

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

含鉛弛緩器材料和綠色環保無鉛衍自反鐵電特性的鈣鈦礦 結構材料之間的比較研究(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2218-E-029-001-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：東海大學物理學系

計畫主持人：程海東

計畫參與人員：曾俊元，周振嘉

報告類型：精簡報告

報告附件：國際合作計畫研究心得報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 6 月 1 日

含鉛弛緩器材料和綠色環保無鉛衍自反鐵電特性的鈣鈦礦
結構材料之間的比較研究(1/3)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC94-2218-E-029-001-

執行期間：2005年08月01日至2006年05月31日

計畫主持人：程海東

共同主持人：曾俊元、周振嘉

計畫參與人員：李振良、陳炳宜、姚奕全、吳夏語、李嘉鴻

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查
詢

執行單位：私立東海大學

中 華 民 國 95 年 05 月 31 日

中文摘要

弛緩鐵電材料能在寬廣的溫度範圍展現明顯的壓電、電致伸縮、光電及介電特性，在應用上受到矚目，目前已知含鉛之弛緩材料像 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及 $(\text{Pb},\text{La})(\text{TiZr})\text{O}_3$ 對環保及人體健康並不是很好，因此發展對環境友善之非鉛弛緩材料是非常重要的，本研究希望藉由目前含鉛材料系統之基礎上，探討弛緩行為之原因，進而推展至無鉛材料系統之研究，以利於工業上之應用。此計畫借重國的理论支援和多方之溝通以達最高之成效。

本研究第一年計劃主要選擇含鉛與非鉛弛緩材料做探討，含鉛材料以弛緩鐵電材料 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 基材料系統為主，研究的成分為 $x(0.94\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + 0.06\text{BaTiO}_3) + (1 - x)\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ (PBZNZT) 試片的製備方式以conventional columbite (CC)、B site precursor columbite (BSPC) 及 A-site sequential mixing columbite (ASMC)三種方式製備；而非鉛材料系統以 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 基材料系統為主，成分為 $(0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}) + 0.06\text{Ba})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BNBZT)，試片的製備以固態氧化物法為主。

實驗結果顯示，含鉛材料PBZNZT在任何製程下皆可展現遲緩行為，但CC製程無法達到穩定PZN鈣鈦礦結構的目的，BSPC製程雖然可以提高鈣鈦礦結構的含量，但因為銀偏析出在晶界上，造成銀的穩定效果降低，致使高PZN含量的成分仍殘留部分的焦綠石相。ASMC製程依熱力學的反應能力，順序性反應各化合物，可以完全穩定鈣鈦礦結構，ASMC可以在高含量的PZN成分下製備完全鈣鈦礦結構的試片。造成這個現象的主要因為銀離子進入晶體內部，除可達到穩定鈣鈦礦結構的效果，而且使材料成份均勻性提高。然而ASMC在製程上由於銀較能完全進入晶粒內，而使試片產生BZN ($\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)的單位晶胞，因為BZN為常電相奈米電域結構，造成當低介電的BZN結構產生使得整體介電常數降低，並使擴散式相轉移特性增強，而非鉛材料BNBZT實驗顯示有鐵電與反鐵電相轉移行為發生跡象，有待進一步研究探討。

關鍵詞：鈦鐵礦、鈣鈦礦、遲緩行為、非鉛、鐵電

英文摘要

Relaxor ferroelectrics exhibiting remarkable piezoelectric, electrostrictive, electrooptic and dielectric responses in a broad temperature range are of great interest for applications. Most of today's known relaxors, e.g. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $(\text{Pb},\text{La})(\text{TiZr})\text{O}_3$, contain lead and are toxic. Thus, development of lead-free, environmentally friendly relaxors is important for wider industrial use of these materials. This joint research entails the collaboration with our counterpart in Russian to provide needed theoretical inputs and other inputs conducive to research advancement.

The focus of the first year work was on the selection and processing for lead-containing relaxors as well as lead-free materials. Lead-containing relaxors were based on $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system. The composition was $x(0.94\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + 0.06\text{BaTiO}_3) + (1 - x)\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ (known as PBZNZT). PBZNZT ceramics had been prepared using three different procedures including conventional columbite (CC), B site precursor modified columbite (BSPC), and A-site sequential mixing columbite (ASMC). Besides, lead-free ceramics derived from the $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based system were also investigated.

Experimental results showed that all specimens fabricated by different routes exhibited frequency dispersion and obvious diffuse phase transition, but their dielectric constant showed significant difference among the samples studied. Comparing microstructural characteristic and properties of specimens, it was found the CC specimens exhibited a retained pyrochlore phase due to thermodynamic instability of elements. BSPC samples showed improved composition homogeneity and electrical

properties, but Ba segregation on the grain boundaries were observed. Full perovskite phase was obtained by the ASMC method for all compositions. However, the paraelectric phase of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ might exist in samples for higher Ba doping, resulting in a reduction of dielectric properties. The results implied that material properties exhibited close relationship to the processing sequence and their corresponding microstructures. Lead-free ceramics BNBZT exhibited ferroelectric (FE) to antiferroelectric (AFE) phase switching as a function of temperature. For future endeavors, we will further focus on different compositions, ionic charge and ionic radius to understand the effects of dielectric and piezoelectric property.

Key words: Columbite ; Perovskite ; Relaxor behavior ; Ferroelectrics ; Anti-ferroelectrics ; Lead-free

1. 前言

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 簡稱 PZN，這材料受到重視的主要原因是其具有很高的介電常數與機電耦合係數。但是此一材料雖然具有如此的優點，但是其熱力學的不穩定容易分解成焦綠石相，卻是製程上一大難題。因此只有在高鉛蒸汽壓環境下，以成長單晶之方式才能顯示材料的特性。但是單晶試片之獲得並不容易，為了解決此一問題，幾乎所有的研究都集中在如何穩定 PZN 鈣鈦礦結構上【1-5】。也因此產生許多製程方式，這些製程方式如何影響 PZN 材料的特性並沒有整合的研究與探討，本研究主要的探討為何種製程方式可以達到穩定 PZN 材料系統的鈣鈦礦結構，並找出影響弛緩行為的可能因素。

$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 簡稱 BNT，擁有較高的居禮溫度 ($T_c=320^\circ\text{C}$) 及殘留極化值 ($P_r=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)【6-9】，且 Bi^{3+} 具有 $6(sp)^2$ 獨立對之電子軌域(同 Pb^{2+} 之排列型式)，因此具有取代鉛系鐵電陶瓷材料之潛力，近年來許多的研究者致力於研究以 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 為主的二元或三元材料系統並設計其成分，找出位於晶相共存區 (morphotropic phase boundaries; MPB) 並探討鐵電特性，本研究希望藉由探討 BNBZT 材料中在不同成分下、不同離子價數(ionic charge)及離子半徑(ionic radius)下，微觀之變化與相轉移行為，進而探討在壓電與介電特性之影響。

2. 實驗方法

PZN 材料系統之備製，根據 Swartz 和 Shrout[10]採用 columbite 方式合成 PMN 的製程概念製備 $x(0.94 \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + 0.06\text{BaTiO}_3) + (1-x)\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ (PBZNZT) 材料系統。PBZNZT 的成分由 $x=0.5$ 至 0.9 。由於合成三元系統之製程非常多，為找出最佳合成條件，PBZNZT 採用三種合成方式。第一種方式為傳統鈦鐵礦法(conventional columbite, CC):分別以 ZnO 與 Nb_2O_5 混粉 24 小時，80 烘乾，之後煨燒 1100 6 小時，再加入預先合成的 BaTiO_3 與 PZT 及 PbO ，經濕球磨 24 小時之後，80 烘乾，煨燒 950 4 小時，為使成分均勻，將煨燒之後的粉末搗細，再濕球磨 24 小時，80 烘乾，再煨燒 950 4 小時。第二種方式為 B-site 先驅物鈦鐵礦法 (B-site precursor columbite, BSPC):將 $\text{ZnO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ 混粉 24 小時，80 烘乾，煨燒 1100 6 小時，再加入 PbO 與 BaCO_3 ，濕球磨 24 小時，80 烘乾之後，煨燒 950 4 小時，為使成分均勻，將煨燒之後的粉末搗細，再濕球磨 24 小時，80 烘乾，再煨燒 950 4 小時。第三種方式為 A-site 順序性混合鈦鐵礦法(A-site-element sequential mixing columbite, ASMC):首先將 $\text{ZnO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ 混粉 24 小時，80 烘乾，煨燒 1100 6 小時，再加入 BaCO_3 球磨 24 小時，80 烘乾，煨燒 1100 6 小時，再加入 PbO 球磨 24 小時，80 烘乾，煨燒 950 4 小時。為使成分均勻，將煨燒之後的粉末搗細，再濕球磨 24 小時，80 烘乾，再煨燒 950 4 小時，所有完成之試片最後再經密度量測、X-ray 分析、微結構分析 (TEM、SEM)、電性量測 (P-E、D-T、Kp)。

BNT 材料系統之備製是以固態氧化物法製備，成分為 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_3$ ，依照化學劑量比秤取 $\text{Bi}_2\text{O}_3(99.8\%)$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(99.1\%)$ 、 $\text{BaCO}_3(99.9\%)$ 、 $\text{ZrO}_2(99.7\%)$ 、 $\text{TiO}_2(99.9\%)$ 粉末，加入甲醇及氧化鋯 (ZrO_2) 球，經球磨 24 小時後烘乾，並於 850°C 煅燒持溫 3 小時，煅燒完成後的粉末加入黏結劑 (PVA, 2wt%)，再濕球磨烘乾並將其過篩後填入 10mm 模具中，利用單軸加壓成型機以 250MPa 持壓 30 秒製得生坯。將生坯置於氧化鋁坩堝中進行 1160°C 持溫 3 小時燒結，所得到的樣品進行體密度量測、X-Ray 繞射分析儀、SEM 觀察。試片並經由網印法在燒結體表面塗佈一層銀電極，經 650°C 持溫 30 分鐘使得銀電極金屬化並和試片間達成歐姆接觸，介電性質之測試以 Precision WorkStation 2000 測量 P-E 極化曲線，量測溫度的範圍為室溫到 400°C 。介電常數和介電損失 ($\tan\delta$) 使用 HP4194 阻抗分析儀量測與分析，量測頻率為 100Hz~10MHz，量測溫度範圍從室溫到 400°C ，升溫速率每分鐘 2°C 。

3. 結果與討論

3.1 不同製程對 PBZNZT 材料系統成相的影響【11】

本研究採用三種方式來合成 PBZNZT 材料系統。方式一為 CC 製程，此一方式在重複兩次煅燒 950 4 小時之條件下，只有 $x=0.5$ 之成分，可以在煅燒 950 4 小時兩次與燒結 1150 2 小時之後，都能呈現完全的鈣鈦礦結構，如 Fig. 1(a) 所示。但其他成分的試片都會呈現殘留部分未反應完全的焦綠石相，且焦綠石相的含量還隨 PZN 含量之增加而增加，如 Fig. 1(b) 所示。這顯示此一製程無法達到穩定高含量 PZN 之成分。

為修正此一現象改採 BSPC 方式，將成分中所有 B site 的化合物 $\text{ZnO}+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 先進行第一次煅燒 1050 6 小時，使 B site 元素化合，並形成過渡性的化合物稱為 B-site precursor。隨後再將 PbO 與 BaCO_3 占 A site 化合物與 B-site precursor 混合之後，進行第二次煅燒合成反應，此條件依照 CC 製程煅燒之條件。在 BSPC 製程條件之下，任何成分都可以在煅燒 950 之後獲得完整的鈣鈦礦結構。但是在隨後 1150 2 小時氧氣氛與鉛補償氣氛之燒結製程，卻出現隨 PZN 含量之增加，焦綠石 (π) 相隨之增加。如 Fig. 1(a), 1(b) 所示。當 x 超過 0.7 以後， π 相無論製程如何調整都無法消除。 π 相之存在對於介電常數及其他特性有負面影響必須消除。為何煅燒之後能形成完全相，但是燒結卻會出現 π 相，這是一個研究的重點。本實驗所設計之成分都可以形成完全的鈣鈦礦結構，為何 BSPC 製程在增加 PZN 含量，煅燒後都能達到完全鈣鈦礦結構的目的，卻無法於燒結後完全讓所有成分都達到穩定鈣鈦礦結構。

以場發射電子顯微鏡 (FE-TEM) 附加之 EDS，做微小區域之成分分析。其結果發現晶粒內部 Ba 元素之含量遠低於理論含量，對於晶界與 triple junction 之成分，Ba 元素之含量卻是高於理論濃度很多，如 Fig. 2 所示。這個現象很明顯告知，BSPC 製程方式產生 Ba 元素無法完全反應化合的現象。發生這種現象的原因是因為 PbO 的熔點為 880 相對於 BaO 是低很多，且 PbO 的反應自由能比 BaO 還低。如 Fig. 3 所示。在這種煅燒條件下， PbO 的固態反應與擴散能力比 BaO 容易， PbO 先佔據 A-site 時， BaO 還無法完全反應就已經煅燒完畢，造成 BaO 殘留在晶界處。鈦酸鋇添加於 PZN 材料系統，可以在 7% 時就能達到穩定鈣鈦礦結構的目的 [12-13]。PZN 在溫度 600—1400 為熱力學不穩定結構，在此區間容易形成 π 相，添加穩定劑之目的為穩定鈣鈦礦結構，使產生鈣鈦礦的相區增加，就可以避免煅燒反應與燒結時產生 π 相。當 Ba^{2+} 固溶的含量不足，則形成 π 相之溫度區間還落在燒結溫度的範圍。因此，於燒結過程依然會形成 π 相。

針對此一現象，很明顯 A site 離子固溶是有先後順序，必須先將較高溫才會反應之化合物先進行反應，再將低熔點之化合物再合成進去。因此改變第二種製程之流程，稱之為 A-site 順序性混合鈣鐵礦法 (A-site sequential columbite method, ASMC)。先將所有 B site 元素 $\text{ZnO}+\text{Nb}_2\text{O}_5+$

TiO₂+ZrO₂ 先進行煅燒 1050 6 小時，固態反應使形成 B-site precursor 之後，再將 BaCO₃ 混合至先前製成之 B-site precursor 進行第二次煅燒 1050 6 小時，形成 A' -site precursor，最後再將 PbO 混入 A' -site precursor，以 950 4 小時的條件煅燒兩次。此一條件製得之粉末經成形與燒結 1150 2 小時，並與 CC、BSPC 相同之氣氛控制方式，所獲得的試片，在任何成分都可以形成穩定的鈣鈦礦(perovskite)結構。如 Fig. 1(a)與 1(b)所示。

3.2 不同製程對 PBZNZT 材料系統相結構的差異

於本實驗設計之成分與製程，三種製程都可以獲得鈣鈦礦結構的成分只有 x=0.5 y=0.52 之成份。仔細分析 XRD 的繞射結果，可發現 x=0.5 y=0.52 之試片，於 BSPC 與 ASMC 製程都呈現正方晶結構，但是 x=0.5 y=0.52 之成分於 CC 製程之下，卻出現正方晶與菱方晶之混合相，如 Fig. 4 所示。根據 Wang [14]研究 PZN-BT-PT 於燒結之後，再進行退火處理之結果顯示，退火前後試片所呈現的相結構會有很大的差異。Wang 認為這是成分不均勻所造成之假象。對於本實驗而言，造成 CC 製程的試片與其他兩種製程所呈現相同成分不同結構的原因，可能為使用的安定劑成分 BT 與 PZT 都是穩定的鈣鈦礦結構，且 BT 與 PZT 都是比 PZN 還要穩定的結構，要 BT 與 PZT 產生新的結構似乎很困難。當煅燒過的粉末為穩定之鈣鈦礦結構時，其結構穩定，鍵結強度大於純 PZN 之結構。因此，在煅燒時所提供的活化能，無法經由固態反應達到完全固溶與形成鈣鈦礦結構之目的，必須於更高溫度之燒結條件才能達到完全固溶之結構。但是固態擴散速率還是太慢，無法達到成分均勻的目的，因此產生兩種晶相結構混合之假象。

比較 BSPC 與 ASMC 兩種製程而言，由 XRD 繞射分析 x=0.5 y=0.52 所呈現的結構，雖然為正方晶相。但由 XRD 繞射分析之結果計算晶格常數，由 BSPC 製程製作 x=0.5 y=0.52 之試片，單位晶胞的體積為 67.32Å³，而 ASMC 製程之試片，其單位晶胞體積略大於 BSPC 製程，約為 68.21 Å³。Ba 的離子半徑(1.43 Å)比鉛離子(1.32 Å)大很多，如果 Ba 離子有化合進入鈣鈦礦結構的 A-site 位置時，將會將單位晶胞體積撐大，因此呈現 ASMC 的單位晶胞體積比 BSPC 的單位晶胞體積略大。由以上的結果得知，不同製程除了影響鈣鈦礦含量的多寡之外，還會影響其結構與成分之均勻性。

3.3 不同製程對 PBZNZT 材料系統介電特性之比較【15-16】

$x(0.94 \text{ Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + 0.06\text{BaTiO}_3) + (1-x)\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ (PBZNZT)採用三種製程方式：傳統鈣鐵礦法(conventional columbite, CC)、B-site 先驅物鈣鐵礦法(B site precursor columbite, BSPC)及 A-site 順序性混合鈣鐵礦法(A-site sequential mixing columbite, ASMC)製備試片。ASMC 製程可以製備完全鈣鈦礦的試片，但是 ASMC 製備的試片其介電特性卻遠不及含有部分焦綠石相的 CC 和 BSPC 的試片，在 x=0.9 的成分時，ASMC 製備的試片介電常數只有 7000，而含有部分焦綠石相的 BSPC 試片介電常數還可以維持 18,000。

試片在不同的 PZN 比例下可以得知，試片成分在 x=0.6 到 0.7 之間，可以獲得介穩相區 (MPB)，x 小於 0.5 試片結構為正方晶(tetragonal)，x 大於 0.7 則呈現單一的菱方晶(rhombohedral)結構。這顯示試片的結構將隨 PZN 的含量而有所改變，當試片越趨向富 PZN 成分時，則試片結構傾向菱方晶的結構。

Fig. 5 為不同成分與不同製程各試片介電常數最大值的變化曲線；以 x=0.9 y=0.52 成份而言，CC 製程中的試片，其焦綠石相含量約有 15%，介電常數還維持約 12,000，但是 ASMC 製程可得完整鈣鈦礦結構，而其介電常數卻是下降到 7000，這數值的差異幾乎相差一倍。對於 BSPC 製程而言，雖然高 PZN 含量殘留有焦綠石相，但是無論如何介電常數依然可以維持 19,000，這顯示焦綠石相在 BSPC 製程的試片而言，對於介電常數的影響不大。

Fig. 6 為各製程在不同成分條件下，介電常數對溫度的變化曲線，由介電常數的變化而言，介電常數在 MPB 相區有一個分野出來，當 x 比形成 MPB 成分還小(x<0.5)的時候，試片為正方晶的結構，此時以 ASMC 製程可以獲得最大的介電常數，以 ASMC 製程獲得的試片在各種成分下均可以獲得完全鈣鈦礦結構的試片，而 BSPC 與 CC 製程均是以隨 PZN 含量增加而呈現焦綠石相隨之增加的現象，其兩者的差異在於焦綠石相含量的差異，BSPC 製程中焦綠石相的含量比 CC 製程還少。在過去的研究當中，均認為焦綠石相為低介電常數的結構，因此出現焦綠石相會使試片的介電常數下降。但是在此研究卻發現，ASMC 製程雖可得完整鈣鈦礦結構，但其介電常數卻遠遠低於含有焦綠石相的 BSPC 或 CC 製程的試片。

3.4 不同製程對 PBZNZT 料系統弛緩行為的影響

為了評估 PBZNZT 材料系統之擴散相轉換行為，利用修正之 Curie-Weiss 方程式 (1) [17] 可以評估擴散相轉換之程度，也就是當溫度在 T_m (具有最大介電常數時之溫度) 以上時，利用方程式 (1) 計算公式中之 n 值，當 n=1 時介電行為類似一般鐵電材料，當 n=2 時介電行為表現擴散相轉換行為；式中 ϵ 值為溫度 T 時之介電常數， ϵ_m 為最大介電常數值，C 及 n 值與材料種類與成份有關。

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^n}{C} \dots\dots\dots (1)$$

表一為 PBZNZT 三種不同的製程方式於 1KHZ 所計算出來之 n 值，表中顯示所有製程皆展現擴散相轉換現象；另外，弛緩鐵電行為之另一項特性為 frequency dispersion，表二為三種不同的製程在不同成份下之 $\Delta\epsilon_m$ 及 ΔT_m 變化，根據弛緩鐵電材料具有 frequency dispersion 時，隨頻率增加其 ϵ_m 值會下降而 T_m 點會上升，表二顯示三種製程除了 X=0.5 成份時未具有 frequency dispersion 特性，其餘成份皆有。

雖說三種製程皆表現典型之弛緩鐵電行為，但是由微觀角度來看，不同的製程卻會使特性產生很大的差異，對於 PBZNZT 這種複雜的材料而言，單位晶胞內部不可能一次將所有離子全埋在單位晶胞裡面，勢必是以不同成分組成的鈣鈦礦單位晶胞。因此可以預期不同製程在試片內部的各個單位晶胞是如何的分佈。CC 製程是以 $BaTiO_3 + PbZrTiO_3 + ZnNb_2O_6 + PbO$ 煅燒成相，所以 CC 製程中製備 PBZNZT 材料系統所組成的單位晶胞應該包含： $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $PbZnO_3$ 、 $PbNbO_3$ 。對於 BSPC 製程而言，由 EDS 證實 Ba 離子幾乎沒有固溶進入 A-site 的位置，所以 BSPC 製程試片內應該只有 $PbZnO_3$ 、 $PbNbO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $PbTiO_3$ 在晶粒裡面及 BaO 會出現在晶界處。對於 ASMC 因為採取順序性的反應，最後晶粒裡面的單位晶胞應該包含： $BaZnO_3$ 、 $BaNbO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbZnO_3$ 、 $PbNbO_3$ 、 $PbZrO_3$ 和 $PbTiO_3$ 的單位晶胞所組成。這些單位晶胞可能會以序化的方式或者叢集的方式聚集，但是不管如何，不同的單位晶胞在試片裡面，對於電的特性是有明顯的影響。

ASMC 製程的試片與其他試片最大的差異在於 ASMC 製程會產生 A-site 離子為 Ba 離子的鈣鈦礦結構化合物 $BaZnO_3$ 、 $BaNbO_3$ 、 $BaZrO_3$ 。BZN 為微波介電陶瓷材料，其介電特性在微波波段具有低介電常數與低介電損失[18-19]。在 B-site precursor 加入足量的鋇離子，使其能反應成為完整的鈣鈦礦結構，經過燒結之後其試片的介電常數大約只有 70。當這些低介電常數的鈣鈦礦結構存在於試片裡面，由並聯原理 $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{low}} \times lowCmol\% + \frac{1}{C_{high}} \times highCmol\%$ 將高介電的 PZNZT 與低介電的 BZNZT 視為並聯關係，則可以發現當低介電的 BZNZT 含量越多時，介電常數則會大幅的降低。

3.5 非鉛 BNBZT 材料系統微觀與電性行為之探討

經由固態氧化物法製備之 BNBZT 試片，經量測達理論密度 97.8~99.7%，由 XRD 分析得知可形成鈣鈦礦結構（圖 9），其組成經 Peak fitting 為立方晶和正方晶兩相共存，如圖 10 所示，介電常數（Dielectric constant）與溫度的關係如圖 11 所示，在圖 11 中明顯的看到 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_3$ 的介電常數對溫度的變化具有遲緩的行為出現（75°C 附近）並可以觀察到在 75°C 及 300°C 附近有明顯的相變化產生，300°C 時具有最大的介電常數值。極化曲線量測結果如圖 12 所示，在室溫時是以鐵電相的形式呈現，其殘留極化量(Pr)和矯頑磁場(Ec)分別為 12.636 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及 8.785kV/cm，而在 100°C 及 200°C 時呈現反鐵電相，300°C 時由反鐵電相轉變為鐵電相。

4. 結論

1. 對於人工合成 PBZNZT 材料系統，不同的合成製程對於形成鈣鈦礦結構有不同的化學反應路徑，其中以 B-site 氧化物先合成的方式是最容易獲得鈣鈦礦結構，但是如果 A site 離子固溶溫度差異很大，則必須先將高熔點之氧化物先固溶，再將低熔點氧化物固溶，否則會形成高熔點氧化物的離子無法固溶，析出於晶界之上，造成計量比偏離。無法達成穩定鈣鈦礦之目的。
2. PBZNZT 材料系統在不同的製程下，即使可以獲得完整的鈣鈦礦結構，但是由於成分的分佈情形不同，對於介電常數有明顯的差異，成分越均勻，試片的特性將可以大幅的提升。
3. PBZNZT 材料系統，試片的特性隨不同的添加量而使試片特性產生變化。當 x 大於 0.5 時，試片結構呈現正方晶，MPB 出現在 x 介於 0.6~0.7 之間，當 x 大於 0.7 時結構呈現菱方晶。
4. PBZNZT 材料系統以 CC、BSPC、ASMC 三種製程來製備試片，所有製程皆展現弛緩行為，其中只有 ASMC 可以在高含量的 PZN 成分下製備完全鈣鈦礦結構的試片，但是 ASMC 製程的試片中，介電特性都比含有部分焦綠石相的 CC 及 BSPC 製程的試片還低。造成這個現象的主要原因為，ASMC 在製程上會使試片產生 BZN 的單位晶胞，當低介電的 BZN 結構產生，會使介電常數產生下降。
5. BNBZT 材料系統展現立方晶和正方晶兩相共存，且出現鐵電相與反鐵電相轉移行為及遲緩行為，對於此結果是否與結構(structure)、陽離子比例(cation ratio)、離子的價數(ionic charge)及離子半徑(ionic radius)有關，將進一步探討。

參考文獻

1. A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newnham and L. E. Cross, "Dielectric and Ferroelectric Properties of Ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$," Am. Ceram. Soc., Vol. 70, No. 2, pp. 119-124(1987).
2. A. Halliyal, U. KuMar, R. E. Newnham and L. E. Cross, "Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{BaTiO}_3$," Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 66, No. 4, pp. 671-676(1987).
3. J. R. Belsick, A. Halliyal, U. KuMar, R. E. Newnham, "Phase Relations and Dielectric Properties of Ceramics in the System $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{SrTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$," Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 66, No. 4, pp. 664-667(1987).
4. K. K. DEB, M. D. Hill, R. S. Roth and J. F. Kelly, "Dielectric and Pyroelectric Properties of Doped Lead Zinc Niobate (PZN) Ceramic Materials," Ceramic Bulletin, Vol. 71, No. 3, pp.349-354(1992).
5. T. Takenaka, A. S. Bhalla and L. E. Cross, "Dielectric, Piezoelectric, and pyroelectric Properties of Lead Zirconate—Lead Zinc Niobate Ceramics", J. Am. Ceram. Soc.-Discussions and Note, Vol. 72, No. 6, pp. 1016-1023(1989).
6. G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agramovskaya, N.N. Ktainik, Sov. Phy. Solid state 2 (1961) 2651.

7. C.F. Buhrer, J. Chem. Phys. 36 (1962) 798.
8. M.S. Hagiyevev, I.H. Ismaizade, A.K. Abiyev, Ferroelectrics 56 (1984) 215.
9. J. Suchanicz, K. Roleder, A. Kania, J. Handerek, Ferroelectrics 77 (1988) 107.
10. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of perovskite Lead Magnesium Niobate," Mater. Res. Bull., Vol. 17, pp. 1245-1250(1982).
11. Li, C.L. and Chou, C.C., Preparation of PZN-based ceramics using a sequential mixing columbite method. Integr. Ferroelectrics, 2002, 50, 1549-1558.
12. A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newnham and L. E. Cross, "Dielectric and Ferroelectric Properties of Ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$," Am. Ceram. Soc., Vol. 70, No. 2, pp. 119-124(1987).
13. A. Halliyal, U. KuMar, R. E. Newnham and L. E. Cross, "Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{BaTiO}_3$," Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 66, No. 4, pp. 671-676(1987).
14. X. Wang, "Effect of micro-region heterogeneity of phase structure and dielectric properties in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ ceramics," J. Mater. Sci., Vol. 34, pp. 6027-6033 (1999).
15. Li, C.L. and Chou, C.C. "Effect of Segregation on Electrical Properties of Microwave and Conventionally Sintered Lead Zinc Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics", Publish in JECS (2006).
16. Li, C.L. and Chou, C.C. "Composition homogeneity control on Electrical Properties for microwave sintering PZN-BT-PZT, 2004 材料年會
17. Uchino K, Nomura S. Ferroelectrics Lett; 44:55 (1984)
18. J. K. Lee, S. G. Kang and H. Kim, "Dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics modified by $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and BaTiO_3 ," J. Mat. Sci., Vol. 33, pp. 693-698 (1998).
19. S. G. Kang, H. Kim and J. K. Lee, "Stabilization of the perovskite phase in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics modified by $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and BaTiO_3 ," J. Mat. Sci., Vol. 32, pp. 5377-5381 (1997).

與此計畫相關之發表文獻

1. Li, C.L. and Chou, C.C. "Effect of Segregation on Electrical Properties of Microwave and Conventionally Sintered Lead Zinc Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics", Publish in JECS (2006).
2. W.H. Chan, Haydn Chen and Z.K. Xu, "Uncooled Tunable Pyroelectric Response of Antiferroelectric $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.22}\text{Ti}_{0.13})\text{O}_3$ Perovskite", Appl. Phys. Lett. **87**, 192904-1 – 192904-3 (2005).

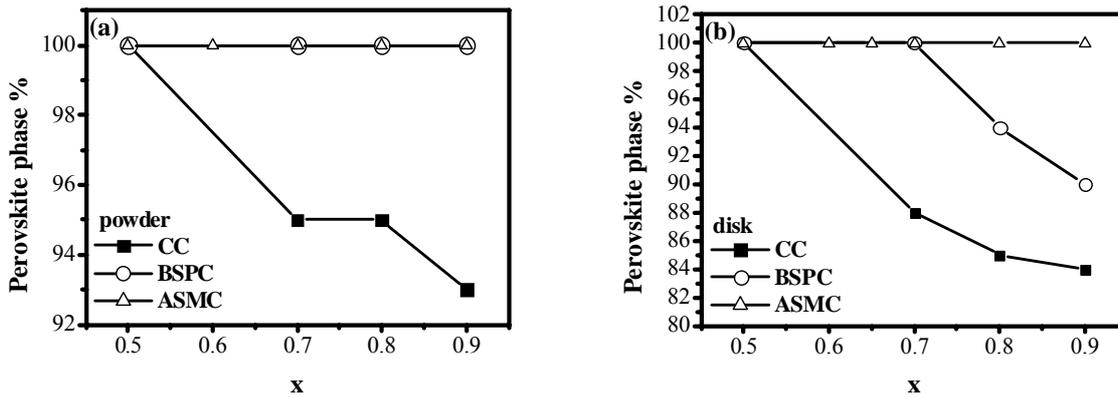


Fig. 1 Percentage of the perovskite phase for PBZNZT with at variant x , $y=0.52$ specimens (a) powder calcined at 950 °C for 4 h and (b) bulk sintered at 1150 °C for 2 h by various columbite methods.

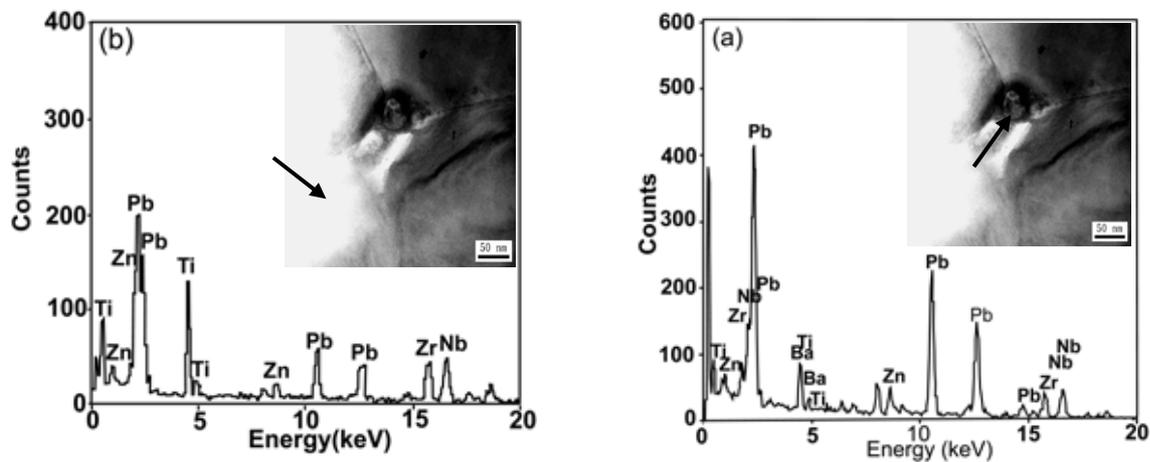


Fig. 2 EDS spectra of a PBZNZT ($x=0.5$, $y=0.52$) specimen (a) at a triple junction and (b) in a grain for a BSPC specimen sintered at 1150 °C for 2 h. The Ba^{2+} is segregated to grain boundaries and triple junctions.

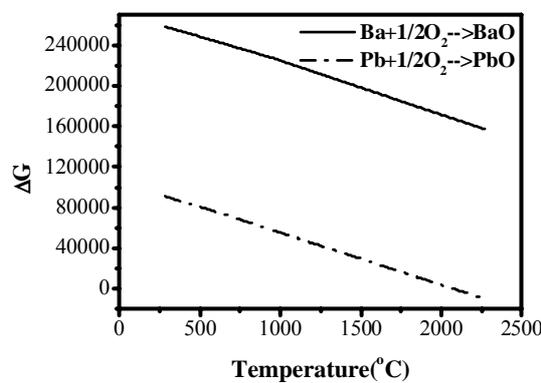


Fig. 3 Gibbs free energy of PbO and BaO

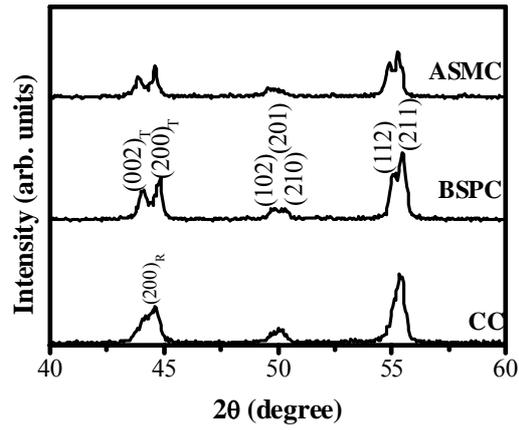


Fig. 4 Room-temperature XRD profiles of PBZNZT with $x=0.5$, $y=0.52$ materials prepared by various processes and then sintered at 1150 °C for 2 h.

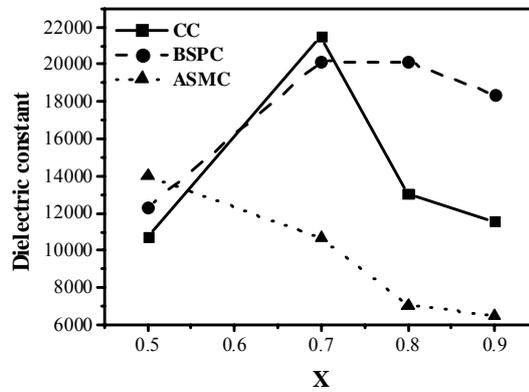
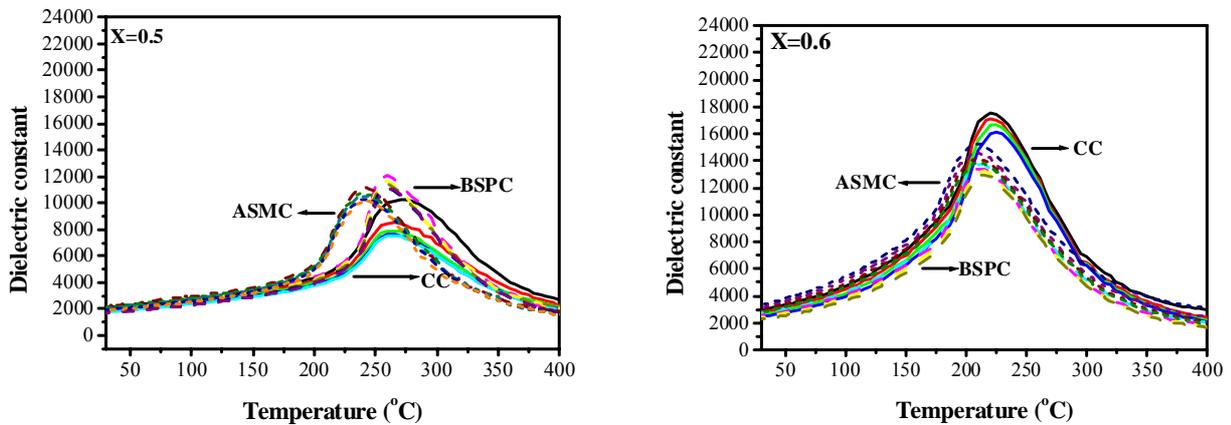


Fig. 5 The maximum dielectric constant at 1 kHz for various PBZNZT ceramics prepared by CC, BSPC and ASMC processes and then sintered at 1150 °C for 2 h.



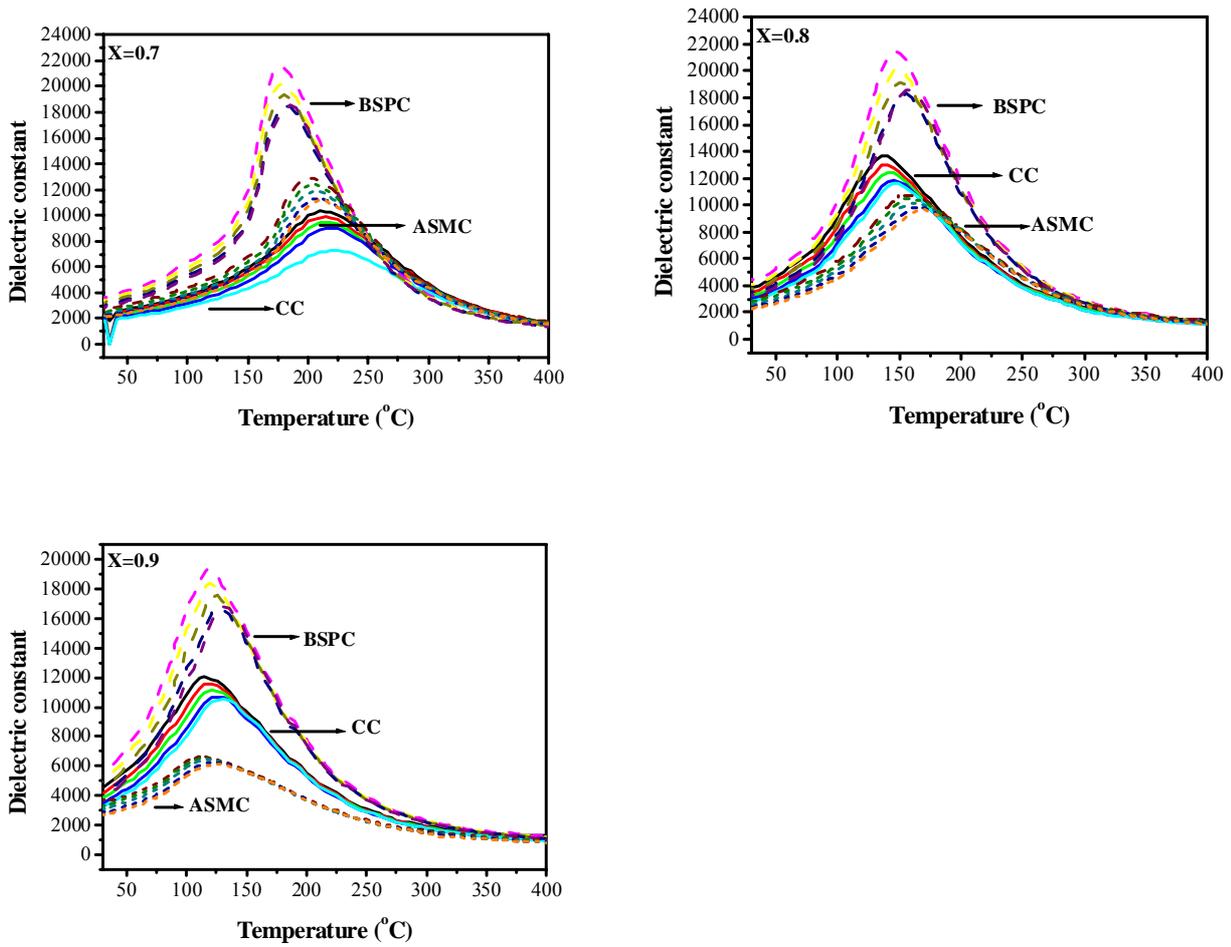


Fig. 6 The $D - T$ curve with various PZN concentration for $x(0.94 \text{ Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + 0.06\text{BaTiO}_3) + (1 - x)\text{PbZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ using various processes and sintering at 1150 °C for 2 h.

Table 1. The value of n from Eq.(1) fitting at 1kHz frequency for PBZNZT ceramics

composition	processing		
	CC	BSPC	ASMC
X=0.5	1.804	1.661	1.882
X=0.6	1.906	1.988	1.721
X=0.7	1.71	1.711	1.882
X=0.8	1.654	1.717	1.801
X=0.9	2.085	1.808	1.706

Table 2. The deviation from the maximum dielectric constant(ϵm)and the maximum temperature (Tm) at different frequency for PBZNZT ceramics

composition	ΔTm^a			$\Delta \epsilon m^b$		
	CC	BSPC	ASMC	CC	BSPC	ASMC
X=0.5	-4.9	0	0	2742	988	1016
X=0.6	10.3	8.5	5.6	1640	923	1853
X=0.7	9.1	9.8	10.3	3036	2912	1787
X=0.8	9.7	14.2	10.8	2029	2883	1093
X=0.9	16.3	9.9	9.4	1537	2487	504

$$\Delta Tm^a = Tm_{10MHz} - Tm_{100Hz}$$

$$\Delta \epsilon m^b = \epsilon m_{100Hz} - \epsilon m_{10MHz}$$

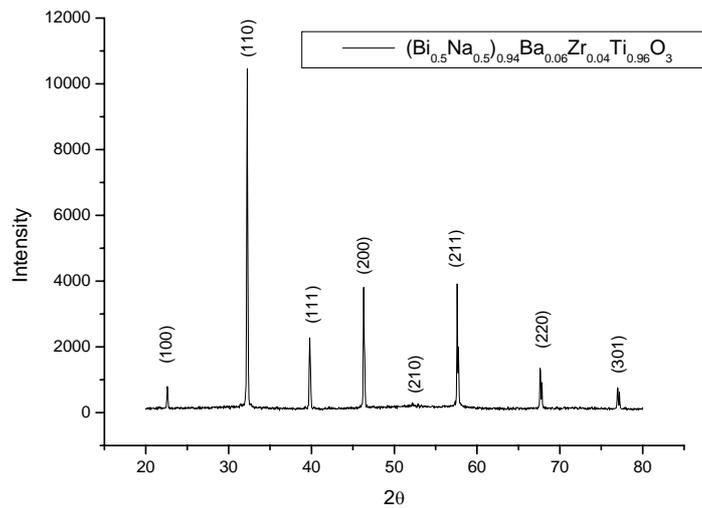


Fig.8 XRD pattern of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}Zr_{0.04}Ti_{0.96}O_3$ sintering bulk

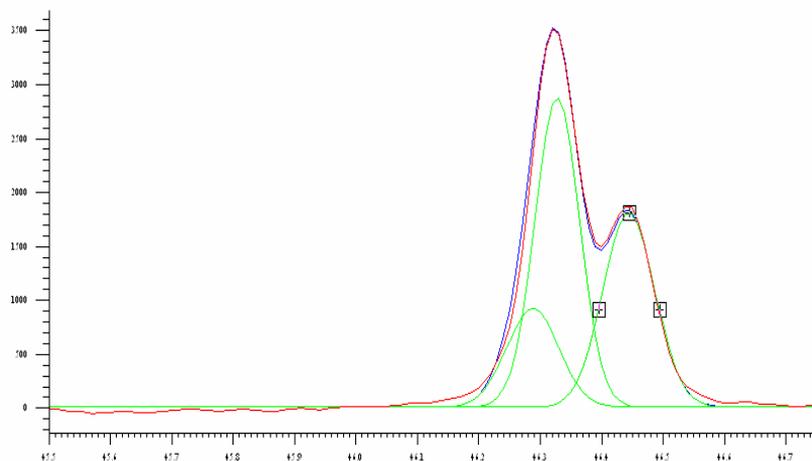


Fig.9 Peak fitting of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}Zr_{0.04}Ti_{0.96}O_3$ XRD pattern

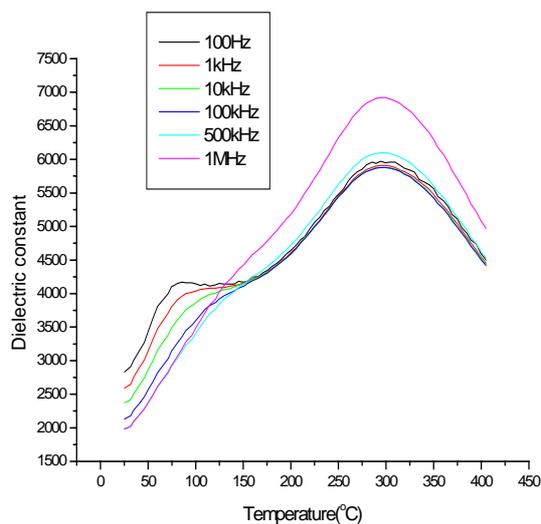


Fig.10 Dielectric constant of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_3$ ceramics

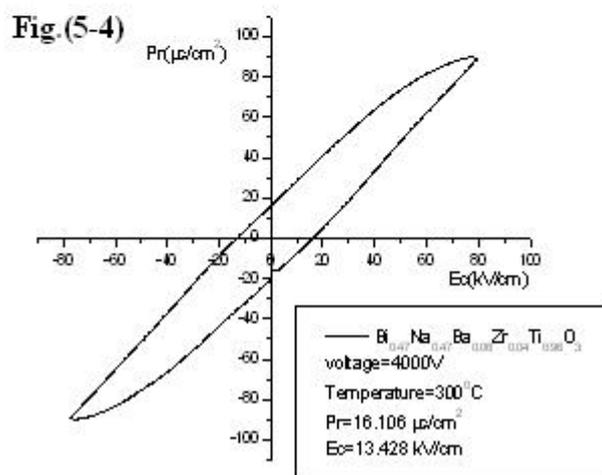
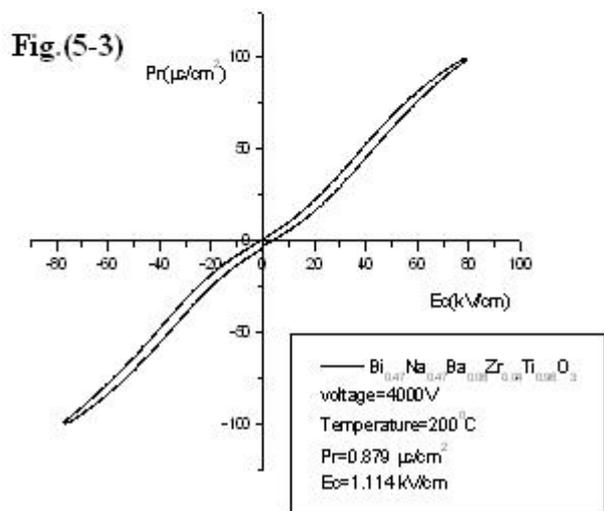
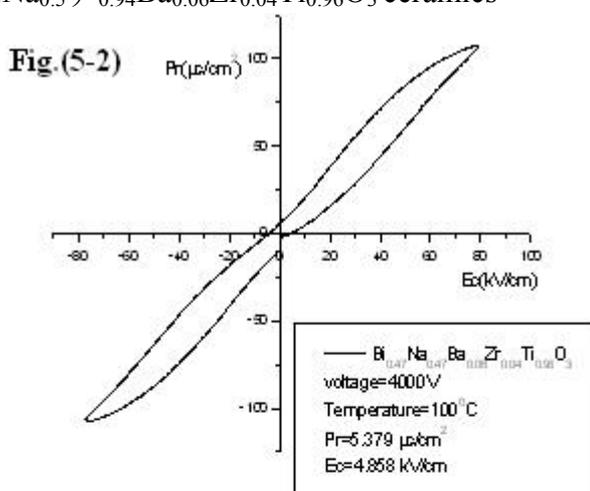
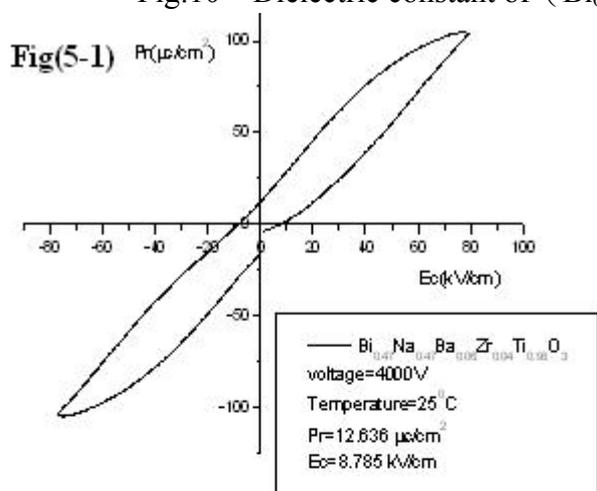


Fig.11 P-E curve of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_3$ ceramics