



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114736018 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 12

(21) 申请号 202111588893.2

G09F 9/30 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.23

H01L 41/083 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01L 41/18 (2006.01)

10-2020-0182220 2020.12.23 KR

H01L 41/187 (2006.01)

(71) 申请人 乐金显示有限公司

地址 韩国首尔

申请人 高丽大学校产学协力团

(72) 发明人 李用雨 金治完 咸龙洙 高有善

成升铉 南山 金大洙 高秀丸

严载民 辛昊城

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

专利代理师 龚泽亮 张志楠

(51) Int. Cl.

C04B 35/495 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页 附图20页

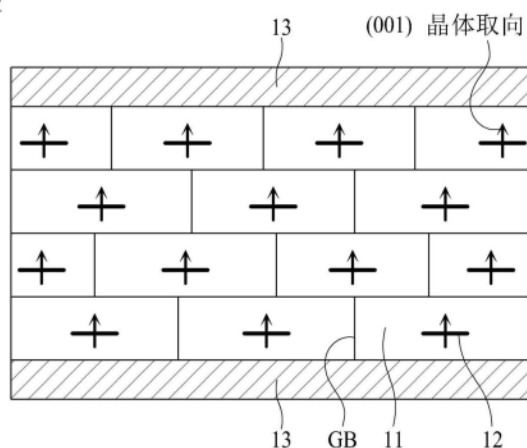
(54) 发明名称

压电材料组合物、其制造方法、压电器件和显示装置

(57) 摘要

本发明涉及压电材料组合物、其制造方法、压电器件和显示装置。公开了如化学式1所示的包含压电材料的组合物： $(1-y)(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)-y\text{SrZrO}_{3+n}\text{ mol}\% \text{CuO}$ ，其中， $0.01 \leq y \leq 0.10$ ， $0.4 \leq a \leq 0.6$ ， $0 \leq x \leq 0.06$ ，并且 $0.5 \leq n \leq 1.5$ 。所述组合物可以进一步包含：第一材料，和由第一材料包围的第二材料。还记载了一种压电器件，其包括压电器件层、设置在压电器件层的第一表面上的第一电极部和设置在与第一表面相对的第二表面上的第二电极部，该压电器件层包含化学式1的组合物，并且包括第一材料层和由第一材料层包围的第二材料层。

10



1. 如化学式1所示的包含压电材料的组合物:

[化学式1]

$(1-y)(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)-y\text{SrZrO}_3+n \text{ mol}\% \text{CuO}$, 其中, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.4 \leq a \leq 0.6$, $0 \leq x \leq 0.06$, 并且 $0.5 \leq n \leq 1.5$ 。

2. 如权利要求1所述的组合物, 其中, x 为 0.04 至 0.055。

3. 如权利要求1所述的组合物, 所述组合物进一步包含:

第一材料; 和

由第一材料包围的第二材料。

4. 如权利要求3所述的组合物, 其中, 第二材料包含铌酸钠 (NaNbO_3)。

5. 如权利要求4所述的组合物, 其中, 第二材料的存在量为全部压电组合物的 3 至 7 mol%。

6. 如权利要求3所述的组合物, 其中:

第一材料包含晶体取向为 (001) 单向的多个晶粒, 第二材料设置在所述多个晶粒内部; 并且

所述多个晶粒响应于第二材料而生长。

7. 一种组合物的制造方法, 该方法包括:

称量基材和晶种材料;

将所述基材和所述晶种材料混合以制备浆料;

将所述浆料成型以制备成型体; 和

将所述成型体烧结以制备烧结体,

其中, 称量的基材和晶种材料各自独立地由化学式1表示:

[化学式1]

$(1-y)(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)-y\text{SrZrO}_3+n \text{ mol}\% \text{CuO}$, 其中, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.4 \leq a \leq 0.6$, $0 \leq x \leq 0.06$, 并且 $0.5 \leq n \leq 1.5$ 。

8. 如权利要求7所述的方法, 其中, 在称量所述基材和所述晶种材料的步骤之前, 进行所述晶种材料的制备步骤, 并且包括:

提供第一晶种材料;

由第一晶种材料制备第一晶种;

将第一晶种和第二晶种材料组合; 和

由第一晶种和第二晶种材料制备第二晶种, 由此制备所述晶种材料,

其中, 第一晶种材料包含铌酸钠铋 ($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$), 第二晶种材料包含铌酸钠 (NaNbO_3)。

9. 一种压电器件, 其包括:

包含第一材料层和由第一材料层包围的第二材料层的压电器件层;

设置于所述压电器件层的第一表面上的第一电极部; 和

设置于与第一表面相对的第二表面上的第二电极部,

其中, 所述压电器件层包含权利要求1所述的组合物。

10. 一种显示装置, 其包括:

配置为显示图像的显示面板; 和

设置在所述显示面板的背面的权利要求9所述的压电器件。

压电材料组合物、其制造方法、压电器件和显示装置

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2020年12月23日提交的韩国专利申请第10-2010-0182220号的优先权,特此通过引用将其全部内容并入本申请。

技术领域

[0003] 本公开涉及包含压电材料的组合物、其制造方法、包含压电组合物的压电器件和包含该压电器件的显示装置。

背景技术

[0004] 压电材料被广泛用作超声波振动器、机电换能器和致动器部件的材料,适用于诸如超声波装置、成像装置、声音装置、通信装置和传感器等各种领域。

[0005] $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (以下简称PZT) 类材料由于其高压电特性而最常用作压电元件材料。然而,铅(Pb)是高毒性物质,在烧结过程中有高挥发性,造成严重的环境污染。

[0006] 因此,希望提供开发为无铅(Pb-free)压电材料以减少环境污染问题同时提供高压电特性的PZT压电材料。

发明内容

[0007] 因此,本公开的实施方式提供基本上消除了由于现有技术的限制和缺点所致的一个或多个问题得压电材料组合物、其制造方法、其压电器件和包含压电器件的显示装置。

[0008] 本公开的一个方面是提供一种不含铅的具有高压电特性的压电材料组合物。

[0009] 本公开的另一方面是提供一种制造压电材料组合物的方法,其能够通过使用模板使晶体取向来改善压电特性从而提供具有高压电特性的压电材料组合物。

[0010] 本公开的另一方面是提供一种具有高压电特性的压电器件和包含该压电器件的显示装置。

[0011] 其他特征和方面一部分将在随后的说明中阐述,一部分将由说明而变得显而易见,或者可以通过实施在此提供的发明构思而领会。本发明构思的其他特征和方面可以通过在书面说明中具体指出的结构或可由其得出的结构、其权利要求以及附图来实现和获得。

[0012] 为了实现如本文所体现和宽泛地描述的本发明构思的这些和那些方面,包含压电材料的组合物如化学式1所示: $(1-y)(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_{1-x}, \text{Sb}_x)_{-y}\text{SrZrO}_{3+n} \text{ mol}\% \text{CuO}$, 其中 $0.01 \leq y \leq 0.10, 0.4 \leq a \leq 0.6, 0 \leq x \leq 0.06$, 并且 $0.5 \leq n \leq 1.5$ 。

[0013] 在另一方面,一种制造组合物的方法包括:称量基材和晶种材料;将所述基材和所述晶种材料混合以制备浆料;将所述浆料成型以制备成型体;以及将所述成型体烧结以制备烧结体,其中,称量的基材和晶种材料各自独立地由 $(1-y)(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_{1-x}, \text{Sb}_x)_{-y}\text{SrZrO}_{3+n} \text{ mol}\% \text{CuO}$ 表示,其中, $0.01 \leq y \leq 0.10, 0.4 \leq a \leq 0.6, 0 \leq x \leq 0.06$, 并且 $0.5 \leq n \leq 1.5$ 。

[0014] 在另一方面,一种压电器件包括压电器件层,该压电器件层包括:第一材料层和由

第一材料层包围的第二材料层;设置在压电器件层的第一表面上的第一电极部;和设置在与第一表面相对的第二表面上的第二电极部,其中,压电器件层包含 $(1-y)(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)-y\text{SrZrO}_3+n \text{ mol}\% \text{CuO}$ 的组合物,其中 $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.4 \leq a \leq 0.6$, $0 \leq x \leq 0.06$, 并且 $0.5 \leq n \leq 1.5$ 。

[0015] 在另一方面,一种显示装置包括:配置为显示图像的显示面板;和包括压电器件层、设置在压电器件层的第一表面上的第一电极部和设置在与第一表面相对的第二表面上的第二电极部的压电器件,该压电器件层包括第一材料层和由第一材料层包围的第二材料层。

[0016] 其他系统、方法、特征和优点在本领域技术人员浏览以下附图和详细说明后对其将是或将变得显而易见的。所有这样的其他系统、方法、特征和优点应包括在本说明书中,在本公开的范围,并且受到所附权利要求的保护。本节中的任何内容均不应被视为对那些权利要求的限制。下面结合本公开的实施方式讨论其他方面和优点。

[0017] 应当理解,本公开的前述一般说明和以下详细说明都是示例性和解释性的,旨在提供对所要求保护的发明构思的进一步解释。

附图说明

[0018] 包括附图以提供对本公开的进一步理解,并且附图被并入并构成本申请的一部分,示出了本公开的实施方式并且与说明一起用于解释本公开的原理。

[0019] 图1是根据本公开的实施方式的压电材料组合物的制造方法的流程图。

[0020] 图2A是示出根据本公开的实施方式的压电器件的截面图。

[0021] 图2B是根据本公开的实施方式的压电材料组合物的扫描电子显微镜照片。

[0022] 图3是根据本公开的实施方式的压电材料组合物的基材的制造方法的流程图。

[0023] 图4示出了根据本公开的实施方式的压电材料组合物的晶体结构。

[0024] 图5A示出了根据本公开的实施方式的压电材料组合物的正交晶系极向。

[0025] 图5B示出了根据本公开的实施方式的压电材料组合物的菱方晶系极向。

[0026] 图6示出了显示根据本公开的实施方式的压电材料组合物的基材的介电常数值随锑(Sb)含量和温度的变化的图。

[0027] 图7示出了根据本公开的实施方式的压电材料的基材的根据锑(Sb)含量变化的相对密度、介电常数($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)、压电电荷常数(或压电常数)(d_{33})、机电耦合因数(k_p)和机械品质因数(Q_m)。

[0028] 图8是示出根据本公开的实施方式的压电材料组合物的基材的锑(Sb)含量变化和随温度的压电特性的图。

[0029] 图9是根据本公开的实施方式的压电材料组合物的晶种的制造方法的流程图。

[0030] 图10示出了在制备第二晶种时发生的晶体变化。

[0031] 图11是在图9的制备第一晶种时通过改变相合成温度条件而制备的第一晶种的扫描电子显微镜照片。

[0032] 图12是显示对图11的晶种(a)、(b)和(c)测量的XRD数据的图。

[0033] 图13是在图9的第二晶种制备步骤中根据洗涤条件拍摄的扫描电子显微镜照片。

[0034] 图14是显示在洗涤由图9制备的第二晶种后测量的XRD数据的图。

[0035] 图15A至15D是示出在根据本公开的实施方式的压电材料组合物的制造方法中通过调节称量步骤中的第二晶种与第一晶种的混合比和调节烧结步骤中的烧结温度而测量的XRD数据的图。

[0036] 图16A至16C是在根据本公开的实施方式的压电材料组合物的制造方法中通过调节称量步骤中的第二晶种与第一晶种的混合比和调节烧结步骤中的烧结温度而测量的相对密度、最大压电电荷常数和Lotgering因子的图。

[0037] 图17是根据本公开的实施方式的显示装置的透视图。

[0038] 图18是沿图17的线I-I' 截取的截面图。

[0039] 图19是示出图18的压电器件的详细视图。

[0040] 图20A至20C示出了用于测量根据本公开的实施方式的压电器件的声压特性的实验条件。

[0041] 图21是示出根据本公开的实施方式的压电器件的压电层的根据铌含量的频率-声压特性的图。

[0042] 图22是示出根据本公开的实施方式的压电器件的压电层的根据铌含量的声压水平特性的图。

具体实施方式

[0043] 现在将详细参照本公开的实施方式,其实例在附图中示出。在可能的情况下,在整个附图中将使用相同的附图标记来指代相同或相似的部件。

[0044] 本公开的优点和特征及其实现方法将通过以下参照附图描述的实施方式来阐明。不过,本发明可以以不同的形式来实施,不应被解释为局限于这里阐述的实施方式。相反,提供这些实施方式使本公开充分完整,并且将本公开的范围充分地传达给本领域的技术人员。此外,本公开仅由权利要求的范围所限定。

[0045] 在整个附图和详细说明中,除非另有说明,否则相同的附图标记应当被理解为指代相同的要素、特征和结构。为了清楚、说明和方便,可能这些要素的相对尺寸和描述放大。所描述的处理步骤和/或操作的进程是示例;然而,步骤和/或操作的顺序不限于这里所阐述的并且可以如本领域已知的那样改变,必须以特定顺序发生的步骤和 /或操作除外。相同的附图标记始终表示相同的要素。以下说明中使用的各个要素的名称仅为了撰写说明书的方便而选择,因此可能与实际产品中使用的不同。

[0046] 在用于描述本公开的实施方式的附图中公开的形状、尺寸、比例、角度和数量仅仅是示例,因此,本公开不限于所示出的细节。相同的附图标记始终指代相同的要素。在以下描述中,当确定相关已知功能或构成的详细说明会不必要地模糊本公开的要点时,将省略详细说明。

[0047] 当使用本说明书中描述的“包含”、“具有”和“包括”时,除非使用“仅”,否则可以加入其他部分。除非另有说明,否则单数形式的术语可包括复数形式。

[0048] 在解释要素时,要素应被解释为包括误差范围或公差范围,尽管没有这样的误差或公差范围的明确说明。

[0049] 在描述位置关系时,例如,当两个部分之间的位置关系被描述为例如“上”、“之上”、“下”和“之下”时,可以在这两个部分之间设置一个或多个其他部分,除非使用了更具

限制性的术语,例如“就”或“直接”。

[0050] 在描述时间关系时,例如,当时间顺序被描述为例如“之后”、“随后”、“接下来”和“之前”时,可以包括不连续的情况,除非使用了更具限制性的术语,例如“刚好”、“即刻”或“直接”。

[0051] 应当理解,尽管这里可能使用术语“第一”、“第二”等来描述各种要素,但是这些要素不应受这些术语的限制。这些术语仅用于将一种要素与另一种要素区分开来。例如,在不脱离本公开的范围的情况下,第一元素可以称为第二元素,类似地,第二元素可以被称为第一元素。

[0052] 在描述本公开的要素时,可以使用术语“第一”、“第二”、“A”、“B”、“(a)”、“(b)”等。这些术语旨在从其他元素中标识出相应的元素,并且相应元素的基础、顺序或数量不应受这些术语的限制。

[0053] 除非另有说明,否则一个要素与另一个要素或层“连接”、“偶联”或“附着”的表述不仅可以是直接连接或附着到另一个元素或层,还可以是间接连接或附着到另一个元素或层,在这些元素或层之间“设置”或“插入”一个或多个中间元素或层。

[0054] 术语“至少一个”应理解为包括相关所列项目中的一个或多个的任何和所有组合。例如,“第一项、第二项和第三项中的至少一个”的含义表示从第一项、第二项和第三项中的两个以上举出的所有项的组合以及第一项、第二项或第三项。

[0055] 在实施方式的说明中,当一个结构被描述为位于另一个结构“上或之上”或“下或之下”时,该描述应被解释为包括这些结构相互接触的情况以及在其间设置有第三结构的情况。图中所示各元件的尺寸和厚度仅为了描述方便,除非另有说明,否则本公开的实施方式不限于此。

[0056] 本公开的各种实施方式的特征可以部分地或全部地彼此结合或组合,并且可以以各种方式彼此交互和在技术上驱动,如本领域技术人员可以充分理解的那样。本发明的实施方式可以相互独立地实施,也可以按相互依存的关系一起实施。

[0057] 在下文中,将参照附图详细描述本公开的实施方式。

[0058] 图1是根据本公开的实施方式的压电材料组合物的制造方法的流程图。

[0059] 参照图1,根据本公开的实施方式的压电材料组合物(或无铅压电材料)的方法包括称量压电材料组合物的原材料(S101),混合称量的原材料(S102),将混合的原材料成型或成形(S103),将成型或成形的压电材料组合物烧结(S104),和在烧结的压电材料组合物中形成电极(S105)。

[0060] 首先,称量压电材料组合物的原材料的步骤(S101)是通过制备基材的方法(S10)和制备晶种材料的方法(S20)来称量制备的具有以下化学式1的摩尔比的材料步骤。

[0061] 可以制备基材以具有以下化学式(1)。

[0062] [化学式1]

[0063] $(1-y)(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)-y\text{SrZrO}_3+n\text{ mol}\%\text{CuO}$

[0064] 这里, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.4 \leq a \leq 0.6$, $0 \leq x \leq 0.06$, 并且 $0.5 \leq n \leq 1.5$ 。

[0065] 例如,基材具有化学式1,并且可以通过后面在图3中描述的制备基材的方法(S10)来制备,并且可以具有这样的组成:调节通过后面在图9中描述的制备晶种材料的步骤制备的铌酸钠(NaNbO_3)所对应的Na和Nb的当量比。

[0066] 晶种材料具有铌酸钠 (NaNbO_3) 组成并且可以具有 $10\mu\text{m}$ 以上的尺寸,晶种的纵横比可以为 10 至 20,并且可以通过后面在图 9 中描述的制备晶种材料的方法 (S20) 来制备晶种材料。

[0067] 基于化学式 1 的压电材料组合物,晶种材料的添加量可以为 1 至 7mol%,例如 3 至 7mol%。

[0068] 接下来,混合称量的原材料的步骤 (S102) 是混合前一步骤中称量的基材和晶种材料的步骤。

[0069] 混合称量的原材料的步骤可以包括制备包含基材的浆料并将晶种材料混合到包含基材的浆料中的步骤。

[0070] 例如,在制备包含基材的浆料的步骤中,可以向具有化学式 1 的组成的基材中加入适量的分散剂和溶剂。例如,溶剂可包括乙醇、甲醇、异丙醇、甲乙酮 (MEK)、甲苯和蒸馏水中的至少一种或多种,但本公开的实施方式不限于此。通过向基材中加入适量的分散剂和溶剂,可以制备基材适当地分散在溶剂中的浆料。根据本公开的实施方式,可以使用分散剂来降低包含基材的浆料的粘度。

[0071] 另外,可以通过在预先制备的基材浆料的浆料中进一步加入适量的粘合剂和增塑剂来进行球磨。粘合剂可以提供成型体 (或成型生坯或生坯片) 的强度、柔性、延展性、耐久性、韧性和柔软度。作为粘合剂,可以使用压电材料组合物领域中已知的材料。可以添加增塑剂以提供形成成型体的弹性和塑性,并且可以使用压电材料组合物领域中已知的材料作为增塑剂。

[0072] 将晶种材料与基材混合的步骤是将晶种材料与上一步制备的包含基材的浆料混合的步骤,其可以通过搅拌过程进行,也可以通过将磁条插入到烧杯中并以低速 (40 rpm) 进行与其他混合步骤相比相对较短的时间来进行。

[0073] 此外,该方法还可包括在将晶种材料添加并混合到包含基材的浆料之后除去气泡和气体的脱气步骤和熟化步骤。

[0074] 脱气步骤是将浆料的粘度调整为适合后述的将压电材料成型或成形的步骤中的成型或成形过程的粘度的步骤。例如,可以在室温下使用搅拌器将脱气步骤调节为具有 1700 至 2400cp (厘泊) 的粘度。

[0075] 熟化步骤是将温度再次调节至室温的步骤,因为在先前的脱气步骤中溶剂挥发时浆料可能被冷却。例如,在熟化步骤中,可以使用搅拌器以约 40rpm 的低速进行短时间搅拌。

[0076] 接下来,将压电材料成型或成形的步骤 (S103) 是使用在前一步骤 (S102) 中制备的混合有基材和晶种材料的浆料形成具有一定体积和形状的成型体的步骤。

[0077] 例如,将压电材料成型或成形可以包括流延、将流延的压电材料第一成型或成形和将第一成型或成形的压电材料第二成型或成形。

[0078] 流延步骤是使用流延装置将前一步骤中制备的混合有基材和晶种材料的浆料流延的步骤。在使用粘度为 1700 至 2400cp 的浆料进行流延的情况下,它可以以约 $30\mu\text{m}$ 的厚度流延。

[0079] 将流延的压电材料第一成型或第一成形的步骤可以通过温等静压 (WIP) 进行,将流延的压电材料第二成型或第二成形的步骤可以通过冷等静压 (CIP) 进行,这可以用于在后述的烧结步骤中提高烧结体的密度。此外,在根据本公开的实施方式的压电材料组合物

的情况下,当基于如流延等堆叠和层压来制备成型体时,可以进行温各向同性成型或成形。

[0080] 另外,将压电材料成型或成形的步骤(S103)还可以包括在第一成型或第一成形步骤之后的脱脂步骤,脱脂步骤是除去溶剂或有机物的步骤。脱脂步骤可以在300至600℃的温度范围内的炉中保持约10小时,然后炉冷至室温。

[0081] 接着,对烧结成型体的步骤(S104)进行说明。

[0082] 烧结可以作为在两个温度区间进行的烧结方法来进行。在可将第一烧结温度调节至第一温度后,当达到该温度时,可在低于第一温度的第二温度下进行冷却,然后保持预定时长。例如,第一温度可以是1160℃,第二温度可以是1000到1070℃。例如,在第二温度下的时间可以保持6小时。

[0083] 接下来,将说明在烧结体上形成电极的步骤(S105)。

[0084] 可以在前一步骤中制备的压电材料烧结体的第一表面和与第一表面相对的第二表面上形成电极。例如,可以通过施加银(Ag)来形成电极,但是本公开的实施方式不限于此,并且可以使用任何已知的普通电极而没有限制。

[0085] 图2A是示出根据本公开的实施方式的压电材料的截面图,图2B是根据本公开的实施方式的压电材料的扫描电子显微镜照片。

[0086] 参见图2A,根据本公开的实施方式的压电材料10可以包括多个包含第一材料11和第二材料12的晶粒,并且包含第一材料11和第二材料12的晶粒可以由晶界(GB)来划分。

[0087] 第二材料12可以形成在第一材料11的内部,并且第一材料11的晶粒基于第二材料12的晶体取向(或晶体学方向)生长,使得多个第一材料11可以具有相同的晶体取向。例如,第一材料11可以具有(001)晶体取向。因此,在一个实施方式中,第一材料11可以设置为包围第二材料12。

[0088] 第二材料12可以设置在第一材料11的中心部分。这里,在具有预定体积的第一材料11中,中心部分在数值上不是精确的一半,而是可以是包括具有预定体积的第一材料11的中心的预定区域,因此,即使第二材料12设置在第一材料11的中心之外的位置,它也可以包括在本公开的实施方式中。例如,第二材料12可以设置在第一材料11中并且可以被偏置为与晶界GB相邻,晶界GB是晶体取向生长的多个第一材料11之间的边界。

[0089] 此外,压电材料10还可以包括在形成为具有预定厚度的第一材料11和第二材料12的烧结体的第一表面和与第一表面相对的第二表面各自上的电极部13。当压电材料10还包括电极部13时,它可以充当压电器件。

[0090] 第一材料11可以是基材。第一材料11可以通过后述的制备基材的方法(S10)来制备。

[0091] 第二材料12可以是晶种材料。第二材料12可以通过后述的制备晶种材料的方法(例如,图9中的S20)来制备。

[0092] 在根据本公开的实施方式的压电材料组合物的制造方法(S100)的烧结步骤(S104)中,第二材料12可以充当模板以使第一材料11沿第二材料12的晶体方向生长。例如,第一材料11可以根据第二材料12的晶体方向被烧结并生长,使得其晶体方向在相同方向上取向。

[0093] 参见图2B,可以看出第一材料11在(001)方向上适当地取向,而压电材料没有第二相。

[0094] 这里,第一材料11是基于第二材料12生长的模板晶粒,使得第一材料11的晶体取向可以像单晶那样在一个方向上对齐。例如,第一材料11的晶体取向可以在(001)方向上对齐,包含第一材料11和第二材料12的压电材料10的晶体取向可以像单晶一样在一个方向上对齐,从而可以最大化压电特性。

[0095] 图3是根据本公开的实施方式的压电材料组合物的基材的制造方法的流程图。

[0096] 参见图3,根据本公开的实施方式的压电材料组合物的基材的制造方法包括称量基材(S11),将基材第一混合(S12),将第一混合材料第二混合(S13),将第二混合材料成型或成形(S14),烧结基材的成型体(S15),以及在基材烧结体上形成电极(S16)。

[0097] 例如,用于图1的称量压电材料组合物的原材料的步骤(S101)中的制备的基材可以通过在将第一混合材料第二混合的步骤(S13)之后省略成型或成形、烧结和电极形成的步骤来应用。

[0098] 首先,在根据本公开的实施方式的压电材料组合物的基材的制造方法中,称量基材的步骤(S11)可以是根据摩尔比称量基材并加入适量的溶剂的步骤。

[0099] 这里,组成的摩尔比可以是化学式1中除氧化铜(CuO)以外的摩尔比。

[0100] 例如,在称量基材的步骤中,可以根据要合成的组成的摩尔比称量碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸钾(K_2CO_3)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化锑(Sb_2O_5)、碳酸锶(SrCO_3)、氧化锆(ZrO_2),放入尼龙罐中,可以加入适量的溶剂(例如乙醇)。

[0101] 接下来,将基材第一混合的步骤(S12)是使用球磨工艺将称量的基材和乙醇混合并粉碎24小时的步骤。此外,第一混合步骤还可包括在第一混合步骤之后分离与溶剂混合的粉末的干燥步骤。这里,干燥步骤可以通过将第一混合基材放入盘中并在100℃的温度下充分干燥来进行。

[0102] 此外,根据本公开的实施方式,将基材第一混合的步骤(S12)还可以包括相合成第一混合材料的步骤。

[0103] 相合成步骤可以是在第一混合完成后用研钵研磨干燥的混合物、将混合物放入氧化铝坩埚中、在电炉中以5℃/min的加热速率升温、在850℃煅烧3小时、然后自然冷却至室温的步骤。

[0104] 接着,在将第一混合材料第二混合的步骤(S13)中,将1mol%的氧化铜(CuO)混合在第一混合物中,将溶剂(乙醇)添加在一起,并使用球磨工艺混合粉碎72小时。

[0105] 此外,第二混合步骤还可包括干燥步骤,以在第二混合步骤之后分离与溶剂混合的粉末。这里,干燥步骤可以通过将第二混合基材放入盘中并在100℃的温度下充分干燥来进行。例如,干燥步骤可以进行3小时。

[0106] 此外,根据本公开的实施方式,将第一混合材料第二混合的步骤(S13)还可以包括筛分第二混合材料的步骤。

[0107] 筛分步骤是通过使用40目筛子过滤在研钵中磨细的干燥粉末来制备包含一定尺寸以下的颗粒的粉末的步骤。经过40目筛子的粉末可以具有400μm以下的尺寸。

[0108] 接下来,将第二混合材料成型或成形的步骤(S14)可以是将过筛的粉末压制成型或压制成形的步骤。

[0109] 例如,将第二混合材料成型或成形的步骤可以是放入圆形成型或成形模具中并单轴压制成型或压制成形的步骤,单轴压制成型或压制成形的压力可以为100kg/f,但不限于

此。

[0110] 接下来,烧结基材的成型体的步骤(S15)可以是在设定的烧结温度下烧结的步骤。

[0111] 例如,烧结温度可以在1050至1070℃的范围内进行,烧结时间可以保持6小时。

[0112] 接着,在基材烧结体上形成电极的步骤(S16)可以是将电极施加到烧结体的一个表面和与这一个表面相对的另一表面的步骤。

[0113] 例如,施加于烧结体的电极可以是银(Ag)电极,但本公开的实施方式不限于此。

[0114] 此外,该方法还可以包括在施加电极之后对施加有电极的烧结体进行极化的步骤,并且在极化步骤中,例如可以通过在设置为65℃的硅油中施加4kV/mm的电场约30分钟来使极性对齐。

[0115] 图4示出了根据本公开的实施方式的压电材料的晶体结构。

[0116] 参见图4,本公开的具有化学式1的组成的压电材料可以具有 ABX_3 的结构。这里,A是第一阳离子,B是第二阳离子,X是与其结合的阴离子。第一阳离子可以是钾(K)、钠(Na)或锶(Sr),第二阳离子可以是铌(Nb)、锑(Sb)和锆(Zr),阴离子是氧(O)。第一阳离子和阴离子形成 AX_{12} 的立方八面体结构,第二阳离子是以八面体结构与 BX_6 结合的结构。

[0117] 图5A示出了根据本公开的实施方式的压电材料的正交晶系极向,图5B示出了根据本公开的实施方式的压电材料的菱方晶系极向。

[0118] 参见图5A和5B,当具有化学式1的组成的压电材料具有正交晶系结构时,在[001]方向上施加高电场时,施加的电场(E)的方向与四个极向可各自具有54.7°的角度,而当具有化学式1的组成的压电材料具有菱方晶系结构时,在[001]方向上施加高电场时,施加的电场(E)的方向和四个极向可以各自具有45°的角度。此外,四方结构可以具有一个方向,其中施加的电场E的方向和极向相同。

[0119] 随着相对于晶体生长方向的晶体取向的数量增加,沿(001)方向取向的压电材料的压电性能可以更高。因此,四方结构的存在可能会降低沿(001)方向取向的压电材料的性能,因此制备具有正交和菱方晶系共存的晶体结构的材料可以进一步改善压电特性。

[0120] 图6是示出根据本公开的实施方式的压电材料组合物的基材的介电常数值随锑(Sb)含量和温度的变化的图。

[0121] 图6(A)是显示化学式1的基础粉末的组成中x值为0时的相变温度的图。图6(B)是显示化学式1的基础粉末的组成中x值为0.01时的相变温度的图。图6(C)是显示化学式1的基础粉末的组成中x值为0.03时的相变温度的图。图6(D)是显示化学式1的基础粉末的组成中x值为0.04时的相变温度的图。图6(E)是显示化学式1的基础粉末的组成中x值为0.05时的相变温度的图。图6(F)是显示化学式1的基础粉末的组成中x值为0.055时的相变温度的图。图6(G)是显示化学式1的基础粉末的组成中x值为0.06时的相变温度的图。

[0122] 参见图6(A)的图,可以看出,当不添加锑(Sb)时,相变温度 T_c 为约310℃,并且基材的晶体结构从正交(O)结构变为四方(T)结构时的温度为约150℃。

[0123] 接下来,参见图6(B)的图,可以看出,当化学式1的基础粉末的组成中x值为0.01时,相变温度 T_c 为约280℃,并且基材的晶体结构从正交(O)结构变为四方(T)结构时的温度为约140℃。

[0124] 接下来,参见图6(C)的图,可以看出,当化学式1的基础粉末的组成中x值为0.03时,相变温度 T_c 为约230℃,并且基材的晶体结构从正交(O)结构变为四方(T)结构时的温

度为约120℃。

[0125] 接下来,参见图6 (D) 的图,可以看出,当化学式1的基础粉末的组成中x值为 0.04 时,相变温度 T_c 为约180℃,并且基材的晶体结构从正交 (O) 结构变为伪立方 (P) 结构时的温度为约115℃。

[0126] 接下来,参见图6 (E) 的图,可以看出,当化学式1的基础粉末的组成中x值为 0.05 时,相变温度 T_c 为约170℃,并且基材的晶体结构从正交 (O) 结构变为伪立方 (P) 结构时的温度为约110℃。

[0127] 接下来,参见图6 (F) 的图,可以看出,当化学式1的基础粉末的组成中x值为 0.055 时,相变温度 T_c 为约160℃,并且基材的晶体结构从正交 (O) 结构变为伪立方 (P) 结构时的温度为约90℃。

[0128] 接下来,参见图6 (G) 的图,可以看出,当化学式1的基础粉末的组成中x值为 0.06 时,相变温度 T_c 为约125℃,并且基材的晶体结构从正交 (O) 结构变为伪立方 (P) 结构时的温度为约60℃。

[0129] 参见图6中的晶体结构随铈组成的变化,可以看出,随着化学式1的压电材料组合物中铈含量的增加,铈 (Sb) 溶解在铌 (Nb) 的位置,因此,相变温度、正交结构中的四方 (T) 结构的转变温度 (T_{O-T}) 和正交结构中的伪立方 (P) 结构的转变温度 (T_{O-P}) 降低。

[0130] 例如,当化学式1的基础粉末的组成中x的值为0.04以上的固溶体时,正交结构不转变为四方结构,而正交结构转变为伪立方结构,其中四方结构与立方结构相似。

[0131] 因此,当化学式1中的x值为0.03以下时,压电材料组合物的基材在室温下可具有正交结构,并且当x的值为0.04以上时,在室温下可具有正交和伪立方晶体共存的结构。

[0132] 图7示出了根据本公开的实施方式的压电材料的基材的根据铈 (Sb) 含量变化的相对密度、介电常数 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)、压电电荷常数 (d_{33})、机电耦合因数 (k_p) 和机械品质因数 (Q_m)。

[0133] 参见图7,可以看出,根据铈 (Sb) 的含量,相对密度的值在94%至96%的范围内,由此可以看出,它具有超过94% (与铈 (Sb) 的含量无关的在所有条件下的理论密度) 的高相对密度。

[0134] 可以看出,介电常数 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) 随着铈 (Sb) 含量的增加而增加。例如,不添加铈 (Sb) 时,介电常数值为约516,可以看出,当x的值超过0.04时,介电常数值显著增加。介电常数的增加可以用如图6所示的正交晶体和伪立方晶体在室温下共存的结构来解释。

[0135] 压电电荷常数 (d_{33}) 在x值为0时显示出约165pC/N的低值,在x值为0.03以上的区间显著增加,在x值为0.055处具有约325pC/N的最大值,并在x值为0.06时减小。在x的值为0.03以上的区间中压电电荷常数的增加可以用如图6所示的正交结构和伪立方结构在室温下共存的结构来解释,当压电电荷常数在x值为0.06处再次减小时,可能是伪立方结构的比例增加。

[0136] 当根据本公开的实施方式的压电材料组合物用作致动器或激励器时,机电耦合因数 (k_p) 可以是指与效率的大相关性的系数。例如,可以看出,无论x的值如何,机电耦合因数 (k_p) 都显示相似的值,并且在x的值为0.055时具有最大值。

[0137] 机械品质因数 (Q_m) 随着铈 (Sb) 含量的增加而降低,例如,可以看出当x的值为0.04时机械品质因数显著下降。机械品质因数的降低可以用如上面图6所示的正交和伪立方结构在室温下共存的结构来解释。

[0138] 因此,参见相对密度、介电常数($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)、压电电荷常数(d_{33})、机电耦合因数和机械品质因数(Qm)随压电材料组合物的基材中锑(Sb)含量的变化的结果,可以看出,压电特性因正交和伪立方结构的共存而改善。

[0139] 图8是示出根据本公开的实施方式的压电材料组合物的基材的锑(Sb)含量变化和随温度的压电特性的图。在图8中,当温度从室温升高到约200℃时,同时在化学式1表示的压电材料组合物的基材组成中锑(sb)调节至0、4、5.5和6mol%,压电电荷常数发生变化。

[0140] 在图8中,细实线表示0mol%的锑(Sb),虚线表示4mol%的锑(Sb),点划线表示5.5mol%的锑(Sb),粗实线表示6mol%的锑(Sb)。

[0141] 参见图8,可以看出,当压电材料组合物的基材组成中不添加锑时,压电电荷常数显示为约160pC/N的低值,但在室温至约200℃无显著变化。

[0142] 接下来,当压电材料组合物的基材组成中添加4mol%的锑时,压电电荷常数在室温下显示约225pC/N的值,直至130℃逐渐增加,并且当温度超过150℃时显著降低。

[0143] 接下来,当压电材料组合物的基材组成中添加5.5mol%的锑时,压电电荷常数在室温下显示约325pC/N的值,保持至110℃,在温度超过130℃的区间显著降低。

[0144] 接下来,当压电材料组合物的基材组成中添加6mol%的锑时,压电电荷常数在室温下显示约260pC/N的值,保持至70℃,在温度超过90℃的区间显著降低。

[0145] 因此,参见图8,可以看出,当在压电材料组合物的基材组成中添加5.5mol%的锑(Sb)时,其具有最高的压电电荷常数值(或压电常数值),而压电特性在约110至120℃的温度范围内仍可保持。

[0146] 图9是根据本公开的实施方式的压电材料组合物的晶种的制造方法的流程图。

[0147] 参见图9,根据本公开的实施方式的压电材料组合物的晶种的制备方法包括第一次称量晶种材料的步骤(S21)、制备第一晶种的步骤(S22)、第二次称量的步骤(S23)以及制备第二晶种的步骤(S24)。

[0148] 首先,第一次称量晶种材料的步骤(S21)是根据摩尔比称量第一晶种材料并施加适量溶剂的步骤。

[0149] 此处,第一晶种中要合成的组成的摩尔比可为 $(\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5})\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 。因此,在下文中,第一晶种可被称为“BNN晶种”。

[0150] 例如,在第一次称量晶种材料的步骤中,可以根据要合成的组成的摩尔比称量碳酸钠(Na_2CO_3)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化铋(Bi_2O_3)和氯化钠(NaCl)倒入尼龙罐中,可以加入适量的溶剂。例如,溶剂可以是乙醇,但本公开的实施方式不限于此。

[0151] 另外,可以调节第一次称量步骤中氧化铌(Nb_2O_5)与氧化铋(Bi_2O_3)与氯化钠(NaCl)的比例。例如,包括氧化铌(Nb_2O_5)和氧化铋(Bi_2O_3)的氧化物与氯化钠的比率可以是1:1.5,但本公开的实施方式不限于此。

[0152] 制备第一晶种的步骤(S22)可以进一步包括将前一步骤中称量的材料混合的步骤和对混合的第一晶种材料进行相合成的步骤。

[0153] 例如,混合的第一晶种材料可以与溶剂混合并且使用球磨工艺混合粉碎12小时。此外,混合第一晶种的步骤还可包括在完成混合粉碎步骤之后干燥以分离与溶剂混合的粉末的步骤。这里,干燥步骤可以通过将第一混合基材放入盘中并在100℃的温度下充分干燥来进行。

[0154] 例如,在相合成步骤中,可以将第一晶种材料混合干燥,然后用研钵将混合物磨细,放入氧化铝坩埚中,以5℃/min的加热速率在电炉中加热,在1100至1175℃煅烧6小时,然后自然冷却至室温。正如稍后将在图11中所述,煅烧的BNN晶种可具有预定的板状颗粒。此处,相合成第一晶种材料的步骤可称为一次煅烧。

[0155] 制备第一晶种的步骤(S22)还可包括洗涤煅烧的第一晶种。

[0156] 例如,在洗涤第一晶种的步骤中,可以使用80℃以上的水将第一晶种洗涤5至10次,然后过滤以除去附着在第一晶种粉末上的氯化钠(NaCl)。

[0157] 接着,在第二次称量步骤(S23)中,可加入包括第一晶种粉末和用于替代第一晶种粉末中的铋(Bi)的钠的材料以及适量溶剂以匹配组成的摩尔比,并称量。

[0158] 这里,第二晶种的组成的摩尔比可以是铌酸钠(NaNbO_3)。因此,在下文中,第二晶种可被称为“NN晶种”。

[0159] 例如,在第二次称量步骤中,可以根据要合成的组成的摩尔比称量碳酸钠(Na_2CO_3)和氯化钠(NaCl)并放入烧杯中,可以向其中加入适量的溶剂。例如,溶剂可以是乙醇,但本公开的实施方式不限于此。

[0160] 接下来,制备第二晶种的步骤(S24)可以包括混合第二次称量的材料并进行拓扑化学反应。

[0161] 例如,混合第二次称量的材料的步骤可以通过搅拌过程进行,并且可以在将磁条施加到烧杯中之后以80rpm进行6小时。

[0162] 此外,制备第二晶种的步骤还可包括用于将混合的第二次称量材料干燥的干燥步骤。这里,干燥步骤可以通过将混合物放入盘中并在100℃的温度下干燥3小时来进行。

[0163] 例如,可以通过将干燥的第二晶种材料放入坩埚中,在975℃下进行6小时的拓扑化学反应。通过进行拓扑化学反应,第一晶种中包含的铋(Bi)可以交换为钠(Na)。稍后将参照图10详细描述拓扑化学反应。

[0164] 此处,进行拓扑化学反应的步骤可称为二次煅烧。

[0165] 制备第二晶种的步骤(S24)还可以包括洗涤完成了拓扑化学反应的第二晶种。

[0166] 例如,在洗涤第二晶种的步骤中,可以使用80℃以上的水洗涤第二晶种5至10次并过滤以除去附着在NN晶种上的氯化钠(NaCl)。

[0167] 此外,即使在洗涤和过滤之后,为了除去残留在NN晶种中的铋(Bi),也可以使用硝酸将晶种酸化数次,然后用水中和洗涤。例如,在将硝酸倒入烧杯后,放入NN晶种,每10分钟摇晃一次,可以重复进行1小时至2小时。

[0168] 图10示出了制备第二晶种的步骤中发生的晶体变化。具有图10左侧所示的 $\text{Bi}_2\text{O}_2[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{3.5})\text{Nb}_5\text{O}_{16}]$ 的组成的晶体结构为第一晶种,以下可以称为BNN晶种。右侧所示的具有铌酸钠(NaNbO_3)组成的晶体结构显示第二晶种,以下可称为NN晶种。

[0169] 参见图10,具有 $\text{Bi}_2\text{O}_2[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_5\text{O}_{16}]$ 的组成的第一晶种的晶体结构可以具有钠(Na)和铋(Bi)在 NbO_6 八面体之间共存的层、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层、伪钙钛矿层、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层以及钠(Na)和铋(Bi)在 NbO_6 八面体之间共存的层从上往下重复的结构。接下来,具有铌酸钠(NaNbO_3)组成的第二晶种的晶体结构可以具有其中钠(Na)包围中心的 NbO_6 八面体的结构。

[0170] 通过图9的制备第二晶种的步骤(S24),第一晶种可通过拓扑化学反应转化为第二晶种。这里,拓扑化学是指在固态化学反应中母晶的取向和产物材料的晶体取向具有不同

取向关系,同时保持晶粒形状的化学反应。

[0171] 因此,如图10所示,在第一晶种的铋(Bi)元素被钠(Na)元素置换的过程中,钠(Na)和铋(Bi)在 NbO_6 八面体之间共存的层、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和伪钙钛矿层可以全部转化为具有铌酸钠(NaNbO_3)组成的单一结构。

[0172] 图11是在图9的制备第一晶种的步骤中通过改变相合成温度条件而制备的第一晶种的通过扫描电子显微镜拍摄的照片。图11(a)至(d)的扫描电子显微镜照片是如图9所示的制备第一晶种的步骤中的相合成温度分别变为 1100°C 、 1125°C 、 1150°C 和 1175°C 时的照片。

[0173] 参见图11,可以看出,当制备第一晶种的步骤中的相合成温度调节为 1100°C 时,第一晶种的尺寸为约5至 $10\mu\text{m}$ 。

[0174] 接下来可以看出,当相合成温度调节到 1125°C 时,第一晶种的尺寸显著增加,当相合成温度调节到 1150°C 时,第一晶种的尺寸略微增加。

[0175] 接下来可以看出,当相合成温度调节到 1175°C 时,第一晶种的尺寸以 $20\mu\text{m}$ 以上的巨片形式生长,并且晶种团聚成块状,使其难以用作晶种。

[0176] 图12是显示对图11的晶种(a)、(b)和(c)测量的XRD数据的图。在图12中,作为(a)、(b)、(c)所示的XRD衍射峰通过对制备第一晶种的步骤中将相合成温度设置为 1100°C 、 1125°C 和 1150°C 得到的第一晶种进行测量而得到。

[0177] 参见图12,可以看出,随着制备第一晶种的步骤中相合成温度的升高,作为与(001)有关的衍射面的衍射面(004)、(006)和(008)的峰值很清楚。由此可以看出,随着制备第一晶种步骤中的相合成温度的升高,容易生成具有层状结构的板状BNN晶种。这里,(001)可以是表示密勒指数的晶面指数的(hkl)中的“1”。

[0178] 另外,在 22° 附近,对于作为板状衍射面的(0012)衍射面的峰值与代表晶种厚度的(101)衍射面的峰值之比,可以看出图12(c)的XRD峰非常好。在此,(0012)衍射面的峰值与(101)衍射面的峰值之比可以被认为是第一晶种的纵横比的量度。

[0179] 图13是在图9的第二晶种制备步骤中根据洗涤条件拍摄的扫描电子显微镜照片。图13(a)的扫描电子显微镜照片是在制备第二晶种的步骤中的拓扑化学反应后、用60%浓度的硝酸溶液洗涤1小时、然后干燥后拍摄的照片。图13(b)的扫描电子显微镜照片是在制备第二晶种的步骤中的拓扑化学反应后、用30%浓度的硝酸溶液洗涤2小时、然后干燥后拍摄的照片。图13(c)的扫描电子显微镜照片是在制备第二晶种的步骤中的拓扑化学反应后、用60%浓度的硝酸溶液洗涤30分钟、用10%浓度的硝酸溶液再次洗涤1小时、然后干燥后拍摄的照片。

[0180] 参见图13(a)的扫描电子显微照片,可以看出,当用60%浓度的硝酸溶液进行1小时酸处理后,在第二晶种表面上发生剥落,板形状塌陷(参见图13(a)中的圆圈区域)。

[0181] 参见图13(b)的扫描电子显微照片,可以看出,当用30%浓度的硝酸溶液进行2小时酸处理后,第二晶种的板形状不塌陷,但发生表面剥落,在一些NN晶种中发生团聚(参见图13(b)中的圆圈区域)。

[0182] 参见图13(c)的扫描电子显微照片,可以看出,当用60%浓度的硝酸溶液洗涤30分钟、然后用10%浓度的硝酸溶液进行1小时酸处理时,获得了具有极好的表面状态的NN晶种。

[0183] 图14是显示在洗涤由图9制备的第二晶种后测量的XRD数据的图。图14中获得的XRD峰是在用硝酸溶液洗涤在图10中描述的拓扑化学反应之后制备的第二晶种之后用于干燥的第二晶种测量的。

[0184] 参见图14,可以看出,NN第二晶种是由钙钛矿相形成的,没有第二相,特别是,可以看出,当参考(100)方向的峰强度最大时,第二晶种在(001)方向上生长良好。

[0185] 图15A至15D是示出在根据本公开的实施方式的压电材料组合物的制造方法中通过调节称量步骤中的第二晶种与第一晶种的混合比和调节烧结步骤中的烧结温度而测量的XRD数据的图。在图15A至15D中,对于压电材料组合物将NN晶种调解为1、3、5和7mol%以制备成型体,并且将制备的各个成型体加热至1160℃并通过将温度改变至作为第二烧结温度的1000℃、1030℃、1060℃和1070℃来保持6小时,然后对各个样品测量XRD衍射数据。

[0186] 图15A是在加热至作为第一烧结温度的1160℃、然后变至作为第二烧结温度的1000℃、保温6小时进行烧结后的各个样品的XRD衍射数据。图15B是在加热至作为第一烧结温度的1160℃、然后变至作为第二烧结温度的1030℃、保温6小时进行烧结后的各个样品的XRD衍射数据。图15C是在加热至作为第一烧结温度的1160℃、然后变至作为第二烧结温度的1060℃、保温6小时进行烧结后的各个样品的XRD衍射数据。图15D是在加热至作为第一烧结温度的1160℃、然后变至作为第二烧结温度的1070℃、保温6小时进行烧结后的各个样品的XRD衍射数据。

[0187] 在图15A至15D中,完成了烧结步骤的根据本公开的实施方式的压电材料组合物的取向度可以通过表示为指示一个方向上的取向的(001)的(001)和(002)的衍射峰的积分面积与不表示为(001)的(110)、(111)、(210)、(211)的衍射峰的积分面积的相对分数来确定。

[0188] 首先,取向度(p)可以通过下面计算式(1)来计算。

[0189] [计算式1]

$$[0190] \quad p = \frac{\sum I_{00\ell}}{\sum I_{00\ell} + \sum I_{\text{non-}00\ell}}$$

[0191] 其中, $I_{(001)}$ 是表示为(001)的(001)和(002)的衍射峰, $I_{\text{non-}(001)}$ 是不表示为(001)的(110)、(111)、(210)和(211)的衍射峰。

[0192] 接下来,可以通过下面的计算式(2)来计算Lotgering因子(Lf(%))。

[0193] [计算式2]

$$[0194] \quad L_f(\%) = \frac{p - p_0}{1 - p_0}$$

[0195] 这里,P是由上面的计算式(1)计算的取向度, P_0 是相同组成的无规取向压电材料组合物中 I_{001} 的分数。

[0196] 参见图15A至15D,在加入1mol%第二晶种的样品的情况下,可以看出,在1030℃以下显示出低取向度,在1060℃显示出尖锐的取向度,在1070℃时取向度再次降低。例如,参见图15A和15B的图,在加入1mol%第二晶种的样品的情况下,可以看出,在1030℃以下除了表示为(001)的(001)和(002)的衍射峰以外,在一定程度上观察到(110)、(210)和(211)的衍射峰。参见图15C的图,在加入1mol%第二晶种的样品的情况下,可以看出,当第二烧结

温度升高到1060℃时,与(001)和(002)的衍射峰相比,(110)、(210)和(211)的衍射峰降低。参见图15D的图,在加入1mol%第二晶种的样品的情况下,可以看出,当第二烧结温度升高到1070℃时,表示为(001)的(001)和(002)的衍射峰降低,取向度再次降低。

[0197] 接下来,在加入3、5和7mol%的第二晶种的样品的情况下,无论烧结温度如何,都观察到稳定的取向特性。

[0198] 基于图15A至15D所示的衍射数据计算的Lotgering因子示于后述的图16C。

[0199] 图16A至16C是显示在根据本公开的实施方式的压电材料组合物的制造方法中通过调节称量步骤中的第二晶种与第一晶种的混合比和调节烧结步骤中的烧结温度而测量的相对密度、最大压电电荷常数和Lotgering因子的图。

[0200] 在图16A至16C中,粗实线是加热至作为第一烧结温度的1160℃、变为作为第二烧结温度的1000℃以下、然后保持6小时的情况,点划线是加热至作为第一烧结温度的1160℃、变为作为第二烧结温度的1030℃以下、然后保持6小时的情况。虚线是加热到作为第一烧结温度的1160℃、变为作为第二烧结温度的1060℃以下、然后保持6小时的情况,细实线是加热至作为第一烧结温度的1160℃、变为作为第二烧结温度的1070℃以下、然后保持6小时的情况。

[0201] 参见图16A,当第二烧结温度设定为1030℃以下的条件时,相对密度显示约88%至91%的烧结密度,当设定为1060℃以上的条件时,相对密度显示89%至92%的烧结密度。因此,可以看出,随着第二烧结温度的升高,相对密度略微增加。

[0202] 参见图16B,可以看出,最大压电电荷常数在1000℃至1060℃范围内随着第二烧结温度的升高而提高,与1060℃相比,在1070℃时降低。

[0203] 此外,可以看出,当第二晶种的添加比例为至多3mol%时,最大压电电荷常数有增加的趋势,而当第二晶种的添加比例为5mol%以上时,最大压电电荷常数有减小的趋势。

[0204] 在第二烧结温度为1060℃的条件下,不添加二次晶种的压电材料组合物的最大压电电荷常数为322pC/N,在第二烧结温度为1060℃的条件下,加入3mol%的第二晶种的压电材料组合物的最大压电电荷常数为400pC/N,显示性能提高约21%。

[0205] 参见图16C,在第二晶种为3mol%以上的条件下,随着第二晶种的含量增加,表示取向度的Lotgering因子趋向于增加,但在约60%至70%的范围内饱和。

[0206] 因此,参见图16A至16C,可以看出,当作为第二晶种的NN晶种以超过3mol%添加到压电材料组合物中时,取向效果没有显著改善,并且压电特性降低。

[0207] 图17是根据本公开的实施方式的显示装置的透视图,图18是沿图17的线I-I'截取的截面图。根据本公开的所有实施方式的显示装置各自的所有部件都可工作地连接和配置。

[0208] 参见图17和18,根据本公开的实施方式的显示装置可以包括配置为显示图像的显示面板100和从显示面板100的背面(或后表面)振动显示面板100的压电器件200。

[0209] 显示面板100可以被配置为显示图像,例如电子图像或数字图像。例如,显示面板100可以通过输出光来显示图像。显示面板100可以是液晶显示面板、有机发光显示面板、量子点发光显示面板、微型发光二极管显示面板、电泳显示面板或曲面显示面板等任何类型的显示面板。显示面板100可以是柔性显示面板。例如,显示面板100可以是柔性发光显示面板、柔性电泳显示面板、柔性电润湿显示面板、柔性微型发光二极管显示面板或柔性量子

点发光显示面板,但是本公开不限于此。

[0210] 根据本公开的实施方式的显示面板100可以包括被配置为根据多个像素的驱动来显示图像的显示区AA。此外,显示面板100还可包括包围显示区AA的非显示区 1A,但本公开的实施方式不限于此。

[0211] 压电器件200可以从显示面板100的背面振动显示面板100,从而基于显示面板100的振动向用户提供声学和/或触觉反馈。压电器件200可以被实施在显示面板100 的背面上以直接振动显示面板100。

[0212] 作为本公开的实施方式,压电器件200可以根据与显示面板100上显示的图像同步的振动驱动信号来振动,从而振动显示面板100。作为另一实施方式,压电器件200 可根据与用户在设置在显示面板100上或内置于显示面板100中的触摸面板(或触摸传感器层)上的触摸同步的触觉反馈信号(或触感反馈信号)而振动,使显示面板100 振动。因此,显示面板100可以根据压电器件200的振动而振动,从而向用户(或观看者)提供声学 and 触觉反馈中的至少一种。

[0213] 根据本公开的实施方式的压电器件200可以以与显示面板100的显示区AA对应的尺寸来实现。压电器件200的尺寸可以是显示区AA的尺寸的0.9至1.1倍,但本公开的实施方式不限于此。例如,压电器件200的尺寸可以等于或小于显示区AA的尺寸。例如,由于压电器件200的尺寸可以与显示面板100的显示区AA的尺寸相同或近似相同,所以压电器件200可以覆盖显示面板100的大部分区域。此外,由于压电器件200产生的振动可以使整个显示面板100振动,所以声音的定位可以很高并且可以提高用户的满意度。此外,由于显示面板100与压电器件200之间的接触面积(或面板覆盖率)增加,显示面板100的振动区可以增加,使得根据振动产生的中低频声音可得到改进。此外,由于应用于大型显示装置的压电器件200可以振动整个大(或大面积)显示面板100,根据显示面板100的振动的声音的定位可以进一步得到改进,从而实现改进的声音特效。因此,由于根据本公开的实施方式的压电器件200设置在显示面板100的背面上从而以上下(或前后)方向充分振动显示面板100,所以可以从器件或显示装置向前输出声音。

[0214] 根据本公开的实施方式的压电器件200可以以膜的形式实现。由于压电器件200以膜的形式实现,因此它的厚度可以小于显示面板100的厚度,使得由于压电器件 200的布置而导致的显示装置厚度的增加可以最小化。例如,压电器件200可以表示为使用显示面板100作为传声膜的发声模块、发声装置、薄膜致动器、薄膜型压电复合致动器、薄膜扬声器、薄膜型压电扬声器或薄膜型压电复合扬声器等,但不限于此术语。在另一实施方式中,压电器件200可以不设置在显示面板100的背面上并且可以应用于显示面板以外的振动物体。例如,振动对象可以是非显示面板、木材、塑料、玻璃、布料、车辆的内饰材料、车辆的玻璃窗、建筑物的室内天花板、建筑物的玻璃窗、飞行器的内部材料和飞行器的玻璃窗等,但本公开的实施方式不限于此。例如,非显示面板可以是发光二极管照明面板(或装置)、有机发光照明面板(或装置)或无机发光照明面板(或装置),但是本公开的实施方式不限于此。在这种情况下,振动物体(或振动部件)可以用作隔膜,并且压电器件200可以被配置为振动该振动物体以输出声音。

[0215] 根据本公开的实施方式的压电器件200还可包括振动结构230和设置在振动结构230和显示面板100之间的连接部件210。

[0216] 根据本公开的实施方式,连接部件210可以包括至少一种基材,并且可以包括附接到基材的一个或两个表面的粘合层,或者可以被配置为单一粘合层。

[0217] 例如,连接部件210可以包括但不限于泡沫垫、双面胶带或胶粘剂。例如,连接部件210的粘合层可以包括但不限于环氧树脂、亚克力、硅树脂或聚氨酯。

[0218] 根据本公开的实施方式的装置还可包括设置在显示面板100的背面上的支持部件300。

[0219] 支持部件300可以覆盖显示面板100的背面。例如,支持部件300可以覆盖显示面板100的整个背面,其间插入有间隙空间GS。例如,支持部件300可以包括玻璃材料、金属材料 and 塑料材料中的至少一种。例如,支持部件300可以是后结构或成套结构。例如,支持部件300可以由诸如底盖、底板、后盖、基架、金属框架和金属底座、底板或m-底座等其他术语来表达。因此,支持部件300可以实施为设置在显示面板100的背面上的任何类型的框架或板状结构。

[0220] 根据本公开的实施方式的装置还可以包括中框400。

[0221] 中框400可以设置在显示面板100的后周边(或后边缘)与支持部件300的前周边(或前边缘)之间。中框400可以支撑显示面板100的周边和支持部件300的周边中的至少一个并且包围显示面板100和支持部件300的侧面中的至少一个或多个。中框400可以在显示面板100和支持部件300之间形成间隙空间GS。中框400可以表示为中框、中盖或中底座,该术语不限于此。

[0222] 根据本公开的实施方式的中框400可以包括第一支持部410和第二支持部430。

[0223] 第一支持部410设置在显示面板100的后周边(或后边缘)与支持部件300的前周边(或前边缘)之间,从而在显示面板100与支持部件300之间形成间隙空间GS。第一支持部410的正面可以经由第一框架连接部件401结合到或连接到显示面板100 的后周边部分。第一支持部410的背面可以经由第二框架连接部件403结合到或连接到支持部件300的前周边部分。例如,第一支持部410可以具有方形的单框架结构或具有多个分开的条形的框架结构。

[0224] 第二支持部430可以垂直地结合到第一支持部410的外表面,从而平行于装置的厚度方向Z。第二支持部430可以包围显示面板100的外表面和支持部件300的外表面中的至少一个以保护显示面板100和支持部件300各自的外表面。第一支持部410 可以从第二支持部430的内表面朝向显示面板100和支持部件300之间的间隙空间 GS突出。

[0225] 图19是示出图18的压电器件的实例的详细视图。

[0226] 参见图19,根据本公开的实施方式的压电器件200可以包括振动结构230,并且振动结构230可以包括压电器件层231、设置在压电器件层231的第一表面上的第一电极部233以及设置在与第一表面相对的第二表面上的第二电极部235。

[0227] 压电器件层231包括第一材料层231a以及由第一材料层231a包围的第二材料层231b。根据本公开的实施方式,一个第一材料层231a和一个第二材料层231b可以形成具有相同晶体取向的一个晶粒,并且可以在一个第一材料层231a和第二材料层 231b与形成另一个相邻的晶粒的另一个第一材料层231a和另一个第二材料层231b 接触的部分中形成晶界(GB)。

[0228] 根据本公开的实施方式,第一材料层231a的晶粒基于第二材料层231b的晶体取向而生长,并且多个第一材料层231a可以具有相同的晶体取向。例如,多个第一材料层231a可

以具有(001)晶体取向。

[0229] 对于第一电极部233和第二电极部235,可以使用压电器件领域中使用的金属电极,例如可以使用银电极。

[0230] 此外,虽然图19中的振动结构230显示为单层,但是它可以被配置为根据压电器件的所需性能值而另外堆叠。

[0231] 图20A至20C示出了用于测量根据本公开的实施方式的压电器件的声压特性的实验条件。

[0232] 参见图20A和20B,宽度和长度为60mm的方形压电器件200并联连接为砖片形式的两行两列的四个阵列。此时,压电元件200的压电器件层231形成为具有0.5mm的厚度,压电器件层231的宽度和长度形成为具有与压电器件200相同的60mm的宽度。此外,压电器件层231的上下部分的第一电极部233和第二电极部235由银电极形成,用于施加驱动电压的第一电极连接线270和第二电极连接线250 连接到第一电极部233和第二电极部235各自的一个表面。

[0233] 参见图20C,使用作为商业设备的Audio Precision的APX525装置进行声压测量,在将输入电压设置为5Vrms的同时,进行正弦扫描,以便通过放大器AMP放大信号并在100Hz到20kHz的范围内施加到无铅压电器件200,在距显示面板30cm的位置使用麦克风(MIC)测量声压,并且记录使用Audio Precision的APX525测量的声压。此时,测得的声压经过1/3倍频程平滑校正。正弦扫描可以是短时间扫描的方法,但本公开的实施方式不限于此。

[0234] 图21是示出根据本公开的实施方式的压电器件的压电层的根据锑含量的频率-声压特性的图,图22是示出根据本公开的实施方式的压电器件的压电层的根据锑含量的声压特性的图。在图21中,横轴表示频率(赫兹)(Hz),纵轴表示声压水平(分贝)(dB)。

[0235] 表1示出了通过将根据图21中测量的频率的声压的测量值划分为低音、中音和高音频段范围来提取平均声压。

[0236] [表1]

	频率范围	Sb (4.0mol%) (x=0.040)	Sb (5.5mol%) (x=0.055)	Sb (6.0mol%) (x=0.060)
[0237]	低音频段范围	100 Hz 至 1 kHz	53.7	57.6
	中音频段范围	1 kHz 至 10 kHz	63.6	68.7
	高音频段范围	10 kHz 至 20 kHz	75.8	78.7
	全范围	100 Hz 至 20 kHz	60.9	65.2

[0238] 参见图21和22以及表2,当加入根据本公开的实施方式的压电器件的压电层231中包含的4.0mol%的锑(Sb)时,在100Hz至20kHz的全频率范围内的平均声压水平为60.9dB,在100Hz至1kHz频率范围内的低音带的平均声压水平为53.7dB,在1kHz至10kHz频率范围内的中音带的平均声压水平为63.6dB,在10kHz至20kHz频率范围的高音带的平均声压水平为76.8dB。

[0239] 接着,当加入根据本公开的实施方式的压电器件的压电层231中包含的5.5mol%的锑(Sb)时,在100Hz至20kHz的全频率范围内的平均声压水平为65.2dB,在100Hz至1kHz频率范围内的低音带的平均声压水平为57.6dB,在1kHz至10kHz频率范围内的中音带的平均声压水平为68.7dB,在10kHz至20kHz频率范围的高音带的平均声压水平为78.7dB。

[0240] 接着,当加入根据本公开的实施方式的压电器件的压电层231中包含的6.0mol%的锑(Sb)时,在100Hz至20kHz的全频率范围内的平均声压水平为51.2dB,在100Hz至1kHz频率范围内的低音带的平均声压水平为43.6dB,在1kHz至10kHz频率范围内的中音带的平均声压水平为54.8dB,在10kHz至20kHz频率范围的高音带的平均声压水平为64.6dB。

[0241] 因此,参见图21和22以及表2,可以看出,当加入在根据本公开的实施方式的压电器件的压电层231中包含的5.5mol%的锑(Sb)时,平均声压水平为约65.2dB,比锑(Sb)含量为4.0mol%的压电器件高约4.3dB,比锑(Sb)含量为6.0mol%的压电器件高约14.0dB。此外,可以看出,当压电器件的压电层231的锑(Sb)含量为5.5mol%时,整个低音、中音、高音频段范围的声压特性均得到改善。

[0242] 根据本公开的一个或多个实施方式的压电材料组合物、其制造方法、压电器件和包括无铅压电器件的显示装置可描述如下。

[0243] 根据本公开的一些实施方式,组合物可以包含压电材料,如化学式1所示。

[0244] [化学式1]

[0245] $(1-y)(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_{1-x},\text{Sb}_x)-y\text{SrZrO}_3+n\text{ mol}\%\text{CuO}$

[0246] (y 为 $0.01\leq y\leq 0.10$, a 为 $0.4\leq a\leq 0.6$, x 为 $0\leq x\leq 0.06$, n 为 $0.5\leq n\leq 1.5$)

[0247] 根据本公开的一些实施方式, x 可以是0.04至0.055。

[0248] 根据本公开的一些实施方式,所述组合物可以进一步包括第一材料和由第一材料包围的第二材料。

[0249] 根据本公开的一些实施方式,第二材料可以为铌酸钠(NaNbO_3)。

[0250] 根据本公开的一些实施方式,第二材料的存在量可以为全部压电组合物的3至7mol%。

[0251] 根据本公开的一些实施方式,可以通过化学式1中添加的第二材料的含量来调节第一材料。

[0252] 根据本公开的一些实施方式,第一材料可以包含晶体取向为单向的多个晶粒,第二材料设置在所述多个晶粒内部,并且所述多个晶粒可以响应于第二材料而生长。

[0253] 根据本公开的实施方式的压电材料组合物的制造方法包括:称量基材和晶种材料,将所述基材和所述晶种材料混合以制备浆料,将所述浆料成型或成形以制备成型体,以及将所述成型体烧结以制备烧结体,其中,称量的基材和晶种材料各自独立地由化学式1表示。

[0254] [化学式1]

[0255] $(1-y)(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_{1-x},\text{Sb}_x)-y\text{SrZrO}_3+n\text{ mol}\%\text{CuO}$

[0256] ($0.01\leq y\leq 0.10$, $0.4\leq a\leq 0.6$, $0\leq x\leq 0.06$,并且 $0.5\leq n\leq 1.5$)。

[0257] 根据本公开的一些实施方式, x 可以为0.04至0.055。

[0258] 根据本公开的一些实施方式,所述晶种材料可以是或者包含铌酸钠(NaNbO_3)单晶。

[0259] 根据本公开的一些实施方式,晶种材料的添加量可以为全部压电组合物的3至7mol%。

[0260] 根据本公开的一些实施方式,所述烧结体的制备可以包括在第一温度下进行的第一烧结步骤和在第二温度下进行的第二烧结步骤,其中,第一温度为1160℃,第二温度为

1030℃至1070℃,第一烧结步骤的第一温度保持0小时,第二烧结步骤的第二温度保持6小时。根据本文的一些实施方式,在称量所述基材和所述晶种材料的步骤之前,可以通过称量所述基材的步骤和混合所述基材的步骤来制备所述基材。

[0261] 根据本公开的一些实施方式,在称量所述基材和所述晶种材料的步骤之前,进行第一次称量所述晶种材料,并且包括提供第一晶种材料,由第一晶种材料制备第一晶种,将第一晶种和第二晶种材料组合,以及由第一晶种和第二晶种材料制备第二晶种,由此制备所述晶种材料,第一晶种材料可以包括铌酸钠铋($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$),第二晶种材料可以包括铌酸钠(NaNbO_3)。

[0262] 根据本公开的一些实施方式,制备第二晶种可以还包括在975℃下对第一晶种、碳酸钠(Na_2CO_3)和氯化钠(NaCl)的混合物进行6小时的热处理。

[0263] 根据本公开的实施方式的压电器件包括压电器件层,该压电器件层包括第一材料层和由第一材料层包围的第二材料层、设置在压电器件层的第一表面上的第一电极部和设置在与第一表面相对的第二表面上的第二电极部,其中,压电器件层包含如化学式1所示的组合物。

[0264] [化学式1]

[0265] $(1-y)(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)-y\text{SrZrO}_3+n\text{ mol}\%\text{CuO}$

[0266] 此处, $0.01\leq y\leq 0.10$, $0.4\leq a\leq 0.6$, $0\leq x\leq 0.06$,并且 $0.5\leq n\leq 1.5$ 。

[0267] 根据本公开的一些实施方式,x可以为0.04至0.055。

[0268] 根据本公开的一些实施方式,第二材料层可以为或者包含铌酸钠(NaNbO_3)。

[0269] 根据本公开的一些实施方式,第二材料层的存在量可以为全部压电组合物的3至7mol%。

[0270] 根据本公开的一些实施方式,可以通过化学式1中添加的第二材料的含量来调节第一材料层。

[0271] 根据本公开的一些实施方式,第二材料层的尺寸可以为10至20μm。

[0272] 根据本公开的一些实施方式,所述第二材料层的纵横比可以为10至20。

[0273] 根据本公开的一些实施方式,第一材料层可以包含晶体取向为单向的多个晶粒,第二材料层设置在所述多个晶粒内部,并且所述多个晶粒可以响应于第二材料层而生长。

[0274] 根据本公开的显示装置的显示装置包括被配置为显示图像的显示面板和设置在显示面板的背面的压电器件。

[0275] 根据本公开的实施方式,由于压电材料组合物不包含铅并且具有高压电特性,因此可以通过低驱动电压来驱动压电器件和包括其的显示装置,从而具有改善的压电特性。

[0276] 此外,根据本公开的实施方式,与制造单晶的方法相比,制造压电材料组合物的方法显著减少了时间和成本,从而显著提高了生产率。

[0277] 对本领域技术人员显而易见的是,在不脱离本公开的技术思想或范围的情况下,可以对本公开进行各种修改和变化。因此,本公开的实施方式应覆盖本公开的修改和变化,只要它们落入所附权利要求及其等同物的范围内即可。

S100

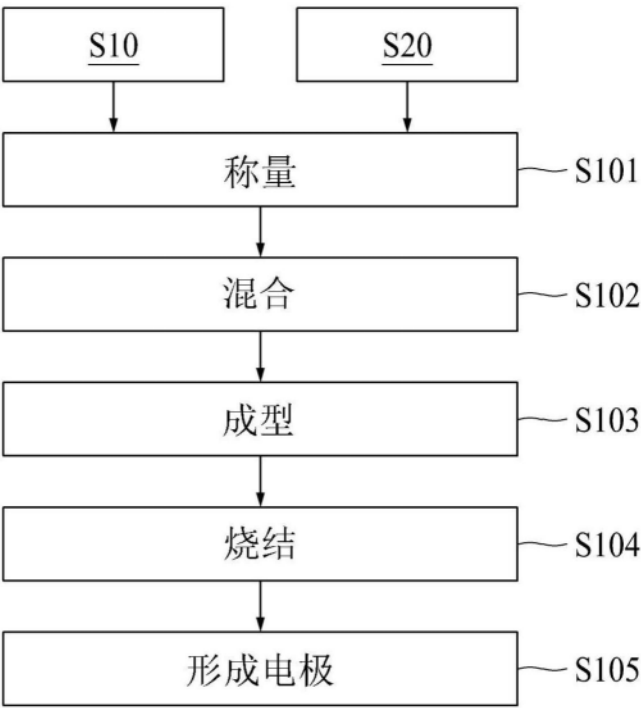


图1

10

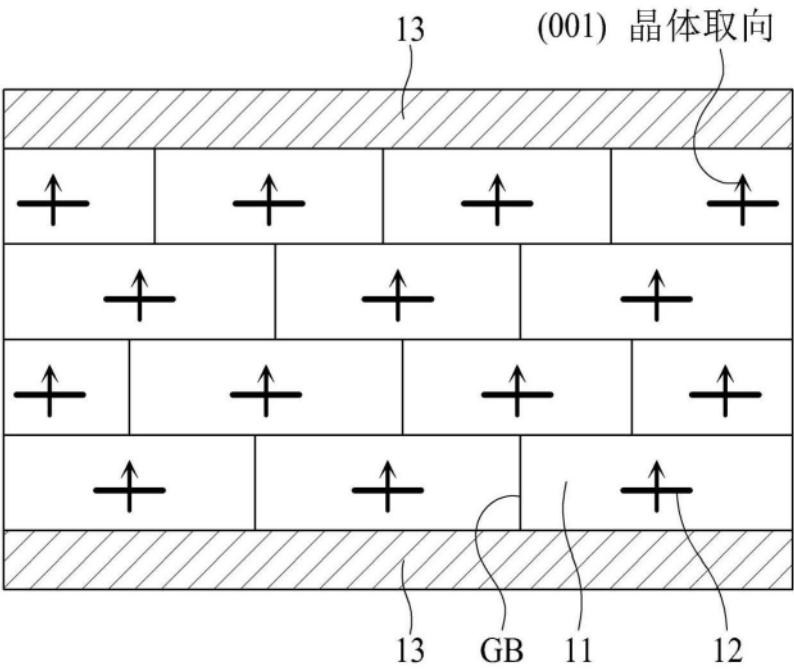


图2A

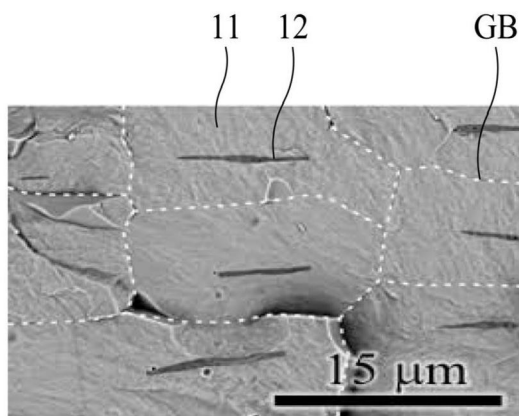


图2B

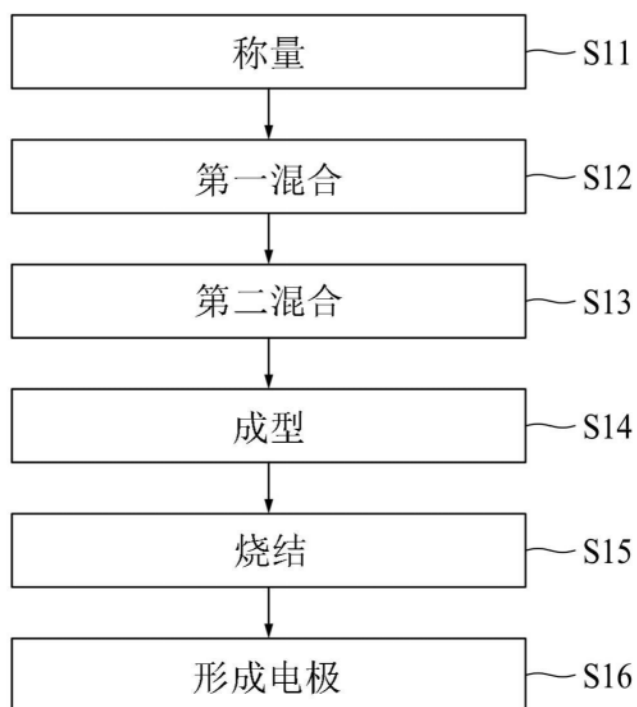
S10

图3

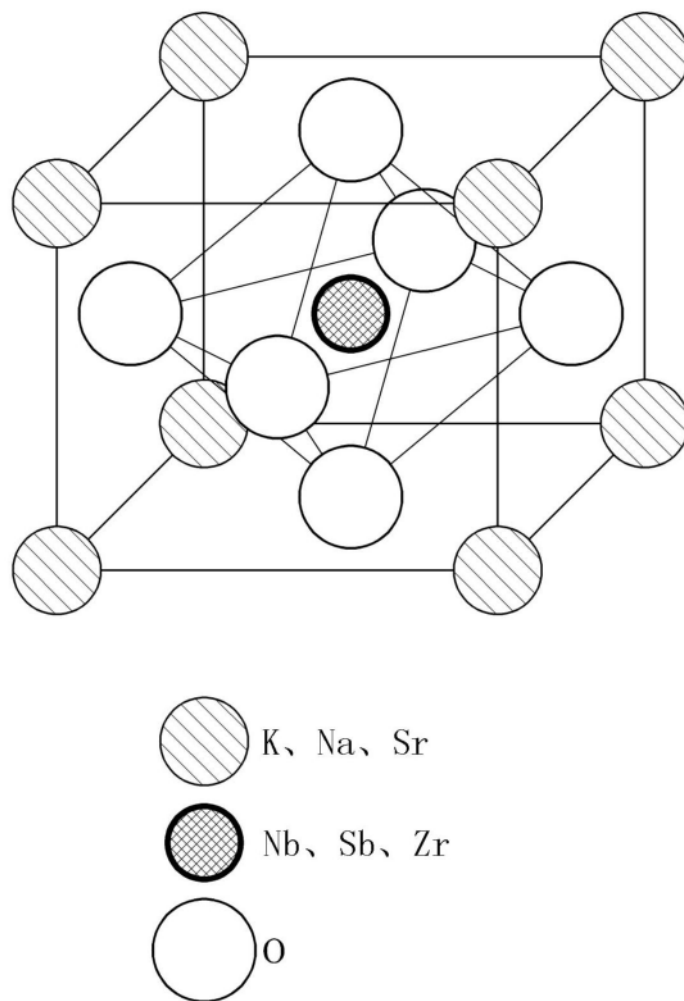


图4

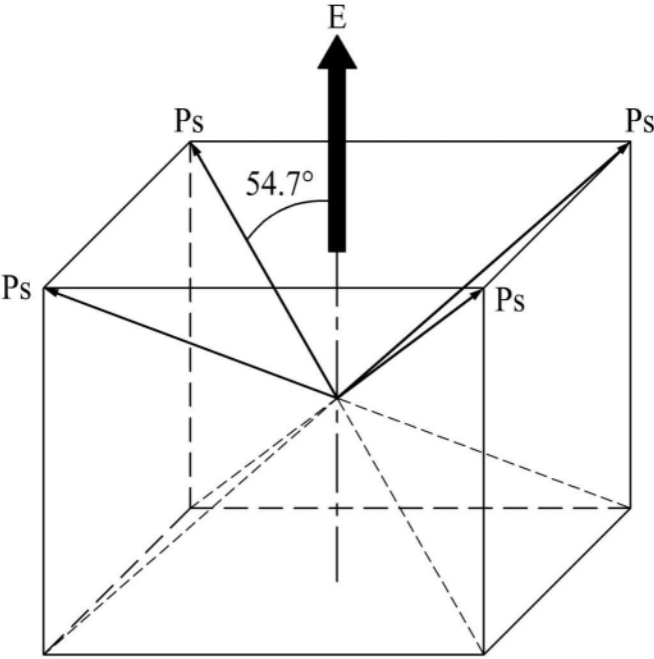


图5A

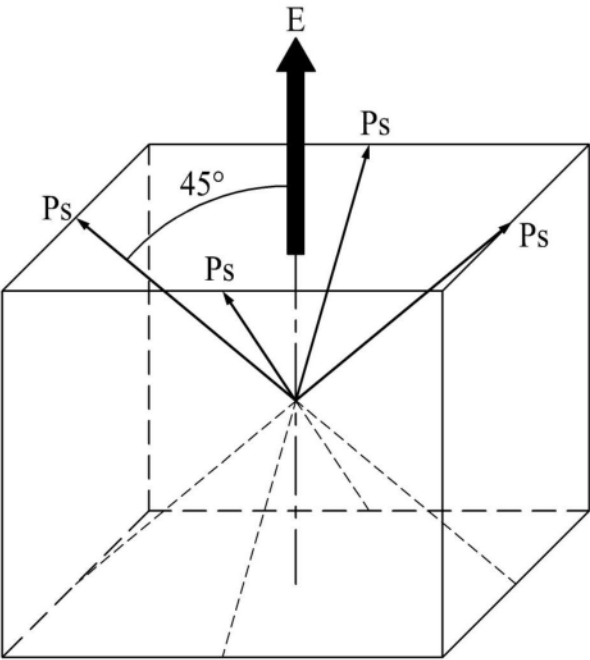


图5B

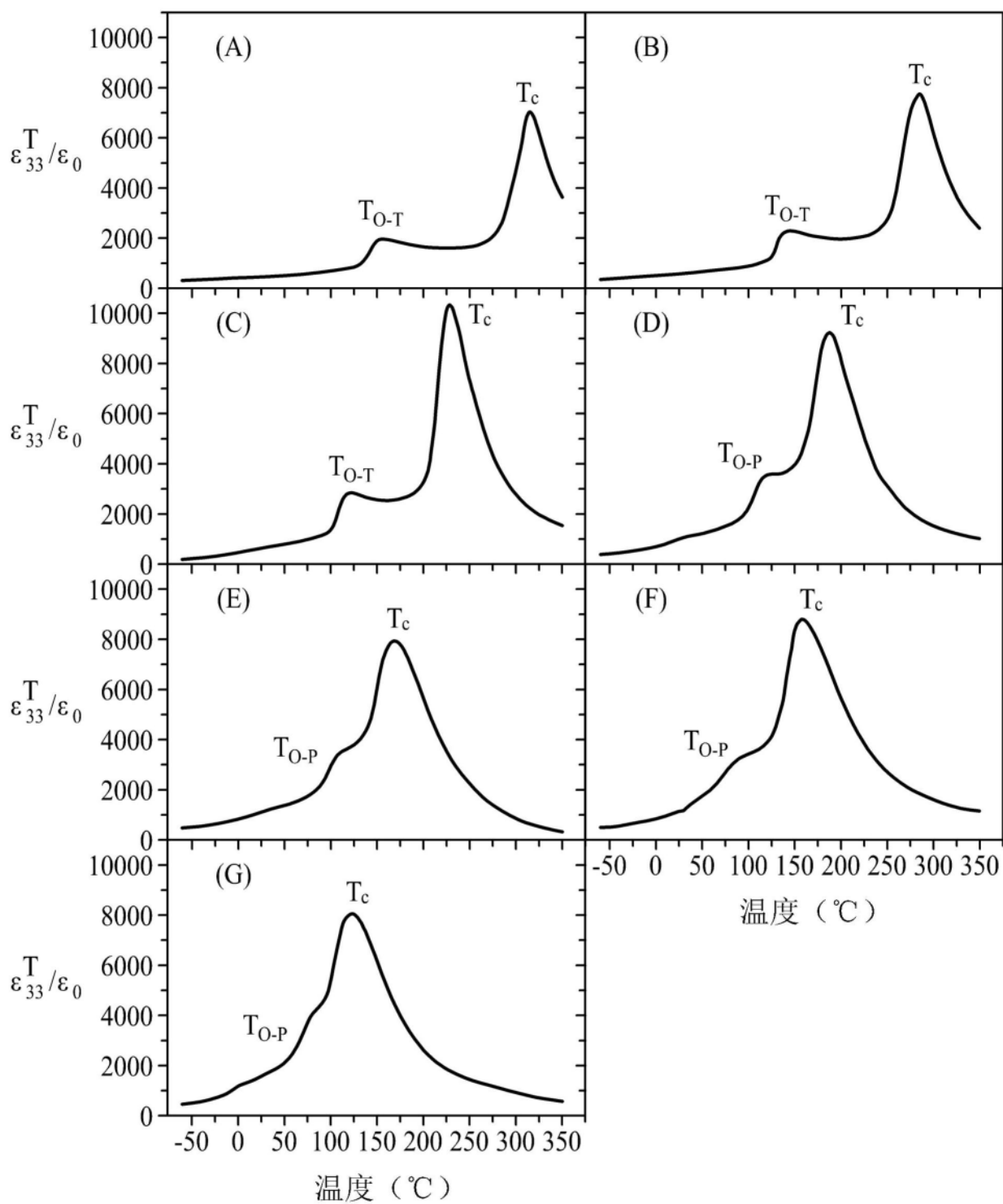


图6

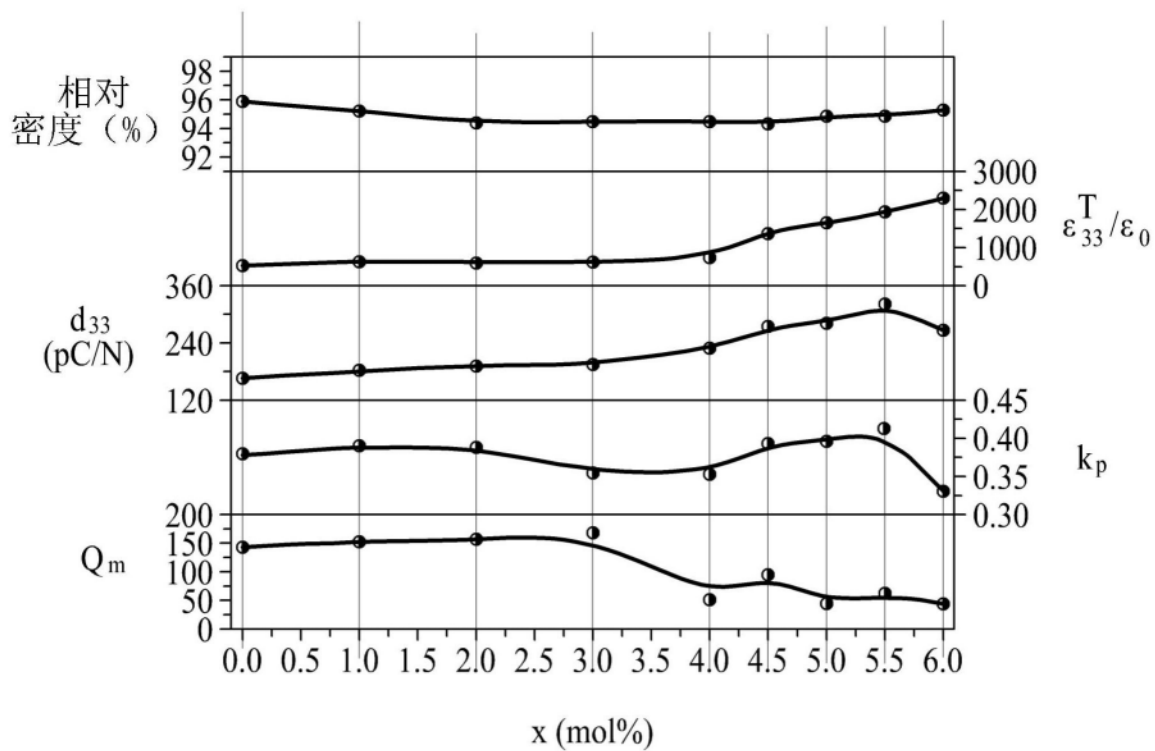


图7

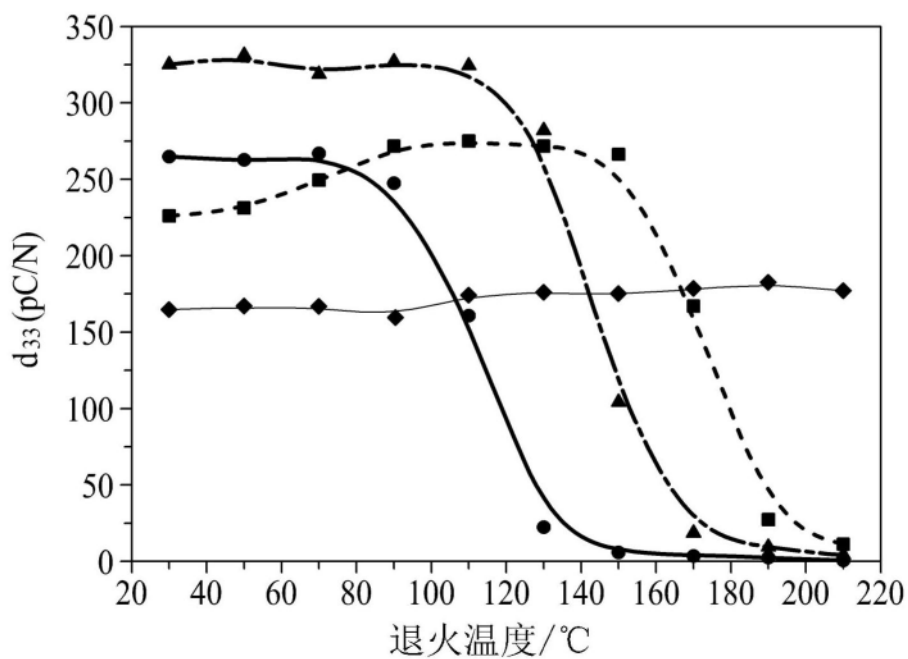


图8

S20

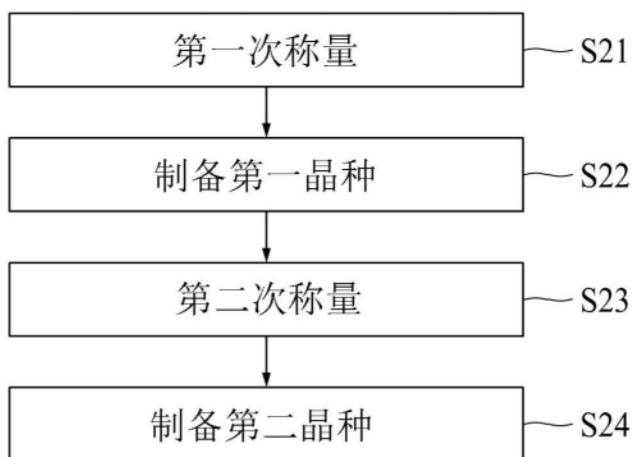


图9

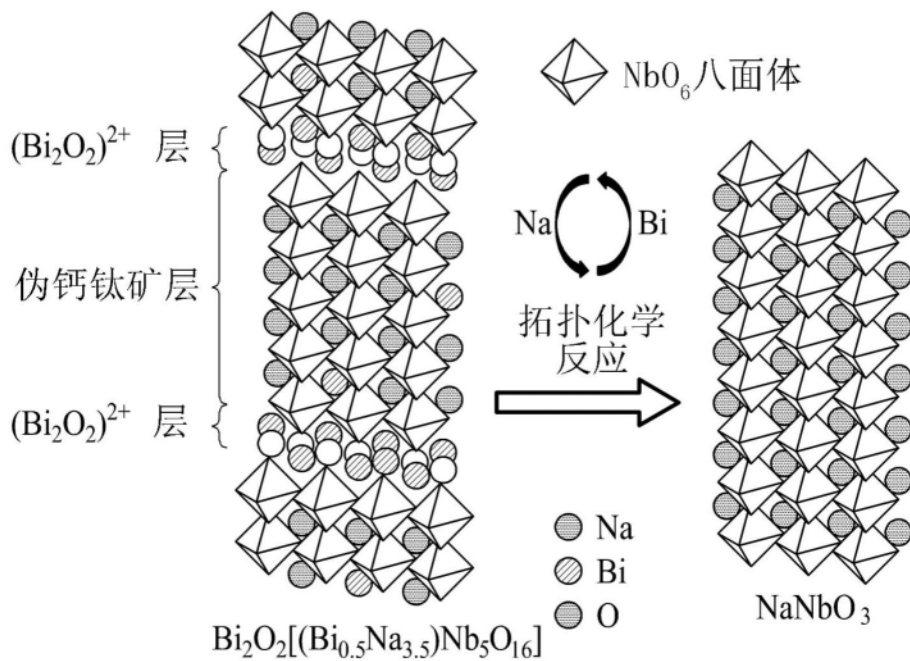


图10

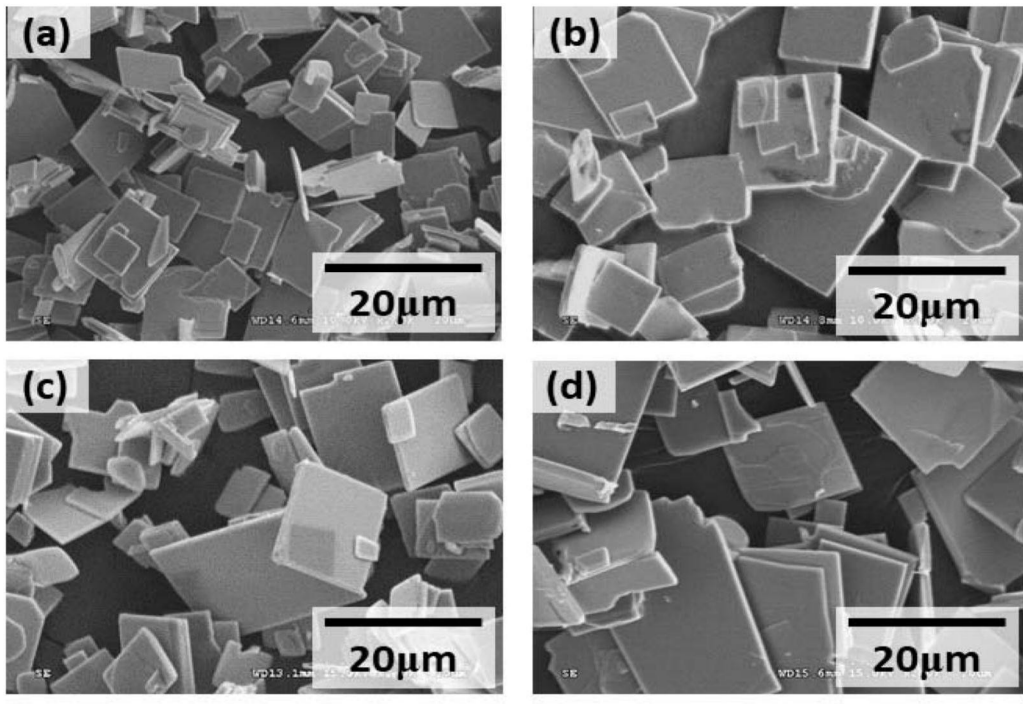


图11

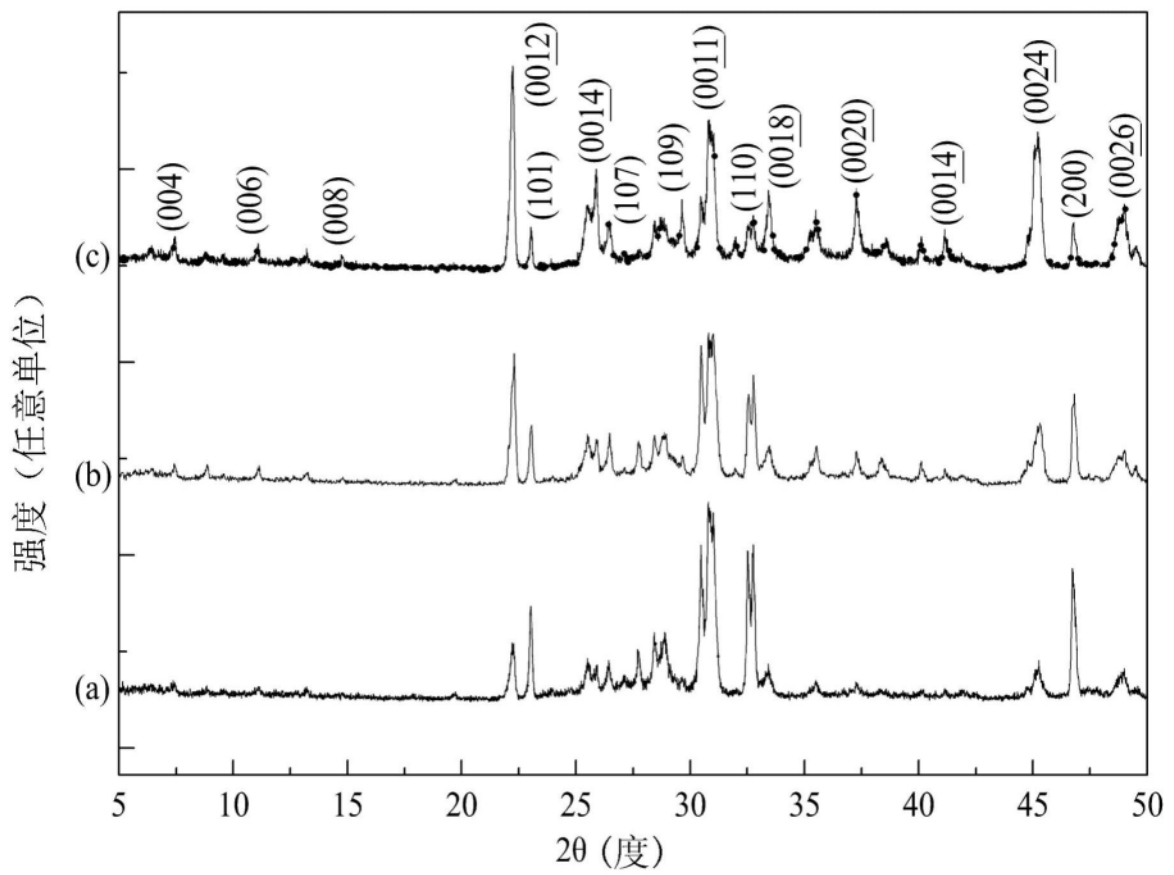


图12

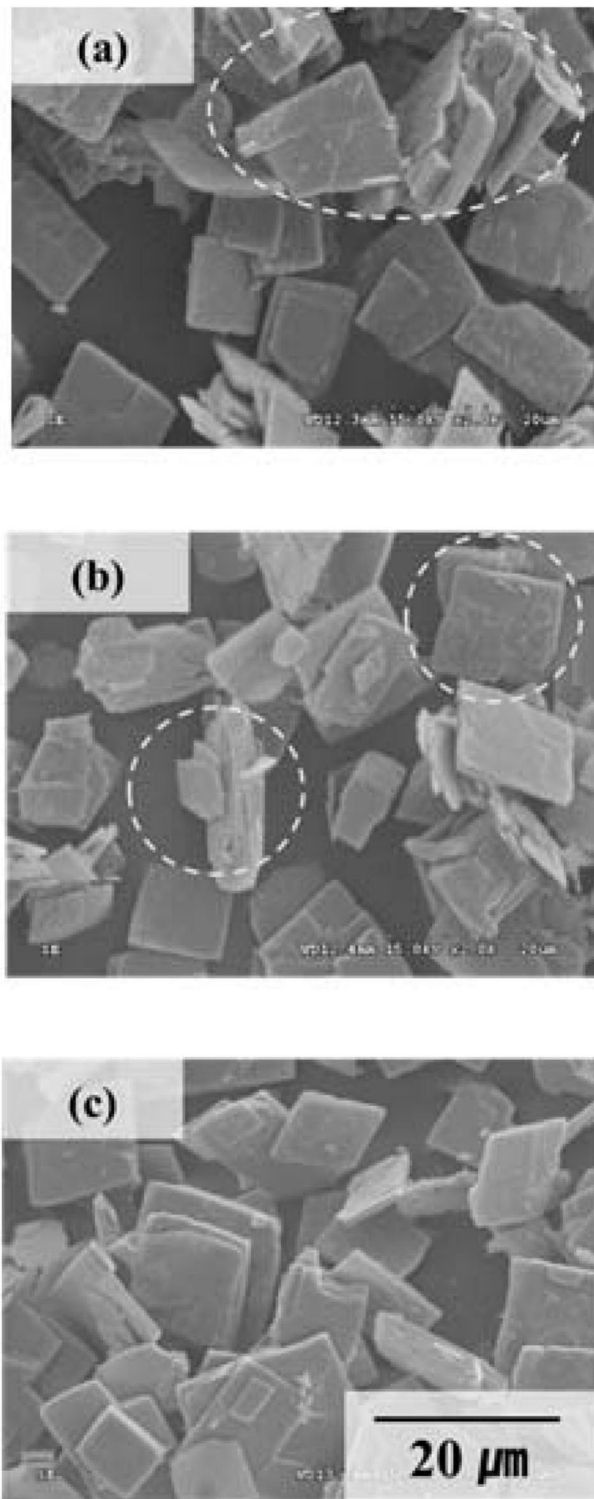


图13

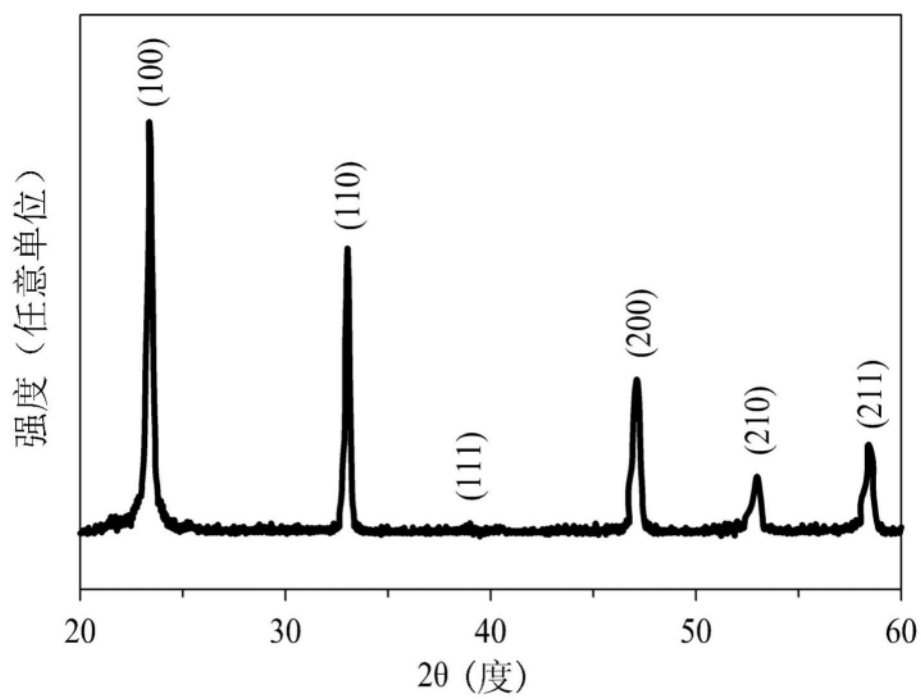


图14

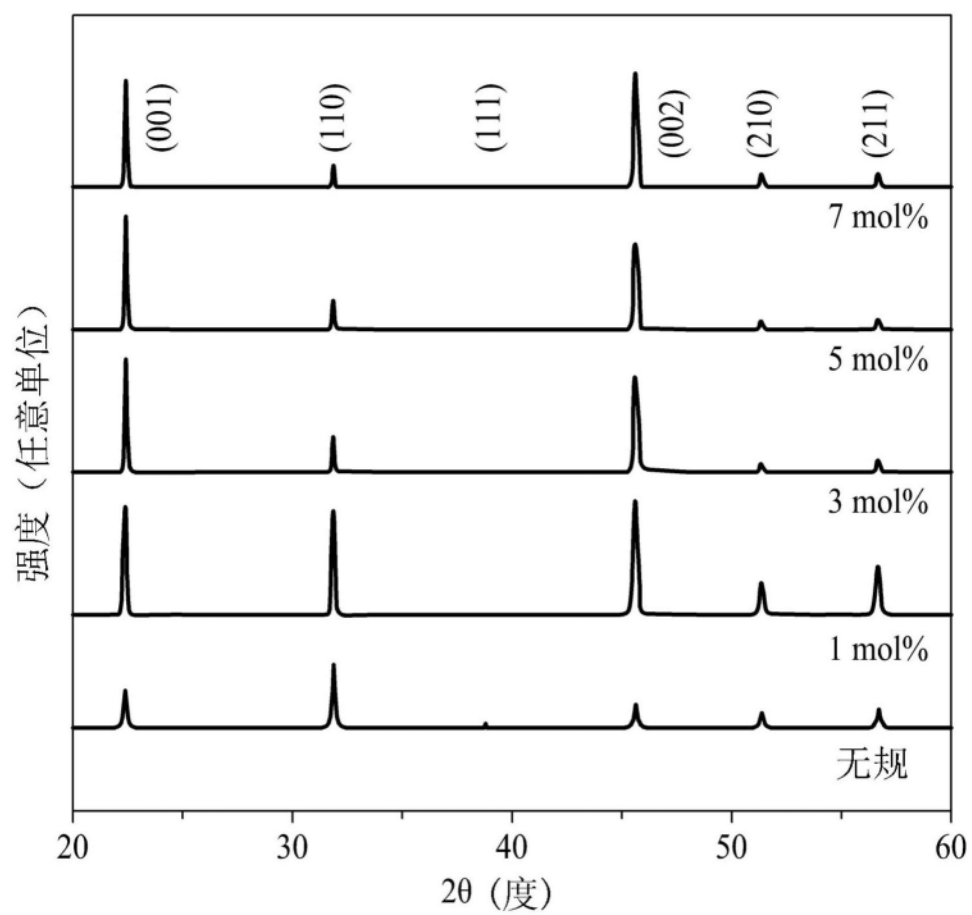


图15A

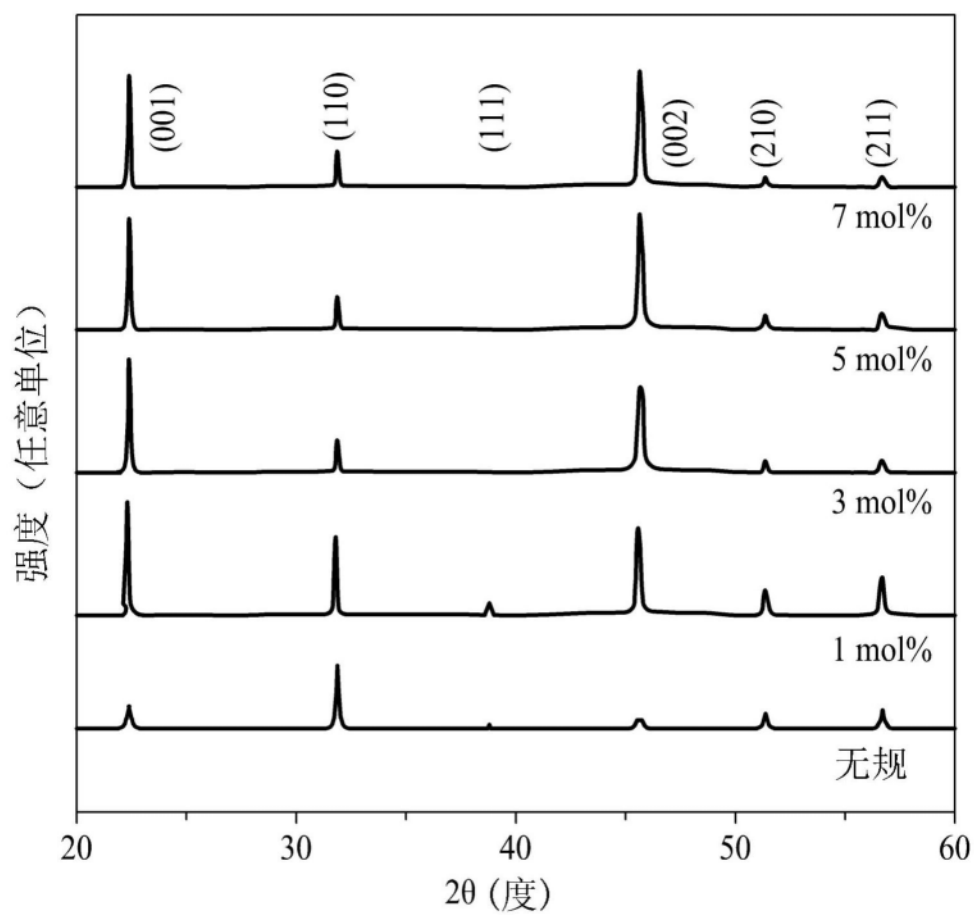


图15B

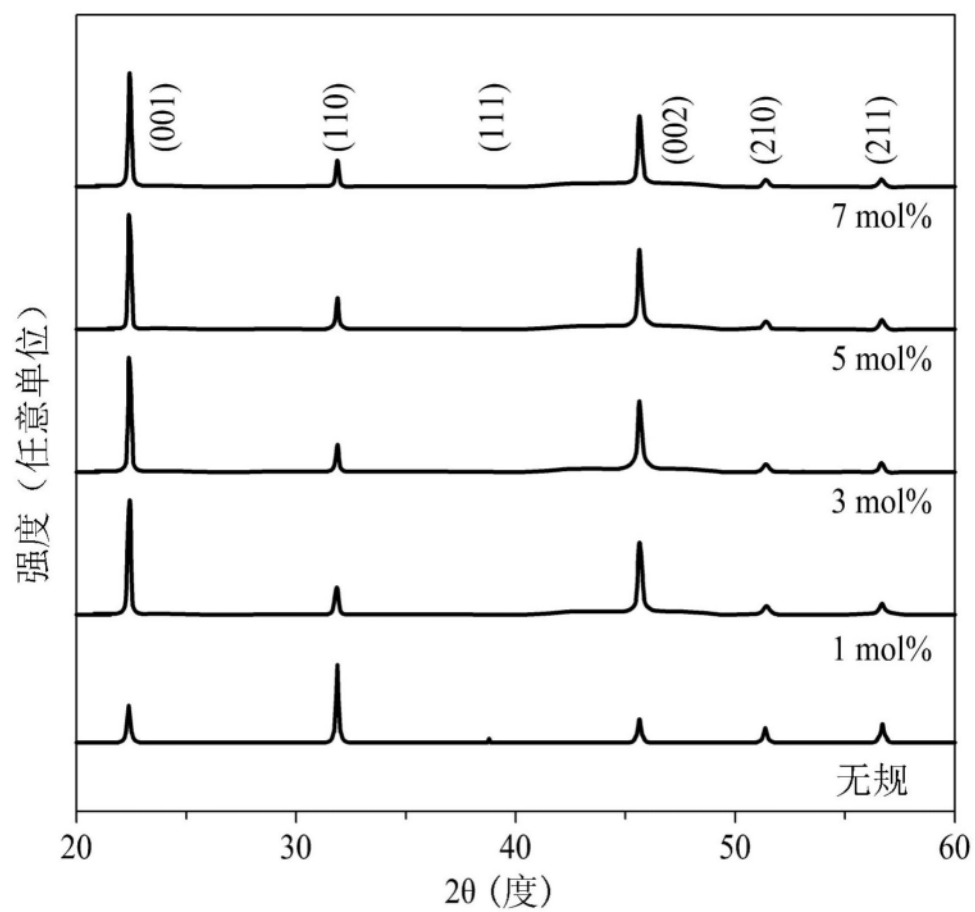


图15C

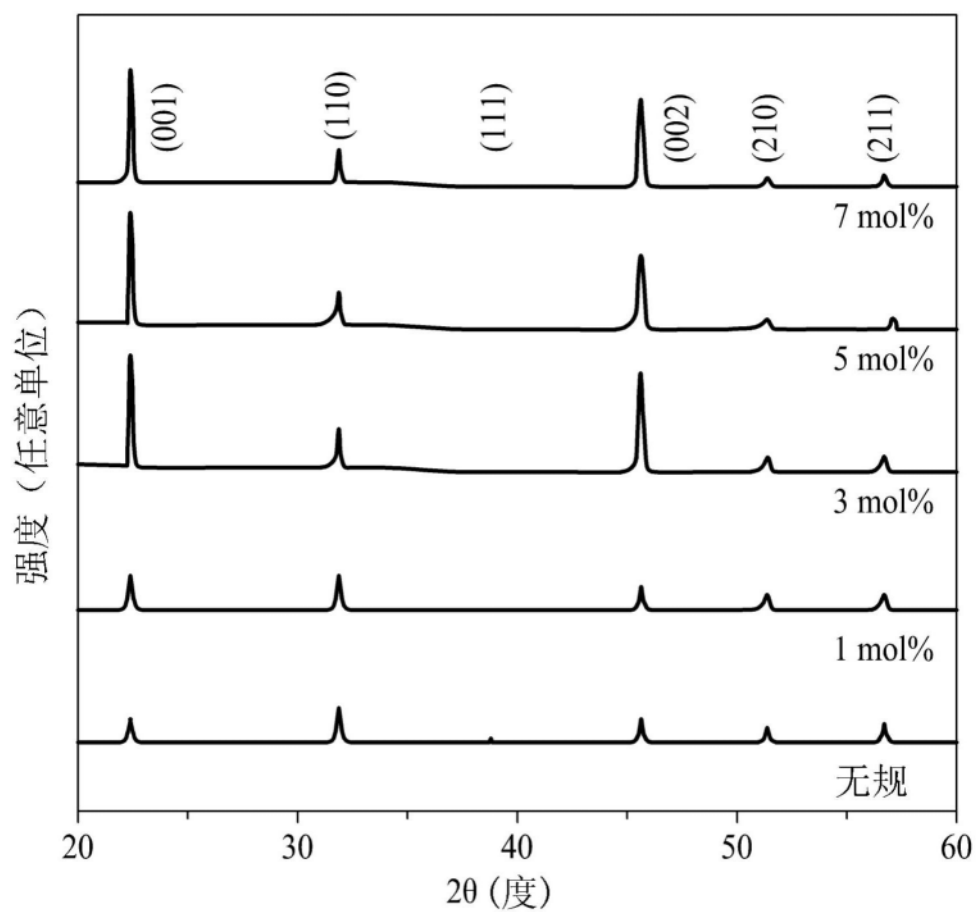


图15D

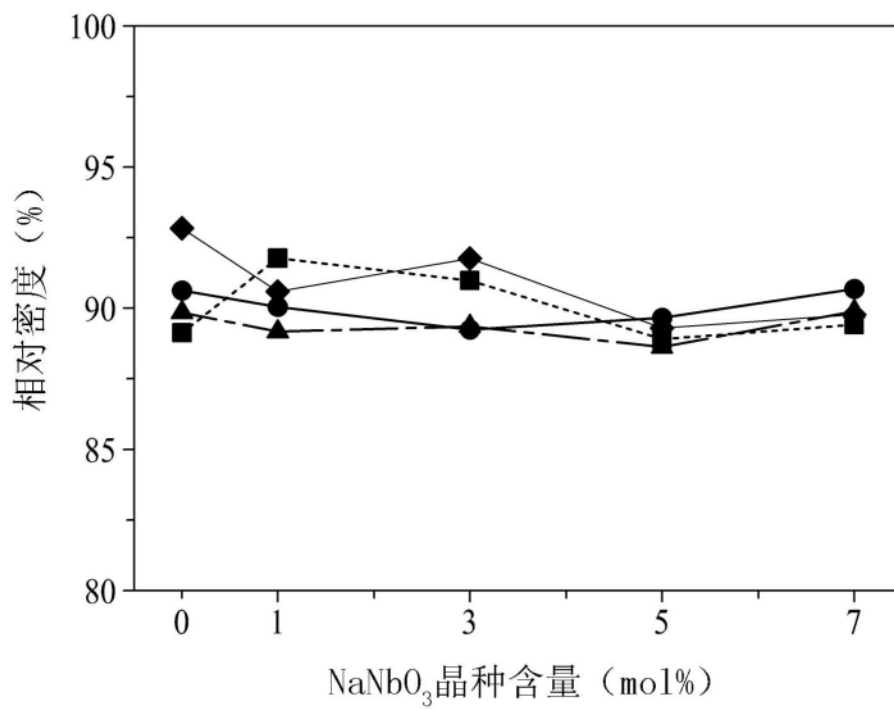


图16A

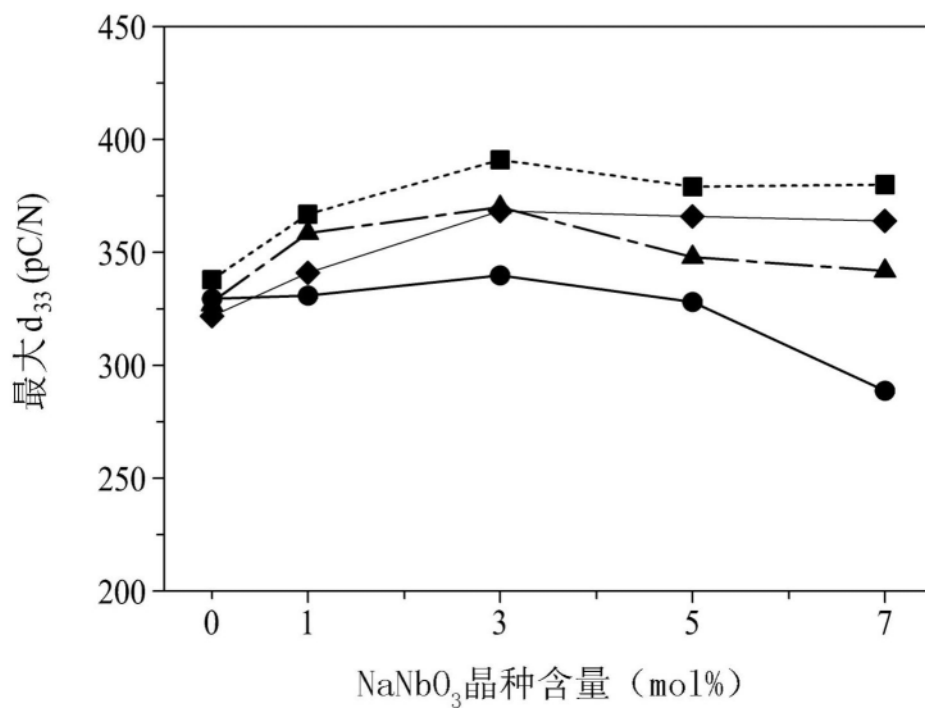


图16B

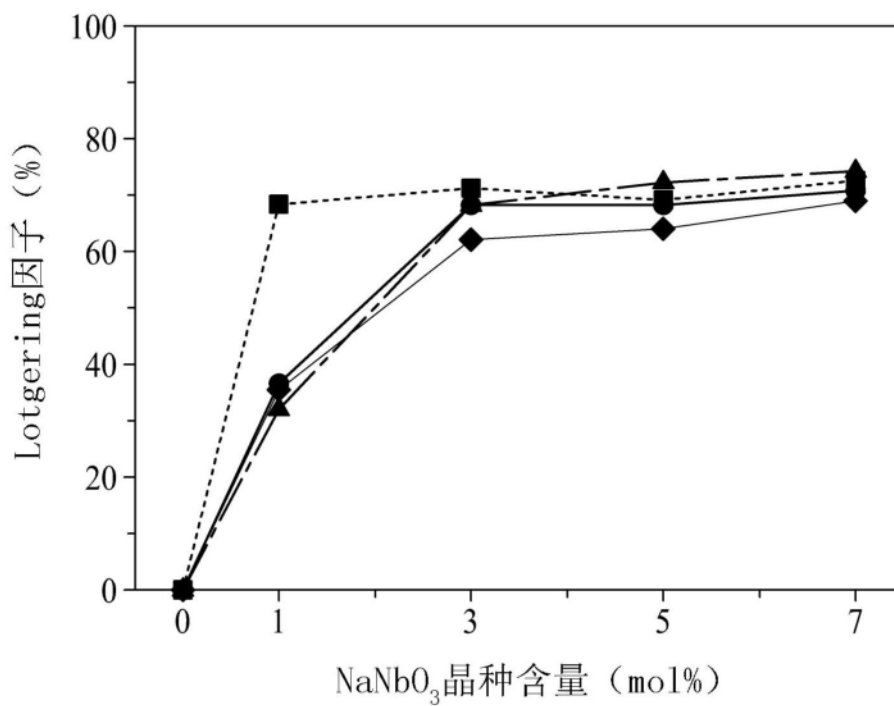


图16C

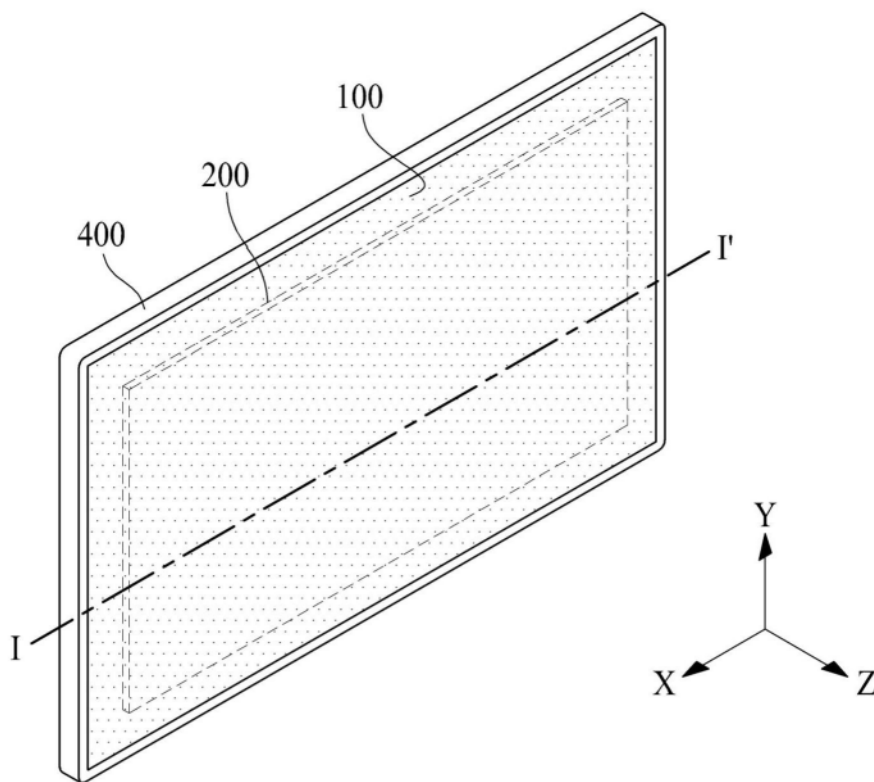


图17

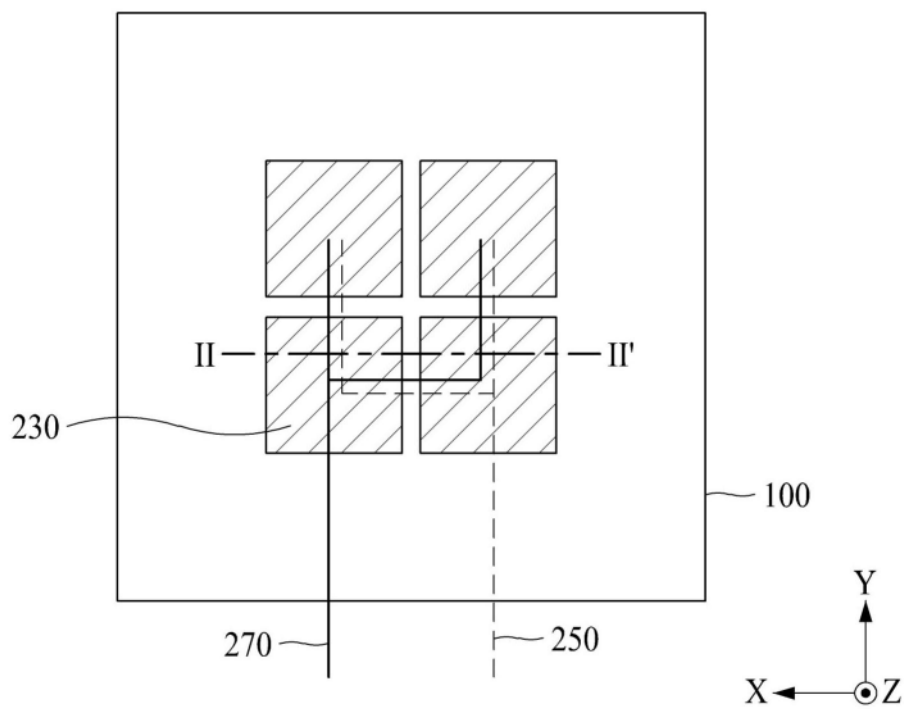


图20A

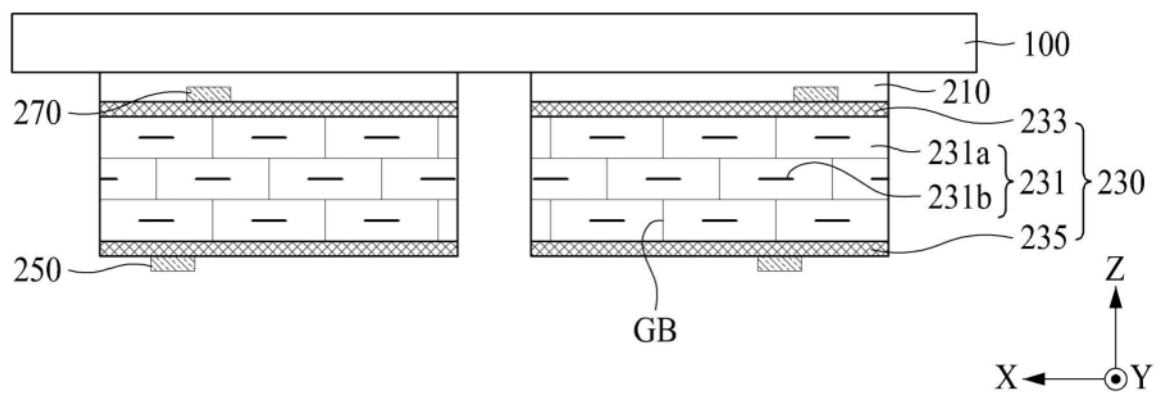
II-II'

图20B

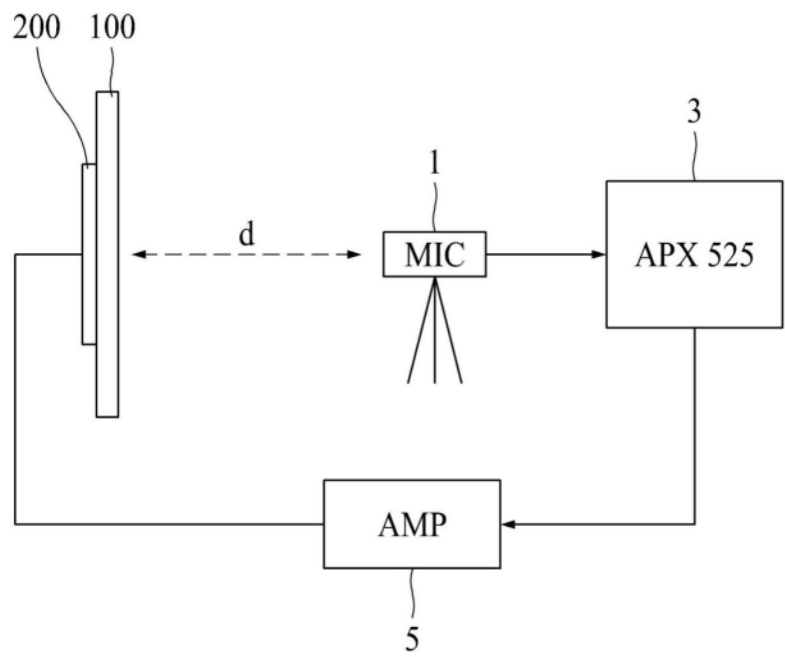


图20C

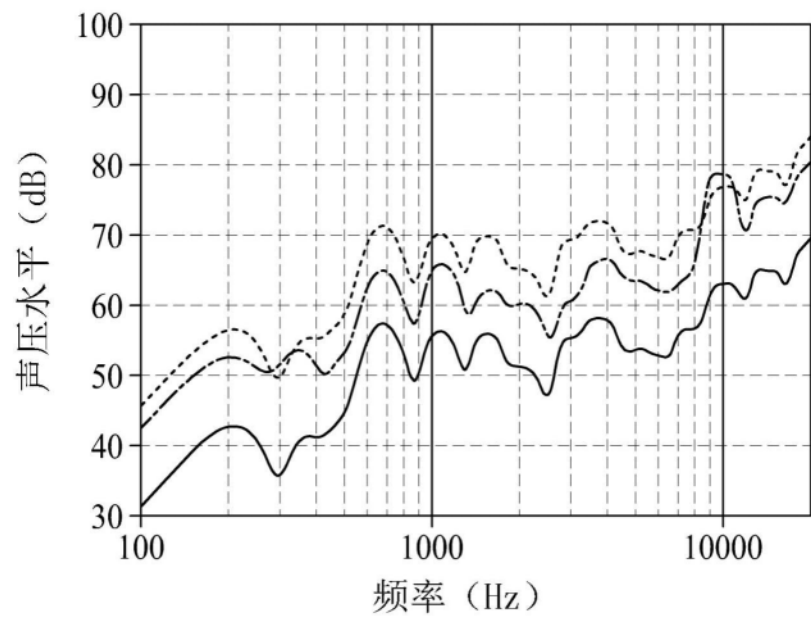


图21

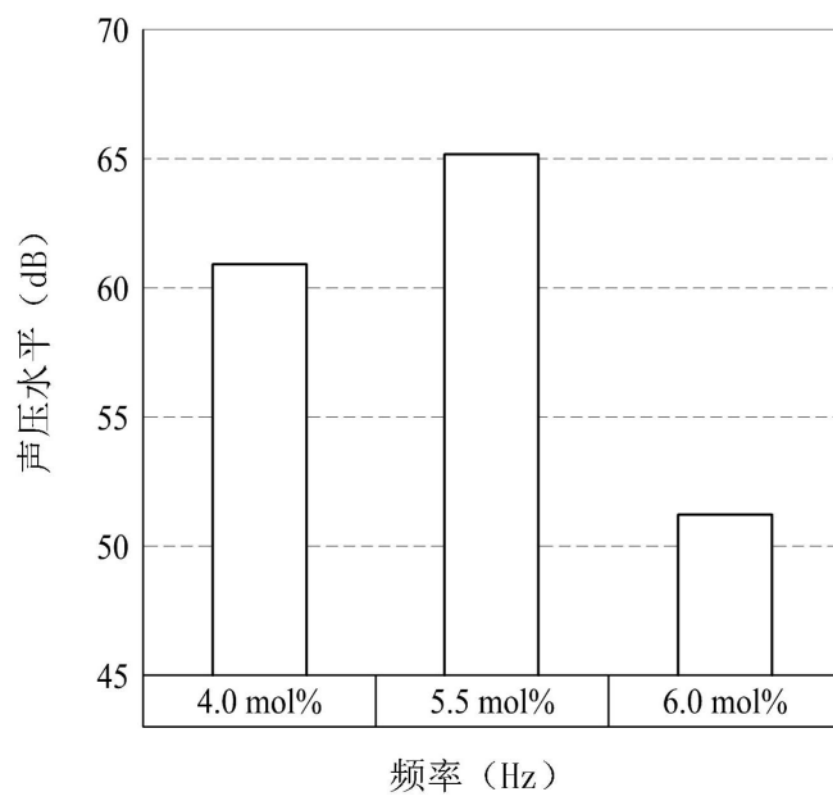


图22