32PT 陶瓷的 XRD 图谱

(a) 内部层 (b) 表层

6.4.2 结构和性能特征

虽然 SPS 在相对短的时间和相对低的温度就可以制备出完全致密的 PMN-PT 陶瓷, 但是其致密化机理并不清楚, 一种可能的方法就是借助结构和性能的研究来帮助我们探讨这种机理。在给出 SPS 制备的 PMN-PT 陶瓷的结构特征前, 首先比较常规烧结和 SPS 方法制备的陶瓷在介电性能和 $P \sim E$ 曲线上的差异。图 6-8 为 SPS 和常规方法制备的 PMN-PT 陶瓷在介电谱上的比较, 可以看出, 未经热处理的 SPS 制备的陶瓷的介电常数明显低于常规方法制备的陶瓷的介电常数, 而且其介电峰不是很明显。而在 $P \sim E$ 曲线上的差异就更加明显了, 图 6-9 是两种方法制备的陶瓷的 $P \sim E$ 曲线, 其中常规方法烧结的样品具有铁电体的基本特征之一, 明显的电滞回线特征, 而 SPS 制备的试样却没有明显的电滞回线特征, 非常类似顺电相和电致伸缩陶瓷的 $P \sim E$ 曲线, 可以认为其铁电性消失了。虽然 SPS 烧结技术制备材料的重复性相对常规方

法要差，但上面的实验结果经多次重复均出现，表明这个结果并不是偶然因素造成。SPS 制备的材料在介电和 $P \sim E$ 曲线上的特征必定有其结构上的独特原因。

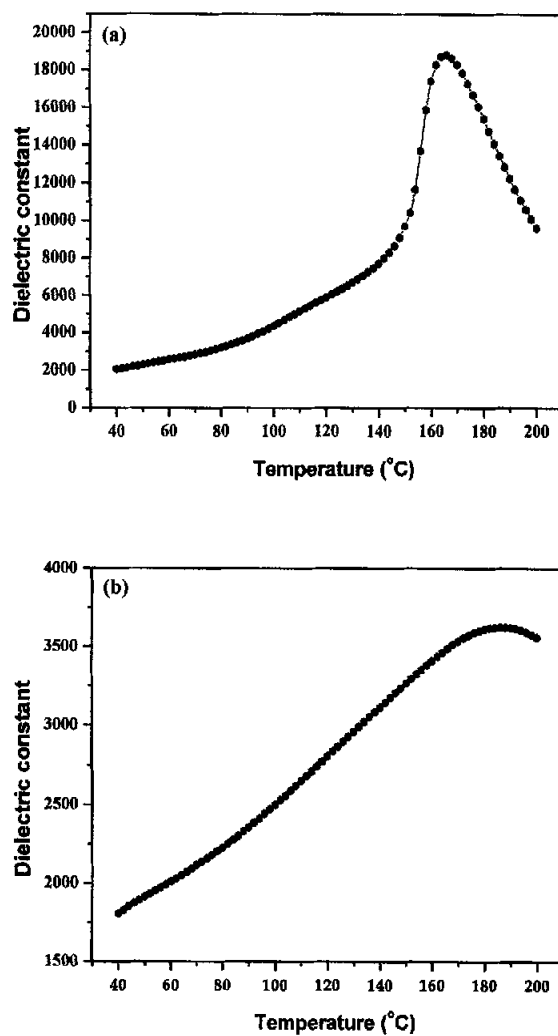


图 6-8 两种烧结方法制备的 0.68PMN-0.32PT 陶瓷的介电性能

(a) 常规烧结 (b) SPS

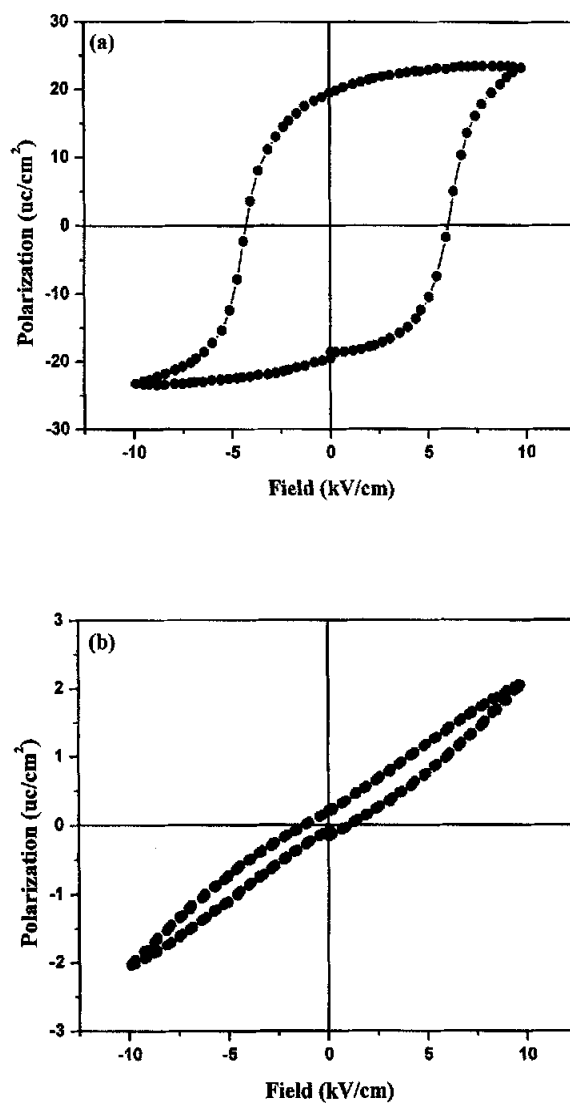


图 6-9 两种方法制备的 0.68PMN-0.32PT 陶瓷的 P~E 曲线

(a) 常规烧结 (b) SPS

铁电性消失现象一种可能的原因就是 SPS 工艺制备的陶瓷中晶粒的尺寸已经小于其铁电临界尺寸。比如, BaTiO_3 的铁电临界尺寸约为 110nm, PbTiO_3 的临界尺寸为 13.8nm 或 9.1nm^[143], 当粒径小于相应的尺寸时, 其铁电性消失。目前还没有 PMN-PT 的临界尺寸的报道, 但应该显著大于 PbTiO_3 的临界尺寸。根据弛豫铁电体中的微畴—宏畴理论, 宏畴的尺寸接近 μm 级, 因而可以认为 PMN-PT 陶瓷的铁电临界尺寸也在这个量级上。

图 6-11 为烧结后陶瓷材料的断口形貌图, 可以发现, 其晶粒大多在 1~2 μm , 与原始粉末的粒度基本一致, 这似乎与前面的判断相矛盾了, 因为晶粒并没有明显变小, 而且采用常规方法烧结后晶粒是不会变小的。对试样的高分辨电子显微观察将提供这种材料纳米尺度上的特征。图 6-12 为 SPS 制备的 0.68PMN-0.32PT 高分辨 TEM 图象, 发现在断口形貌所观察的晶粒是由许多结构取向略有差异, 尺寸在 10nm 以内的区域所组成, 或者说一个“晶粒”是由许多纳米微晶所组成, 而且这种现象是在整个试样中均存在, 并不是只在某个或某些晶粒内部存在。因此, 正是这些纳米微晶的存在, 才使得 SPS 制备的 PMN-PT 陶瓷的铁电性消失了。下面分析纳米微晶对介电性能的影响。

陶瓷材料的电容率的尺寸效应可以认为受三个因素影响, 包括晶界、畴壁和内应力。陶瓷材料可分为晶粒和晶界两个部分, 晶界电容率低。随着粒径减小, 晶界所占体积分数增大, 陶瓷材料电容率下降。另一方面, 内应力和畴壁则使电容率升高。在 SPS 制备的陶瓷材料中, 由于一个“晶粒”是由尺寸小于 10nm 的、结构取向略有差异的纳米微晶所组成, 如此小的纳米微晶明显小于 PMN-PT 材料的铁电临界尺寸, 不会为了减少静电能而产生电畴结构, TEM 结果也证明了这一点。因而, SPS 制备的 PMN-PT 陶瓷和常规法制备的陶瓷相比, 晶界所占的体积分数明显要大, 而且还没有畴壁的贡献, 此外, SPS 制备的陶瓷材料的内应力也可能小于常规方法制备的陶瓷材料, 比如我们用这种方法就制备出了致密的、无缺陷的常规方法无法制备的纯的 PbTiO_3 陶瓷。这三个方面的结果都表明, SPS 制备的 PMN-PT 陶瓷的微观结构特征正是其介电常数明显小于常规法制备的陶瓷的原因。

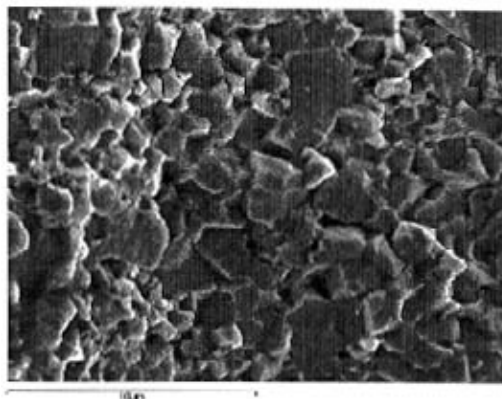


图 6-11 SPS 制备的 PMN-PT 陶瓷的断口形貌

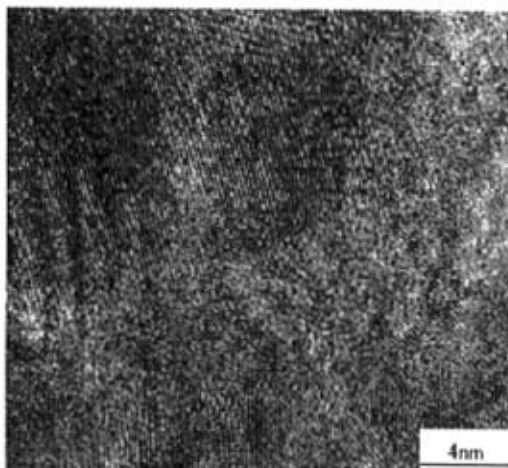


图 6-12 SPS 制备的 PMN-PT 陶瓷的 HRTEM 照片

很显然,这种纳米微晶的存在是非常不稳定的,经过热处理之后可能会发生重结晶,当晶粒内部的纳米微晶消除或纳米微晶长大到铁电临界尺寸以上后,铁电性应该恢复,而介电性能也会得到明显的改善。图 6-13 为不同退火温度下保温 2 小时后试样的 P~E 曲线图,可以发现,1000°C 以下的温度退火仍然没有明显的重结晶现象,而 1000°C 下退火后的样品基本上已经恢复了铁电性。介电性能测试也可以证明了这一点。图 6-14 为不同退火温度下保温 2 小时后样品的介电谱,可以发现,1000°C 下退火后的样品的介电性能明显好于另外两个退火温度下的样品。这些性能是和退火后材料的结构变化相一致的。图 6-15 为样品退后前后热腐蚀的显微结构照片。图 6-15a 为未退火样品热腐蚀后的显微结构照片,热腐蚀温度和 SPS 温度一样,为 800°C,热腐蚀时间为 30 分钟。可以看到,这些颗粒没有棱角,近乎球形,这实际上是开始有以颗粒内的纳米晶为核的重结晶发生,这些颗粒已经不是原来意义上的晶粒,也不同于原来断口看到的“晶粒”。而且颗粒粒度要小于断口看到的“晶粒”,还有一些非常细小,接近纳米尺度的颗粒存在,这些颗粒可能是原先颗粒内的取向不同的纳米尺度的微晶,在热腐蚀过程中,由于温度不够高,相邻的纳米微晶不可能全部合并长大,甚至可能会由于微晶间的晶界比较容易挥发而变形。这主要是因为合并挥发才形成了完全不同于常规烧结热腐蚀后样品的显微结构特征。图 6-15b 为 1000°C 退火 2 小时,抛光后在 950°C 下热腐蚀 30 分钟的显微结构图,明显和图 6-15a 所显示的特征不一样,晶粒和晶界的特征非常明显,和常规法烧结的样品已经差不多了,但还不是完全一样。仍然可以看到有些晶粒仍然是由几个小晶粒构成,这后面的结构特征正是重结晶过程中晶粒合并尚未完全完成留下的痕迹,对研究重结晶有一定的参考价值。为更加清楚的显示这种结构特征,在图 6-16 中给出了一张反应烧结的 PMN-PT 陶瓷的显微结构照片。当然,1000°C 下退火不仅仅只发生一个“晶粒”内部纳米微晶的合并,而且发生了相邻“晶粒”的合并长大等。图 6-17 给出了 1000°C 退火后样品的断口形貌图,图中显示晶粒要比不退火的样品晶粒要大。

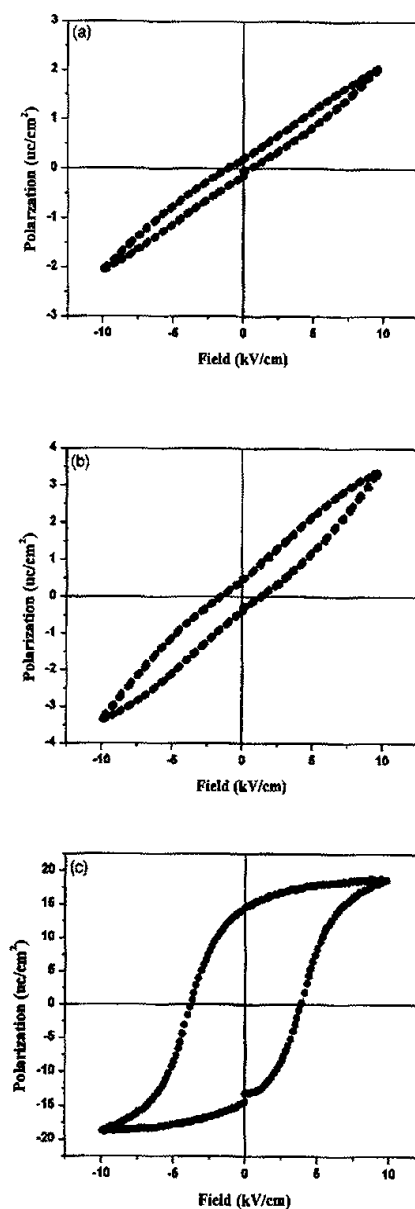


图 6-13 不同退火温度保温 2 小时试样的 $P \sim E$ 曲线

(a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C

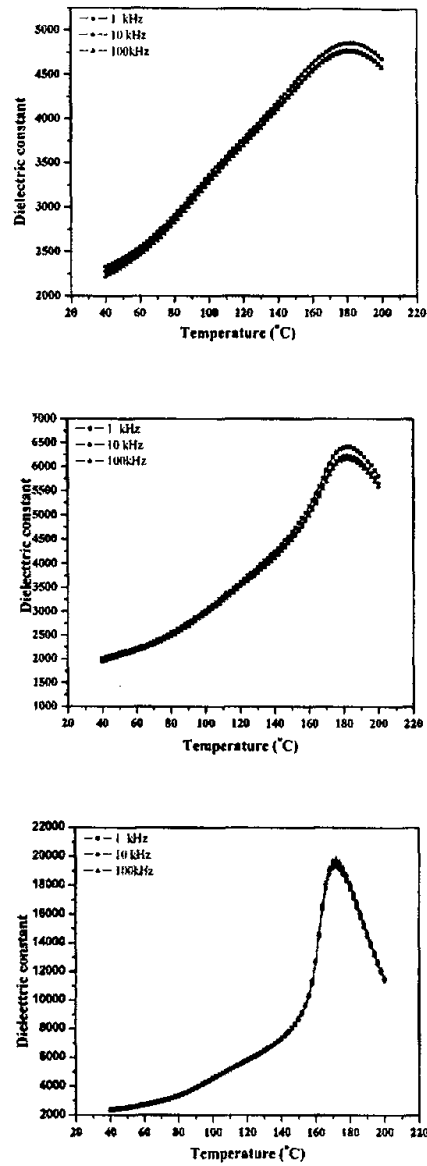


图 6-14 不同退火温度下保温 2 小时试样的介温谱
(a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C

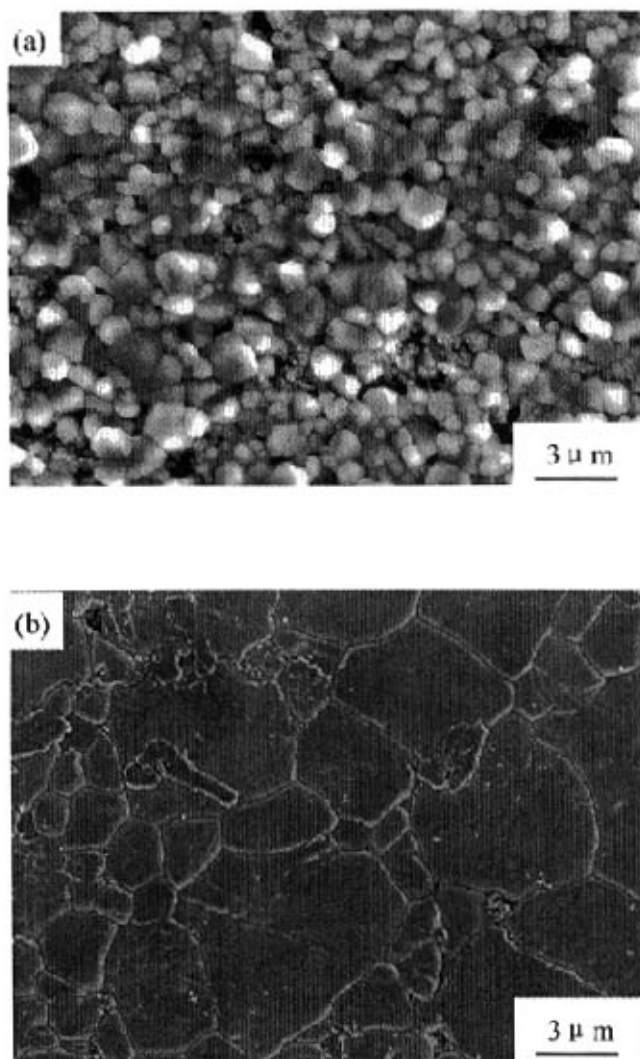


图 6-15 样品退火前后热腐蚀后的显微结构照片

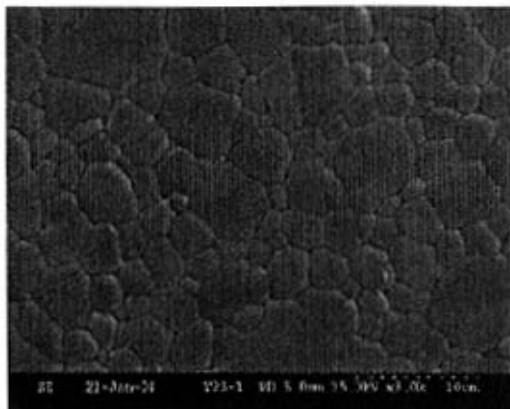


图 6-16 反应烧结的 PMN-PT 陶瓷的显微结构图^[144]

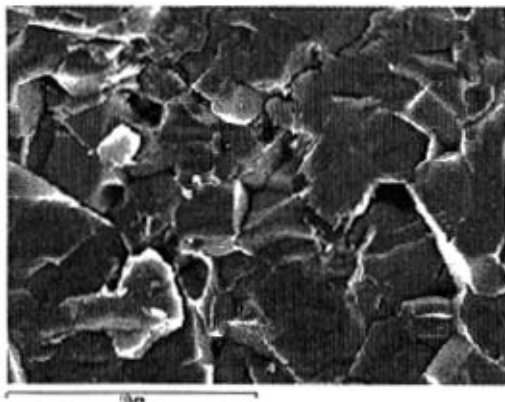


图 6-17 SPS 制备，1000°C 退火后样品的断口形貌图

以上分析了 SPS 工艺制备的 PMN-PT 陶瓷的微观结构和宏观性能之间的关系，发现正是其微观结构特征决定了其宏观性能，其典型的特征就是每个“颗粒”均是由许多在纳米尺度上结构取向一致，而相互间取向又有差异的纳米级微晶所组成。由于采用的并非纳米粉末，而制备的材料是由纳米晶组成，而且仍然保留了原始颗粒的外形，这种现象并不能完全由图 6-2 所示的烧结示意图来解释，在这里，我们提出可能的机理来解释这种现象。

比较热压烧结和 SPS 工艺的区别，唯一的差别在于后者使用了一个大脉

冲电流对粉末颗粒进行了作用,因此,这种结构特征的获得很大程度是由这个脉冲电流引起的。事实上,采用等离子体制备纳米粉体已经非常普遍,因而在 SPS 过程中出现纳米晶是不奇怪的,奇怪的是仍然保留了原始颗粒的形貌。这可能是因为 SPS 过程中,放电或产生等离子体并不是在整个样品中同时进行的,放电首先是发生在那些最容易“击穿”的部位,一个局部区域致密了,另一个地方接着放电并致密化,当然这种间隔是非常短的,正是这种间歇式的局部区域放电才是原始的颗粒形貌仍然能够保留的原因。

这种结构特征的发现对 SPS 制备的材料来说,可能具有普遍性。比如在 SPS 制备的 AlN 陶瓷中也有类似结构的存在。这一发现体现了 SPS 工艺的两重性,一方面,这个微观结构特征对很多性能是非常不利的,如铁电介电及力学性能等,另一方面,这种结构特征是不稳定的,处于高能状态,可以在温度比常规方法低很多的情况下让晶粒进行生长,这对某些材料的制备是非常有好处的,其亚稳定的状态可以通过适当的热处理来调节其最终的微结构状态。我们曾经将这种结构特征引入 PbTiO₃ 陶瓷的烧结,在不加任何添加剂的情况下,直接采用 TiO₂ 和 PbO 为原料,在 700°C 下就可以制备出致密而无缺陷的 PbTiO₃ 陶瓷,据我所知,还没有采用常规方法制备出致密而无缺陷的 PbTiO₃ 陶瓷的报道。另外,这个结构特征的发现,可能为我们提供纳米陶瓷材料提供新的思路。

6.5 本章小结

本章首先采用放电等离子法制备了致密的 PMN-PT 陶瓷材料,对其结构和性能特征进行了分析,发现一个“颗粒”是由许多结构取向一致的纳米微晶所组成,这些结构取向一直的区域的尺寸明显小于这个材料的铁电临界尺寸。这个结构特征正是 SPS 制备的 PMN-PT 陶瓷铁电性消失和介电性能明显低于常规烧结的陶瓷的原因。这种亚稳定的结构特征在经过 1000°C 的退火后消失,陶瓷的铁电和介电性能恢复到和常规方法制备的陶瓷差不多的水平。

这种结构特征的发现不仅解释了电性能的特征,而且可以对我们解释 SPS 制备的材料的其它性能方面提供借鉴,可能为我们制备纳米陶瓷材料提供新的思路。

冲电流对粉末颗粒进行了作用,因此,这种结构特征的获得很大程度是由这个脉冲电流引起的。事实上,采用等离子体制备纳米粉体已经非常普遍,因而在 SPS 过程中出现纳米晶是不奇怪的,奇怪的是仍然保留了原始颗粒的形貌。这可能是因为 SPS 过程中,放电或产生等离子体并不是在整个样品中同时进行的,放电首先是发生在那些最容易“击穿”的部位,一个局部区域致密了,另一个地方接着放电并致密化,当然这种间隔是非常短的,正是这种间歇式的局部区域放电才是原始的颗粒形貌仍然能够保留的原因。

这种结构特征的发现对 SPS 制备的材料来说,可能具有普遍性。比如在 SPS 制备的 AlN 陶瓷中也有类似结构的存在。这一发现体现了 SPS 工艺的两重性,一方面,这个微观结构特征对很多性能是非常不利的,如铁电介电及力学性能等,另一方面,这种结构特征是不稳定的,处于高能状态,可以在温度比常规方法低很多的情况下让晶粒进行生长,这对某些材料的制备是非常有好处的,其亚稳定的状态可以通过适当的热处理来调节其最终的微结构状态。我们曾经将这种结构特征引入 PbTiO₃ 陶瓷的烧结,在不加任何添加剂的情况下,直接采用 TiO₂ 和 PbO 为原料,在 700°C 下就可以制备出致密而无缺陷的 PbTiO₃ 陶瓷,据我所知,还没有采用常规方法制备出致密而无缺陷的 PbTiO₃ 陶瓷的报道。另外,这个结构特征的发现,可能为我们提供纳米陶瓷材料提供新的思路。

6.5 本章小结

本章首先采用放电等离子法制备了致密的 PMN-PT 陶瓷材料,对其结构和性能特征进行了分析,发现一个“颗粒”是由许多结构取向一致的纳米微晶所组成,这些结构取向一直的区域的尺寸明显小于这个材料的铁电临界尺寸。这个结构特征正是 SPS 制备的 PMN-PT 陶瓷铁电性消失和介电性能明显低于常规烧结的陶瓷的原因。这种亚稳定的结构特征在经过 1000°C 的退火后消失,陶瓷的铁电和介电性能恢复到和常规方法制备的陶瓷差不多的水平。

这种结构特征的发现不仅解释了电性能的特征,而且可以对我们解释 SPS 制备的材料的其它性能方面提供借鉴,可能为我们制备纳米陶瓷材料提供新的思路。

第七章 织构化陶瓷材料的制备技术探索

7.1 引言

正如前面所介绍的那样,以 PMN-PT 和 PZN-PT 单晶为代表的弛豫基压电单晶,无论在压电常数 d_{33} 还是机电耦合系数 K_{33} ,以及最大场致应变 S_m 均比现在广泛引用的 PZT 陶瓷要高出许多,可以预见,此类材料如果在诸如医用 B 超探头、声纳及驱动器等压电器件上得到应用,必将大大提高这些器件的性能^[75]。弛豫压电单晶材料的制备及其性能表征被认为是铁电领域 50 年来最激动人心的发现,可能成为铁电领域内产业化最快的成果。但是,这些材料在得到广泛应用前,还有很多关键问题需要得到解决,最主要的问题还是集中在单晶的制备上。

PZN-PT 单晶的生长工艺过去主要是依靠高温熔融法,尺寸也比较小,我国上海硅酸盐研究所比较早就利用坩埚下降法,拉制出了 PMN-PT 单晶^[74]。然而单晶生长工艺仍有一些问题很难解决:首先是由该组成(PMN-PT)的固溶体相图所决定的,固液相不同成分所造成的分凝现象,使晶体成分很不均匀,而材料的性能对组分很敏感,因而性能很不稳定;其次它的尺寸较小;另外是成本较高(目前国际上由实验室少量供应的单晶片的价格,在每平方毫米 2 美元左右)。这些都成为此类单晶材料商品化的重要障碍。近几年来,在单晶制备上所取得的进展主要体现在尺寸变大上,而对组分均匀性方面没有多大的进展,因而材料还未走向实用化。近几年来,为找到一种简单而便宜的生产单晶材料的方法,国际上有科研小组曾经利用传统陶瓷制备方法,融入晶粒过渡长大的思想,开展了多晶向单晶转化的研究,取得了不少好的结果。里海大学的 Harmer 教授课题小组较早就研究了以同质(PMNT)及异质(SrTiO_3)单晶,埋在陶瓷粉末中,使其周围长出与单晶取向相同的大晶粒区域,但毕竟尺度有限,而且很费时间,报导指出长成 1-2mm 的晶体需要在 1140°C 下热处理 140 小时^[145-148]。多晶转化法作为该组分晶体生长及晶粒成长的实验研究是有价值的,但要制备出具有实际用途的材料是非常困难的,因而实际应用开发前景并不被看好。

正如在第一章所介绍的那样,和其它压电单晶材料一样,PMN-PT 和 PZN-PT 单晶在结构和性能上也具有明显的各向异性,其最佳性能是在准同型相界的菱方晶系一侧,虽然菱方相中微区的自发极化方向是在 $\langle 111 \rangle$ 方向上,但单晶在 $\langle 111 \rangle$ 及 $\langle 001 \rangle$ 方向的介电及压电性能大不一样,其最佳性能都是在 $\langle 001 \rangle$ 方向上。因此如果能用陶瓷制备工艺生产具有择优取向的多晶 PMNT 和 PZNT 陶瓷,虽然其性能不可能与同组分单晶完全相比,但可以期望会较常规的陶瓷材料有较大提高,而在均匀性、尺寸及经济上都可以使单晶制备中的困难问题得到较好的解决。宾州州立大学 Messing 教授领导的科研小组在这方面开展了许多有意义的工作。他们采用一种叫做 TGG (Templated grain growth) 的技术路线,这种技术方案就是在 PMNT 粉末基体中均匀地埋入有一定取向的异质同结构(钙钛矿结构)微晶,而后在粉体烧成时,使多晶陶瓷以此为晶核,长成有相应择优取向的“丝织构”陶瓷。TGG 方法过去曾用于生产 Al_2O_3 、莫来石等织构化陶瓷^[94-96]。Messing 等曾做过大量试验,尝试过用各种不同材料做“模晶”,发现要形成织构化 PMNT 陶瓷,只有 $\langle 001 \rangle$ 取向的 BaTiO_3 才是较理想的“模晶”材料^[90]。从报导看织构化陶瓷的某些性能确有改善^[91],但是 $\langle 001 \rangle$ 取向的 BaTiO_3 微晶片的制造却非常困难,成为大批量生产织构陶瓷的瓶颈。此外,加入地 BaTiO_3 对性能也有很大的影响,外加量大了更甚,量太少又影响织构程度^[90]。

本章主要是在制备出 $\langle 001 \rangle$ 取向的 SrTiO_3 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\langle 111 \rangle$ 取向的 BaTiO_3 片状单晶的基础上,对以这三种单晶为模板制备织构化陶瓷中进行了一些有益的探索,并以 $\langle 001 \rangle$ 取向的 SrTiO_3 片状单晶为模板制备出了具有 $\langle 001 \rangle \{uvw\}$ 丝织构的 PMN-PT 陶瓷材料。

7.2 实验过程

采用熔盐法合成三种模板材料,具体的合成条件及合成效果在下一节有更详细的介绍。将合成好的模板和 PMN-PT 粉末进行混合,利用 SPS 技术进行烧结,采用 XRD 和 SEM 来检测和观察模板在致密化过程中的稳定性。由于 SPS 技术的特点,可以找到合适的温度,使得材料既完全致密化而且模板又能稳定存在,因此相对其它致密化技术,包括热压烧结,无压烧结等,SPS

技术可能会减少致密化过程中模板的损耗。将 PMN-PT 粉料和一定量的模板进行混匀合后，加入粘结剂 PVA、增塑剂甘油和脱模剂液体石蜡后，经轧膜成厚度在 80~100um 的坯体后叠层，干压后排胶，采用 SPS 技术进行烧结。烧结致密的陶瓷进行热处理得到最终需要的陶瓷材料。利用 XRD 和 SEM 进行织构程度研究。图 7-1 为本实验的工艺流程图。

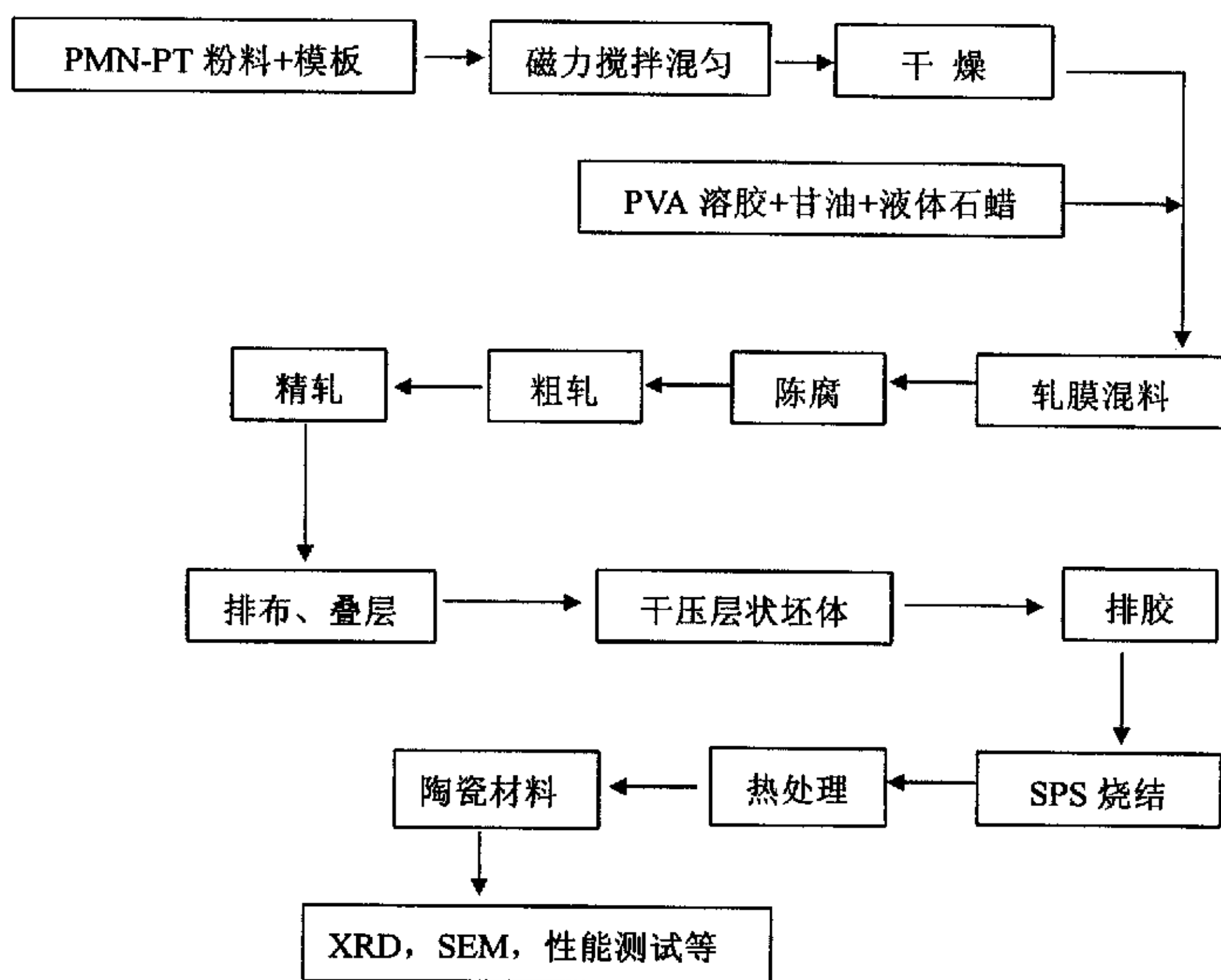


图 7-1 实验工艺流程图

在整个实验过程中，模板的定向排列是关键，本实验是通过轧膜和叠层来实现的，而排胶过程中坯体起泡和翘起都将破坏前面工艺取得的定向效果。经多次实验，采用如图 7-2 所示的排胶过程可以很好的解决起泡和翘起问题。其中 100℃ 保温是为了排出残余的水分，210℃ 保温是为了甘油的氧化分解，260℃ 保温是为了 PVA 的氧化分解，450℃ 保温是为了排出残余在坯体中的碳。

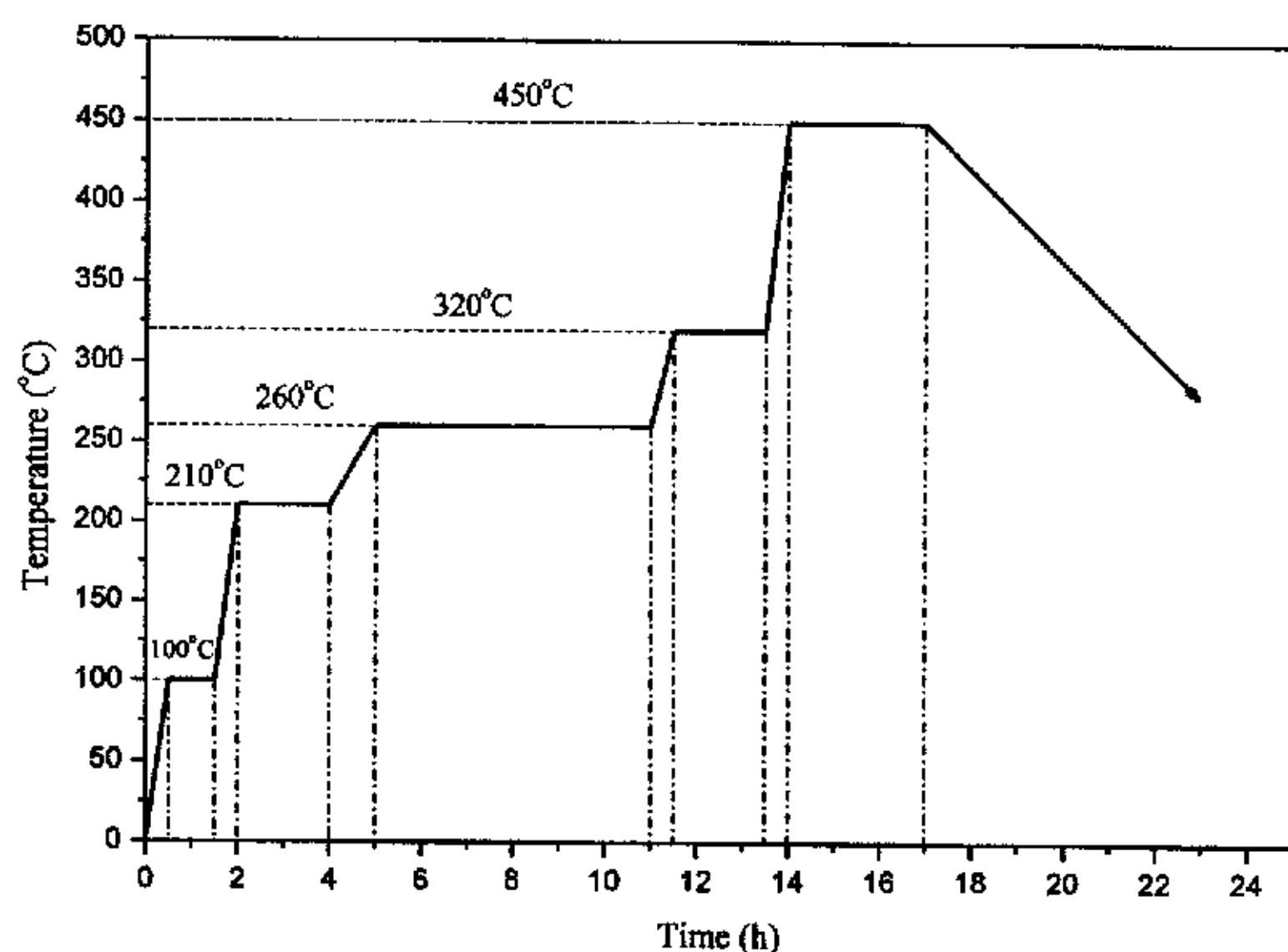


图 7-2 排胶曲线

最后，对织构化程度的表征也是一个值得研究的课题，在本实验中，将利用 x 射线衍射来测定织构化程度，采用广泛应用的 Lotgering 法^[149]，定量计算织构化程度因子 f ，这个计算公式是针对 $\{00l\}<uvw>$ 型织构提出来的，表达式如下：

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (7-1)$$

在公式 7-1 中， P 是针对织构试样的， P_0 是针对无织构试样的，具体的表达式如下：

$$P = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (7-2)$$

$$P_0 = \frac{\sum I_{0(00l)}}{\sum I_{0(hkl)}} \quad (7-3)$$

这个公式也可以推广到其它类型的织构。对于 $\{hhh\}<uvw>$ 型织构，

$$P = \frac{\sum I_{(hhh)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (7-4)$$

$$P_0 = \frac{\sum I_{0(hhh)}}{\sum I_{0(hkl)}} \quad (7-5)$$

当无择优取向时, $P=P_0$, 故 $f=0$; 当有完全理想的织构时, $P=1$, 故 $f=1$ 。实际的织构材料中 $0 < f < 1$ 。Lotgering 法简便而又给出定量的结果, 故几十年来在陶瓷材料, 尤其是 $\{00l\}$ 轴向织构材料中一直得到沿用。这种方法虽然给出的是一个具体的数字, 但不同材料之间的对比没有意义, 而且即使对同样的实验样品, 对无织构或者随机取向陶瓷材料的 XRD 图谱的选择也会影响 f 的大小, 而且不是标志织构材料取向程度的本征参量, 张孝文教授曾经对这个问题进行过详细的讨论, 并提出了一种测量及计算的方法^[150]。不过对于同一组实验, 其大小还是具有相对意义的, 而且由于 Lotgering 的实验方法和计算过程相对简便, 因而本实验仍然采用 Lotgering 因子来表征材料的织构化程度。

7.3 模板的制备

在 TGG 工艺路线中, 可以用来做模板的材料必须满足一定的条件, 首先必须要和基质在晶体结构和晶格常数上匹配, 差别太大晶粒不会以模板晶体为核进行生长; 其次, 模板晶体要有一定的稳定性, 要保证在热处理过程中至少要以模板为核进行晶粒长大之前, 模板晶体都要是稳定的; 此外, 模板晶体必须是板状或片状、针状或纤维状, 这样才可以采用一定的成形工艺来定向排列模板。

由于无法制备出片状或板状、针状或纤维状的 PMN-PT 微晶, 因此只能采用异质同构的单晶体作为模板。在本实验中, 选择和 PMN-PT 具有相同结构但比较容易合成的 SrTiO_3 和 BaTiO_3 以及含 Bi 层状钙钛矿 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 作为模板进行织构化陶瓷制备技术的探索。

$$P = \frac{\sum I_{(hhh)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (7-4)$$

$$P_0 = \frac{\sum I_{0(hhh)}}{\sum I_{0(hkl)}} \quad (7-5)$$

当无择优取向时, $P=P_0$, 故 $f=0$; 当有完全理想的织构时, $P=1$, 故 $f=1$ 。实际的织构材料中 $0<f<1$ 。Lotgering 法简便而又给出定量的结果, 故几十年来在陶瓷材料, 尤其是 $\{00l\}$ 轴向织构材料中一直得到沿用。这种方法虽然给出的是一个具体的数字, 但不同材料之间的对比没有意义, 而且即使对同样的实验样品, 对无织构或者随机取向陶瓷材料的 XRD 图谱的选择也会影响 f 的大小, 而且不是标志织构材料取向程度的本征参量, 张孝文教授曾经对这个问题进行过详细的讨论, 并提出了一种测量及计算的方法^[150]。不过对于同一组实验, 其大小还是具有相对意义的, 而且由于 Lotgering 的实验方法和计算过程相对简便, 因而本实验仍然采用 Lotgering 因子来表征材料的织构化程度。

7.3 模板的制备

在 TGG 工艺路线中, 可以用来做模板的材料必须满足一定的条件, 首先必须要和基质在晶体结构和晶格常数上匹配, 差别太大晶粒不会以模板晶体为核进行生长; 其次, 模板晶体要有一定的稳定性, 要保证在热处理过程中至少要以模板为核进行晶粒长大之前, 模板晶体都要是稳定的; 此外, 模板晶体必须是板状或片状、针状或纤维状, 这样才可以采用一定的成形工艺来定向排列模板。

由于无法制备出片状或板状、针状或纤维状的 PMN-PT 微晶, 因此只能采用异质同构的单晶体作为模板。在本实验中, 选择和 PMN-PT 具有相同结构但比较容易合成的 SrTiO_3 和 BaTiO_3 以及含 Bi 层状钙钛矿 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 作为模板进行织构化陶瓷制备技术的探索。

7.3.1 <001>取向 SrTiO_3 片状晶的制备

SrTiO_3 具有简单钙钛矿结构，室温下属于立方结构，晶格常数约为 0.4nm，和 PMN-PT 具有相同的结构，晶格常数相差也比较小，满足了 TGG 工艺对结构匹配的要求。

要合成具有合适取向的片状 SrTiO_3 晶体，可以采用水热法和熔盐法，本实验采用熔盐法来合成片状的 SrTiO_3 晶体，由于 SrTiO_3 室温下已经就是立方相，因而直接合成片状的 SrTiO_3 晶体是不可能的，必须首先合成一个各向异性比较大的，而且和其外延关系比较合适的中间体，然后以中间体为模板，合成片状的 SrTiO_3 晶体。在 SrO-TiO_2 相图中， $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 可能是一个非常好的中间体，它属于四方相，具有 Ruddlesden-Popper 层状钙钛矿结构，晶格常数为 $a=0.390$ ， $c=2.038\text{nm}$ ，因而比较容易形成<001>取向的片状 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体。 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 SrTiO_3 的晶体结构上的外延关系才是合成<001>片状 SrTiO_3 的基础。它们的外延关系如图 7-1 所示。

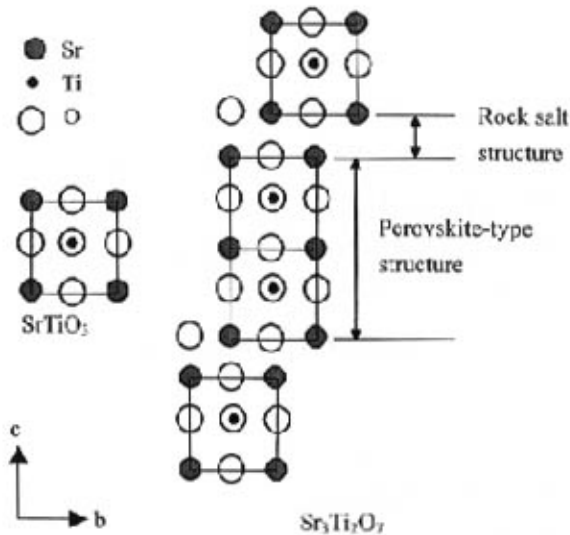
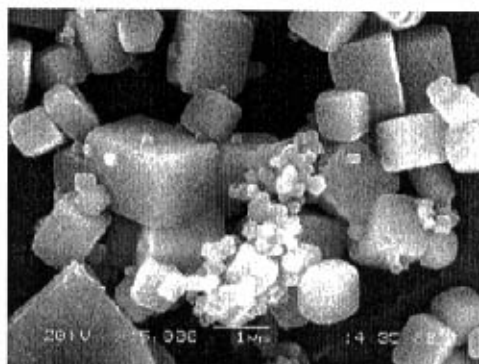


图 7-1 SrTiO_3 的晶体结构及其和 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的外延关系^[151, 152]

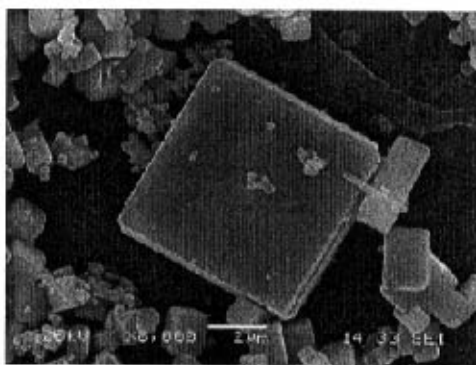
下面简要介绍合成工艺过程。

原料为 SrCO_3 、 TiO_2 ，熔盐的组成为 NaCl 和 KCl ，按照 NaCl-KCl 二元相图，最低共熔点处的配方为 NaCl 和 KCl 的比例为 1: 1。首先按照 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的组成配比，加入等重量的熔盐原料，加入适量的丙酮，以直径约为 3—5mm 的 ZrO_2 球作为介质，球磨 24 小时后烘干，烘干的粉料密闭在氧化铝坩埚中，放在马弗炉中，1300°C 下保温 4 小时，然后炉冷至室温。合成好后用热的去离子水清洗 20 遍以上，得到如图 7-2 所示的 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体。三张图片显示了不同尺度大小的晶体，晶粒发育比较完整，图 7-2a 显示的是尺寸在 1 μm 及以下的小晶体，这些晶体在外形上基本是立方体，图 7-2a 和 7-2b 显示的是片状晶体。 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体有大有小，将对下一步合成的产物的尺寸大小及分布产生决定性的影响，必须尽可能分离出小的晶粒，留下相对较大的晶粒作为下一步合成的中间产物。一种比较简单的方法是，利用不同尺度的晶粒在沉降过程中速度的不同到达分离的效果，即将粉料搅拌放置一分钟，倒出上面含细小晶粒的部分，留下底部较大的片状晶体，多次重复就获得可以作为下一步合成模板的中间体。

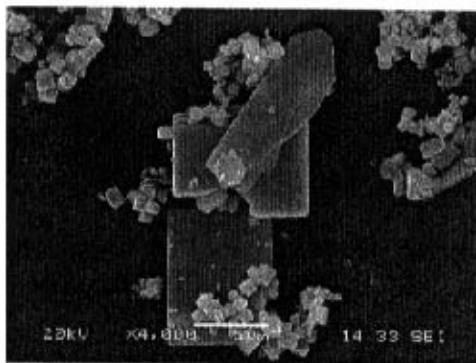
将合成好的 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体和 TiO_2 按 1:1 摩尔进行配比，加入等重量的熔盐组分，用磁力搅拌器搅拌 48 小时，烘干后密闭在氧化铝坩埚中，放入马弗炉中以 10°C/min 的升温速率加热到 1200°C，在 1200°C 下保温 4 小时，然后炉冷至室温。合成好后用热的去离子水清洗 20 遍以上，得到如图 7-3 所示的晶体，XRD 实验证实就是 SrTiO_3 晶体。从图中可以看到，大部分片状晶粒在长和宽两个方向的尺寸在 10~40 μm 之间，同时还有一些在纳米尺度的晶粒。图 7-4a 是得到的 SrTiO_3 的 XRD 图谱，图 7-4b 是 SrTiO_3 的标准图谱（JCPDS 05-634）。比较两张图谱，可以发现，合成的 SrTiO_3 的最强衍射为(200)面，而标准卡片为(110)，这说明在合成的 SrTiO_3 中，大部分为<001>取向的片状单晶，或者统计上来说，合成的 SrTiO_3 晶体为<001>取向。这是因为这种大的宽厚比的晶粒，在 XRD 实验制样过程中，由于压力的作用，(001)面趋向于平行于表面，因而(001)面参加衍射的几率显著增大，最后就得到如图 7-4 所示的 XRD 曲线。



(a)

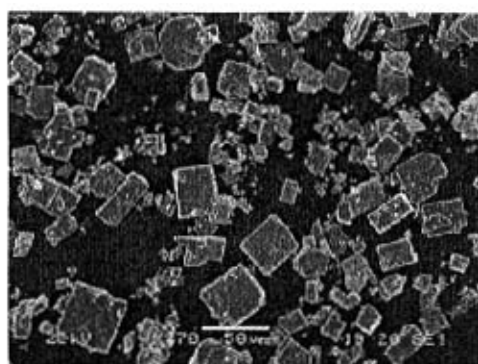


(b)

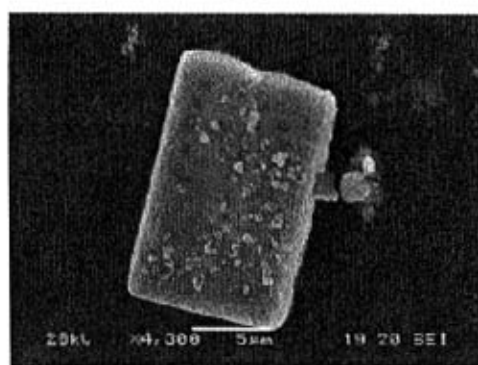


(c)

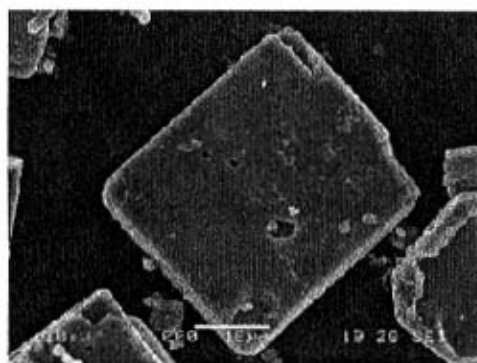
图 7-2 熔盐法合成的 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体形貌图



(a)

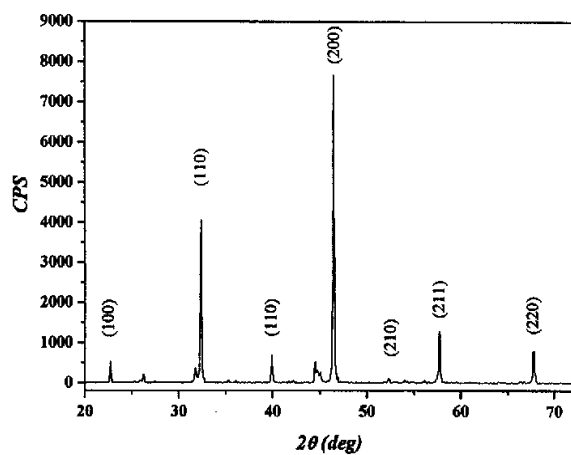


(b)

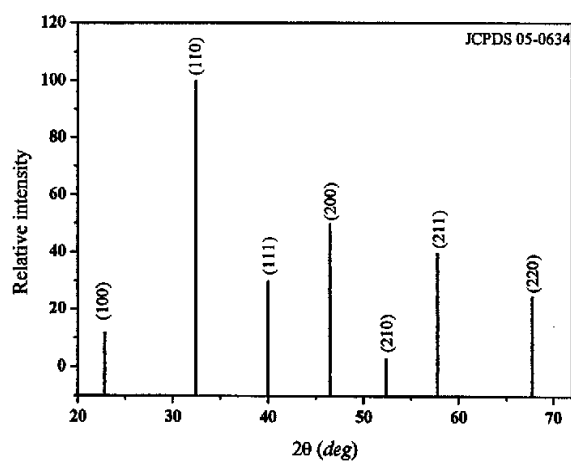


(c)

图 7-3 熔盐法合成的 SrTiO_3 的形貌图

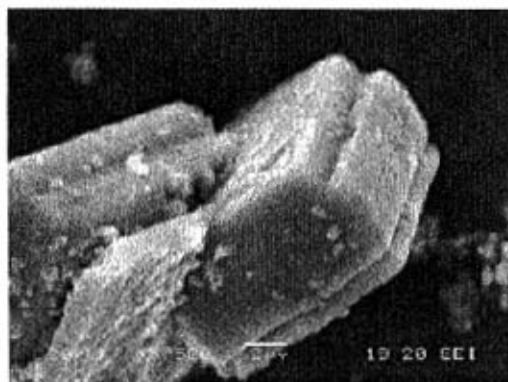


(a)



(b)

图 7-4 合成的 SrTiO_3 的 XRD 图谱(a)和 SrTiO_3 的标准图谱(b)

图 7-5 SrTiO_3 生成的两种机制

虽然 SrTiO_3 和 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 有很好的外延关系，但不能表明所有的 SrTiO_3 均为 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 拨出 Sr-O 层得到，已有的研究表明，除了这种机制外，另一种机制也在起作用，即 TiO_2 在 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的 (001) 表面上发生溶解-析出，生成细小的 SrTiO_3 晶粒，图 7-5 就很好的显示了这两种机制在生长 SrTiO_3 同时存在。很显然，必须限制或减少溶解-析出机制的影响。

7.3.2 $\langle 111 \rangle$ 取向的 BaTiO_3 片状晶的制备

早在 20 世纪 50 年代，Remeika 和 Devries 等人就用助熔剂法生长出边长约为 2cm、厚度约为 0.1mm 的 BaTiO_3 晶体。他们将 30mol% 的 BaTiO_3 粉末，70mol% KF （作助熔剂）和 0.2mol% Fe_2O_3 （补偿高温下氧缺失，防止电导率增大）混合均匀，放在铂金坩埚中，在马弗炉中升温至 1175°C，保温 8 小时，然后缓慢冷却至 875°C，在该温度下将仍保持液态的 KF 倒出，再以 10~50°C/h 的速度冷却至室温。最后用热水将坩埚中残余的 KF 清洗干净，即得到 BaTiO_3 单晶。通过改变工艺参数，可以得到不同尺寸的片状晶体。很明显，这种方法比较复杂而危险，并且合成的片状晶对于 TGG 工艺来讲仍然偏大，将增加 BaTiO_3 的加入量，或者增加晶粒生长的距离，对获得性能较好的 PMN-PT 不利。下面我们将采用比较简单的熔盐法合成 $\langle 111 \rangle$ 取向 BaTiO_3 片状晶体。

BaTiO_3 室温下为四方相，其 c/a 约为 1.01，在合成稳定范围内，将为立方

相，因而直接合成 BaTiO_3 片状晶体有一定的难度，必须采取类似于 SrTiO_3 的合成工艺路线。经查 BaTiO_3 - TiO_2 相图，可以选择 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 作为合成 BaTiO_3 的中间体。 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 是单斜相结构， $a=0.9887\text{nm}$ ， $b=1.7096\text{nm}$ ， $c=1.8918\text{nm}$ ， $\beta=98.72^\circ$ 。而且 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 和 BaTiO_3 的拓扑关系为 $(001)_{\text{B6T17}}// (111)_{\text{BT}}$ ， $[010]_{\text{B6T17}}// [110]_{\text{BT}}$ ，其中 B6T17 为 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 的简写，BT 为 BaTiO_3 的简写。这种关系保证了 $\langle 111 \rangle$ 取向的 BaTiO_3 晶体可以以 $\langle 001 \rangle$ 取向的 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 晶体为模板制得。

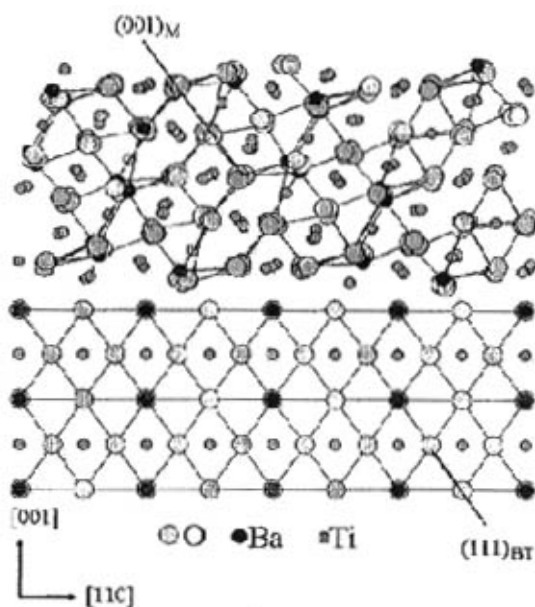


图 7-6 BaTiO_3 和 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 的拓扑关系^[153]

下面简要介绍合成工艺过程。原料为 BaCO_3 和 TiO_2 ，按照生成 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 进行配比，加入等重量的熔盐组成化合物，熔盐为 NaCl 和 KCl 等摩尔组成，球磨 24 小时后烘干，烘干粉料密闭在氧化铝坩埚中，放入马弗炉中在 1200°C 下保温 4 小时，冷却至室温后用热的去离子水清洗掉 NaCl 和 KCl ，至少要清洗多遍，这样即得到了如图 7-7 所示的 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 片状晶体。比较大的晶粒尺寸在 $40\mu\text{m}$ 左右，小的在 $20\mu\text{m}$ 左右，由于分散的关系，一个视域内的晶粒比

较少，没有获得晶粒尺寸大小的整体印象。另外，还有一些小的团聚物，可能是没有反应完全的 TiO_2 。

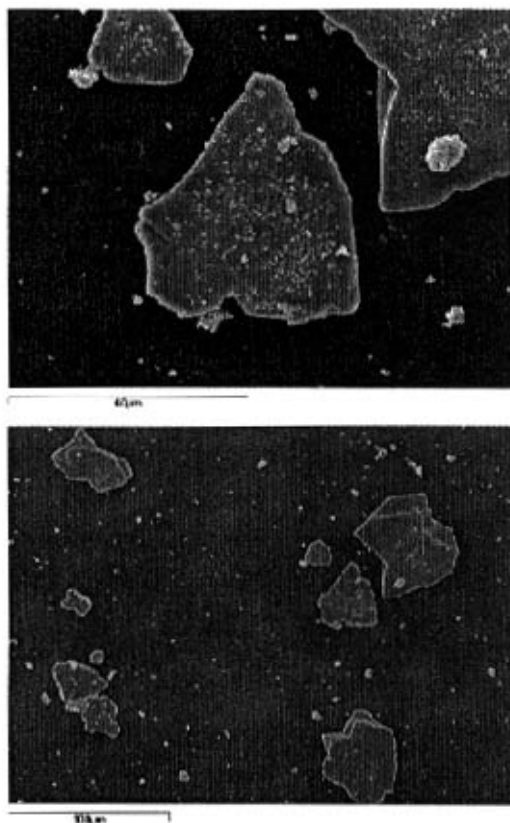


图 7-7 熔盐法合成的 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 晶体形貌图

将合成的 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 晶体作为原料，按照合成 BaTiO_3 的配比，加入适量的 BaCO_3 ，同时加入等重量的熔盐组分，在磁力搅拌器上搅拌 48 小时，烘干后密闭在氧化铝坩埚中，在马弗炉里 1200°C 保温 4 小时，冷却至室温后用热的去离子水清洗掉，这样就获得了如图 7-8 所示的 BaTiO_3 片状晶体。所获得 BaTiO_3 片状晶体在尺寸上差别非常明显，大的可以达到 $40\mu\text{m}$ 以上，小的可能才在 $1\mu\text{m}$ 左右，这种明显的尺寸差异，一方面需要通过实验工艺参数来调节，另外也可以在合成后采用物理方法来分离，比如利用晶粒大小的不同

其沉降速度的差异来达到分离的效果。

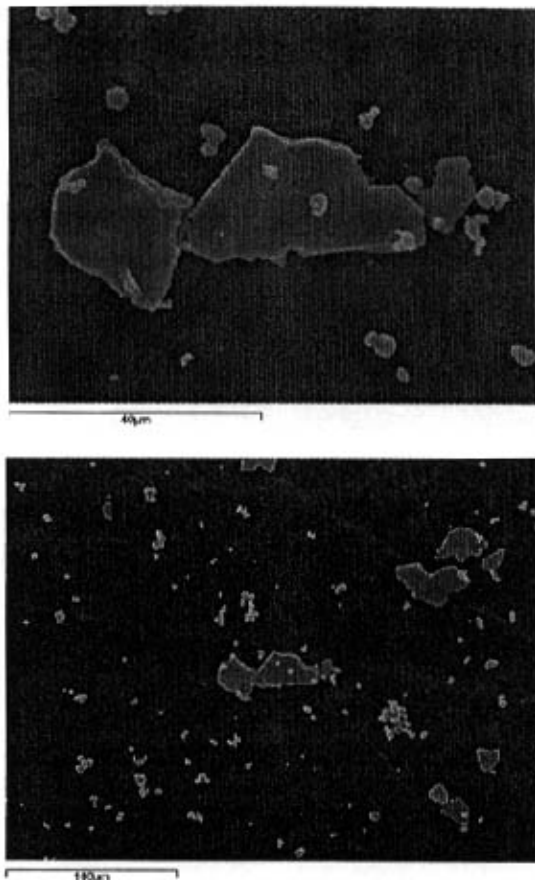
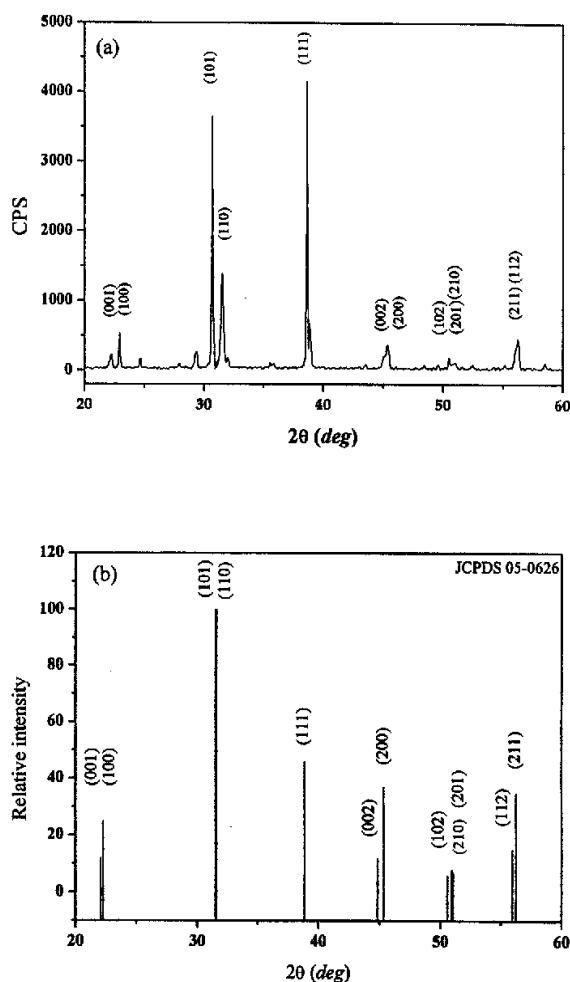


图 7-8 熔盐法合成的 BaTiO_3 晶体的形貌图

获得的晶体可以用 XRD 实验来证明就是我们需要的 $\langle 111 \rangle$ 取向的片状 BaTiO_3 晶体。图 7-9 是熔盐法获得的晶体的 XRD 图谱及四方相 BaTiO_3 的标准图谱(JCPDS 05-0626)。比较两张图谱,可以发现合成的主要是四方 BaTiO_3 , 同时还有少量的杂质相, 而且(111)面衍射峰明显增强, 表明合成的粉料中的片状晶体为 $\langle 111 \rangle$ 取向的 BaTiO_3 晶体。根据资料调研的结果, 目前还没有合成 $\langle 111 \rangle$ 取向的 BaTiO_3 晶体的报道, 更没有利用它来制备具有四方相结构的 $\{111\} \langle uvw \rangle$ 型织构化陶瓷材料的报道。


 图 7-9 熔盐法制备粉料的 XRD 图谱 (a) 及 BaTiO_3 的标准图谱(b)

7.3.3 片状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶体的合成

钛酸铋是含铋层状化合物的代表, 具有居里温度高、介电常数低、老化速率小等特点, 适用于高温、高频的工作环境。又因为组成中不含 Pb 元素, 对环境污染小, 使其成为无铅压电材料的重要组成部分, 但其晶体结构对称性较低而压电活性低, 且矫顽场太大而不易极化, 因而其应用受到限制。对本实验来说, 钛酸铋低的对称性对合成片状的微晶是非常有利的, 早在 20 世

纪 70 年代, Kimura 和 Yamaguchi 就已经系统的研究了熔盐组成对合成的钛酸铋在形貌和组成等方面的影响, 所得到的结论对目前合成片状钛酸铋仍然有非常好的指导意义^[154]。下面简要介绍合成工艺过程。以 Bi_2O_3 和 TiO_2 为原料, 按生成钛酸铋的方程式进行配比。采用 NaCl-KCl 为盐类, NaCl 和 KCl 摩尔比为 1:1。配比粉料和盐类的重量比为 1:1。粉料和盐类在一起球磨 24 小时后烘干, 烘干料密闭在氧化铝坩埚中, 在 1000°C 下保温 2 小时, 合成如图 7-10 所示的钛酸铋片状微晶。微晶为无规则片状, 大多数晶体尺寸在 $5\sim 10\mu\text{m}$ 之间。图 7-11 为熔盐法制备 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉料的 XRD 图谱及 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 标准图谱, 结果表明, 合成了 $\langle 001 \rangle$ 取向的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 片状微晶。

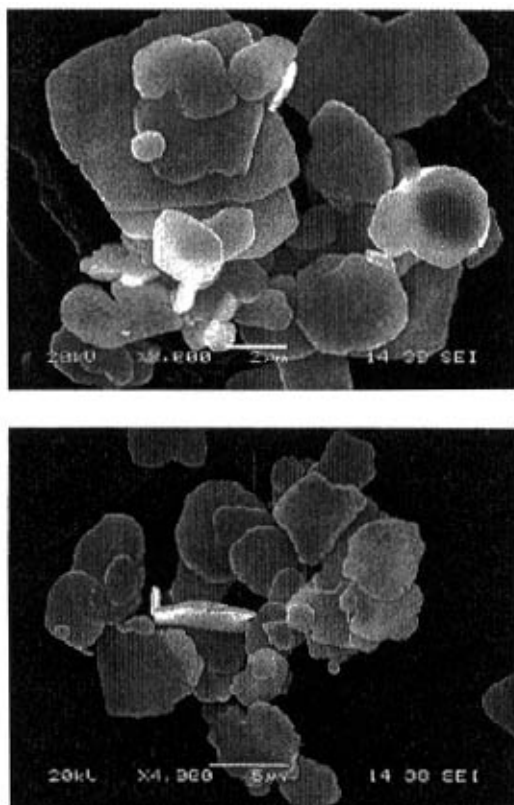
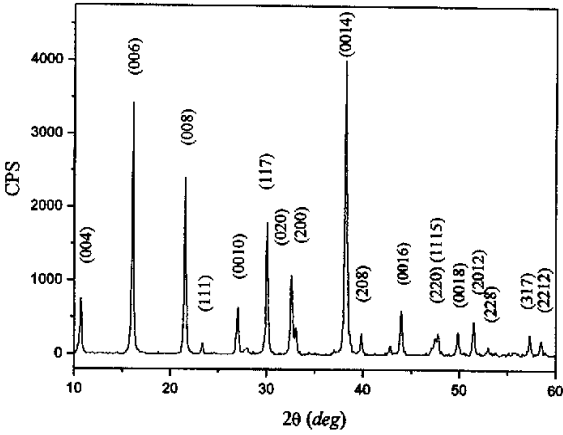
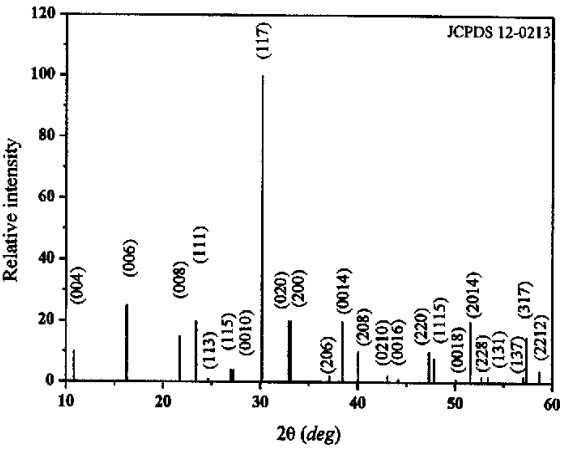


图 7-10 熔盐法合成的钛酸铋的 SEM 照片



(a)

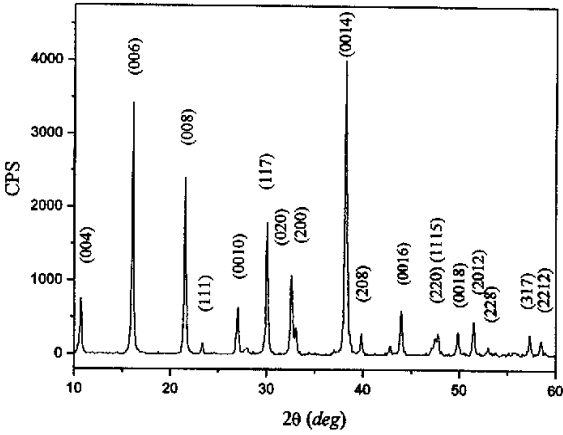


(b)

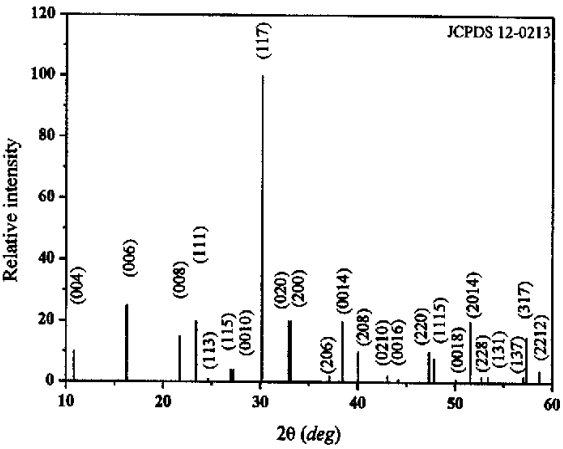
图 7-11 熔盐法制备 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉料的 XRD 图谱 (a) 及 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 标准图谱(b)

7.4 致密化过程中模板的稳定性

TGG 工艺过程中，模板要发挥作用，其稳定性非常重要。模板的稳定性



(a)



(b)

图 7-11 熔盐法制备 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉料的 XRD 图谱 (a) 及 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 标准图谱(b)

7.4 致密化过程中模板的稳定性

TGG 工艺过程中，模板要发挥作用，其稳定性非常重要。模板的稳定性

取决于模板和基质的尺寸差异，取决于模板和基质的表面自由能，取决于两者的饱和溶解度等。对于 TGG 过程来讲，找到合适的模板是成功与否的关键。本节主要是研究三种模板在放电等离子烧结过程中的稳定性，

7.4.1 SrTiO_3 的稳定性

将 PMN-PT 粉料和片状 SrTiO_3 微晶混合均匀，然后利用 SPS 技术进行烧结，烧结后的陶瓷样品表面去除石墨纸后进行 XRD 实验，看是否仍然有 SrTiO_3 存在，同时利用扫描电镜来观察 SrTiO_3 的状态。表观上看， 650°C 和 675°C 的烧成温度还无法使得陶瓷完全致密化，而在 700°C 及以上两个温度都可以制备出完全致密的块体材料。图 7-12 是烧结陶瓷样品的显微结构照片，图中清楚地显示钛酸锶微晶仍然存在，当然这并不表明致密化过程中完全没有发生钛酸锶的消耗（主要是和基体形成固溶体）。图 7-13 是采用 SPS 技术，不同温度烧结的陶瓷样品的 XRD 图谱，可以看出，在 $650\sim 750^\circ\text{C}$ 烧结温度范围，钛酸锶的衍射峰都是存在的，而且相对强度也没有太大的变化，表明钛酸锶在此温度范围内都是稳定的。

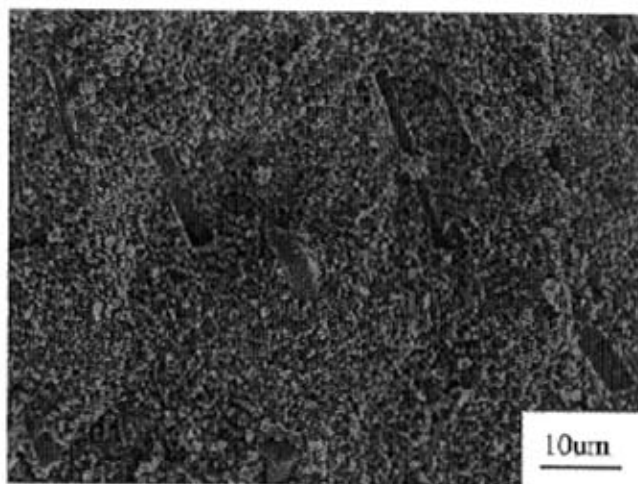


图 7-12 700°C 下 SPS 制备的含 SrTiO_3 样品的断口形貌图

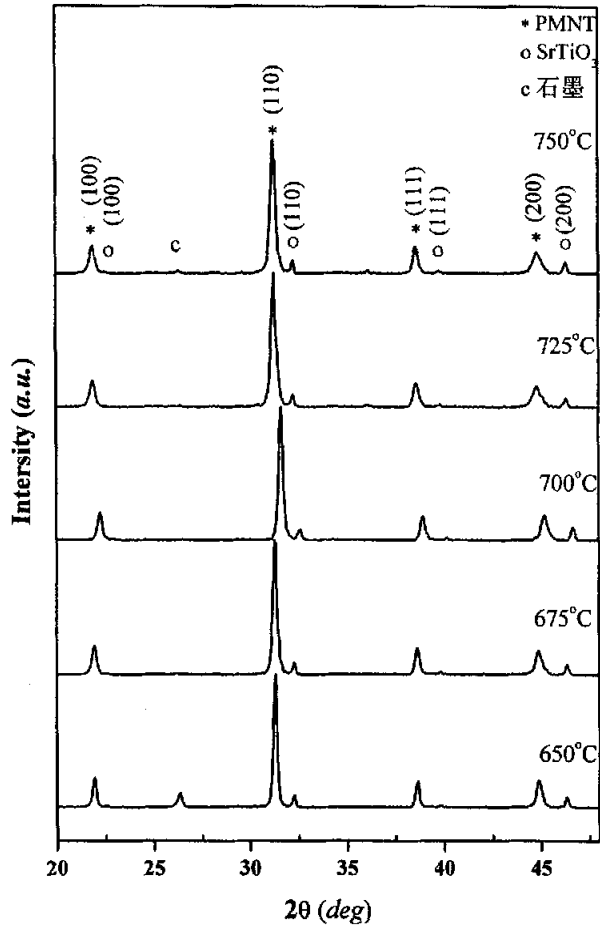


图 7-13 不同温度下 SPS 制备的含 SrTiO₃ 样品的 XRD 图谱

7.4.2 BaTiO₃ 的稳定性

将 PMN-PT 粉料和片状 BaTiO₃ 微晶混合均匀, 然后利用 SPS 技术进行烧结, 烧结后的陶瓷样品表面去除石墨纸后进行 XRD 实验, 看是否仍然有 BaTiO₃ 存在, 同时利用扫描电镜来观察 BaTiO₃ 的状态。表观上看, 675°C 的烧成温度还无法使得陶瓷完全致密化, 而在 700°C 及以上两个温度都可以制

备出完全致密的块体材料。图 7-14 是采用 SPS 技术，不同温度烧结的陶瓷样品的 XRD 图谱，虽然 BaTiO_3 的衍射峰似乎没有出现，但是对在 2θ 约为 45 度的地方，(200) 面的衍射峰明显不对称，或者宽化，出现这种情况主要是 BaTiO_3 和 PMN-PT 的晶格常数非常接近，二者衍射峰重叠造成，也就没有 SrTiO_3 的实验结果明显。因此，在 $675\sim 750^\circ\text{C}$ 烧结温度范围，钛酸钡都是稳定的。与 SrTiO_3 实验不同的是，加入 BaTiO_3 的样品还有少量的焦绿石相。图 7-15 是烧结陶瓷样品的显微结构照片，图中清楚地显示钛酸钡微晶仍然存在。当然这两个实验结果并不表明在致密化过程中完全没有发生钛酸钡的消耗（主要是和基体形成固溶体）。因此，可以选择 700°C 作为烧结温度，来进行下一步的研究。

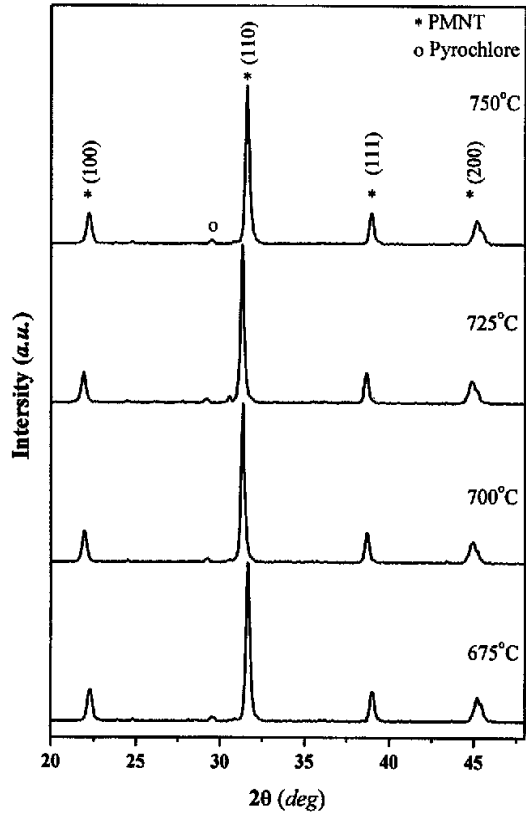


表 7-14 不同烧结温度下制备的含 BaTiO_3 样品的 XRD 图谱

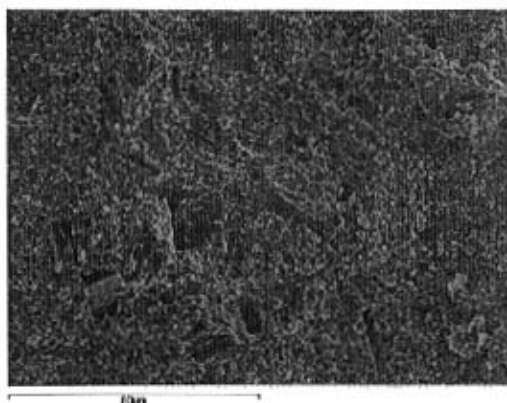


图 7-15 700°C 下 SPS 制备的含 BaTiO_3 样品的断口形貌图

7.4.3 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的稳定性

采取和上面两个实验相类似的工艺，研究 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 在烧结过程中的稳定性。实验结果表明，在烧结过程中会发生粉料的喷出，可能与含 Bi 化合物的熔点低有关，另外， $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 C 发生还原反应也可能是一个原因。此外，XRD 实验也显示，最终烧结的样品中含有大量的焦绿石相。因此， $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 不适合做 TGG 工艺制备织构化 PMN-PT 陶瓷的模板。

总结本节实验结果，可以认为本实验所制备的 SrTiO_3 和 BaTiO_3 可能成为采用 TGG 工艺制备织构化 PMN-PT 陶瓷的模板，而 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 不适合作为模板。下面将对加入 SrTiO_3 和 BaTiO_3 片状微晶进行织构化陶瓷的研究。

7.5 陶瓷材料的织构化过程

在上面的实验中，已经研究了三种片状微晶在致密化过程中的稳定性，发现了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 片状微晶不适合做模板，下面研究以 SrTiO_3 和 BaTiO_3 做模板，SPS 烧结后的陶瓷是否会产生织构化。

按照图 7-1 所示的工艺流程图实验，在 700°C 下利用 SPS 技术进行烧结，制备出致密的陶瓷材料，研究模板在陶瓷中的排列情况，以及在随后的热处理过程中模板对基质晶粒生长的调控情况等。模板的加入量均为 10mol%，基质粉料的组成分别为 0.68PMN-0.32PT 和 0.62PMN-0.38PT，前者为三方相结

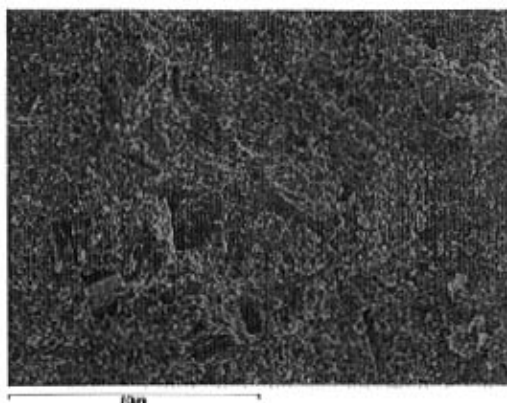


图 7-15 700°C 下 SPS 制备的含 BaTiO₃ 样品的断口形貌图

7.4.3 Bi₄Ti₃O₁₂ 的稳定性

采取和上面两个实验相类似的工艺, 研究 Bi₄Ti₃O₁₂ 在烧结过程中的稳定性。实验结果表明, 在烧结过程中会发生粉料的喷出, 可能与含 Bi 化合物的熔点低有关, 另外, Bi₄Ti₃O₁₂ 和 C 发生还原反应也可能是一个原因。此外, XRD 实验也显示, 最终烧结的样品中含有大量的焦绿石相。因此, Bi₄Ti₃O₁₂ 不适合做 TGG 工艺制备织构化 PMN-PT 陶瓷的模板。

总结本节实验结果, 可以认为本实验所制备的 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 可能成为采用 TGG 工艺制备织构化 PMN-PT 陶瓷的模板, 而 Bi₄Ti₃O₁₂ 不适合作为模板。下面将对加入 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 片状微晶进行织构化陶瓷的研究。

7.5 陶瓷材料的织构化过程

在上面的实验中, 已经研究了三种片状微晶在致密化过程中的稳定性, 发现了 Bi₄Ti₃O₁₂ 片状微晶不适合做模板, 下面研究以 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 做模板, SPS 烧结后的陶瓷是否会产生织构化。

按照图 7-1 所示的工艺流程图实验, 在 700°C 下利用 SPS 技术进行烧结, 制备出致密的陶瓷材料, 研究模板在陶瓷中的排列情况, 以及在随后的热处理过程中模板对基质晶粒生长的调控情况等。模板的加入量均为 10mol%, 基质粉料的组成分别为 0.68PMN-0.32PT 和 0.62PMN-0.38PT, 前者为三方相结

构,后者为四方相结构,利用 SrTiO_3 制备<001>取向的具有三方相结构的织构化陶瓷,利用 BaTiO_3 制备<111>取向的具有四方相结构的织构化陶瓷。

7.5.1 以 SrTiO_3 为模板

图 7-16 为经轧膜、叠层后烧结的陶瓷材料断口形貌图,可以非常清楚的发现,模板 SrTiO_3 在陶瓷材料中的排列还是比较一致的(箭头方向),达到了在成型过程中对模板的定向调制,为调控基质晶粒的定向生长提供了必要的条件。图 7-17 为基质晶粒,晶粒尺寸均匀,约为 $1\mu\text{m}$,远远小于片状微晶的尺寸,达到了以模板为核定向生长的要求。

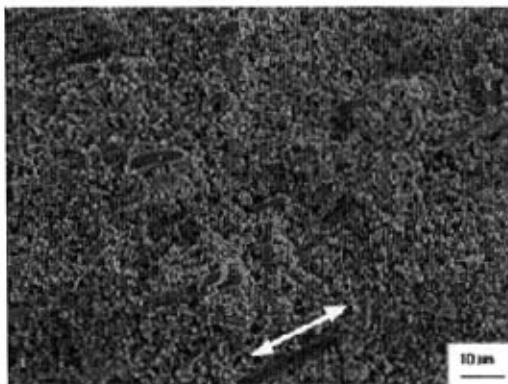


图 7-16 含 SrTiO_3 模板的陶瓷材料的断口形貌图

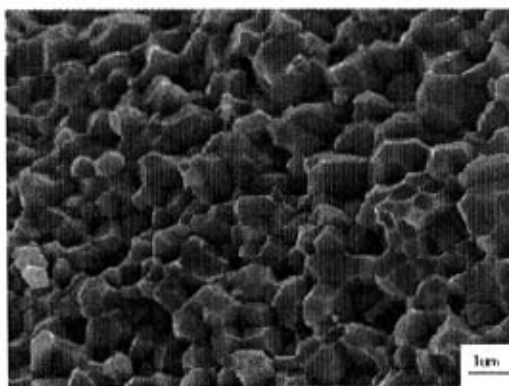


图 7-17 含 SrTiO_3 模板的陶瓷材料中的基质晶粒

图 7-18 为无织构和在 1150°C 下退火不同时间的试样的 XRD 曲线，退火时间从 5 小时到 50 小时，随着退火时间的延长，Logtering 因子越来越大，当退火时间达到 50 小时时，(200)衍射峰强度将超过(110)衍射峰的强度，成为最强峰，这个时候 Logtering 因子 f 达到 38%，已经具有一定程度的结构化。此外，衍射峰不再显示 SrTiO_3 的单独存在，表明在 1150°C 下退火，首先发生 PMN-P T 基质晶粒以 SrTiO_3 模板为核进行定向生长，然后发生固溶反应，形成比较均匀的 PMN-ST-PT 固溶体。

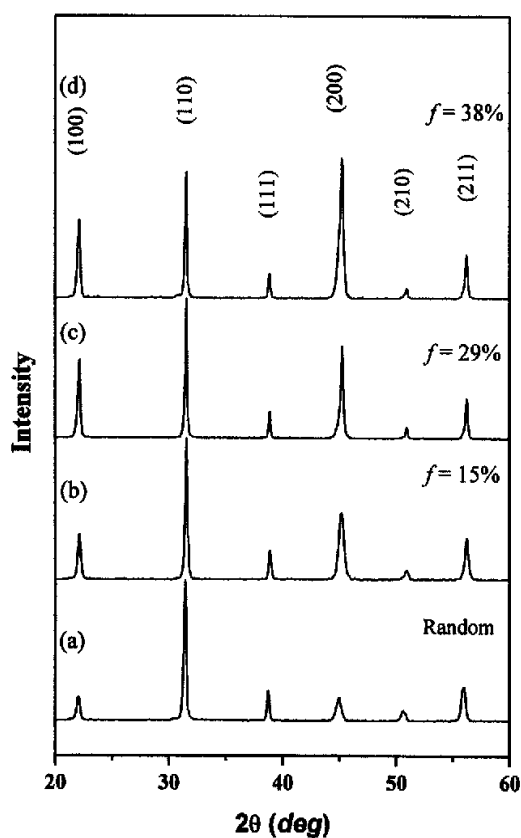


图 7-18 含 10mol% SrTiO_3 陶瓷的 XRD 曲线

(a) 随机取向陶瓷；(b) 1150°C，5h；(c) 1150°C，10h；(d) 1150°C，50h

图 7-19 是接近与叠层方向一致的断口的 SEM 图，可以发现，晶粒形状显露的基本上是板状，和那些发育得比较完整的，在第二章中见到的晶粒完全不一样，这种显微结构特征正是晶粒在生长过程种受到 SrTiO_3 模板晶粒调控的结果。当然在晶粒的形状和大小上也有很大的差别，这正是织构化程度不够高的原因，可能和模板本身的尺寸大小和分布有关，特别是尺寸分布的影响更大。图 7-20 是接近于垂直叠层方向的断口的 SEM 图，和图 7-19 所显示的大不一样，相对较小的晶粒组成的区域基本上是沿晶断裂，而比较大的晶粒则发生穿晶断裂，这种在结构特征上的不均匀性很大程度上也是 SrTiO_3 模板调控周围基体晶粒生长的结果。

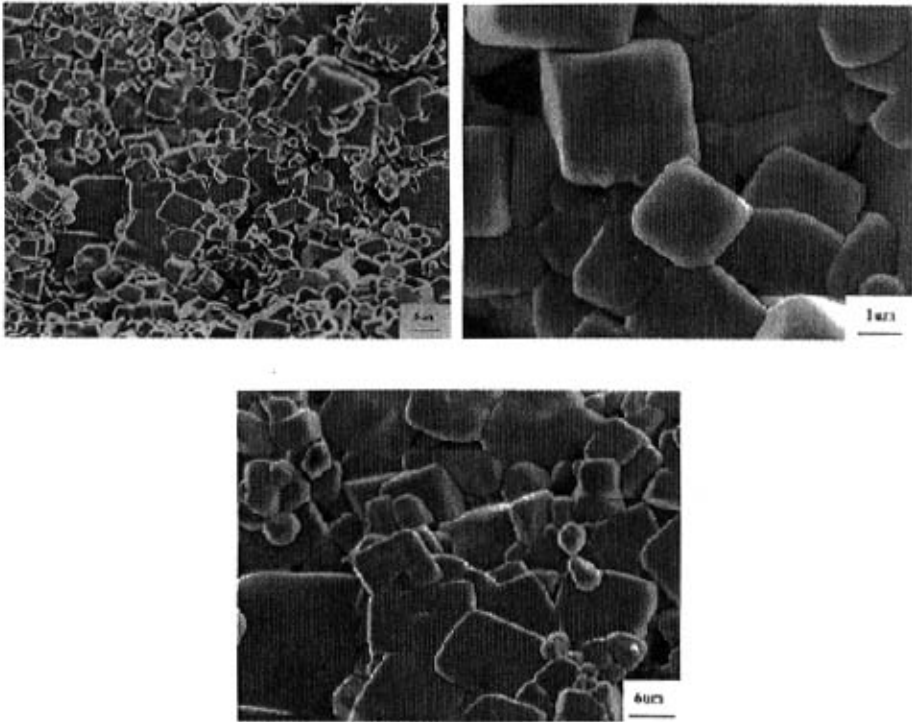


图 7-19 沿叠层方向断口的 SEM 图

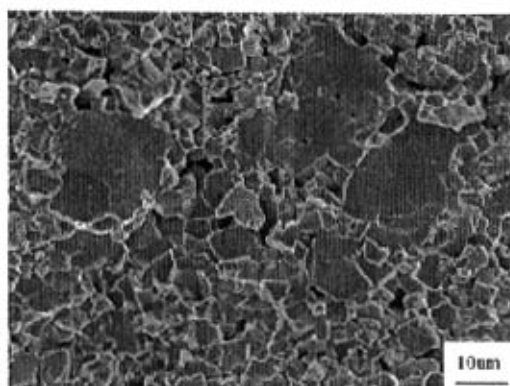


图 7-20 垂直叠层方向的断口的 SEM 图

对比退火前后陶瓷的显微结构特征和 XRD 图谱, 可以发现, 虽然制备出了具有一定择优取向的陶瓷材料, 但是在退火过程中发生了模板和晶体晶粒的相互溶解反应, 这种反应一方面破坏了织构化程度的进一步提高, 另一方面将对由于 SrTiO_3 的固溶到基质中而对最终的陶瓷材料的性能产生重要的影响。事实上, 制备出的最终压电陶瓷是一个居里温度 T_c (或者介电常数最大时对应的温度 T_m) 在 50°C 附近的电致伸缩陶瓷, 其值较小, 在 100pC/N 左右。

7.5.2 以 BaTiO_3 为模板

采用和以 SrTiO_3 为模板相同的工艺过程, 得到不同退火时间下的陶瓷试样, XRD 实验结果表明, 包括退火 50 小时的样品均未获得明显有择优取向的陶瓷材料, 图 7-21 为退火 50 小时后的陶瓷的 XRD 图谱, 很明显没有得到具有 $\{111\}\langle uvw \rangle$ 型丝织构, 其它退火时间的样品的 XRD 结果与此基本相同。而 SEM 观察的结果也表明在平行叠层和垂直叠层两个典型方向的断口的形貌上没有明显的区别, 这和以 SrTiO_3 为模板制备织构化陶瓷材料的结果大不一样, 图 7-22 给出了典型的断口形貌图。这些结果非常清楚的表明, 以 BaTiO_3 为模板, 不能获得具有织构化的陶瓷材料。当然, 所有的实验结果都是和一定的工艺过程相联系的, 因此在这里并不能排除采用其它的工艺条件, 以熔盐法

合成的 $\langle 111 \rangle$ 取向的片状 BaTiO_3 微晶为模板，制备出具有一定择优取向的陶瓷材料。

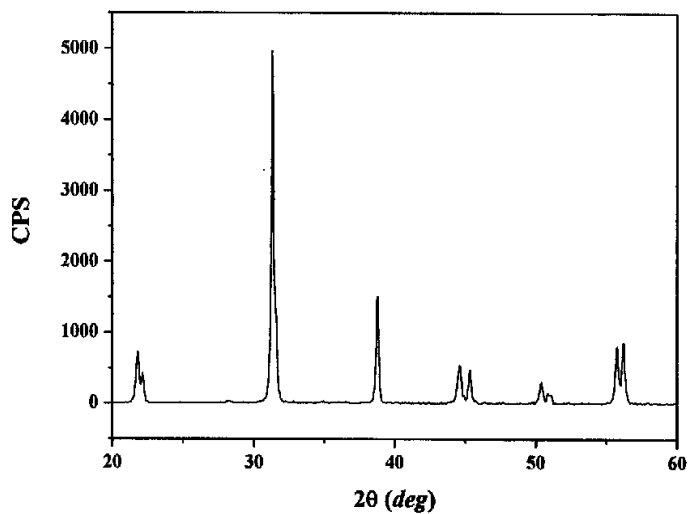


图 7-21 含 10mol% BaTiO_3 陶瓷退火 50 小时的 XRD 曲线

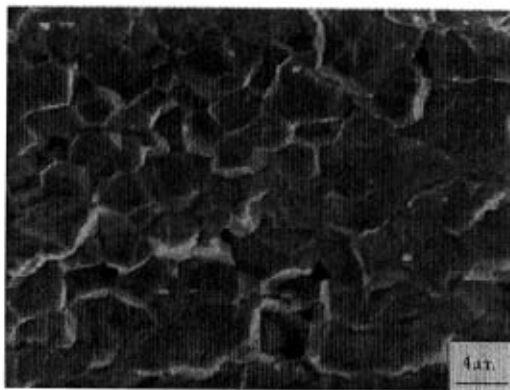


图 7-22 BaTiO_3 基陶瓷材料退火 50 小时后的典型断口形貌图

7.6 本章小结及展望

本章在利用熔盐法制备了三种片状微晶的基础上,研究了这三种片状微晶在陶瓷的致密化过程中的稳定性,发现在这个过程中, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 是不稳定的,而 SrTiO_3 和 BaTiO_3 是稳定的。然后以 SrTiO_3 和 BaTiO_3 片状微晶为模板,对制备织构化陶瓷材料进行了探索,发现以 SrTiO_3 为模板,可以获得 Logtering 因子 f 为 38% 的织构化陶瓷材料,而以 BaTiO_3 为模板,没有获得具有明显织构化特征的陶瓷材料。由于 SrTiO_3 在退火过程中和基体发生固溶反应,使得最后获得的具有择优取向的陶瓷材料无法进行压电性能表征,进一步的工作还需要开展。

总结本章实验过程中的经验教训,可以提出以下值得继续研究的问题:

1. 模板晶体的制备是非常重要的基础工作,选择合适的制备工艺和条件,获得在尺寸上比较一致,高长径比或高宽厚比的模板,同时,要考虑模板的稳定性等,另外,晶体的完整性也是非常重要的。
2. 在本章的实验中, SrTiO_3 和基质发生溶解反应被认为是没有获得具有压电性能陶瓷的直接原因,但是这从另一个角度来说,如果在组分上进行合理的调配,模板和基质发生固溶将减少因模板引入而造成的在结构和性能上的不均匀性,这将对电性能和机械性能都非常有好处。
3. 基质晶粒生长动力学也是非常重要的。在本实验中,长达 50 小时的退火时间才使得(200)衍射峰成为最强峰,要获得更高织构化程度的陶瓷材料可能需要更长的时间,研究晶粒生长的动力学不仅可以获得晶粒生长机制,而且可以找到控制生长的因素,因而可以找到合适的工艺及配方来加速织构化进程。
4. 织构化程度的定量表征也是值得注意的,特别是找到和推导出表征织构化程度的本征参量,对不同实验下获得的材料,计算出来的织构度具有可比性,这将大大方便不同研究领域在织构化陶瓷研究的交流。
5. RTGG 技术已经被证明是制备织构化陶瓷非常有效的技术,如在制备 PMN-PT 等织构化陶瓷时,能够制备出具有一定尺寸和宽厚比的 PbTiO_3

微晶，将有可能使得织构化弛豫基压电陶瓷材料的制备取得突破，目前还没有有关这方面工作的报道还没有见到。

第八章 结论及建议

本论文在弛豫铁电体的制备、相变与微结构等方面开展了研究。主要研究了有代表性的 PMN-PT 和 PNN-PT 系统准同型相界附近的结构、相变及性能,研究了 PMN-PT 单晶材料的相变过程及影响因素,研究了放电等离子烧结技术在铅系压电陶瓷中的应用及可能的意义,初步探索了制备具有择优取向的压电陶瓷材料的技术。主要结论如下:

1. 合成了准同型相界附近的 PNN-PT 系统的陶瓷,对其结构和电性能进行了详细的研究,并在此基础上对 MPB 的本质进行了探讨。

对 $(1-x)$ PNN-xPT ($x=0.28\sim0.42$) 陶瓷的合成工艺进行了探讨。发现要制备出单一钙钛矿相的 $(1-x)$ PNN-xPT 的陶瓷粉末,合成温度至少要在 850°C 以上;而 $(1-x)$ PNN-xPT 陶瓷的烧结温度至少得在 1000°C 以上,在 $1000^{\circ}\text{C}\sim1200^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,都能烧结出较为致密的 $(1-x)$ PNN-xPT 陶瓷。在 $1000^{\circ}\text{C}\sim1200^{\circ}\text{C}$ 范围内,随着烧结温度的升高,试样的介电常数越大, 1200°C 烧结的试样的介电性能最好。确定 $(1-x)$ PNN-xPT 陶瓷的准同型相界位于 $x=0.30\sim0.38$ 之间, $x=0.36$ 时材料性能最好。对 1200°C 条件下烧结出的 $(1-x)$ PNN-xPT 陶瓷试样进行了介电、铁电和压电等电学性能的研究,结果表明在准同型相界区域内, $(1-x)$ PNN-xPT 陶瓷的介电、铁电和压电性能都得到增强。在 PNN-PT 系统中,随 PT 含量的增加,材料的弛豫特征减弱,准同型相界是弛豫铁电体与普通铁电体的分界。与准同型相界有关的所有现象和性能特征都是由其本质决定的,其本质就是各种可能相在自由能上几乎相等。准同型相界在材料科学中的普遍性值得在更广泛的体系中进行研究,可能成为寻找高性能材料的宝库。

2. 对 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 取向单晶在电场作用下结构上的变化进行了研究,研究了极化前后单晶升温过程中相变的顺序,探讨了影响相变顺序的原因。

电场对单晶的作用体现在三方面,包括电畴重新取向、极化偏转和极轴

拉长。极化后畴结构的稳定性对压电性能和介温谱有非常大的影响。对于<001>取向单晶，低场下诱导出的 R 相宏畴结构和高场诱导出的 O 相比较稳定，因此高场和低场极化的压电性能和相变顺序很不一样；而对于<110>取向单晶来说，极化偏转引起的结构变化是不稳定的，因而极化后畴结构没有太大差异，压电性能和相变顺序是一样的；对于<111>取向的单晶来说，由于相结构状态不随电场增加而变化，相变顺序也就一样。介温谱测量必须结合其它技术，才能区分几个介电峰所对应的相变过程，仅仅通过介温谱是不足以判断相变过程的。

相变顺序受很多因素影响，具有弛豫特性的 PMN-PT 单晶其相变过程很大程度上受到无规内电场的影响，PT 的加入和电场作用均可改变无规内电场的强度，因而也就可以影响相变的顺序；相变顺序在不同取向上的差异可能与极化后单晶的宏观对称性有关。

3. 对<001>和<110>取向的 0.76PMN-0.24PT 单晶的直流偏压效应进行了研究，对偏压造成的介电常数变化规律进行了分析。

偏压对介电常数影响体现在两个方面，一方面是抑制无规内电场的影响而使介电常数增加，在 T_m 温度附近效果最明显，另一方面是使微畴变宏畴以及使电畴合并长大而消除畴壁，减少畴壁运动对介电响应的贡献而使介电常数变小，此外，建立起来的宏畴在温度升高时会发生宏畴到微畴的相变，相变附近介电常数显著增大。偏压对介电常数的影响正是这两方面效应综合的结果。此外，高温下无规电场的大小在 0.5~0.75kV/cm 之间。

在对偏压对介电常数影响规律的研究基础上，提出一个极化单晶较理想的方法，结合 X 射线衍射实验及压电常数的测量，证实低场加温极化是一个非常有效的极化方法。

4. 采用放电等离子法制备了致密的 PMN-PT 陶瓷材料，对其结构和性能特征进行了分析。

发现 SPS 制备的陶瓷中一个“颗粒”是由许多结构取向略有差异的纳米

微晶所组成，这些微晶的尺寸明显小于这个材料的铁电临界尺寸。这个结构特征正是 SPS 制备的 PMN-PT 陶瓷铁电性消失和介电性能明显低于常规烧结的陶瓷的原因。这种亚稳定的结构特征在经过 1000°C 的退火后消失，陶瓷的铁电和介电性能恢复到和常规方法制备的陶瓷差不多的水平。这种结构特征的发现不仅解释了电性能特征，而且还为解释 SPS 制备的材料的其他性能提供了借鉴，为制备纳米陶瓷材料提供了新的思路。

5. 对织构化压电陶瓷材料制备技术进行了探索。

利用熔盐法制备了 SrTiO_3 、 BaTiO_3 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 三种片状微晶，研究了这三种片状微晶在陶瓷的致密化过程中的稳定性，发现 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 是不稳定的，而 SrTiO_3 和 BaTiO_3 是稳定的。以 SrTiO_3 和 BaTiO_3 片状微晶为模板，对制备织构化陶瓷材料进行了探索，发现以 SrTiO_3 为模板，可以获得 Logtering 因子 f 为 38% 的织构化陶瓷材料，而以 BaTiO_3 为模板，没有获得具有明显织构化特征的陶瓷材料。由于 SrTiO_3 在退火过程中和基体发生固溶反应，使得最后获得的具有择优取向的陶瓷材料无法进行压电性能表征，进一步的工作还需要开展。

准同型相界在固溶体体系中普遍存在，对其研究应不仅仅局限在铅基系统，开展准同型相界的理论研究非常必要，采用理论计算和实验相结合的办法，确定大量的准同型相界的组成，为制备更好性能的材料提供指导。

织构化陶瓷有可能成为提高陶瓷材料性能的非常重要的方向。本论文中对这方面的探索还没取得理想的结果，进一步的实验工作值得开展下去。

参考文献

- [1] Cross L E. Relaxor ferroelectrics: an overview. *Ferroelectrics*, 1994, 151 (1-4): 305~20
- [2] Ye Z G. Relaxor ferroelectric complex perovskites: structure, properties and phase transitions. *Key Eng. Mater.*, 1998, 155-156: 81~122
- [3] Zhang Q M, Bharti V, Zhao X. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer. *Science*, 1998, 280(5372), 2101~4
- [4] Bonneau P, Garnier P, Calvarin G, et al. X-ray and neutron diffraction studies of the diffuse phase transition in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics. *J. Solid State Chem.*, 1991, 91 (2): 350~61
- [5] Mathan N, Husson E, Calvarin G, et al. A structural model for the relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ at 5 K. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1991, 3 (42): 8159~71
- [6] Smolensky G A. Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition. *J. Phys. Soc. Japan*, 1970, suppl. 28: 26~37
- [7] Uchino K, Nomura S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics Lett.*, 1982, 44 (3): 55~61
- [8] Zhang X, Fang F. Study of the structure and dielectric relaxation behavior of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ferroelectric ceramics. *J. Mater. Res.*, 1999, 14, 4581~6
- [9] Stenger C G F, Burggraaf A J. Order-disorder reactions in the ferroelectric perovskites $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$. II. Relation between ordering and properties. *Phys. Stat. Sol. A*, 1980, 61 (2): 653~64
- [10] Tiwari V S, Pandey D. Structure and properties of $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ ceramics prepared using $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ precursors: II, diffuse phase transition behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77 (7): 1819~24
- [11] Cross L E. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1987, 76 (3-4): 241~67
- [12] Pan W Y, Furman E, Dayton G O, et al. Dielectric ageing effects in doped lead magnesium niobate: lead titanate relaxor ferroelectric ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1986, 5 (6): 647~9
- [13] Pan W Y, Shrout T R, Cross L E. Modelling the ageing phenomena in 0.9PMN-0.1PT relaxor ferroelectric ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1989, 8 (7): 771~6

- [14] Nomura S, Uchino K. Electrostrictive effect in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ type materials, 1982, *Ferroelectrics*, 41: 117~31
- [15] Cross L E, Jang S J, Newnham R E, et al. Large Electrostrictive effects in relaxor ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 1980, 23: 187~92
- [16] Burns G, Dacol F H. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Solid State Commun.*, 1983, 48 (10): 853~6
- [17] Burns G, Dacol F H. Ferroelectrics with a glassy polarization phase. 1980, *Ferroelectrics* 104: 25~35
- [18] Burns G, Dacol F H. Soft phonons in a ferroelectric polarization glass system. *Solid State Commun.*, 1986, 58(9): 567-71
- [19] Schmidt G. Cubically stabilized perovskites. *Ferroelectrics*, 1990, 104: 205~16
- [20] Viehland D, Jang S J, Cross L E, et al. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68 (6): 2916~21
- [21] Viehland D, Wutting M, Cross L E. The glassy behavior of relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1991, 120 (1-2): 71~7
- [22] Tholence J L. On the frequency dependence of the transition temperature in spin glasses. *Solid State Commun.*, 1980, 35: 113~7
- [23] Courtens E. Vogel-Fulcher scaling of the susceptibility in a mixed-crystal proton glass. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 52(1): 69~72
- [24] 方菲, 桂红, 张孝文. PLZT 陶瓷的介电弛豫行为与 A 位有序. *硅酸盐学报*, 1995, 23(6): 599~604
- [25] Mathan N D, Husson E and Calvarin G et al. Structural study of a poled ceramic at low temperature. *Mater. Res. Bull.*, 1991, 26(11): 1167-72
- [26] Vakhrushev S B, Kvyatkovsky B E, Naberezhnov A A et al. Glassy phenomena in disorder perovskite-like crystal. *Ferroelectrics*, 1989, 90: 173~6
- [27] Cheng Z Y, Zhang L Y, Yao X. Investigation of glassy behavior of lead magnesium niobate relaxors. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79 (11): 8615~19
- [28] Gui H, Gu B L, Zhang X W. Dynamics of the freezing process in relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 1996, 52 (5): 3135~42

- [29] Zhang X W, Gui H, Liu Z R, et al. Phase transition of ergodic space shrinking in succession and relaxor ferroelectrics. *Phys. Lett. A*, 1999, 251: 219~22
- [30] Westphal V, Kleemann W, Glinchuk M D. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68 (6): 847~50
- [31] Kleemann W, Klossner A. Glassy and domain states in random dipolar systems. *Ferroelectrics*, 1993, 150 (1-2): 35~45
- [32] Kleemann W. Random-field induced antiferromagnetic, ferroelectric and structural domain states. *Int. J. Mod. Phys. B*, 1993, 7 (13): 2469~507
- [33] Qian H, Bursill L A. Random-field Potts model for the polar domains of lead magnesium niobate and lead scandium tantalate. *Int. J. Mod. Phys. B*, 1996, 10 (16): 2027~47
- [34] Qian H, Bursill L A. Phenomenological theory of the dielectric response of lead magnesium niobate and lead scandium tantalate. *Int. J. Mod. Phys. B*, 1996, 10 (16): 2007~25
- [35] Glinchuk M D, Stephanovich V A. Dynamic properties of relaxor ferroelectrics. *J. Appl. Phys.*, 1999, 85 (3): 1722~6
- [36] Tsurumi T, Soejima K, Kamiya T, et al. Mechanism of diffuse phase transition in relaxor ferroelectrics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, 33 (4A): 1959~64
- [37] Glazounov A E, Tagantsev A K, Bell A J. Evidence for domain-type dynamics in the ergodic phase of the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric. *Phys. Rev. B*, 1996, 53 (17): 11281~4
- [38] Glazounov A E, Tagantsev A K, Bell A J. Effect of the AC electric field on the dielectric permittivity of lead magnesium niobate relaxor. *Ferroelectrics*, 1996, 184 (1-4): 217~26
- [39] Glazounov A E, Tagantsev A K. Crossover in a non-analytical behaviour of dielectric non-linearity in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1998, 10 (39): 8863~80
- [40] Tagantsev A K, Glazounov A E. Mechanism of polarization response in the ergodic phase of a relaxor ferroelectric. *Phys. Rev. B*, 1998, 57 (1): 18~21
- [41] Glazounov A E, Tagantsev A K. Does freezing in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor manifest itself in

- nonlinear dielectric susceptibility? Appl. Phys. Lett., 1999, 74 (13): 1910~2
- [42] Cheng Z Y, Katiyar R S, Yao X, et al. Temperature dependence of the dielectric constant of relaxor ferroelectrics. Phys. Rev. B, 1998, 57 (14): 8166~77
- [43] Kircher O, Schiener, Bohmer R. Long-lived dynamic heterogeneity in a relaxor ferroelectric. Phys. Rev. Lett, 1998, 81 (20): 4520~3
- [44] Colla E V, Furman E L, Gupta S M, et al. Dependence of dielectric relaxation on ac drive in $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{(1-x)}-(\text{PbTiO}_3)_x$ single crystals. J. Appl. Phys., 1999, 85 (3): 1693~7
- [45] Jaffe B, Jaffe H, Cook W R. Piezoelectrics Ceramics. London: Academic Press, 1971. 119
- [46] Cao W, Cross L E. Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate-lead titanate solid solution. Phys. Rev. B, 1993, 47: 4825-30
- [47] Cao W, Cross L E. Ratio of rhombohedral and tetragonal phases on the morphotropic phase boundary in lead zirconate titanate. Jpn. J. Appl. Phys., 1992, 31(5A): 1399-02
- [48] Ishibashi Y, Iwata M. Morphotropic phase boundary in solid solution systems of perovskite-type oxide ferroelectrics. Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37(8B): L985-7
- [49] Ishibashi Y, Iwata M. A theory of morphotropic phase boundary in solid-solution systems of perovskite-type oxide ferroelectrics. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38(2A): 800~804
- [50] Ishibashi Y, Iwata M. Theory of morphotropic phase boundary in solid-solution systems of perovskite-type oxide ferroelectrics: Elastic properties. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38(3A): 1454~8
- [51] Iwata M, Ishibashi Y. Theory of morphotropic phase boundary in solid solution systems of perovskite-type oxide ferroelectrics: Engineered domain configurations. Jpn. J. Appl. Phys., 2000, 39(9A): 5156~63
- [52] Noheda B., Cox D.E., Shirane G. et al. monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(14): 2059~61
- [53] Noheda B., Gonzalo J.A. Cross L.E. et al. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. Phys. Rev. B, 2000, 61(13): 8687~95
- [54] Noheda B, Cox D E, Shirane G et al. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Phys. Rev.B, 2001, 63: 014103

- [55] Guo R., Cross L.E., Park S.-E. et al. Origin of the high piezoelectric response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 23(84): 5423~6
- [56] Fujishiro K, Vlokh R, Uesu Y, et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37(9B): 5246~8
- [57] Xu G., Luo H., Xu H. et al. Third ferroelectric phase in PMNT single crystals near the morphotropic phase boundary composition. *Phys. Rev. B*, 2001, 64: 0201021.
- [58] Vanderbilt D, Cohen M H. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory. *Phys. Rev. B*, 2001, 63: 094108
- [59] Cox D E, Noheda B, Shirane G et al. Universal phase diagram for high-piezoelectric perovskite systems. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(3): 400~2
- [60] Noheda B. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions. *Curr. Opin. Solid. St. M.*, 2002, 6 (1): 27-34
- [61] Kuwata K, Uchino K, Niumra S. Phase transitions in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system. *Ferroelectrics*. 1981, 37: 579~82.
- [62] Kuwata J, Uchino K, Nomura S. Dielectric and Piezoelectric Properties of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 . *Jpn. J. Appl. Phys.* 1982, 21(9): 1298~302
- [63] Service R E. Shape Changing Crystals Get Shifter. *Science*. 1997. 275: 1878
- [64] Yohachi Yamashita, Kouichi Hadera, Yasuharu Hosono et al. Effect of B Sites Ions on the Electromechanical Coupling Factors of $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ - PbTiO_3 Piezoelectric Materials. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998, 37(9B): 5288-91
- [65] Shrout T R, Chang Z P, Kim N et al. Dielectric Behavior of Single Crystals near the $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ Morphotropic Phase Boundary. *Ferro. Lett.*, 1990, 12: 63~9
- [66] Ye Z G, Tissot P, Schmid H. Pseudobinary $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbO Phase Diagram and crystal Growth of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PMN]. *Mater. Res. Bull.*, 1990, 25: 739~48
- [67] Dong M. and Ye Z.-G.. High-temperature solution growth and characterization of the piezo-/ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [PMNT] single crystals. *J. Cryst. Growth*, 2000, 209(1): 81~90
- [68] Mulvihill M L, Park S E, Risch G et al. The role of processing variables in the flux growth of lead zinc niobate-lead titanate relaxor ferroelectric single crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*,

- 1996, 35(7): 3984~90
- [69] Kobayashi T, Shimanuki S, Saitoh S, et al. Improved growth of large lead zinc niobate titanate piezoelectric single crystals for medical ultrasonic transducers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36 (9B): 6035~38
- [70] Shimanuki S, Saito S, Yamashita Y. Single crystal of the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ system grown by the vertical Bridgman method and its characterization. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37(6A): 3382~5
- [71] Yamashita Y, Harada K. Crystal growth and electrical properties of lead scandium niobate lead titanate binary single crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36(9B): 6039~42
- [72] Xu G, Luo H, Wang P et al. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Novel Relaxor Ferroelectric Single Crystals PMNT. *Chinese Sci. Bull.*, 2000, 45(6): 491-5
- [73] Yin Z, Luo H, Wang P et al. Growth, Characterization and Properties of Relaxor Ferroelectric PMN-PT Single Crystals. *Ferroelectrics*, 1999, 229(1-4): 207-16
- [74] Luo H, Xu G, Wang P et al. Growth and Characterization of Relaxor Ferroelectric PMNT Single Crystals. *Ferroelectrics*, 1999, 231(1-4): 685-90
- [75] Park S E, Shrout T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals, *J. Appl. Phys.* 1997, 82 (4): 1804~11
- [76] Durbin M K, Jacobs E W, Hicks J C et al. In situ x-ray diffraction study of an electric field induced phase transition in the single crystal relaxor ferroelectric 92% $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-8\% PbTiO}_3$, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74 (19): 2848~50
- [77] Fu H X, Cohen R E, "Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics", *Nature*, 2000, 403 (6767): 281~3
- [78] Bellaiche L, Garcia A, Vanderbilt D. Electric-field induced polarization paths in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ alloys. *Phys. Rev. B*, 2001, 64, 060103.
- [79] Wada S, Suzuki S, Noma T et al. Enhanced piezoelectric property of barium titanate single crystals with engineered domain configurations. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38 (9B): 5505~11
- [80] Wada S, Park S E, Cross L E et al. Engineered domain configuration in rhombohedral PZN-PT single crystals and their ferroelectric related properties. *Ferroelectrics*, 1999,

- 221(1-4): 147~55
- [81] 郭益平, 罗豪甦, 徐海清, 等. 铅基弛豫型铁电单晶研究进展及其应用. 人工晶体学报. 2001, 30 (4): 331~6
- [82] Park S E, Hackenberger W. High performance single crystal piezoelectrics: applications and issues. *Curr. Opin. Solid. St. M.*, 2002, 6 (1): 11~8
- [83] Hong S H. Dielectric and electromechanical properties of textured Niobium-Doped Bismuth Titanate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83 (1): 113~8
- [84] Swartz S, Schulze W A, Biggers J V. Fabrication and electrical properties of grain oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{12}$. *Ferroelectrics*, 1981, 38: 765~8
- [85] Tani T. Crystalline-oriented piezoelectric bulk ceramics with a perovskite-type structure. *J. Korean. Phys. Soc.*, 1998, 32: S1217~20
- [86] Brahmaroutu B. Templated grain growth of textured Strontium Niobate ceramics: [Ph. D. thesis]. Penn State University, 1999
- [87] Takeuchi T, Tani T, Saito Y. Piezoelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric ceramics with a preferred orientation processed by the reactive templated grain growth method. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1 1999, 38 (9B): 5553~6
- [88] Duran C, Troler-McKinstry S, Messing G L. Fabrication and electrical properties of textured $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics by templated grain growth *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83(9): 2203~13
- [89] Duran C, Troler-McKinstry S, Messing G L. Dielectric and piezoelectric properties of textured $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics prepared by templated grain growth, *J. Mater. Res.* 2002, 17 (9): 2399~409
- [90] Ohara Y, Koumoto K, Yanagida H. Barium Titanate ceramics with high piezoelectricity fabricated from fibrous particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, 64(4): C108~9
- [91] Sabolsky E M, James A R, Kwon S et al. Piezoelectric properties of $\langle 001 \rangle$ textured $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78 (17): 2551~3
- [92] Athur S P, Selvamanickam V, Balachandran U et al. Study of Growth Kinetics in Melt-Textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *J. Mater. Res.*, 1996, 11 (12): 2976~89
- [93] Alarco J A, Olsson E, Golden S J et al. Microstructural Characterization of Quenched

- Melt-Textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Materials. *J. Mater. Res.*, 1997, 12 (3): 624~35.
- [94] Seabaugh M M, Vaudin M D, Cline J P, et al. Comparison of texture analysis techniques for highly oriented α - Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, 83 (8): 2049~54
- [95] Seabaugh M M, Kerscht I H, Messing G L. Texture development by templated grain growth in liquid-phase-sintered alpha-alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, 80 (5): 1181~8
- [96] Hong S H, Messing G L. Development of textured mullite by templated grain growth. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, 82 (4): 867~72
- [97] Rehrig P W, Trolrier-McKinstry S, Park S E, et al. Dielectric and electromechanical properties of barium titanate single crystals grown by templated grain growth. *IEEE T. Ultrason. Ferr.* 2000, 47 (4): 895~902
- [98] Rehrig P W, Messing G L, Trolrier-McKinstry S. Templated grain growth of barium titanate single crystals. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, 83 (11): 2654~60
- [99] Sabolsky E M. Grain-Oriented $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Ceramics Prepared by Templated Grain Growth: [Ph. D. thesis]. Penn State University, 2001
- [100] Fukuchi E, Kimura T, Tani T et al. Effect of potassium concentration on the grain orientation in bismuth sodium potassium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 2002, 85 (6): 1461~6
- [101] Sugawara T, Nomura Y, Kimura T, et al. Fabrication of (111) oriented BaTiO_3 bulk ceramic by reactive templated grain growth method. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2001, 109 (10): 897~900
- [102] Takeuchi T, Tani T. Texture development of SrTiO_3 ceramics during reactive templated grain growth processing. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2002, 110 (4): 232~6
- [103] http://www.mri.psu.edu/faculty/messing/2001_ACerS_STK2.ppt
- [104] Takhashi S, Miyao S, Yoneda S. Preparation of Dense and Pure Perovskite Ceramics in $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 System. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, 32: 4245-8
- [105] Li ZR, Zhang LY, Yao X. Dielectric properties anomaly of $(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ceramics near the morphotropic phase boundary. *J. Mater. Res.*, 16 (3): 834-6
- [106] Swartz S L, Shrout T R. Fabrication of perovskite Lead Magnesium niobate. *Mater. Res. Bull.*, 1982, 18: 663-7

- [107] Shrout T R, Halliyal A. Preparation of Lead-Based ferroelectric relaxors for capacitors. *Am.Ceram. Soc.Bull.*, 1987, 66(4): 704-11
- [108] 钟维烈. 铁电物理学. 北京: 科学出版社, 1998. 418
- [109] 王英华. X 射线衍射技术基础. 北京: 原子能出版社, 1987. 106
- [110] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992. 325
- [111] 钟维烈. 铁电物理学. 北京: 科学出版社, 1998. 445
- [112] Chen K P, Zhang X W, Fang F, et al. Structure and implication of morphotropic phase boundary for $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Ferroelectrics*, 2001, 261(1-4): 819-24
- [113] Noheda B, Cox D E, Shirane G, et al. Polarization rotation via a monoclinic phase in the piezoelectric 92% $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -8% PbTiO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86 (17): 3891- 4
- [114] Sergienko I A, Gufan Y M, Urazhdin S. Phenomenological theory of phase transitions in highly piezoelectric perovskites. *Phys. Rev. B*, 2002, 65 (14): 144104
- [115] La-Orautapong D, Noheda B, Ye Z G, et al. Phase diagram of the relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Phys. Rev. B*, 2002, 65 (14): 144101
- [116] Noheda B, Cox DE, Shirane G, et al . Phase diagram of the relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Phys. Rev. B*, 2002, 66 (5): 054104
- [117] Singh A K, Pandey D. Evidence for M_B and M_C phases in the morphotropic phase boundary region of $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ - $x\text{PbTiO}_3$: A Rietveld study. *Phys. Rev. B*, 2003, 67 (6): 064102
- [118] Ohwada K, Hirota K, Rehrig PW, et al. Neutron diffraction study of the irreversible R - M_A - M_C phase transition in single crystal $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{(1-x)}\text{Ti}_x]\text{O}_3$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2001, 70 (9): 2778-83
- [119] Uesu Y, Matsuda M, Yamada Y, et al. Symmetry of high-piezoelectric Pb-based complex perovskites at the morphotropic phase boundary: I. Neutron diffraction study on $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -9% PbTiO_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2002, 71 (3): 960-5
- [120] Cullity B D. *Elements of X-ray Diffraction.*, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co. Reading, 1978
- [121] Singh A K, Pandey D. Structure and the location of the morphotropic phase boundary

- region in $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, 13(48): L931-6
- [122] Guo Y P, Luo H S, Chen K P, et al. Effect of composition and poling field on the properties and ferroelectric phase-stability of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 crystals. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92 (10): 6134-8
- [123] Lu Y, Jeong D Y, Cheng Z Y, et al. Phase stabilities of “morphotropic” phases in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80 (11): 1918-20
- [124] Chen K P, Zhang X W, Luo H S. Electric-field-induced phase transition in $\langle 001 \rangle$ oriented $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ - PbTiO_3 single crystals, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, 14(29): L571-6
- [125] Zhang Y, Gui H, Li LT, et al. Dielectric anomalous peak of relaxor ferroelectrics under small DC bias. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36 (10A): L1325-7
- [126] Wu Z Q, Duan W H, Wang Y, et al. Effect of defect-induced internal field on the aging of relaxors. *Phys. Rev. B*, 2003, 67 (5): 052101
- [127] 刘军芳, 付正义, 张金咏. 放电等离子烧结(SPS)技术烧结致密 AlN 陶瓷. *陶瓷学报*, 2001, 22(3): 157~160
- [128] Shen Z J, Nygren M. Kinetic aspects of superfast consolidation of silicon nitride based ceramics by spark plasma sintering. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 204~207
- [129] Shen Z J, Zhao Z, Peng H, et al. Formation of tough interlocking microstructures in silicon nitride ceramics by dynamic ripening. *Nature*, 2002, 417(16): 266~267
- [130] Gao L, Hong J S, Miyamoto H, et al. Bending strength and microstructure of Al_2O_3 ceramics densified by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, 20: 2149~2162
- [131] Perera D S, Tokita M, Moricca S. Comparative study of fabrication of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites by spark plasma sintering and hot isostatic pressing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, 18: 401~404
- [132] Hong J S, Gao L, Torre S D, et al. Spark plasma sintering and mechanical properties of $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - Al_2O_3 composites. *Mater. Lett.*, 2000, 43: 27~31
- [133] Pan W, Chen L D, Okubo A, et al. Tough multilayered α - β Si_3N_4 ceramics prepared by spark plasma sintering. *Mater. Lett.*, 2001, 49: 239~243
- [134] 高濂, 李蔚. 纳米陶瓷. 北京: 化学出版社, 2002. 102~106

- [135] 罗锡裕. 放电等离子烧结材料的最新进展. 粉末冶金工业, 2001, 11(6): 7~16
- [136] 高濂, 宫本大树. 放电等离子烧结技术. 无机材料学报, 1997, 12(2): 129~133
- [137] 张久兴, 刘科高, 周美玲. 放电等离子烧结技术的发展和应. 粉末冶金技术, 2002, 20(3): 129~134
- [138] Torre S D D, Oleszak D, Kakitsuji A, et al. Nickel-molybdenum catalysts fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. Materials Science and Engineering, 2000, 276: 226~235
- [139] Murakami T, Xu CN, Kitahara A, et al. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of powder compacts of the Nb-Si-B system prepared by spark plasma sintering. Intermetallics, 1999, 7: 1043~1048
- [140] Takida T, Mabuchi M, Nakamura M, et al. Mechanical properties of a ZrC-dispersed Mo alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering, Materials Science and Engineering A, 2000, 276: 269~272
- [141] Murakami T, Kitahara A, Koga Y, et al. Microstructure of Nb-Al powders consolidated by spark plasma sintering process. Materials Science and Engineering A, 1997, 239-240: 672~679
- [142] Ye L L, Liu Z G, Raviprasad K, et al. Consolidation of MA amorphous NiTi powders by spark plasma sintering. Materials Science and Engineering A, 1998, 241: 290~293
- [143] 钟维烈. 铁电物理学. 北京: 科学出版社, 1998. 147
- [144] <http://www.mri.psu.edu/faculty/messing/acersfinal.ppt>
- [145] Li T, Scotch A M, Chan H M. Single crystals of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -35 mol% PbTiO_3 from polycrystalline precursors. J. Am. Ceram. Soc., 1997, 81 (1): 244-8
- [146] Li T, Wu S X, Khan A, et al. Heteroepitaxial growth of bulk single-crystal $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -32 mol% PbTiO_3 from (111) SrTiO_3 . Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 14 (8): 3189-91
- [147] Khan A, Meschke F A, Li T, et al. Growth of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -35 mol% PbTiO_3 single crystals from (111) substrates by seeded polycrystal conversion. J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82 (11): 2958-62
- [148] Khan A, Carpenter DT, Scotch AM, et al. Electron backscatter diffraction analysis of

- Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-35mol% PbTiO₃ single crystals grown by seeded polycrystal conversion. J. Mater. Res., 2001 16 (3): 694-700
- [149] Lotgering F K. Topotactical Reactions with ferromagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 9: 113-23
- [150] 张孝文. 陶瓷材料织构程度表示法的研究. 硅酸盐学报, 1983, 11(2): 141-8
- [151] Takeuchi T, Tani T, Satoh T. Microcomposite particles Sr₃Ti₂O₇-SrTiO₃ with an epitaxial coreshell structure. Solid State Ionics, 1998, 108 (1-4): 67-71
- [152] Watari K, Brahmaroutu B, Messing GL, et al. Epitaxial growth of anisotropically shaped, single-crystal particles of cubic SrTiO₃, J. Mater. Res., 2000, 15 (4): 846-9
- [153] Senz S, Graff A, Blum W and Hesse D, Orientation relationships of reactively grown Ba₆Ti₁₇O₄₀ and Ba₂TiSi₂O₈ on BaTiO₃ (001) determined by X-ray Diffractometre, J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81(5): 1317-21
- [154] Kimura T, Yamaguchi. Fused salt synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂. Ceram. Inter., 1983, 9(1):13-7

致 谢

本课题承蒙国家自然科学基金资助，特致殷切谢意。

衷心感谢导师张孝文教授对本人的精心指导。张老师深厚的学术造诣和严谨求实的作风将使我终生受益。

感谢周和平教授课题组全体老师和同学的热情帮助和支持。

感谢上海硅酸盐研究所罗豪甦研究员课题组全体老师和同学的热情帮助和支持。

感谢清华大学物理系顾秉林院士课题组老师和同学的热情帮助和支持。

感谢所有帮助过我的人。

=====

声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除了文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何其他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名： 陈克杰 日 期： 2003. 4. 15

个人简历、在学期间的研究成果及发表的论文

个人简历

1975 年 12 月 4 日出生于湖北省荆州市, 1992 年 9 月考入北京科技大学地质系地质矿产勘查专业, 1996 年 7 月本科毕业并获得工学学士学位, 同年 9 月免试保送北京科技大学资源工程学院攻读矿物学硕士学位, 并于 1999 年 3 月获得工学硕士学位, 1999 年 5 月进入清华大学材料科学与工程系攻读博士学位至今。

在国际和国内学术刊物上发表的论文

1. **Chen Kepi**, Li Cuiwei, Zhang Xiaowen, et al. Microstructure and electrical properties of $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.3PbTiO_3 ceramics by spark plasma sintering, Mater. Lett., 2002, 57(1): 20-3
2. **Chen Ke-pi**, Li Cuiwei, Lei Chao, et al. Microstructure and Electric Properties of $0.64\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.36PbTiO_3 Ceramics by Spark Plasma Sintering, J. Mater. Sci. Lett., 2002, 21 (22): 1785-7
3. **Chen Ke-pi**, Zhang Xiaowen. Dielectric properties of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric ceramics near the morphotropic phase boundary, Key Eng. Mater., 2002, 224-2: 85-88.
4. **Chen Ke-pi**, Zhang Xiaowen, Fang Fei. Wang Jun, Structure and implication of morphotropic phase boundary for $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric ceramics, Ferroelectrics, 2001, 261(1-4): 819-24
5. **Chen Ke-pi**, Zhang Xiaowen, Luo Haosuo. Electric-field-induced phase transition in $\langle 001 \rangle$ oriented $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals, J. Phys.: Condens. Matter, 2002, 14(29): L571-6.
6. 张孝文, 陈克丕. 弛豫铁电材料在准同型相界附近结构和性能研究的最新进展, 无机材料学报, 2002, 17 (3): 385-91
7. **Chen ke-pi**, Lei chao, Zhang Xiaowen, et al. Morphotropic Phase Boundary in

- Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Solid Solution System, Mater. Sci. and Eng. B, 2003, 99(1-3): 487-90.
8. Lei Chao, **Chen Ke-pi**, Zhang Xiaowen, et al. Study of the structure and dielectric relaxation behavior of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ferroelectric ceramics, Solid State Commun., 2002, 123(10): 445-50
 9. Lei Chao, **Chen Ke-pi**, Zhang Xiaowen. Dielectric and ferroelectric properties of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ferroelectric ceramics near the morphotropic phase boundary, Mater. Lett., 2002, 54 (1): 8-12
 10. Guo yiping, Luo haosu, **Chen ke-pi**, et al. Effect of composition and field on properties and ferroelectric phase-stability of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ crystals, J. Appl. Phys., 2002, 92(10):6134-8
 11. 雷超, 陈克丕, 张孝文, 等. 过量镍及退火工艺对 0.7Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ 弛豫铁电陶瓷影响的研究, 稀有金属材料与工程, 2002, 31(增刊 1): 276-9