

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/00 (2006.01)

H01L 41/187 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680000097.X

[43] 公开日 2007年5月23日

[11] 公开号 CN 1968910A

[22] 申请日 2006.3.28

[21] 申请号 200680000097.X

[30] 优先权

[32] 2005.4.28 [33] JP [31] 133255/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/306353 2006.3.28

[87] 国际公布

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.14

[71] 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

[72] 发明人 川田慎一郎 片山良子 堀川胜弘

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 陈瑞丰

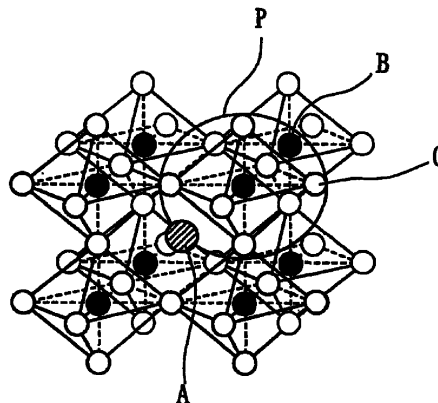
权利要求书1页 说明书24页 附图1页

[54] 发明名称

压电陶瓷组合物和压电陶瓷电子部件

[57] 摘要

主要组分具有通式 $\{(1-x)(K_{1-a-b}Na_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_{3-x}(Ml_{0.5}Bi_{0.5})_nM_2O_3\}$ (其中 M1 为 Ca, Sr 或 Ba, M2 为 Ti, Zr 或 Sn, $0.005 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 0.9$, $0 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq a+b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0.9 \leq m \leq 1.1$ 以及 $0.9 \leq n \leq 1.1$)。以每100摩尔的主要组分计,包含总计为0.1到10摩尔(优选1.5到10摩尔)的选自 In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb 和 Lu 组成的组中的至少一种特定元素。这可以以始终如一且高效的方式提供在非常低的电场和高电场中都可以具有所需的高压电 d 常数的压电陶瓷组合物和压电陶瓷电子部件。



1. 一种压电陶瓷组合物，包括：

主要组分，其具有通式 $\{(1-x)(K_{1-a-b}NaLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_3-x(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3\}$ ，其中 M1 为选自由 K 和 Na 组成的组中的至少一种金属元素，M2 为选自由 Ti, Zr 和 Sn 组成的组中的至少一种金属元素，而 x, a, b, c, d, m 和 n 分别在 $0.005 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 0.9$, $0 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq a + b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0.9 \leq m \leq 1.1$ 和 $0.9 \leq n \leq 1.1$ 的范围内；以及

至少一种特定元素，其选自由 In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb 和 Lu 组成的组中，以每 100 摩尔的主要组分计，其总量为 0.1 摩尔到 10 摩尔。

2. 根据权利要求 1 的压电陶瓷组合物，其中 m 在 $0.9 \leq m \leq 0.99$ 的范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 的压电陶瓷组合物，其中以每 100 摩尔的主要组分计，包含总计为 1.5 到 10 摩尔的所述特定元素。

4. 根据权利要求 1 到 3 中任一项的压电陶瓷组合物，还包括选自由 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 和 Mg 组成的组中的至少一种金属元素，以每 100 摩尔的主要组分计，所述至少一种金属元素的总量为 0.1 到 10 摩尔。

5. 一种压电陶瓷电子部件，其包含位于压电陶瓷元件表面上的外部电极，其中所述压电陶瓷元件是由根据权利要求 1 到 4 中任一项的压电陶瓷组合物形成的。

6. 根据权利要求 5 的压电陶瓷电子部件，其中所述压电陶瓷元件包含内部电极。

压电陶瓷组合物和压电陶瓷电子部件

技术领域

本发明涉及压电陶瓷组合物和压电陶瓷电子部件，更具体地涉及不包含 Pb (铅)的无铅压电陶瓷组合物，以及包含压电陶瓷组合物的压电陶瓷电子部件，比如压电传动装置或压电蜂鸣器。

背景技术

在最近几年，考虑到要减小对环境的负荷，无铅压电陶瓷组合物引起了人们的注意。通常，已知无铅压电陶瓷组合物比铅基压电陶瓷组合物比如 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (PZT)具有更低的压电 d 常数。

在这样的情况下，在无铅压电陶瓷组合物中具有较大压电 d 常数 (压电失真常数)的(K, Na) NbO_3 -基压电陶瓷组合物已经被进行了积极的研究。

例如，专利文献 1 公开了一种压电陶瓷组合物，其含有通式为 $(1 - n)(\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{Li}_y)_m(\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z)\text{O}_3\text{-nM1M2O}_3$ (其中 M1 为二价金属元素，M2 为四价金属元素)的主要组分。专利文献 2 公开了一种压电陶瓷组合物，其含有通式为 $(1 - n)(\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{Li}_y)_m(\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z)\text{O}_3\text{-nM1M2M3O}_3$ (其中 M1 为三价金属元素，M2 为单价金属元素，M3 为四价金属元素)的主要组分。在专利文献 1 和 2 中，x, y, z, m 和 n 的范围是 $0.1 \leq x, y \leq 0.3, x + y < 0.75, 0 \leq z \leq 0.3, 0.98 \leq m \leq 1.0$ 和 $0 < n < 0.1$ 。

在专利文献 1 和 2 中，预定摩尔的钙钛矿类型的复合氧化物 M1M2O_3 或 M1M2M3O_3 (例如， $\text{BaTiO}_3, \text{CaTiO}_3$ 或 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$)溶解在 $(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ 中作为第三组分。所得压电陶瓷组合物具有至少 1000 的相对介电常数 $\epsilon_r (= \epsilon^T/\epsilon_0; \epsilon^T$ 是绝对介电常数， ϵ_0 是自由空间的介电常数)，至少 25% 的机电耦合因子 k_p 以及大于 200°C 的居里点 T_c 。

专利文献 3 公开了一种压电陶瓷组合物，以每一摩尔的通式为

$\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 1$, $0 < z \leq 0.4$ 和 $0 < w \leq 0.2$) 的主要组分计, 该压电陶瓷组合物含有 0.005 到 0.15 摩尔的从由 Ag, Al, Au, B, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, Ir, La, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Ru, Sc, Si, Sm, Sn, Sr, Tb, Ti, Tm, V, Y, Yb, Zn 和 Zr 组成的组中选出的至少一种金属元素, 并且具有 0.4 体积%或以下的开气孔率百分比。

专利文献 3 描述了加入从上述 Ag 到 Zr 中选出的至少一种金属元素以将开气孔率百分比(在压电陶瓷组合物的表面上的孔的体积百分比)减小到 0.4 体积%或以下, 可以改善机械强度。此外, 专利文献 3 描述了由于压电陶瓷组合物含有作为主要组分的通式为 $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ 的组分, 因此压电陶瓷组合物可以利用具有该通式的组分的高压电 d 常数和高机电耦合因子 k_p , 以拥有这些优异的性质。

专利文献 4 描述了一种通式为 $\{(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)_{1-y}\text{Ag}_y\}\text{NbO}_{3-z}[\text{M}^{\alpha+}][\text{O}^{2-}]_{\alpha/2}$ (其中, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.05$ 和 $0 < y + z$; M 表示选自由 Mn, Mg, In, Si, Ga 和 Sb 组成的组中的至少一种金属元素), α 是金属元素 M 的平均化合价)的压电陶瓷组合物。

根据专利文献 4, 向 $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ 中加入预定量的 Ag 和选自由 Mn, Mg, In, Si, Ga 和 Sb 组成的组中的至少一种金属元素, 可以降低介电损耗角正切 δ , 改善可靠性以及增加压电 d 常数。

[专利文献 1] 日本未审查专利申请公开 11-228227

[专利文献 2] 日本未审查专利申请公开 11-228228

[专利文献 3] 日本未审查专利申请公开 2004-244300

[专利文献 4] 日本未审查专利申请公开 2002-68835

发明内容

本发明要解决的问题

然而, 尽管在专利文献 1 和 2 中, 向 $(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ 中加入作为第三组分的 $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_3$ 或 $\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_3$ 使相对介电常数 ϵ_r 高达至少 1000, 但是增加第三组分含量引起机电耦合因子 k_p 降低。因此, 压电 d 常数稍微有增加但增加不够。

更具体地, 压电 d 常数、介电常数 ϵ^T 和机电耦合因子 k_p 之间的关系

由数值式(1)表示:

[数值式 1]

$$d = kp \sqrt{\frac{\epsilon_r}{Y}} \quad \dots (1)$$

其中 Y 表示杨氏模量。

因此,理想的是相对介电常数 ϵ_r 和机电耦合因子 kp 这两者都增加,以获得高压电 d 常数。然而,如在专利文献1和2中那样,尽管只向(K, Na, Li)(Nb, Ta) O_3 中加入作为第三组分的 $M1M2O_3$ 或 $M3M4M2O_3$ 就可以增加相对介电常数 ϵ_r ,但是第三组分含量的增加引起机电耦合因子 kp 降低。因此,存在的问题是不能获得所需的足够高的压电 d 常数。

专利文献3描述了向 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ 中加入金属元素比如In,可以使开气孔率的百分比降低到0.4体积%或以下。然而,根据本发明人的经验,发现压电 d 常数没有显著增加,不能获得具有需要的高压电 d 常数的压电陶瓷组合物。

专利文献4描述向(K, Na) NbO_3 中加入Ag和例如In会增加 d_{31} 。但是,发现这种增加很小,不能获得具有足够高压电 d 常数的压电陶瓷组合物。

此外,随着在制备较薄陶瓷中的新近技术进展,已经开发了高场驱动的堆积式压电陶瓷电子部件,并且已投入了实际使用。

所希望的是用于高电场驱动的压电陶瓷电子部件的压电材料在实际使用的高电场中具有高压电 d 常数。

然而,在实际使用的高电场中的压电 d 常数通常不同于通常在非常低的电场中测定的压电 d 常数。因此,在非常低的电场中的高压电 d 常数并不总是意味着在高电场下具有高压电 d 常数。

更具体地,压电材料包括大量在不同方向上显示自发极化的区域,这样的区域被称作畴。在非常低的电场中,唯一的响应畴是表现为平行所应用电场方向自发极化的 180° 畴。在高电场中,除 180° 畴响应之外,表现为垂直所应用电场的方向自发极化的 90° 畴转向所应用电场的方向,产生大的失真。因此,在高电场中的压电 d 常数可以比在非常低的电场中的压电 d 常数大。然而,在强度超过其中大部分 90° 畴变成 180°

畴之处的某一电场强度的高电场中，不能够再获得大的位移。畴的结构可以随压电材料的组成而不同。因此，即使当压电材料在非常低的电场中具有高压电 d 常数时，压电材料在高电场中也可以以取决于畴结构的方式而不具有高压电 d 常数。

经过本发明人的研究表明，在如专利文献 1 到 4 中描述的已知无铅压电陶瓷组合物中，在非常低的电场中的压电 d 常数可以稍微增加，但不能充分增加，并且在高电场中的压电 d 常数比所需的压电 d 常数小得多。

本发明是考虑到这样的情形而完成的。因此，本发明的目的是提供无铅压电陶瓷组合物以及使用该压电陶瓷组合物制备的压电陶瓷电子部件，所述无铅压电陶瓷组合物在非常低的电场和高电场中都可以获得所需的高压电 d 常数。

解决这些问题的方式

为了实现上述目的，本发明人进行了深入研究并且发现了这样的一种压电陶瓷组合物：它包含通过将作为第三组分的具有钙钛矿结构的 $M1_{0.5}Bi_{0.5}M2O_3$ (其中 M1 为 K 或 Na, M2 为 Ti, Zr 或 Sn) 溶解在具有预定摩尔比和另一种钙钛矿结构的 $(K, Na, Li)(Nb, Ta, Sb)O_3$ -基化合物中制备的主要组分，而且还包含以每 100 摩尔的主要组分计，总计为 0.1 到 10 摩尔的选自由 In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb 和 Lu 组成的组中的至少一种特定元素，该压电陶瓷组合物可以具有提高的相对介电常数 ϵ_r 、提高的机电耦合因子 k_p 、高的居里点 T_c 以及在非常低的电场和高电场中都需要的高压电 d 常数。

本发明是在这样的研究结果基础上获得的。根据本发明的压电陶瓷组合物包含通式为 $\{(1-x)(K_{1-a-b}Na_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_3-x(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3\}$ (其中 M1 为选自由 K 和 Na 组成的组中的至少一种金属元素，M2 为选自由 Ti, Zr 和 Sn 组成的组中的至少一种金属元素，并且 $x, a, b, c, d, m,$ 和 n 分别在 $0.005 \leq x \leq 0.5, 0 \leq a \leq 0.9, 0 \leq b \leq 0.3, 0 \leq a + b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.1, 0.9 \leq m \leq 1.1$ 和 $0.9 \leq n \leq 1.1$ 的范围内) 的主要组分，以及以每 100 摩尔的主要组分计，总计为 0.1 到 10 摩尔的选自由 In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb 和 Lu 组成的组中的至少

一种特定元素。

而且发现，当压电陶瓷组合物被制备成 $(K_{1-a-b}Na_aLi_b)$ 与 $(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)$ 的摩尔比 m 在 $0.9 \leq m \leq 0.99$ 的范围时，可以进一步有效地改善在高电场中的压电 d 常数。

因此，在根据本发明的压电陶瓷组合物中， m 优选在 $0.9 \leq m \leq 0.99$ 的范围内。

含有作为主要组分的 $(K, Na)NbO_3$ 的已知压电陶瓷组合物在制备令人满意烧结体的烧制温度范围非常窄。实际上，这就会在批量生产中引起严重的问题。因此，理想的是可以在更宽的烧制温度范围内制备令人满意的烧结体。

本发明人进行深入研究并发现，当将压电陶瓷组合物制备成以每 100 摩尔主要组分计含有总计为 1.5 到 10 摩尔的上述特定元素，可以提高能够进行稳定烧制的温度范围 ΔT 。因此，在烧制过程中的烧制温度的波动影响更小。这样就可以减少缺陷数量，因而提高生产率。

因此，以每 100 摩尔的主要组分计，根据本发明的压电陶瓷组合物优选含有总计为 1.5 到 10 摩尔的特定元素。

此外，发现以每 100 摩尔的主要组分计，存在总计为 0.1 到 10 摩尔的选自由 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 和 Mg 组成的组中的至少一种金属元素，可以进一步提高烧制温度范围 ΔT 。

因此，以每 100 摩尔的主要组分计，根据本发明的压电陶瓷组合物还可以包含总计为 0.1 到 10 摩尔的选自由 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 和 Mg 组成的组中的至少一种金属元素。

根据本发明的压电陶瓷电子部件包括位于压电陶瓷元件表面上的外部电极，其中所述压电陶瓷元件是由上述的压电陶瓷组合物形成的。

此外，压电陶瓷元件可以包含在根据本发明的压电陶瓷电子部件内的内部电极。

本发明的优点

根据本发明的压电陶瓷组合物包含通式为 $\{(1-x)(K_{1-a-b}Na_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_3-x(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3\}$ (其中 M1 为选自由 K 和 Na 组成的组中的至少一种金属元素, M2 为选自由 Ti, Zr 和 Sn 组成的组中的至少一种金属

元素，而 x, a, b, c, d, m 和 n 分别为 $0.005 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 0.9$, $0 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq a + b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0.9 \leq m \leq 1.1$ 和 $0.9 \leq n \leq 1.1$ 的范围内)的主要组分，以及以每 100 摩尔的主要组分计，总计为 0.1 到 10 摩尔的选自由 In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb 和 Lu 组成的组中的至少一种特定元素。因此，在非常低的电场和高电场中都可以增加压电 d 常数。具体地，这样制备的压电陶瓷组合物可以具有优异的压电特性：在非常低的电场中的压电 d_{33} 常数为至少 105 pC/N，在高电场中的压电 d 常数为至少 150 pC/N。

此外，当 m 在 $0.9 \leq m \leq 0.99$ 的范围时，根据本发明的压电陶瓷组合物可以进一步改善压电特性。具体地，这样制备的压电陶瓷组合物可以在非常低的电场中具有至少 110 pC/N 的压电 d_{33} 常数以及在高电场中具有至少 180 pC/N 的压电 d 常数。

优选地，以每 100 摩尔的主要组分计，根据本发明的压电陶瓷组合物含有总计为 1.5 到 10 摩尔的特定元素。这样就即使在烧制温度存在波动下，也可以提高稳定烧制的温度范围 ΔT 并减少缺陷的数量。具体地，温度范围 ΔT 可以为至少 20°C。因此可以提高生产率。

优选地，以每 100 摩尔的主要组分计，根据本发明的压电陶瓷组合物还包含总计为 0.1 到 10 摩尔的选自由 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 和 Mg 组成的组中的至少一种金属元素。这可以进一步增加烧制温度范围 ΔT 。具体地，加入上述二价金属元素可以进一步将烧制温度范围 ΔT 提高约 10 到约 25 °C。因此，温度范围 ΔT 可以总共增加约 45 到约 60°C。

根据本发明的压电陶瓷电子部件包括位于压电陶瓷元件表面上的外部电极，其中所述压电陶瓷元件由上述的压电陶瓷组合物形成。因此，可以始终如一地制备不仅在非常低的电场中而且在高电场中具有高压电常数的压电陶瓷电子部件。

根据本发明的压电陶瓷电子部件可以具有包含内部电极的压电陶瓷元件。因此，即使高场驱动的堆积式压电陶瓷电子部件比如压电传动装置也可以在驱动电场下具有高压电 d 常数。因此，可以始终如一且高效率地制备具有优异压电特性的压电陶瓷电子部件。

附图简述

图 1 是钙钛矿氧八面体结构的示意性单视图。

图 2 是作为根据本发明一个实施方案的压电陶瓷电子部件的堆积式压电传动装置的横截面视图。

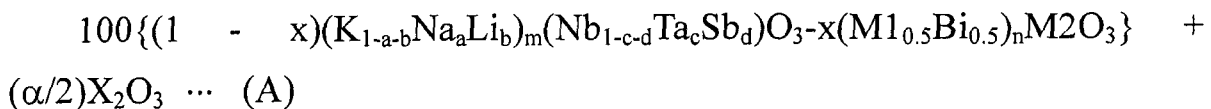
标记数字

- 1 压电陶瓷元件
- 2a, 2b 外部电极
- 3 内部电极

实施本发明的最佳方式

本发明将用下面的实施方案进行进一步的解释。

根据本发明的一个实施方案(第一实施方案)的压电陶瓷组合物由通式(A)表示:



其中 M1 为选自由 K 和 Na 组成的组中的至少一种金属元素, M2 为选自由 Ti, Zr 和 Sn 组成的组中的至少一种金属元素, 而 X 为选自由 In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb 和 Lu 组成组中的至少一种特定元素。

α, x, a, b, c, d, m 和 n 满足数值式(2)到(10):

$$0.1 \leq \alpha \leq 10 \dots (2)$$

$$0.005 \leq x \leq 0.5 \dots (3)$$

$$0 \leq a \leq 0.9 \dots (4)$$

$$0 \leq b \leq 0.3 \dots (5)$$

$$0 \leq a + b \leq 0.9 \dots (6)$$

$$0 \leq c \leq 0.5 \dots (7)$$

$$0 \leq d \leq 0.1 \dots (8)$$

$$0.9 \leq m \leq 1.1 \dots (9)$$

$$0.9 \leq n \leq 1.1 \dots (10)$$

因此, 压电陶瓷组合物包含所制备的具有预定摩尔比的钙钛矿结构(通式 ABO_3)的主要组分 $\{(K_{1-a-b}Na_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_{3-x}(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3\}$

以及以每 100 摩尔的主要组分计为 0.1 到 10 摩尔的特定元素 X 比如 In 或 Sc。压电陶瓷组合物在非常低的电场和高电场中都可以具有高压电 d 常数，并且具有所需要的压电特性。

换言之，如背景技术所描述那样，具有作为第三组分被溶解在(K, Na, Li)(Nb, Ta)O₃ 中的特定组成的钙钛矿复合氧化物组分的固溶体可以具有高压电 d 常数。然而，具有只溶解在(K, Na, Li)(Nb, Ta)O₃ 中的特定组成的钙钛矿复合氧化物组分的简单固溶体不可能具有足够高的压电 d 常数(例如，至少 100 pC/N)。简单固溶体的压电特性劣于铅基压电陶瓷组合物的压电特性，尤其在高电场中。

如图 1 所示，钙钛矿结构具有 B 位置离子-为中心的氧八面体骨架以及配位在骨架空隙内的 A 位置离子。在图 1 中，P 表示氧八面体骨架，黑色球表示 B 位置离子，阴影球表示 A 位置离子，而白色球表示 O²⁻离子。

例如，在(K, Na)NbO₃ 中，A 位置离子 K⁺和 Na⁺配位在 B 位置离子 Nb⁵⁺-为中心的氧八面体骨架内。在 (Na_{0.5}Bi_{0.5})_nTiO₃ 中，A 位置离子 Na⁺和 Bi³⁺配位在 B 位置离子 Ti⁴⁺-为中心的氧八面体骨架内。

为了制备具有钙钛矿结构的不同组成的复合氧化物的均匀固溶体，它们的 B 位置离子-为中心的氧八面体结构必需自然地彼此相匹配。

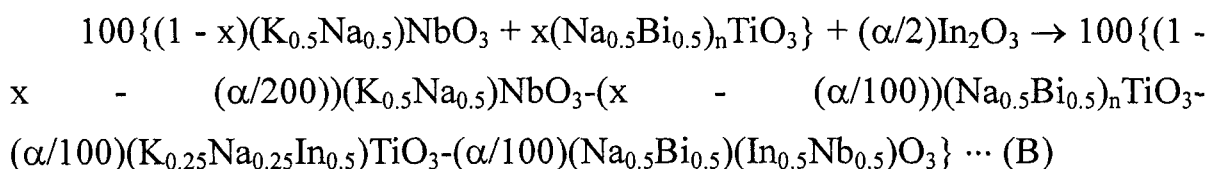
当 B 位置离子的化合价与(K, Na)NbO₃ 和 LiSbO₃ 相同时，B 位置离子 Nb⁵⁺ 和 Sb⁵⁺彼此相对自由地混合。因此，完全均匀的氧八面体骨架可以以这些的固溶体形成，而且其 B 位置离子-为中心的氧八面体结构可以彼此相匹配。

然而，当固溶体由具有不同 B 位置离子化合价的钙钛矿复合氧化物比如(K, Na)NbO₃ 和(Na_{0.5}Bi_{0.5})_nTiO₃ 制备时，只有 Nb⁵⁺ 离子溶解在 K⁺离子的周围，而且为保持局部电荷的平衡，只有 Ti⁴⁺离子溶解在 Bi³⁺离子的周围。因此，Nb⁵⁺ 离子和 Ti⁴⁺离子不能彼此自由地混合，并形成具有不同大小的氧八面体结构。因此，在这种情况下，在钙钛矿复合氧化物之间的氧八面体结构可以较差地彼此相匹配。这使得难于制备优异的压电陶瓷组合物，损害了压电现象。

在本发明的实施方案中，向主要组分中加入预定摩尔的特定元素比如 In 或 Sc，使不同钙钛矿复合氧化物的氧八面体结构彼此相匹配，提供

了在非常低的电场和高电场中的高压电 d 常数。

更具体地，当例如 In 以氧化形式加入作为除 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 和 $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_nTiO_3$ 之外的特定元素，如反应式(B)所示，部分 In 代替了 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 中的部分 K 和 Na 以及 $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_nTiO_3$ 中的部分 Ti。此外，In 起着保持电荷的总平衡以及使部分 Nb 和 Ti 混和的作用。



由于 In^{3+} 离子与 A 位置离子和 B 位置离子混和，因此混和层减小了不同钙钛矿复合氧化物之间的不匹配，使得相互自然地匹配，由此形成了匹配层。

$\{(\alpha/100)(K_{0.25}Na_{0.25}In_{0.5})TiO_3 - (\alpha/100)(Na_{0.5}Bi_{0.5})(In_{0.5}Nb_{0.5})O_3\}$ 匹配层的存在使得即使在非常低的电场中，也可以提供足够高的压电 d 常数。由于匹配层被认为形成了畴壁，因此与具有相同化合价的 B 位置离子的钙钛矿复合氧化物的固溶体比较，预期形成了很多小畴。很多小畴中的每一个都在高电场中膨胀、收缩和旋转，从而产生大的变形和整体失真。这就实现了在高电场中的压电 d 常数比具有相同化合价的 B 位置离子的钙钛矿固溶体的压电 d 常数要高得多。这可以提供具有优异压电特性并且不仅在非常低的电场中而且在高电场中都具有高压电 d 常数的压电陶瓷组合物。

特定元素 X 限制于选自由 In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb 和 Lu 组成的组中的至少一种元素。尽管上面所述的所有特定元素 X 都是三价金属元素，但是并不意味着任何三价金属元素都可以使用。例如，Bi 或 La 并不适于作为添加元素。因此，特定元素 X 限制为上述的金属元素。

接着，下面详细描述 α , x , a , b , c , d , m 和 n 限制于数值式(2)到(10)的范围的原因。

(1) α

如上所述，加入特定元素比如 In 可以增加在非常低的电场和高电场中的压电 d 常数。为此，特定元素 X 的摩尔数 α 以每 100 摩尔的主要组分计应当为至少 0.1 摩尔。然而，当特定元素 X 的摩尔数 α 以每 100 摩尔

的主要组分计为大于 10 摩尔时，则特定元素 X 的含量超过了溶解限度。不能溶解在固溶体中的特定元素 X 可以析出在晶界上形成导电层，导致不良极化。

因此，在本实施方案中，以每 100 摩尔的主要组分计，压电陶瓷组合物被制备成特定元素 X 的摩尔数 α 为在 $0.1 \leq \alpha \leq 10$ 的范围内。

当摩尔数 α 在 $1.5 \leq \alpha \leq 10$ 的范围时，可以提高稳定烧制的温度范围 ΔT 。

在已知的压电陶瓷组合物中，稳定烧制的温度范围 ΔT 非常窄。在烧制温度内的波动会增加缺陷的出现，并降低生产率。

根据本发明人的实验发现，以每 100 摩尔的主要组分计，在 $1.5 \leq \alpha \leq 10$ 范围内的特定元素 X 的摩尔数 α 使稳定烧制的温度范围 ΔT 增加。这使得烧制温度有波动余地；烧制温度的小波动不会对烧结有害。因此，可以以始终如一并且高效的方式制备具有优异压电特性的压电陶瓷组合物。具体地，烧制温度范围 ΔT 可以是至少 20°C 。因此，以每 100 摩尔的主要组分计，特定元素 X 的摩尔数 α 优选在 $1.5 \leq \alpha \leq 10$ 的范围内。

(2) x

x 限定在主要组分中第三组分 $(\text{M}_{1.5}\text{Bi}_{0.5})_n\text{M}_2\text{O}_3$ 的摩尔比。当 x 小于 0.005 时， $(\text{M}_{1.5}\text{Bi}_{0.5})_n\text{M}_2\text{O}_3$ 的含量太低。这降低了相对介电常数 ϵ_r 和机电耦合因子 k_p 。因此，不能实现所需的高压电 d 常数，不能改善压电特性。

当 x 大于 0.5 时，居里点 T_c 显著降低，机电耦合因子 k_p 快速降低，并且压电特性变差。

因此，制备在本实施方案中的组合物的组分，使得 x 在 $0.005 \leq x \leq 0.5$ 的范围内。

(3) a, b

如果有必要，Na 和 Li 可包含在主要组分中。Na 和 Li 代替固溶体中的部分 K。当限定 Na 的摩尔比的 a 超过 0.9 时，不能形成铁电体。当限定 Li 的摩尔比的 b 超过 0.3 时，Li 量超过了对 K 的溶解限度。这两种情况都导致缺乏压电现象。此外，当 a 和 b 的总量超过 0.9 时，相对介电常数 ϵ_r 显著降低。因此，不能实现理想的高压电 d 常数。

因此，制备本实施方案中的组合物的组分，使得 a 和 b 的范围为 $0 \leq a \leq 0.9$, $0 \leq b \leq 0.3$ 和 $0 \leq a + b \leq 0.9$ 。

(4) c

如果有必要，Ta 也可以包含在主要组分中。Ta 代替固溶体中的部分 Nb。当限定 Ta 的摩尔比的 c 超过 0.5 时，机电耦合因子 k_p 被大大降低，在非常低的电场和高电场中的压电 d 常数被显著降低，由此不能获得所需的压电特性。

因此，制备本实施方案中的组合物的组分，使得 c 的范围为 $0 \leq c \leq 0.5$ 。

(5) d

如果有必要，Sb 可包含在主要组分中。Sb 代替固溶体中的部分 Nb。当限定 Sb 的摩尔比的 d 超过 0.1 时，居里点 T_c 显著降低。这导致缺乏压电现象。

因此，制备本实施方案中的组合物的组分，使得 d 的范围为 $0 \leq d \leq 0.1$ 。

(6) m

m 限定 $(K_{1-a-b}Na_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_3$ 中的 A 位置和 B 位置的摩尔比。当 m 小于 0.9 时，A 位置的摩尔比太小。这大大降低了机电耦合因子 k_p ，并明显降低了在非常低的电场和高电场中的压电 d 常数。因此，不能获得所需的压电特性。当 m 超过 1.1 时，A 位置的摩尔比变得过多。这导致差的烧结。

因此，制备本实施方案中的组合物的组分，使得 m 的范围为 $0.9 \leq m \leq 1.1$ 。为获得更高的压电 d 常数，优选地 m 的范围为 $0.9 \leq m \leq 0.99$ 。

(7) n

n 限定 $(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3$ 中的 A 位置和 B 位置的摩尔比。当 n 小于 0.9 或大于 1.1 时，机电耦合因子 k_p 大大降低，在非常低的电场和高电场中的压电 d 常数显著降低。因此，不能获得所需的压电特性。当 n 超过 1.1 时，A 位置的摩尔比变得过多。这导致差的烧结。

因此，制备本实施方案中的组合物的组分，使得 n 的范围为 $0.9 \leq n \leq 1.1$ 。

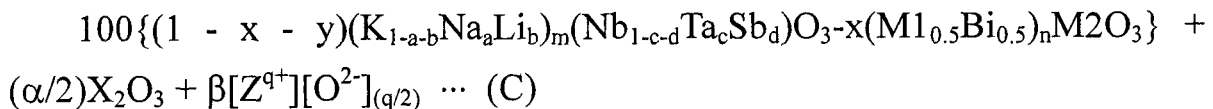
在本实施方案中，制备具有通式(A)的压电陶瓷组合物，以满足数值

式(2)到(10)。这可以提供在非常低的电场和高电场中都具有高压电 d 常数并且具有优异压电特性的压电陶瓷组合物。

此外，制备压电陶瓷组合物，使得以每 100 摩尔主要组分计的特定元素 X 的摩尔数 α 在 $1.5 \leq \alpha \leq 10$ 的范围内。因此，可以提高稳定烧制的温度范围 ΔT 。这使得可以以始终如一且高效率的方式制备具有理想的压电 d 常数和优异压电特性的压电陶瓷组合物。因此，可以改善生产率。

本发明并不限制于根据上述实施方案的压电陶瓷组合物。还优选向 100 摩尔由通式(A)中的固溶体构成的主要组分中加入 0.1 到 10 摩尔的选自由 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 和 Mg 组成的组中的至少一种元素。这可以进一步增加烧制温度范围 ΔT ，并且可以进一步改善生产率(第二实施方案)。

在这种情况下，压电陶瓷组合物可以表示为通式(C)：



其中 Z 是选自由 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 和 Mg 组成的组中的至少一种金属元素。

向主要组分中加入 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 或 Mg 可以增加烧制温度范围 ΔT 的原因被认为是溶解在晶粒中的元素用于补偿电荷以及促进匹配层的形成，由此改善烧结。

每 100 摩尔主要组分的添加程度为 0.1 到 10 摩尔的原因是：为进一步增加烧制温度范围 ΔT 需要每 100 摩尔主要组分中添加至少 0.1 摩尔，以及大于 10 摩尔的添加程度会引起差的烧结。

因此，当将 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 或 Mg 加入主要组分中时，应当以其含量以每 100 摩尔的主要组分计为 0.1 到 10 摩尔进行制备。

接着，下面描述使用压电陶瓷组合物制备的压电陶瓷电子部件。

图 2 是作为根据本发明一个实施方案的压电陶瓷电子部件的堆积式压电传动装置的横截面图。

堆积式压电传动装置包括压电陶瓷元件 1、在压电陶瓷元件 1 的两端上形成并且由导电性材料比如 Ag 构成的外部电极 2 (2a 和 2b)，以及在压电陶瓷元件 1 中的相反方向上彼此平行并且由导电性材料比如 Ag 或 Ag-Pd 构成的内部电极 3 (3a 到 3g)。

在堆积式压电传动装置中，每一个内部电极 3a, 3c, 3e 和 3g 的一端都

与一个外部电极 2a 电连接，以及每一个内部电极 3b, 3d 和 3f 的一端都与另一个外部电极 2b 电连接。当电压施加到外部电极 2a 和外部电极 2b 之间时，由于纵向的压电效应，堆积式压电传动装置在箭头所指示的堆积方向上移动。

下面详细描述制备堆积式压电传动装置的方法。

称取预定量的下列物质作为用于陶瓷的原料：选自由 TiO_2 , ZrO_2 和 SnO_2 组成的组中的至少一种化合物；选自由 In_2O_3 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 和 Lu_2O_3 组成的组中的至少一种化合物； K_2CO_3 ； Nb_2O_5 ； Bi_2O_3 ；必要时的 Na_2CO_3 , Li_2CO_3 ；以及必要时的选自由 MnCO_3 , NiO , Fe_2O_3 , ZnO , CuO 和 MgCO_3 组成的组中的至少一种化合物。称重后的原料填充在含有研磨介质比如氧化锆的球磨机中，充分湿混合，再干燥形成陶瓷原料粉末。

随后，该陶瓷原料粉末在预定温度(例如，600 到 1000°C)下煅烧。煅烧的粉末再在球磨机中湿研磨，以制备烧结前的原料粉末。

然后，烧结前的原料粉末与有机粘合剂湿混合形成浆状物。随后，例如通过刮刀法制备陶瓷生板。

然后，含有用于内部电极的 Ag 或 Ag-Pd 主要组分的导电膏用于丝网印刷陶瓷生板，由此形成电极图案。

然后，其上丝网印刷有电极图案的陶瓷生板被堆积，并随后夹在其上没有丝网印刷的电极图案的陶瓷生板之间。这些陶瓷生板用压力粘附以形成堆积体。然后，该堆积体被切割成具有预定大小的片。这些片放置在氧化铝盒内，并且在预定温度(例如，250 到 500°C)下煅烧，以除去粘合剂。然后，这些片在预定温度(例如，1050 到 1200°C)下烧制，形成其内含有内部电极的压电陶瓷元件。

随后，例如将含有用于外部电极的 Ag 的导电膏涂敷在压电陶瓷元件两端，并且在预定温度(例如，750 到 850°C)下烘焙，形成外部电极 2a 和 2b。然后，进行规定的分极处理，制备出堆积式压电传动装置。重要的是只外部电极 2a 和 2b 具有令人满意的粘附性。因此，外部电极 2a 和 2b 可以通过薄膜形成方法例如，溅射或真空蒸发形成。

如上所述，在本实施方案中，堆积式压电传动装置使用根据本发明的压电陶瓷组合物制备。因此，例如，即使当施加 1 kV/mm 的高电场

时，压电传动装置可以有大的压电 d 常数，并表现出大的位移。

本发明并没有限制于上述的实施方案。在上述的实施方案中，堆积式压电传动装置作为压电陶瓷电子部件进行描述。本发明还可以应用于单板压电传动装置和双压电晶片的压电传动装置。此外，不用说，压电陶瓷组合物可以用于各种压电陶瓷电子部件，比如压电共鸣器、压电蜂鸣器和压电传感器。

接着，本发明将用下面的实施例进行具体描述。

实施例 1

制备 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tb_4O_7 和 Lu_2O_3 作为陶瓷用原料。

然后，将这些陶瓷用原料进行称重，以制备表 1 所示的组合物。称重后的原料在球磨机内的乙醇中湿混合 18 小时。每一种所得的混合物都进行干燥，并且在 700 到 1000 °C 下煅烧。

然后，煅烧后的混合物进行粗研磨。研磨混合物和合适量的有机粘合剂在球磨机中湿研磨 16 小时，并通过 40 目的筛子进行筛分，以控制粒径。

然后，具有控制粒径的粉末在 9.8×10^7 到 1.96×10^8 Pa 的压力下压成直径为 10 mm 且厚度为 1.2 mm 的圆盘状压块。该压块在 1050 到 1200 °C 温度下的空气中烧制 2 小时，以制备陶瓷元件。

压块在 1050 和 1200 °C 之间每隔 5°C 烧制 2 小时。用 d_{33} 计量仪测定在每个烧制温度下的压电 d_{33} 常数。在最大压电 d_{33} 常数下的烧制温度被认为是最佳烧制温度。可以获得至少 80% 的最大压电 d_{33} 常数的烧制温度范围被认为是稳定烧制用的烧制温度范围 ΔT 。

然后，通过真空蒸发在陶瓷元件的两个主表面上形成 Ag 电极。随后，通过施加 2 到 10 kV/mm 的直流电压 10 到 30 分钟，使陶瓷元件在浴温为 20 到 180 °C 的绝缘油中极化。这样，就制备出了通式为 $100\{(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}NbO_3-x(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3\} + (\alpha/2)X_2O_3$ 的样品号 1 到 27 的组合物。

表 1 说明样品号 1 到 27 的组成。

表 1

样品号	组成: $100[(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}NbO_3 - x(M1_{0.5}Bi_{0.5})M2O_3] + (\alpha/2)X_2O_3$				
	x	M1	M2	X	α
1	0.05	Na	Ti	In	2
2	0.05	Na	Ti	Sc	2
3	0.05	Na	Ti	Yb	2
4	0.05	Na	Ti	Y	2
5	0.05	Na	Ti	Nd	2
6	0.05	Na	Ti	Eu	2
7	0.05	Na	Ti	Gd	2
8	0.05	Na	Ti	Dy	2
9	0.05	Na	Ti	Sm	2
10	0.05	Na	Ti	Ho	2
11	0.05	Na	Ti	Er	2
12	0.05	Na	Ti	Tb	2
13	0.05	Na	Ti	Lu	2
14	0.05	Na	Ti	Yb/In	1/1
15	0.05	Na	Ti	Y/In	1/1
16*	0.05	Na	Ti	Bi	2
17*	0.05	Na	Ti	La	2
18*	0.05	Na	Ti	—	—
19	0.05	Na	Ti	In	0.1
20	0.05	Na	Ti	In	1
21	0.05	Na	Ti	In	1.5
22	0.05	Na	Ti	In	10
23*	0.05	Na	Ti	In	15
24	0.05	Na	Zr	In	2
25	0.05	Na	Sn	In	2
26	0.05	K	Ti	In	2
27	—	—	—	In	2

* 表示在本发明的范围之外。

接着，在样品号 1 至 27 中，测定相对介电常数 ϵ_r 、机电耦合因子 k_p 、在非常低的电场中的压电 d_{33} 常数(下文中简称作“压电 d_{33} 常数”)、在高电场中测定的压电 d_{33} 常数(下文中称作“在高电场中的压电 d_{33} 常数”)以及居里点 T_c 。

相对介电常数 ϵ_r 由使用阻抗分析仪测定的电容和样品大小确定。机电耦合因子 k_p 由使用阻抗分析仪的共振-反共振方法确定。

压电 d_{33} 常数用 d_{33} 计量仪由在相应于施加约 1 V/mm 的电场的振动下产生的电荷量确定。

通过如下方式计算在高电场中的压电 d_{33} 常数：使用位移测量仪器测定在厚度方向上于 1 kV/mm 的电场中厚度方向的位移，将该位移除以厚度计算失真系数，再将失真系数除以电场。

通过分析相对介电常数 ϵ_r 的温度特性并且计算在最大相对介电常数 ϵ_r 下的温度，确定居里点 T_c 。

表 2 说明样品号 1 到 27 的测量和烧制温度范围 ΔT 。

表 2

样品号	相对介电常数 ϵ_r	机电耦合因子 k_p (%)	压电 d_{33} 常数 (pC/N)	在高电场中的压电 d_{33} 常数 (pC/N)	居里点 T_c (°C)	烧制温度范围 ΔT (°C)
1	790	50.1	242	393	310	35
2	765	47.3	221	364	310	35
3	810	37.2	165	274	290	35
4	910	31.6	157	261	280	35
5	890	27.0	130	218	290	25
6	896	29.4	143	239	290	25
7	810	29.2	133	223	300	25
8	863	32.2	146	244	290	35
9	846	35.4	165	274	290	35
10	736	33.6	142	237	300	35
11	856	35.2	165	274	290	35
12	860	27.2	121	210	290	35
13	765	47.2	225	370	310	35
14	854	49.5	237	385	300	40
15	843	48.7	233	383	300	40
16*	654	13.5	63	93	260	低再现性 次品率 $\geq 95\%$
17*	573	11.8	52	74	270	
18*	623	15.4	64	90	310	
19	763	24.3	112	182	310	5
20	772	24.8	114	186	310	10
21	788	48.3	231	381	310	30
22	782	49.5	230	376	310	30
23*	没有压电现象					
24	675	46.3	201	332	310	40
25	576	44.2	182	301	310	40
26	593	44.3	183	303	310	35
27	380	30.1	93	124	400	20

* 表示在本发明的范围之外。

以每 100 摩尔的组成式为 $\{0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\text{NbO}_3-0.05(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\}$ 的主要组分计, 样品号 1 到 17 含有总共 2 摩尔的三价金属元素。

样品号 1 到 15 包含根据本发明的特定元素(In, Sc, Yb, Y, Nd, Eu, Gd, Dy, Sm, Ho, Er, Tb 和 Lu)。因此, 它们具有高的相对介电常数 ϵ_r 和高的机电耦合因子 k_p 。因此, 样品号 1 到 15 具有至少 105 pC/N 的压电 d_{33} 常数以及至少 150 pC/N 的在高电场的压电 d_{33} 常数, 因而表现出优异的压电特性。

此外, 发现每种金属元素的摩尔数 α 以每 100 摩尔的主要组分计为 2 摩尔以及在 1.5 到 10 摩尔的范围时, 稳定烧制的温度范围 ΔT 可以增加至 25 到 40 °C。

相反, 样品号 16 和 17 含有除特定元素外的作为三价金属元素的 Bi 或 La, 而且具有非常低的机电耦合因子 k_p 。因此, 样品号 16 和 17 具有低压电 d_{33} 常数和在高电场中的低压电 d_{33} 常数, 并且不具有所需的压电特性。此外, 烧制温度波动。即使烧制在相同温度下进行, 这也会导致差的再现性。缺陷分数为至少 95%。这可能是因为 Bi 或 La 不能溶入到 BaTiO_3 的 B 位置, 不能在 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 和 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 之间始终如一地形成匹配层。

样品号 18 在主要组分中没有包含添加元素。因此, 如在样品号 16 和 17 中那样, 样品号 18 具有非常低的机电耦合因子 k_p 。因此, 样品号 18 具有低压电 d_{33} 常数以及在高电场中的低压电 d_{33} 常数, 并且不具有所需的压电特性。此外, 烧制温度波动。即使烧制在相同温度下进行, 这也会导致差的再现性。缺陷分数为至少 95%。

这些结果表明向主要组分中加入在本发明范围内的特定元素以改善压电特性是非常重要的。

对于组成式为 $\{0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\text{NbO}_3-0.05(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\}$ 的主要组分, 样品号 19 到 23 含有不同摩尔量的 In。

样品号 23 极化较差, 因此不能表现出压电现象。这可能是由于 In 的摩尔量以每 100 摩尔的主要组分计为超过 15 摩尔, 而且未溶解在主要组分中的 In 沉积在晶界上并形成导电层。

相反，发现在样品号 19 到 22 中，当在 100 摩尔的主要组分中加入 0.1 到 10 摩尔的 In 时，压电 d_{33} 常数为至少 105 pC/N，在高电场中的压电 d_{33} 常数为至少 150 pC/N，因此压电特性非常优异。

在样品号 21 和 22 中，发现当 In 的摩尔数 α 以每 100 摩尔的主要组分计为 1.5 到 10 摩尔时，与样品号 19 和 20 比较，压电 d_{33} 常数和在高电场中的压电 d_{33} 常数被进一步改善。还发现烧制温度范围 ΔT 也增加。这可能是因为在 In 含量小于 1.5 摩尔时，在 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 和 $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 之间的匹配层没有充分形成，压电特性变得有点差，烧制温度范围 ΔT 窄至 10 °C 或以下，但是当 In 含量为至少 1.5 摩尔时，形成了所需的匹配层，因而制备出所需的稳定压电陶瓷组合物。

在含有本发明范围内的不同组分的 $(M1_{0.5}Bi_{0.5})M2O_3$ 的样品号 24 到 26 中，发现压电 d_{33} 常数至少为 105 pC/N，在高电场中的压电 d_{33} 常数为至少 150 pC/N，因此压电特性是优异的。而且发现烧制温度范围 ΔT 也可以提高到 35 至 40 °C。因此，表明选自由 Na 和 K 组成的组中的至少一种元素可以用作 M1，选自由 Ti, Zr 和 Sn 组成的组中的至少一种元素可以用作 M2。

在样品号 27 中，组成中不含 $(M1_{0.5}Bi_{0.5})M2O_3$ ，压电 d_{33} 常数小于 105 pC/N，并且在高电场中的压电 d_{33} 常数小于 150 pC/N。因此，表明样品号 27 不能具有所需的优异压电特性。

实施方案 2

制备 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , TiO_2 和 In_2O_3 作为用于陶瓷的原料。将这些用于陶瓷的原料进行称重，以制备表 3 所示的组合物。样品号 31 到 55 的测试样通过以与实施例 1 相同的方法和步骤制备。烧制温度范围 ΔT 也如实施例 1 那样确定。

然后，通过实施例 1 中的方法和步骤确定相对介电常数 ϵ_r 、机电耦合因子 k_p 、压电 d_{33} 常数、在高电场中的压电 d_{33} 常数和居里点 T_c 。

表 3 说明样品号 31 至 55 的组合物。表 4 说明样品号 31 到 55 的测量和烧制温度范围 ΔT 。

表 3

样品号	组成: $100[(1-x)(K_{1-a-b}Na_bLi)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_{3-x}(Na_{0.5}Bi_{0.5})_nTiO_3] + In_2O_3$										
	x	a	b	c	d	m	n				
31	0.005	0.5	0	0	0	0.98					1
32	0.1	0.5	0	0	0	0.98					1
33	0.3	0.5	0	0	0	0.98					1
34	0.5	0.5	0	0	0	0.98					1
35*	0.6	0.5	0	0	0	0.98					1
36	0.05	0	0	0	0	0.98					1
37	0.05	0.9	0	0	0	0.98					1
38*	0.05	0.95	0	0	0	0.98					1
39	0.05	0.35	0.3	0	0	0.98					1
40*	0.05	0.3	0.4	0	0	0.98					1
41	0.005	0.5	0	0.5	0	0.98					1
42*	0.005	0.5	0	0.6	0	0.98					1
43	0.005	0.5	0	0	0.1	0.98					1
44*	0.005	0.5	0	0	0.2	0.98					1
45*	0.05	0.5	0	0	0	0.80					1
46	0.05	0.5	0	0	0	0.90					1
47	0.05	0.5	0	0	0	0.95					1
48	0.05	0.5	0	0	0	0.99					1
49	0.05	0.5	0	0	0	1.00					1
50	0.05	0.5	0	0	0	1.10					1
51*	0.05	0.5	0	0	0	1.20					1
52*	0.005	0.5	0	0	0	0.98					0.8
53	0.005	0.5	0	0	0	0.98					0.9
54	0.005	0.5	0	0	0	0.98					1.1
55*	0.005	0.5	0	0	0	0.98					1.2

*表示在本发明范围之外。

表 4

样品号	相对介电常数 ϵ_r	机电偶合因子 k_p (%)	压电 d_{33} 常数 (pC/N)	在高电场中的压电 d_{33} 常数 (pC/N)	居里点 T_c (°C)	烧制温度范围 ΔT (°C)
31	456	43.2	162	267	380	25
32	589	44.2	182	296	350	30
33	1021	42.3	232	380	260	35
34	1523	32.3	212	345	150	35
35*	没有压电现象					
36	976	31.2	171	284	340	20
37	1056	27.6	153	255	310	35
38*	没有压电现象					
39	778	41.2	192	314	310	35
40*	没有压电现象					
41	1643	33.4	225	368	130	35
42*	2120	5.9	53	70	50	35
43	1420	38.4	243	390	180	35
44*	没有压电现象					
45*	678	10.8	53	60	310	25
46	756	42.1	204	330	310	35
47	762	46.3	221	364	310	35
48	682	49.3	223	366	310	35
49	583	28.4	109	153	310	35
50	563	27.8	105	150	310	35
51*	—					
52*	682	11.3	55	73	390	35
53	665	35.2	163	271	390	35
54	693	34.3	154	256	390	35
55*	685	11.0	50	68	390	35

* 表示在本发明范围之外。

在样品号 35 中, x 为 0.6, 即大于 0.5, 第三组分 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的摩尔量过量。因此, 样品号 35 极化较差并且没有表现出压电现象。

相反, 表明当在样品号 31 到 34 中的 x 在 0.005 至 0.5 的范围内时, 可以制备压电 d_{33} 常数至少为 105 pC/N 以及在高电场中的压电 d_{33} 常数至少为 150 pC/N 并且表现出优异压电特性的压电陶瓷电子部件。

在样品号 38 中, a 为 0.95, 即大于 0.9。因此, Na 的摩尔比过量并

超过了对 K 的溶解度。因此，样品号 38 没有表现出压电现象。

相反，在样品号 36 和 37 中，表明当 a 在 0 到 0.9 的范围时，可以制备压电 d_{33} 常数至少为 105 pC/N 以及在高电场中的压电 d_{33} 常数至少为 150 pC/N 并且表现出优异压电特性的压电陶瓷电子部件。

在样品号 40 中，b 为 0.4，即大于 0.3。Li 的摩尔比太大难于形成铁电相。因此，样品号 40 没有表现出压电现象。

相反，在样品号 39 中，表明当 b 为 0.3 时，可以制备压电 d_{33} 常数至少为 105 pC/N 以及在高电场中的压电 d_{33} 常数至少为 150 pC/N 并且表现出优异压电特性的压电陶瓷电子部件。

在样品号 42 中，c 为 0.6，即大于 0.5，压电 d_{33} 常数低至 53 pC/N，在高电场中的压电 d_{33} 常数低至 70 pC/N，因而压电特性差。

相反，在样品号 41 中，表明当 c 为 0.5 时，可以制备压电 d_{33} 常数至少为 105 pC/N 以及在高电场中的压电 d_{33} 常数至少为 150 pC/N 并且表现出优异压电特性的压电陶瓷电子部件。

在样品号 44 中，d 为 0.2，因而大于 0.1。因此，Sb 过量，居里点 T_c 被降低。因此，样品号 44 不能表现出压电现象。

相反，在样品号 43 中，表明当 d 为 0.1 时，可以制备压电 d_{33} 常数至少为 105 pC/N 以及在高电场中的压电 d_{33} 常数至少为 150 pC/N 并且表现出优异压电特性的压电陶瓷电子部件。

在样品号 45 中，m 为 0.80，因此比 0.9 小。压电 d_{33} 常数低至 53 pC/N，在高电场中的压电 d_{33} 常数低至 60 pC/N，因此压电特性差。

在样品号 51 中，m 为 1.20 并大于 1.1。这会导致差的烧结。

相反，在样品号 46 到 50 中，m 在 0.9 到 1.1 的范围内。因此，可以制备压电 d_{33} 常数至少为 100 pC/N 以及在高电场中的压电 d_{33} 常数至少为 200 pC/N 并且表现出优异压电特性的压电陶瓷电子部件。

尤其是，如在样品号 46 到 48 中那样，发现当 m 在 0.9 到 0.99 的范围时，压电 d_{33} 常数为至少 200 pC/N，在高电场中的压电 d_{33} 常数为至少 330 pC/N，因此，与样品号 49 到 50 比较，能进一步改善压电特性。

当 m 大于 0.99 时压电特性稍微变差的原因可能是要构成 A 位置的组分比如 K 的量增加，由此在固溶体合成中没有涉及的元素优选与第三组

分的构成 B 位置的三价元素比如 Ti 反应，形成部分没有压电现象的次生相(secondary phase)。

在样品号 52 中，发现当 n 为 0.8 并小于 0.9 时，压电 d_{33} 常数低至 55 pC/N，在高电场中的压电 d_{33} 常数低至 73 pC/N，因此压电特性差。

在样品号 55 中，发现当 n 为 1.2，由此大于 1.1 时，压电 d_{33} 常数低至 50 pC/N，在高电场中的压电 d_{33} 常数低至 68 pC/N，因此压电特性差。

相反，在样品号 53 和 54 中， n 在 0.9 到 1.1 的范围内。因此，可以制备压电 d_{33} 常数至少为 105 pC/N 以及在高电场中的压电 d_{33} 常数至少为 150 pC/N 并且表现出优异压电特性的压电陶瓷电子部件。

这些结果表明，当在主要组分中的 x , a , b , c , d , m 和 n 的摩尔比范围为 $0.005 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 0.9$, $0 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq a + b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0.9 \leq m \leq 1.1$ 以及 $0.9 \leq n \leq 1.1$ 时，可以制备压电 d_{33} 常数至少为 105 pC/N 以及在高电场中的压电 d_{33} 常数至少为 150 pC/N 并且表现出优异压电特性的压电陶瓷电子部件。

实施方案 3

将预定量的 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 或 Mg 加入到样品号 1 的组成中。测定压电特性和烧制温度范围 ΔT 。

更具体地，制备 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , TiO_2 , In_2O_3 , $MnCO_3$, NiO , Fe_2O_3 , ZnO , CuO 和 $MgCO_3$ 作为用于陶瓷的原料。将这些用于陶瓷的原料进行称重，以制备表 7 所示的组合物。样品号 61 到 70 的测试样通过以与实施例 1 的相同方法和步骤制备。而且如实施例 1 那样测定烧制温度范围 ΔT 。

接着，通过在实施例 1 中的方法和步骤，在样品号 61 到 70 中测定相对介电常数 ϵ_r 、机电耦合因子 k_p 、压电 d_{33} 常数、在高电场中的压电 d_{33} 常数和居里点 T_c 。

表 5 说明样品号 61 至 70 的组合物、各种测量和烧制温度范围 ΔT 以及在样品号 1 中的测量和烧制温度范围 ΔT 。

表 5

样品号	100[0.95(K _d .5Na _{0.5}) _{0.98} NbO ₃ -0.05(Nb _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃]+In ₂ O ₃ +β[Z ^{q+}][O ²⁻] _(q/2)									
	Z	β (摩尔)	相对介电常数 ε _r	机电耦合因子 k _p (%)	压电 d ₃₃ 常数 (pC/N)	在高电场中的 压电 d ₃₃ 常数 (pC/N)	居里点 T _c (°C)	烧制温度范围 ΔT (°C)		
1	—	0	790	50.1	242	393	310	35		
61	Mn	1	612	38.2	166	265	310	55		
62	Ni	1	644	40.8	181	286	310	50		
63	Fe	1	880	39.6	206	329	310	55		
64	Zn	1	586	35.0	161	251	310	60		
65	Cu	1	589	36.3	163	248	310	60		
66	Mg	1	850	37.5	191	298	310	50		
67	Mn	0.1	751	41.7	213	337	310	45		
68	Mn	5	604	36.6	162	251	310	55		
69	Mn	10	505	32.3	126	190	310	50		
70*	Mn	15	—	—	—	—	—	差的烧结		

* 表示在本发明范围之外(权利要求 4)。

从表 5 明显看出，在样品号 61 至 69 中，向 100 摩尔的主要组分中加入 1 到 10 摩尔的 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 或 Mg。相比于样品号 1，尽管压电 d_{33} 常数和在高电场中的压电 d_{33} 常数稍微降低，但是压电 d_{33} 常数为至少 105 pC/N，在高电场中的压电 d_{33} 常数为至少 150 pC/N，并且稳定烧制的烧制温度范围 ΔT 增加到 45 至 60 °C。因此，发现烧制温度范围 ΔT 比样品号 1 宽 10 至 25 °C，因此烧制可以在更宽的温度范围 ΔT 内进行。

在样品号 70 中，以每 100 摩尔的主要组分计，Mn 的摩尔量大至 15 摩尔，因而大于 10 摩尔。这样会引起差的烧结。

这些结果表明每 100 摩尔的主要组分中加入 1 到 10 摩尔的 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 或 Mg 可以进一步增加烧制温度范围 ΔT 。

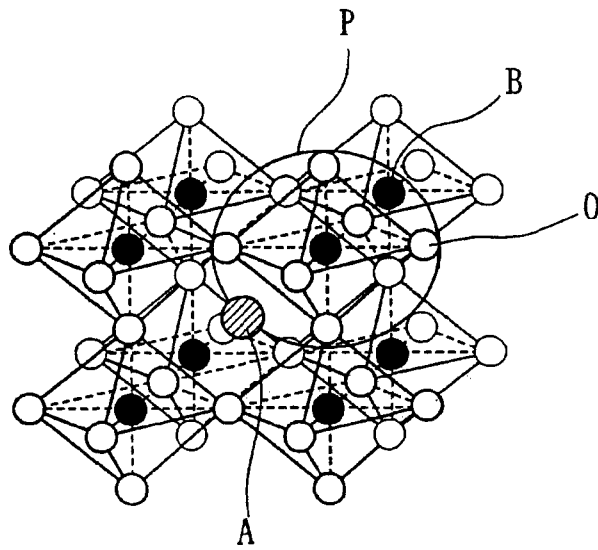


图 1

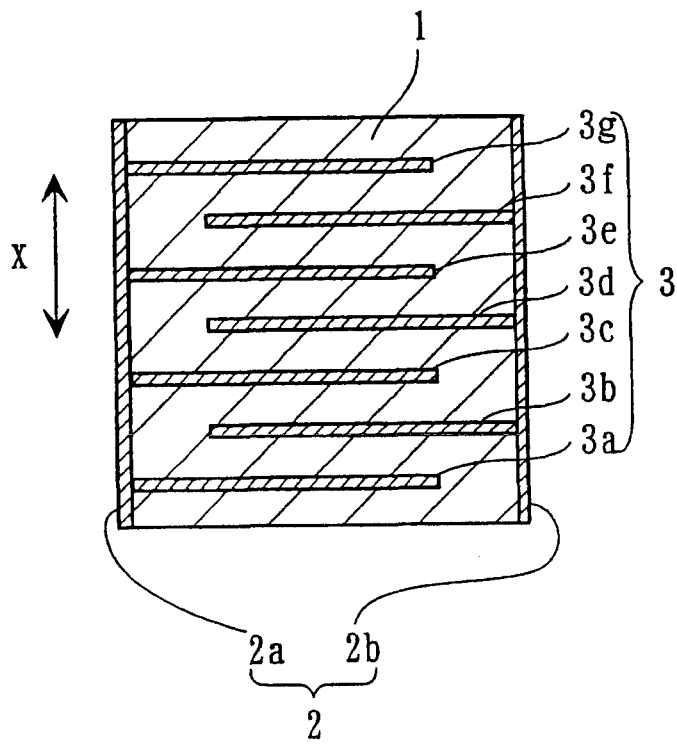


图 2