



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510098054.7

[45] 授权公告日 2008年2月27日

[11] 授权公告号 CN 100371298C

[22] 申请日 2005.6.17

[21] 申请号 200510098054.7

[30] 优先权

[32] 2004.6.17 [33] JP [31] 180204/04

[32] 2004.9.13 [33] JP [31] 266129/04

[73] 专利权人 株式会社电装

地址 日本爱知县刈谷市

共同专利权人 株式会社丰田中央研究所

[72] 发明人 高尾尚史 本间隆彦 斋藤康善
鹰取一雅 野野山龙彦 长屋年厚
中村雅也

[56] 参考文献

CN1384080A 2002.12.11

JP9175870 A 1997.7.8

EP1457471A2 2004.9.15

审查员 赵建华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 庞立志

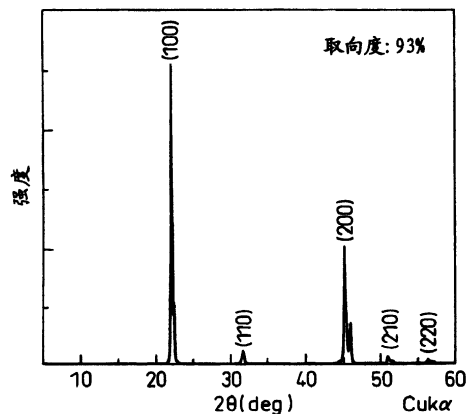
权利要求书3页 说明书50页 附图6页

[54] 发明名称

晶粒取向陶瓷及其制造方法

[57] 摘要

提供一种能发挥优异压电特性的晶粒取向陶瓷、其制造方法和一种各自使用晶粒取向陶瓷的压电材料、介电材料、热电转化元件和离子传导元件，这里提供的晶粒取向陶瓷包含，以式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ ，其中 x ， y ， z 和 w 的各自组分范围为 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x + z + w > 0$ 所代表的各向同性钙钛矿型化合物作为主相。该主相包括一个多晶体，其对于每1摩尔式(1)所代表的化合物中含有0.0001-0.15摩尔的任意一种或多种选自属于元素周期表中第2到15族的金属元素、半金属元素、过渡金属元素、贵金属元素和碱土金属元素的附加元素。构成该多晶体的各晶粒的特别晶面是取向的。



1、一种晶粒取向陶瓷，包括作为主相的式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ （其中 x ， y ， z 和 w 各自的组成范围为 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$ ）所代表的各向同性钙钛矿型化合物，

其中

所述主相包括多晶体，其对于每 1 摩尔式(1)所代表的化合物含有 0.0001-0.15 摩尔的任意一种或多种选自属于元素周期表中第 2 到 15 族的金属元素、半金属元素、过渡金属元素、贵金属元素和碱土金属元素的附加元素，且

构成该多晶体的各晶粒的特定晶面是取向的。

2、根据权利要求 1 所述的晶粒取向陶瓷，其中所述附加元素被包含在构成所述多晶体的晶粒中和/或在晶粒界面上。

3、根据权利要求 1 所述的晶粒取向陶瓷，其中所述附加元素以 0.01-15 原子%的比率被加入以替换式(1)所代表各向同性钙钛矿型化合物中任意一种或多种选自 Li、K、Na、Nb、Ta 和 Sb 的元素。

4、根据权利要求 1 所述的晶粒取向陶瓷，其中所述附加元素是任意一种或多种选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的元素。

5、根据权利要求 1 所述的晶粒取向陶瓷，其中所述附加元素是任意一种或多种选自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Hf、W 和 Re 的元素。

6、根据权利要求 1 所述的晶粒取向陶瓷，其中所述附加元素是任意一种或多种选自 Pd、Ag、Ru、Rh、Pt、Au、Ir 和 Os 的元素。

7、根据权利要求 1 所述的晶粒取向陶瓷，其中所述附加元素是任意一种或多种选自 B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn 和 Bi 的元素。

8、根据权利要求 1 所述的晶粒取向陶瓷，其中通过洛氏法测量的所述多晶体中拟立方{100}面的取向度为 30%或以上。

9、根据权利要求 1 所述的晶粒取向陶瓷，其中所述晶粒取向陶瓷具有的压电 d_{31} 常数是含有与所述晶粒取向陶瓷相同组分的多晶体而其中构成所述多晶体的晶粒的晶面没有取向的非取向陶瓷的压电 d_{31} 常数的 1.1 倍或以上。

10、根据权利要求1所述的晶粒取向陶瓷，其中所述晶粒取向陶瓷具有的机电耦合系数 K_p 是含有与所述晶粒取向陶瓷相同组分的多晶体，而其中构成所述多晶体晶粒的晶面没有取向的非取向陶瓷的压电机电耦合系数 K_p 的 1.1 倍或以上。

11、根据权利要求1所述的晶粒取向陶瓷，其中所述晶粒取向陶瓷具有的压电 g_{31} 常数是含有与所述晶粒取向陶瓷相同组分的多晶体，而其中构成所述多晶体的晶粒的晶面没有取向的非取向陶瓷的压电 g_{31} 常数的 1.1 倍或以上。

12、一种压电元件，包括含有权利要求 1-11 任意一项中所述的晶粒取向陶瓷的压电材料。

13、一种介电元件，包括含有权利要求 1-11 任意一项中所述的晶粒取向陶瓷的介电材料。

14、一种热电转化元件，包括含有权利要求 1-11 任意一项中所述的晶粒取向陶瓷的热电转化材料。

15、一种离子传导元件，包括含有权利要求 1-11 任意一项中所述的晶粒取向陶瓷的离子传导材料。

16、一种制造晶粒取向陶瓷的方法，包括：

混合步骤，混合 (i) 第一各向异性成形的粉末，其包含具有取向面的取向微粒，所述取向面中的特定晶面是取向的，(ii) 与所述第一各向异性成形的粉末反应制造式 (1) $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$) 所代表的各向同性的钙钛矿型化合物的第一反应原料，和 (iii) 任意一种或多种选自属于元素周期表中第 2 到 15 族的金属元素、半金属元素、过渡金属元素、贵金属元素和碱土金属元素的附加元素，由此制造原料混合物，

成型步骤，将所述原料混合物成型从而使所述第一各向异性成形的粉末的取向面在成型体中几乎相同的方向取向，和

热处理步骤，对所述成型体加热，使第一各向异性成形的粉末和第一反应原料反应，由此制造出包含式 (1) 所代表各向同性的钙钛矿型化合物、并且其晶粒是取向的并显示出纹理结构的多晶体，

其中

在所述混合步骤中，对于每摩尔式 (1) 所代表化合物加入 0.0001-0.15 摩

尔量的所述附加元素，和

所述取向微粒的取向面具有与在构成所述热处理步骤中得到的在所述多晶体的晶粒中特定面相匹配的晶格。

17、根据权利要求 16 所述的制造晶粒取向陶瓷的方法，其中所述取向微粒具有平板状形态。

18、根据权利要求 16 所述的制造晶粒取向陶瓷的方法，其中所述取向微粒包含式 (2)： $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 且 $0 \leq w \leq 1$ 所代表的化合物。

19、根据权利要求 16 所述的制造晶粒取向陶瓷的方法，其中所述取向微粒的取向面为拟立方{100}面。

20、根据权利要求 16 所述的制造晶粒取向陶瓷的方法，其中所述附加元素为一种或多种选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、W、Re、Pt、Au、Ir、Os、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、和 Bi 的元素。

晶粒取向陶瓷及其制造方法

[技术领域]

本发明涉及化学组分中不含铅的晶粒取向陶瓷及其制造方法，本发明还涉及压电元件、介电元件、热电转化元件和离子传导元件。

[背景技术]

具有压电效果的压电材料，被分为单晶、陶瓷、薄膜、高分子及复合材料 (composite material)。在这些压电材料中，压电陶瓷在电子学或机电一体化领域已被广泛应用，如被用作各种传感器、能量转换元件、电容等等，这是由于陶瓷具有高性能，形状的自由度大，材料设计比较容易。

通过对铁电陶瓷外加电场进行所谓的极化处理，以使铁电材料的极化方向对准一固定的方向，从而得到压电陶瓷。在压电陶瓷中，为了通过极化处理使自发极化全部对准一固定方向，具备可在三维空间自发极化的方向取向能力的各向同性钙钛矿型的结晶结构是有利的。因此，已实用化的大部分压电陶瓷为各向同性钙钛矿型铁电陶瓷。

至于作为各向同性钙钛矿型铁电陶瓷，例如，以含铅 PZT ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$) 为基本组分的陶瓷已被使用。与其它压电陶瓷相比，由 PZT 构成的压电陶瓷具有良好的压电性能。然而，由 PZT 构成的压电陶瓷等在其组成元素中含有铅，并具有从工业废物等中析出有毒的铅的危险，导致环境污染。同时，由于近来对环境问题日益增长的意识，就有一种避免生产引起环境污染产品如 PZT 的趋势。因此，需要在化学成份中不含铅且与 PZT 具有同等压电特性的压电陶瓷。

至于不含铅的无铅压电陶瓷例如含 BaTiO_3 的那些压电陶瓷是已知的。含有 BaTiO_3 的压电陶瓷具有可显示较高的压电特性并正被用于声纳等，但是，它的压电特性与 PZT 相比是非常低的并且其具有的低性能令人不能满意。

为了改善无铅压电陶瓷的压电特性，到目前为止已经发展了各种技术。

例如，日本未审专利公开案 11-180769 公开了具有 $(1-x)\text{BNT-BaTiO}_3$ (其中, $x=0.06\sim 0.12$) 的基本组成，且含有 0.5~1.5 重量%稀土元素氧化物的压电陶瓷材料。

日本未审专利公开案 2000-272962 公开了由通式： $\{Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}\}TiO_3$ (其中, $0.2 < x \leq 0.3$) 所代表的压电陶瓷组合物, 以及向上述组合物加入含有 2 重量%或更少的以下添加物(例如, Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 Nb_2O_5) 得到的压电陶瓷组合物。

日本未审专利公开案 2000-281443 公开了以通式： $xNaNbO_3-yBaNb_2O_6-zBiNb_3O_9$ (其中, $x+y+z=1$, (x, y, z) 位于三组分组成图上的预定范围内) 所代表的铋酸青铜型复合氧化物为主组分, 且在全重量中以金属换算计含有 3~6 重量%比例的 Bi 的压电陶瓷组合物。

日本未审专利公开案 2000-313664 公开了在通式： $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (其中 $x=0 \sim 0.8$) 所代表的固溶体中添加了含有从 Cu、Li、Ta 中选取的 1 种或多种的化合物得到的含碱金属的氧化铌为基础的压电陶瓷组合物。

日本未审专利公开案 2002-137966 公开了以组成式 $(1-x)NaNbO_3+xMnTiO_3$ (其中, $0.014 \leq x \leq 0.08$) 所代表的压电陶瓷, 以及相对于上述组成式所代表化合物还含有 0.5~10 摩尔%的 $KNbO_3$ 或 $NaNbO_3$ 副组分的压电陶瓷。

日本未审专利公开案 2001-240471 公开了含有 Na_xNbO_3 ($0.95 \leq x \leq 1$) 所代表的主组分、组成式 A_yBO_f (A 为 K、Na 及 Li 中的至少 1 种和 Bi, B 为 Li、Ti、Nb、Ta 及 Sb 内的至少 1 种, $0.2 \leq y \leq 1.5$, f 为任意) 所代表的副组分、以及用以氧化物换算计为 0.01~3 重量%的选自原子序号 21 的 Sc 到原子序号 30 的 Zn 的第一过渡金属元素的至少 1 种的压电陶瓷组合物, 其中副组分的含量为 8 摩尔%或以下。

日本未审专利公开案 2003-300776 公开了一种含有 Na、K 和 Li 作为第一元素及含有 Nb 和 Ta 的钙钛矿型氧化物和铋青铜型氧化物作为第二元素组成的压电陶瓷的制造方法。

日本未审专利公开案 2003-306379 公开了一种含有钙钛矿型氧化物 $(Na_{1-x}K_xLi_y)(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ 和一种烧绿石型氧化物 $M_2(Nb_{1-w}Ta_w)_2O_7$ (其中 M 是属于元素周期表纵向的第 2 族的一种元素) 的压电陶瓷。

日本未审专利公开案 2003-327472 公开了一种含有钙钛矿型氧化物 $(Na_{1-x}K_xLi_y)(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ (其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 且 $0 < y \leq 0.2$) 和一种铋青铜型氧化物 $M(Nb_{1-y}Ta_y)_2O_6$ (其中 M 是属于元素周期表纵向的第 2 族的一种元素)。

日本未审专利公开案 2003-342069 公开了由分子式： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-y}Ta_y)_2O_6$

$z\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，其中 x 、 y 和 z 为 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 和 $0 \leq z \leq 0.2$ （前提是 $x=z=0$ 除外）所代表的压电陶瓷组合物。

日本未审专利公开案 2003-342071 公开了由分子式： $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z(\text{Mn}_{0.5}\text{W}_{0.5})_n)\text{O}_3$ ，其中 x 、 y 、 z 和 n 为 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 且 $0 < n \leq 0.1$ 所代表的压电陶瓷组合物。

此外，日本未审专利公开案 2004-7406 公开了包括压电陶瓷的一种压电元件，其中压电陶瓷含有具有各向异性和自发极化的陶瓷晶粒，其优先取向于一个面。

如 11 篇专利文献所述，众所周知的是当不同的添加剂被加入到无铅的铁电基质中，其可烧结性和压电特性就得以增强。然而，仅仅通过加入添加剂来提高压电特性是不能令人满意的，究其原因如下所述。即，当根据常规制陶术的制造方法制造一种各向同性的钙钛矿型化合物时，也就是说，当使用含有各组分简单化合物作为起始材料并进行焙烧、成型和煅烧时，在得到的烧结体中各个晶粒其取向是随机的。因此，甚至在组合物本身具有高的压电特性等的情况下，实际上得到的烧结体可能却是不能令人满意的低压电特性等。

通常根据结晶轴的方向，各向同性的钙钛矿型化合物的压电特性等不同是公知的。因此，当得到高的压电特性等的结晶轴可以是取向于一个固定方向，就可以最大限度的利用压电特性等的各向异性，这可预期能提高压电陶瓷的特性。事实上，公知的一些包括无铅的铁电材料的单晶显示了优良的压电特性等。

然而，单晶存在着制造成本高的问题。此外，在固溶体的单晶含有复杂组分的情况下，在产生单晶过程中组分容易发生偏差，制得的单晶不适合用作实用产品。而且，单晶缺乏抗裂韧性并不能在高应力条件下使用，因而它的使用范围受到限制。

另一方面，如日本未审专利公开案 2004-7406 所公开，根据使用具有预先确定组成的板状粉末作为反应性模板使特别晶面取向的方法，可以容易且廉价地制造特定的结晶面以高取向度取向的晶粒取向陶瓷。

然而，如果是使用由 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 等构成的板状粉末作为反应性模板的方法，制得的晶粒取向陶瓷中肯定残留有板状粉末中所含有的 A 位置元素（Ba 或 Bi）及 B 位置元素（Ti）。因此，在将方法应用于在非铅系中也显示出相对高压电特性的各向同性的钙钛矿型铌酸钠钾或其固溶体时，有时不能实

现最优的组成，由于不可避免地含有 A 位置元素和/或 B 位置元素，因此压电特性可能受到损害。

因此，普通的压电材料与含铅的压电材料如 PZT 相比仍然具有不能令人满意的低压电特性，需要更多的去改善。

[发明内容]

本发明已经考虑过这些问题，本发明的目的是提供能够提供优良的压电特性的晶粒取向陶瓷，及其制造方法。并提供在晶粒取向陶瓷中使用的压电材料、介电材料、热电转化元件和离子传导元件。

[解决问题的方法]

第一发明是一种晶粒取向陶瓷，其包含作为主相的以式 (1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Ta_zSb_w)O_3$ ，其中 x, y, z 和 w 为 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$ 所代表的各向同性钙钛矿型化合物，

其中

所述主相包括多晶体，其对于每 1 摩尔式 (1) 所代表的化合物含有 0.0001-0.15 摩尔的任意一种或多种选自属于元素周期表中第 2 到 15 族的金属元素、半金属元素、过渡金属元素、贵金属元素和碱土金属元素，且构成该多晶体的各晶粒的特别晶面是取向的（权利要求 1）。

本发明的晶粒取向陶瓷中，以式 (1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Ta_zSb_w)O_3$ 所代表的各向同性钙钛矿型化合物作为主相。式 (1) 所代表的化合物对应于由式 ABO_3 所代表的化合物，这里 A 位置元素是 K、Na 和/或 Li 且 B 位置元素是 Nb、Sb 和/或 Ta。换句话说，式 (1) 所代表的化合物是各向同性钙钛矿型铌酸钠钾($KNaNbO_3$)，这里一定数量的 A 位置元素被预先确定数量的 Li 所取代且一定数量的 B 位置元素被预先确定数量的 Ta 和/或 Sb 所取代。因此，与那些组分中不含 Li、Ta、Sb 等的压电陶瓷相比，本发明压电陶瓷组分可以显示优良的压电特性。

所述主相包括多晶烧结体，其对于每 1 摩尔式 (1) 所代表的化合物中含有 0.0001-0.15 摩尔的任意一种或多种选自属于元素周期表中第 2 到 15 族的金属元素、半金属元素、过渡金属元素、贵金属元素和碱土金属元素。

因此，与具有相同组分但不含有上述附加元素的压电陶瓷相比，所述晶粒取向陶瓷具有更为良好的压电特性，如压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电

g_{31} 常数。

在上述的晶粒取向陶瓷中，附加元素可以通过置换被添加到式(1)所代表的化合物，或者可以从外部被加入并存在于式(1)所代表的化合物晶粒中和/或晶粒界面上。此外，附加元素可以包括附加的简单元素或如一种氧化物或含有附加元素的化合物。

在上述的晶粒取向陶瓷中，构成多晶体各晶粒的特定晶面是有取向的。因此，与具有相同组分但没有定向的压电陶瓷相比，所述晶粒取向陶瓷具有更为良好的压电特性，如压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数。

这样，由于不含铅，第一发明的晶粒取向陶瓷对环境是安全的，同时，由于它的极好压电特性可以作为高性能压电元件而被使用。

而且，除了压电特性，上述晶粒取向陶瓷在介电性质上也是极好的，如相对介电常数和介电损耗，因此，所述晶粒取向陶瓷也可以被用作一种高性能的介电元件。

第二发明是包括一种含有第一发明晶粒取向陶瓷的压电材料的压电元件。由于所述高性能，第一和第二发明的晶粒取向陶瓷还可以用于涂膜，而无需烧结过程(权利要求 12)。

第二发明的压电元件包括含有第一发明的晶粒取向陶瓷的一种压电材料。因此，所述压电元件可以使用上述具有极好压电特性的晶粒取向陶瓷的特性，因此，可以在一个宽范围内如用在例如传感器如加速传感器、热电传感器、超声波传感器、电场传感器、温度传感器和气敏元件；能量转换元件如热电转换器和压电变换器；低损耗致动器和低损耗共振器如压电致动器、超声马达和共振器；电容；和离子导体中作为功能性的陶瓷材料而使用。

第三发明是包括含有第一发明的晶粒取向陶瓷的介电材料的介电元件(权利要求 13)。

第三发明的介电元件包括含有第一发明的晶粒取向陶瓷的介电材料。因此，该介电元件可以利用上述具有极好的相对介电常数和介电损耗的晶粒取向陶瓷特性，因此，可以被用作例如具有大的静电容量的电容器。

第四发明是一种包括含有第一发明的晶粒取向陶瓷的热电转化材料的热电转化元件(权利要求 14)。

第五发明是一种包括含有第一发明的晶粒取向陶瓷的离子导电材料的离子

传导元件(权利要求 15)。

第四发明的热电转化元件和第五发明的离子传导元件包含含有第一发明的晶粒取向陶瓷的热电转化材料。因此，热电转化元件和离子传导元件可以利用上述晶粒取向陶瓷的极好压电特性，因此，可以实现高性能和微损耗。

第六发明是一种制造晶粒取向陶瓷的方法，包括：

混合步骤，混合 (i) 第一各向异性成形的粉末，其包含具有其中特别晶面是取向的取向面的取向微粒，(ii) 与上述第一各向异性成形的粉末起化学反应制造式 (1)： $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$) 所代表的各向同性钙钛矿型化合物的第一反应原料，和 (iii) 任意一种或多种附加元素，其选自属于元素周期表中第 2 到 15 族的金属元素、半金属元素、过渡金属元素、贵金属元素和碱土金属元素，从而制造原料混合物，

成型步骤，将所述原料混合物成型从而使所述第一各向异性成形的粉末的取向面在成型体中几乎相同的方向取向，和

热处理步骤，对所述成型体加热，使第一各向异性成形的粉末和第一反应原料反应，由此制造出包含式 (1) 所代表各向同性的钙钛矿型化合物、并且其晶粒是取向的并显示出纹理结构的多晶体，

其中

在所述混合步骤中，对于每摩尔式 (1) 所代表化合物加入 0.0001-0.15 摩尔量的所述附加元素，和

所述取向微粒的取向面具有与在构成所述热处理步骤中得到的在所述多晶体的晶粒中特别的面相匹配的晶格 (权利要求 16)。

本发明的晶粒取向陶瓷的制造方法包含上述混合步骤、成型步骤和热处理步骤。

在混合步骤中，混合第一各向异性的形态粉末、第一反应原料和附加元素以制造原料混合物。

在成型步骤中，成型上面得到的原料混合物，因此在成型体中第一各向异性的形态粉末的特别晶面取向为一个特定方向。

在热处理步骤中，加热并使第一各向异性的形态粉末和第一反应原料反应得到上面的成型体。

构成第一各向异性的形态粉末的取向微粒具有通过取向特定晶面形成的一个取向面，并且形成原料混合物这样使取向微粒的取向面在成型体中几乎在相同的方向取向。更具体地说，在成型步骤中，成型原料混合粉末，例如，通过允许一个力从一个方向作用在第一各向异性的形态粉末，结果是通过作用于第一各向异性的形态粉末上的切应力作用，第一各向异性的形态粉末可以在成型体中取向。当在热处理步骤中加热该成型体时，第一各向异性的形态粉末和第一反应原料反应，由此可以制造包含与第一各向异性的形态粉末取向方向一致的各向同性钙钛矿型化合物的各向异性形态晶体，并且反过来可以在已取向的特别晶面上制造式(1)所代表的化合物。

本发明的制造方法，在第一各向异性的形态粉末的取向面和式(1)所代表化合物的特别晶面之间存在晶格匹配性。因此，第一各向异性的形态粉末起着一种模板或一种反应模板的作用，并且第一各向异性的形态粉末的取向面与式(1)所代表化合物的特别晶面一致。因此，式(1)所代表化合物可以如上所述情况下制造，特别晶面在一个方向取向。

在热处理步骤中，制造式(1)所代表化合物并且同时煅烧，由此可以优选制造多晶烧结体。这样可以得到上述晶粒取向陶瓷。

在混合步骤中，与面状粉末和钙钛矿制造原料一起，加入上述特定数量的上述附加元素。在式(1)所代表的各向同性的钙钛矿型化合物中加入通过任何一种或多种 Li、K、Na、Nb、Ta 和 Sb 替换的附加元素，或加在式(1)所代表的化合物表面上，其存在于式(1)所代表的化合物的晶粒界面上。

在这样得到的晶粒取向陶瓷中，主相是在式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$) 组分范围内的各向同性钙钛矿型化合物。同时，主相包含一种每 1 摩尔式(1)所代表的化合物中含有 0.0001-0.15 摩尔任意一种或多种选自属于元素周期表中第 2 到 15 族的金属元素、半金属元素、过渡金属元素、贵金属元素和碱土金属元素的多晶体，并且构成多晶体的各晶粒的特别晶面是有取向的。也就是说，根据第六发明可以得到第一发明的晶粒取向陶瓷。

在本发明中得到的晶粒取向陶瓷包含各自为特定数量的 Li、Ta 和 Sb，并且进一步包含上述附加元素。因此，该晶粒取向陶瓷与含有各向同性的钙钛矿型化合物而非包含这些的元件比较，在压电特性（例如，压电 d_{31} 常数、机电

耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数) 和介电性质上是极好的。而且, 在晶粒取向陶瓷中, 特定晶面是高度取向的。因此, 与具有相同组分的各向同性压电陶瓷相比, 该晶粒取向陶瓷在压电特性和介电性质上是极好的。

[附图的简要说明]

图 1 是根据测试实施例得到的样品 E1 的 X 射线衍射结果示意图。

图 2 是根据测试实施例得到的样品 E2 的 X 射线衍射结果示意图。

图 3 是根据测试实施例得到的样品 E3 的 X 射线衍射结果示意图。

图 4 是根据测试实施例得到的样品 E4 的 X 射线衍射结果示意图。

图 5 是根据测试实施例得到的样品 E5 的 X 射线衍射结果示意图。

图 6 是根据测试实施例得到的样品 E6 的 X 射线衍射结果示意图。

图 7 是根据测试实施例得到的样品 E7 的 X 射线衍射结果示意图。

图 8 是根据测试实施例得到的样品 E8 的 X 射线衍射结果示意图。

图 9 是根据测试实施例得到的样品 E9 的 X 射线衍射结果示意图。

图 10 是根据测试实施例得到的样品 E10 的 X 射线衍射结果示意图。

图 11 是根据测试实施例得到的样品 C2 的 X 射线衍射结果示意图。

图 12 是根据测试实施例样品 E11 和样品 C13 的介电损耗 $\tan \delta$ 和温度之间关系的示意图。

[实施本发明的最佳实施方式]

本发明的实施方式如下描述。

上述晶粒取向陶瓷包含以式 (1) : $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$, 其中 x , y , z 和 w 为 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$ 作为主相。

晶粒取向陶瓷具有包含铌酸钠钾($K_{1-y}Na_y$) NbO_3 的基本组分, 其是各向同性的钙钛矿化合物之一, 这里 A 位置元素 (K 和 Na) 的一部分被预定数量的 Li 替代和/或 B 位置元素 (Nb) 的一部分被预定数量的 Ta 和/或 Sb 替代。

在式 (1) 中: $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$, 如果 $x > 0.2$, $z > 0.4$, $w > 0.2$, 或 $x+z+w=0$, 压电特性 (例如压电 d_{31} 常数) 和介电特性降低, 且不能得到具有满意特性的晶粒取向陶瓷。

在式 (1) 中, $x+z+w > 0$ 指的是如果在置换元素中含有至少 Li、Ta 和 Sb 中的一个元素, 就足够了。

如上所述,晶粒取向陶瓷具有包含钙钛矿结构(ABO_3)化合物的主相。在本发明中,在钙钛矿结构(ABO_3)的A位置元素相应为K、Na和Li,B位置元素相应为Nb、Ta和Sb。在钙钛矿结构的组分公式中,当构成A位置元素的原子和构成B位置的原子化学计量比为1:1时,就形成了完整的钙钛矿结构。然而,在上述的晶粒取向陶瓷中,特别是K、Na、Li和Sb可以挥发百分之几,具体的说,在制造的过程中由于加热等会挥发大约3%,或者在生产的过程中由于混合/研磨、造粒等所有的构成元素可能改变百分之几,具体的讲,大约3%。也就是说,由于生产过程的波动,可能发生化学组分计量上的偏差。

为了解决制造过程中组分的波动,可以有意的改变组分的混合,这样使在热处理(焙烧)后晶粒取向陶瓷的组分比率可以在正负百分之几内改变,具体的说在±3-5%水平上。在使用普通的陶瓷的情况下也有相同的应用,例如钛酸锆(PZT),其混合比率可以根据考虑在焙烧时或氧化锆在研磨介质氧化锆小球混合中铅的挥发来修正。

在上述晶粒取向陶瓷中,即使有意识的将混合组分比率改变成上面数值,电特性如压电特性也没有大大改变。

因此,在本发明中,式(1): $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$,所代表的化合物可以具有一个构成比率,这样当这个化合物被用于钙钛矿结构组分式 ABO_3 ,A位置元素和B位置元素与构成比率1:1的偏离在约±5摩尔%。有时候,为了减少在晶体结构中的晶格缺陷和获得高的电特性,优选组分偏离至多约±3%。

即,式(1)所代表的化合物作为晶粒取向陶瓷的主相,包括 $[Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}]_a\{(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)\}_bO_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 、 $x+z+w > 0$ 、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 且 $0.95 \leq b \leq 1.05$)。而且,如上面所述,a和b优选为 $0.97 \leq a \leq 1.03$ 和 $0.97 \leq b \leq 1.03$ 。

在式(1)中,x优选为 $0 < x \leq 0.2$ 。

在这种情况下,式(1)所代表的化合物包含作为基本组分的Li,因此,在制造过程中可以更容易焙烧晶粒取向陶瓷,并可以具有更加增强的压电特性和更高的居里温度(T_c)。这是在上述x的范围内当含有作为基本组分的Li的时候,焙烧温度降低并且同时,Li可以有助于焙烧,结果是用更少的细孔完成焙烧。

同时，在式(1)中， x 可以是 $x=0$ 。

在这种情况下，式(1)由 $(K_{1-y}Na_y)(Nb_{1-z}Ta_zSb_w)O_3$ 所代表，因为含有最轻分子量的Li如 $LiCO_3$ 的化合物不包含在制造晶粒取向陶瓷的原料里，当通过混合原料制造晶粒取向陶瓷时，就可以降低由于原材料粉末分离带来的特性上的波动。

在式(1)中， y 优选为 $0 < y \leq 1$ 。

在这种情况下，式(1)所代表的化合物包含作为基本组分的Na，因此，可以进一步提高晶粒取向陶瓷的压电 g_{31} 常数。

同时，在式(1)中， y 可以为 $0 \leq y < 1$ 。

在这种情况下，式(1)所代表的化合物包含作为基本组分的K，因此，可以进一步提高晶粒取向陶瓷的压电 d_{31} 常数。进一步，在这种情况下，增加加入的K的量，可以在较低温度下进行煅烧，这样可以在一种节能方式和廉价地制造晶粒取向陶瓷。

在式(1)中， y 可以为 $y=0$ 。

在这种情况下，式(1)由 $(Li_xNa_{1-x})(Nb_{1-z}Ta_zSb_w)O_3$ 所代表，因为式(1)所代表的化合物不含Na，考虑到介电损耗可以提高晶粒取向陶瓷。

同时，在式(1)中， y 可以为 $y=1$ 。

在这种情况下，式(1)由 $(Li_xK_{1-x})(Nb_{1-z}Ta_zSb_w)O_3$ 所代表，因为式(1)所代表的化合物不含K， K_2CO_3 等具有溶解性不需要作为制造化合物的原料。进一步，因为在热处理过程中K组分容易升华失去而不被包含，这样可以促进原材料合成的处理和化合物组分的调节。

在式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Ta_zSb_w)O_3$ ， y 更优选为 $0.05 \leq y \leq 0.75$ ，进一步优选为 $0.20 \leq y \leq 0.70$ 。在这种情况下，可以进一步提高压电 d_{31} 常数和机电耦合系数 K_p 。此外，优选 $0.20 \leq y < 0.70$ ，更优选 $0.35 \leq y \leq 0.65$ ，进一步优选为 $0.35 \leq y < 0.65$ ，最优选为 $0.42 \leq y \leq 0.60$ 。

在式(1)中， z 优选为 $0 < z \leq 0.4$ 。

在这种情况下，式(1)代表的化合物含有作为基本组分的Ta，因此，焙烧的温度降低，同时Ta作为焙烧助剂，其结果是晶粒取向陶瓷中的孔减少了。

在式(1)中， z 可以为 $z=0$ 。

在这种情况下，式(1)由 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-w}Sb_w)O_3$ 所代表，因为式(1)

所代表的化合物不含 Ta, 在制造式 (1) 所代表化合物中无需使用昂贵的 Ta 就可以得到优异的压电常数。

同时, 在式 (1) 中, w 优选为 $0 < w \leq 0.2$ 。

在这种情况下, 式 (1) 所代表的化合物包含作为基本组分的 Sb, 因此, 降低了烧结温度, 其结果是可以提高可烧结性和介电损耗 $\tan \delta$ 的稳定性。

在式 (1) 中, w 可以为 $w=0$ 。

在这种情况下, 式 (1) 由 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ 所代表, 因为式 (1) 所代表的化合物不含 Sb, 化合物可以显示出相对高的居里温度。

在上述晶粒取向陶瓷中, 主相是式 (1) 所代表的各向同性钙钛矿型化合物。在这里使用的术语“主相”指的是在整个晶粒取向陶瓷中占有 90 体积% 或以上比率的式 (1) 所代表的化合物。至于剩余的少于 10 体积% 的组分, 只要可以维持各向同性钙钛矿型晶体结构和不是对各个特性如烧结特性和压电特性有不利影响就可以含有其它相。“其它相”的例子包括添加剂、煅烧助剂、副产品和杂质 (例如 Bi_2O_3 、 CuO 、 MnO_2 、 NiO), 它们是由下面描述的制造方法或使用的原材料产生的。

所述主相包括多晶体, 其对于每摩尔式 (1) 所代表的化合物含有 0.0001-0.15 摩尔的任意一种或多种选自属于元素周期表中第 2 到 15 族的金属元素、半金属元素、过渡金属元素、贵金属元素和碱土金属元素。

如果附加元素含量少于 0.0001 摩尔或超过 0.15 摩尔, 晶粒取向陶瓷的压电特性或介电特性可能降低。

每摩尔式 (1) 所代表的化合物中, 附加元素的含量为优选 0.0001-0.05 摩尔, 更优选 0.0001-0.02 摩尔, 进一步优选 0.0005-0.02 摩尔。

附加元素可以采用这样的形式, 通过替换式 (1): $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ 所代表的化合物中至少一部分 Li、K、Na、Nb、Ta 和 Sb 来排列附加元素。例如, 能够成为+2 价的元素如 Mg、Ca、Sr 和 Ba, 可以被安排用来替换式 (1) 所代表化合物的至少一部分 Li、K 和 Na。能够成为+1 或+2 价的元素如 Cu、Ni、Fe 和 Zn, 也可以被安排用来替换式 (1) 所代表化合物的至少一部分 Li、K 和 Na。另一方面, 能够成为+3 至+6 价的元素如 Fe 和 Mn 倾向于被安排用来替换上述式子代表的化合物中至少一部分 Na、Ta 和 Sb。这样, 附加元素在晶粒取向陶瓷中采取了替代固溶体的形式, 由此可以更多提高

特性如压电 d_{31} 常数。

附加元素也可以采取这样的形式，即包含出现在晶粒取向陶瓷的晶粒或晶粒界面的另外附加元素的单一元素或氧化物或化合物（例如，钙钛矿型化合物）。

附加元素优选包含在构成多晶体的晶粒中和/或在晶粒界面内（权利要求2）。也就是说，附加元素优选从外部加在式（1）所代表的化合物上。

在这种情况下，附加元素可以容易并简单的被加到式（1）所代表的化合物中。而且，通过沉淀在晶粒中或晶粒界面上含有附加元素的另外的单一元素或化合物，发挥分散强化作用并且可以提高该陶瓷的强度或韧度。

通过替换在式（1）所代表的各向同性的钙钛矿型化合物中任何一种或多种选自 Li、K、Na、Nb、Ta 和 Sb，附加元素的加入比率优选为 0.01-15 原子% (atm%)（权利要求3）。

在这种情况下，可以更多提高晶粒取向陶瓷的压电特性（例如，压电 d_{31} 常数，机电耦合系数 K_p ）和介电特性（例如，相对介电常数 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ ）。

如果附加元素含量小于 0.01 原子%或超过 15 原子%，就可以降低晶粒取向陶瓷的压电特性或介电性质。

基于在式（1）所代表的各向同性钙钛矿型化合物中的任意一种或多种选自 Li、K、Na、Nb、Ta 和 Sb，附加元素含量优选 0.01-5 原子%，更优选 0.01-2 原子%，进一步优选 0.05-2 原子%。

这里所使用的“原子%”指的是替换原子数目与式（1）所代表化合物中 Li、K、Na、Nb、Ta 和 Sb 原子总数的百分比率。

附加元素优选任何一种或多种选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 元素（权利要求4）。

在这种情况下，附加元素可以容易替换至少一部分在式（1）所代表化合物中的 K 和/或 Na，因此，式（1）所代表的化合物可以是式（3）所代表的化合物： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x-2z}Ma_u\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ （其中 Ma 至少是一种或多种选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的金属元素，x, y, z, w 和 u 为 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 、 $x+z+w > 0$ 且 $0.0001 \leq u \leq 0.15$ ），其结果是可以更多提高晶粒取向陶瓷的压电特性（例如压电 d_{31} 常数，机电耦合系数 K_p ）和介电特性（例如相对介电常数 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ ）。

同时，附加元素优选是任何一种或多种选自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、

Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Hf、W 和 Re 的元素 (权利要求 5)。

在这种情况下,可以更多提高晶粒取向陶瓷的压电特性如机械品质因数 Q_m 、压电 d_{31} 常数和介电损耗 $\tan \delta$ 。

附加元素优选是任何一种或多种选自 Pd、Ag、Ru、Rh、Pt、Au、Ir 和 Os 的元素(权利要求 6)。

在这种情况下,可以更多提高晶粒取向陶瓷的压电特性(如压电 d_{31} 常数、如压电 g_{31} 常数、机电耦合常数 K_p)和介电特性(如相对介电常数 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 、介电损耗 $\tan \delta$)。

同时,附加元素优选是任何一种或多种选自 B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn 和 Bi 的元素(权利要求 7)。

在这种情况下,附加元素作为煅烧助剂并促进晶粒取向陶瓷的致密化,因此,晶粒取向陶瓷可以容易的被煅烧。其结果,晶粒取向陶瓷具有好的品质,如高表观密度和较少细孔并且反过来确保极好的机械强度。

在晶粒取向陶瓷中,构成上述多晶体的各晶粒的特定晶面是取向的。

术语“特定晶面是取向的”指的是各晶粒排列成行使式 (1) 所代表的化合物的特定晶面互相平行(以下,这种状态称为“面取向”)或各晶粒取向以使特定晶面平行于贯穿成型体的一个轴(以下,这种状态称为“轴取向”)。

取向的结晶面的种类并无特别限制,根据式 (1) 所代表的化合物自发极化的方向、晶粒取向陶瓷的用途、要求的特性等进行选择。也就是说,根据目的,取向的结晶面选自拟立方{100}面、拟立方{110}面、拟立方{111}面等。

“拟立方{HKL}”指的是尽管各向同性钙钛矿型化合物通常具有立方晶如四方晶体、斜方晶或三方晶略有变形的结构,但由于其变形很小,因此其结构被看作是立方晶并用密勒指数所代表。

在特定晶面是以面取向的情况下,根据 Lotgering 法测定的平均取向度 $F(HKL)$,面取向的程度可以用以下数学公式 1 来所代表:

(数学公式 1)

$$F(HKL) = \frac{\frac{\sum I(HKL)}{\sum I(hkl)} - \frac{\sum I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}}{1 - \frac{\sum I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}} \times 100 (\%)$$

在该数学公式 1 中, $\Sigma I(hkl)$ 为晶粒取向陶瓷测定的所有结晶面 (hkl) 的 X 射线衍射强度的总和, $\Sigma I_0(hkl)$ 为对于与晶粒取向陶瓷具有同一组成的无取向陶瓷测定的所有结晶面 (hkl) 的 X 射线衍射强度的总和。此外, $\Sigma' I(HKL)$ 为对于晶粒取向陶瓷测定的结晶学上等价的特定晶面 (HKL) 的 X 射线衍射强度的总和, $\Sigma' I_0(HKL)$ 为对于与晶粒取向陶瓷具有同一组成的无取向陶瓷测定的结晶学上等价的特定晶面 (HKL) 的 X 射线衍射强度的总和。

因此, 当构成多晶体的各晶粒为无取向时, 平均取向度 $F(HKL)$ 为 0%。此外, 当构成多晶体的所有结晶粒的 (HKL) 面相对于测定面平行取向时, 平均取向度 $F(HKL)$ 为 100%。

在晶粒取向陶瓷中, 随着取向的结晶粒的比例增高, 则获得高特性。例如, 当使特别的结晶面面取向时, 为了获得高压电特性等, 优选下述的数学公式 1 所代表的 Lotgering 法测定的平均取向度 $F(HKL)$ 为 30% 或以上 (权利要求 8)。平均取向度更优选 50% 或更多。使其取向的特定晶面优选垂直于极化轴的面。当该钙钛矿型化合物的结晶系为正方晶时, 使其取向的特定的结晶面优选是 $\{100\}$ 面。

使特定晶面轴取向时, 其取向程度不能用与面取向同样的取向度(数学式 1) 定义, 但是, 对于垂直于取向轴的面进行 X 射线衍射时, 可以用与 (HKL) 衍射相关的 Lotgering 法测定平均取向度(以下, 将其称为“轴取向度”)所代表轴取向的程度。特定的结晶面大致完全轴取向的成型体的轴取向度与对于特定的结晶面大致完全面取向的成型体测定的轴取向度大致为相同程度。

晶粒取向陶瓷压电 d_{31} 常数优选为与晶粒取向陶瓷一样具有同一组成多晶体的无取向陶瓷的 1.1 倍或更多, 且其中构成多晶体晶粒的结晶面没有取向或没有晶粒显示出纹理结构的取向 (权利要求 9)。

晶粒取向陶瓷机电耦合系数 K_p 优选为与晶粒取向陶瓷一样具有同一组成多晶体的无取向陶瓷的 1.1 倍或更多, 且其中构成多晶体晶粒的结晶面没有取向或没有晶粒显示出纹理结构的取向 (权利要求 10)。

晶粒取向陶瓷压电 g_{31} 常数优选为与晶粒取向陶瓷一样具有同一组成多晶体的无取向陶瓷的 1.1 倍或更多, 且其中构成多晶体晶粒的结晶面没有取向或没有晶粒显示出纹理结构的取向 (权利要求 11)。

当晶粒取向陶瓷的压电 g_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数各自是

非取向陶瓷的 1.1 倍或更多时, 就可以充分发挥通过特别晶面取向得到的效应。因此, 在这种情况下, 就方便利用压电元件如压电致动器、压电滤波器、压电振荡器、压电式传感器、压电超声马达、压电陀螺仪传感器、爆震传感器 (knock sensor)、偏航速率传感器、空气囊传感器、向后声纳、角声纳、压电蜂鸣器、压电扬声器和压电燃烧装置。

在本发明的晶粒取向陶瓷中, 通过优化式 (1) 所代表的化合物的化学组成、取向度、制造条件等, 压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数各自是非取向陶瓷的 1.1 倍或更多。通过实行更进一步的优化, 可以使压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数各自为 1.2 倍或更多, 或 1.3 倍或更多。

对于驱动器用材料, 在电场强度 $100V/mm$ 或以上的大电场下, 利用与外加电压方向平行方向产生的位移。在使用上述晶粒取向陶瓷作为驱动器用材料, 通过使构成其主相的式 (1) 所代表化合物的组成、取向度、制造条件等优化, 得到的晶粒取向陶瓷其在同一温度、同一电场强度的条件的大电场下产生的位移是具有同一组成的无取向烧结体的 1.1 倍或更多。通过使这些条件优化, 制得的晶粒取向陶瓷为具有同一组成的无取向烧结体位移的 1.2 倍或以上, 如果仍再进一步使这些条件优化, 位移可以为 1.3 倍或以上。

同时, 要求驱动器用材料需要在大电场下产生的位移的温度依赖性小。无取向陶瓷对产生位移的温度依赖性大, 不适于驱动器用途。另一方面, 在本发明的晶粒取向陶瓷中, 通过使构成其主相的上述公式所代表化合物的组成、取向度、制造条件等优化, 得到的晶粒取向陶瓷具有极好的温度特性, 其在大电场下产生的位移的最大值和最小值相对于平均值的变动幅度在任意的 $100^\circ C$ 或以上的整个温度范围中至少为 $\pm 20\%$ 以内。此外, 进一步使这些条件优化, 得到的晶粒取向陶瓷在任意的 $100^\circ C$ 或以上的温度范围中最大位移和最小位移相对于平均值的变动幅度至少在 10% 以内, 如果再进一步优化, 为 7% 以内, 如果进一步优化, 为 5% 以内。有时, 为了使位移量增大, 优选驱动时的电场强度为 $500V/mm$ 或以上, 更优选为 $1000V/mm$ 或以上。

对大电场下产生的位移进行控制的方式可以分为 (a) 以电压作为参数对位移进行控制的电压控制法, (b) 以注入能量作为参数对位移进行控制的能量控制法, 以及 (c) 以注入电荷为参数对位移进行控制的电荷控制法。

在 (a) 电压控制法的情况下, 在一定电压下产生位移的温度依赖性优选

为小。

在 (b) 能量控制法的情况下, 在一定注入能量下产生位移的温度依赖性优选为小。

在 (c) 电荷控制法的情况下, 在一定注入电荷下产生位移的温度依赖性优选为小。

在能量控制和电荷控制的情况下, 由于大电场下静电容量的温度依赖性, 负荷于驱动器及驱动回路的端子电压变动, 因此必须用端子电压变动幅度的上限设计回路。由于静电容量的温度依赖性, 有时需要高耐压、高价格的回路元件, 因此静电容量的温度特性优选为小。以上所述可以通过下面的 A3 式及 A4 式很容易地理解。

$$W=1/2 \times C \times V^2 \quad A3$$

$$Q=C \times V \quad A4$$

这里, W: 能量(J)、C: 静电容量 (F)、V: 外加电压 (V) 及 Q: 电荷 (C)。

此外, 由于驱动器的位移(电场诱导位移量: ΔL)与外加电压存在比例关系, 因此定电场驱动(EF: 一定)中的位移与 $D_{331\text{avg}}$ 成比例, 可通过下式 A5 来理解,

$$\Delta L=D_{331\text{avg}} \times EF_{\text{max}} \times L \quad A5$$

这里, $D_{331\text{avg}}$: 动态变形量 (m / V)、 EF_{max} : 最大电场强度 (V / m) 及 L: 外加电压前原本的长度 (m)。 $D_{331\text{avg}}$ 是在一定的振幅下外加电场强度 0~2,000V / mm 的高电压进行驱动的情况下, 根据式 A6 求得的与外加电压的平行方向上产生的位移, 作为动态变形量:

$$D_{331\text{avg}}=S_{\text{max}} / EF_{\text{max}}=(\Delta L / L)/(V / L) \quad A6$$

低能量驱动(W: 一定)中的位移(ΔL)如下面 A7 式及 A8 式

所代表, 与 $D_{331\text{avg}}/(E_{331\text{avg}})^{1/2}$ 成比例:

$$\Delta L=D_{331\text{avg}} \times (2 \times W / C)^{1/2} \quad A7$$

$$C=E_{331\text{avg}} \times \varepsilon_0 \times A / L \quad A8$$

这里, ΔL : 电场诱导位移量 (m)、 $E_{331\text{avg}}$: 动态介电常数、A: 电极面积 (m^2) 及 ε_0 : 真空中的介电常数 (F / m)。

$E_{331\text{avg}}$ 测定如下。是在以等幅外加电场强度 0-2000V / mm 的高电压进行

驱动的情况下, 根据式 A9 测定由极化量-电滞回线得到的极化量, 以此为基础算出高电场下驱动的注入电荷量, 作为相对的介电常数(动态介电常数)。

$$E_{331\text{app}} = P_{\text{max}} / (EF_{\text{max}} \times \epsilon_0) = (Q_{\text{max}} / A) / ((V / L) \times \epsilon_0) \quad \text{A9}$$

这里, P_{max} : 最大电荷密度 (C / m^2) 及 Q_{max} : 最大电荷 (C)。

此外, 定电荷驱动(Q: 一定)中位移(电场诱导位移量: ΔL)

如 A10 式及 A8 式所代表, 它与 $D_{331\text{app}} / E_{331\text{app}}$ 成比例:

$$\Delta L = D_{331\text{app}} \times Q / C \quad \text{A10}$$

对于无取向烧结体, 由于 $D_{331\text{app}}$ 和 $E_{331\text{app}}$ 的温度依赖性大, $D_{331\text{app}} / (E_{331\text{app}})^{1/2}$ 及 $D_{331\text{app}} / E_{331\text{app}}$ 的温度依赖性也大, 因此不适于用作驱动器。

另一方面, 在本发明的晶粒取向陶瓷中, 通过使构成其主相的式 (1) 所代表的化合物的组成、取向度、制造条件等优化, 得到的晶粒取向陶瓷具有极好的温度特性, 其在大电场下产生的 $D_{331\text{app}} / (E_{331\text{app}})^{1/2}$ 、 $D_{331\text{app}} / E_{331\text{app}}$ 及 $E_{331\text{app}}$ 的最大值和最小值相对于平均值的变动幅度中, 任一个或以上在任意的 100°C 或以上的整个温度范围中至少为 $\pm 20\%$ 以内。

如果进一步使这些条件优化, 得到的晶粒取向陶瓷在任意的 100°C 或以上的温度范围中最大位移和最小位移相对于平均值的变动幅度为 $\pm 15\%$ 以内。如果进一步优化, 则为 $\pm 10\%$ 以内, 如果再进一步优化, 则为 8% 以内, 如果再进一步优化, 则为 5% 以内。

式 (1) 所代表化合物的陶瓷具有复杂的化学组成, 其通常用下述方法制造: 使含有组分元素的单纯化合物混合以达到化学计量比, 使所得的混合物成型、煅烧后进行磨碎, 然后将磨碎粉再成型、烧结。但是, 使用该方法, 要得到各晶粒的特定晶面沿特定方向取向的取向陶瓷是极其困难的。

如上所述在第六发明, 第一各向异性成形的粉末满足的特定条件是在成型体中取向, 并用该第一各向异性成形的粉末作为模板或反应性模板进行式 (1) 所代表化合物的合成及其烧结, 从而使构成多晶体的各晶粒的特别晶面沿一个方向取向 (权利要求 16)。

第一各向异性成形的粉末如下所描述。

第一各向异性成形的粉末包括具有取向面的取向微粒 (排列微粒), 这里特定晶面是取向的 (或由特定晶面形成的取向面 (排列面))。

取向微粒 (排列微粒) 优选具有在后面描述的成型步骤中促进沿一定方向

取向的形状。为此，取向微粒（排列微粒）优选平均长宽比（aspect ratio）为3或以上。如果平均长宽比不足3，则在后面描述的成型步骤中第一各向异性成形的粉末沿一方向取向十分困难。为了得到高取向度的晶粒取向陶瓷，第一各向异性成形的粉末的平均长宽比优选为5或以上。平均长宽比是取向微粒的最大尺寸和最小尺寸的平均值。

当取向微粒的平均长宽比越大时，在后面描述的成型步骤中取向微粒更容易取向。但是，如果平均长宽比过大，有时在后述的混合步骤中取向微粒可能被破碎，反过来在成型步骤中不能得到取向微粒被定向的成型体。因此，取向微粒的平均长宽比优选为100或以下。

取向微粒的平均粒径(纵的方向尺寸的平均值)优选 $0.05\ \mu\text{m}$ 或以上。如果取向微粒的平均粒径不足 $0.05\ \mu\text{m}$ ，则例如通过成型时作用的剪切应力使第一各向异性成形的粉末沿一定方向取向变得困难。此外，由于界面能的益处减小，因此在用作生产晶粒取向陶瓷时的反应性模板时，不易产生向模板粒子的外延生长。

取向微粒的平均粒径优选为 $20\ \mu\text{m}$ 或以下。如果取向微粒的平均粒径超过 $20\ \mu\text{m}$ ，则烧结性降低，得不到烧结体密度高的晶粒取向陶瓷。

取向微粒的平均粒径更优选为 $0.1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 。

取向微粒的取向面具有与在热处理步骤中得到的在构成多晶体的晶粒中取向的某一取向面相匹配的晶格。

如果取向面不具有与晶粒中取向的某一取向面晶格相匹配的晶格，取向微粒不能对制造晶粒取向陶瓷的反应模板起作用。

在取向微粒中，取向面优选在取向微粒中占据最大面积的取向面。

在这种情况下，取向微粒可以作为制造晶粒取向陶瓷极好的反应模板。

晶格匹配性好否可以用取向微粒的取向面的晶格尺寸除以取向微粒的取向面的晶格尺寸和式(1)所代表化合物的特定的结晶面的晶格尺寸的差的绝对值所得到的值(以下，将该值称为“晶格匹配率”)所代表，该晶格匹配率有时由于所取晶格方向的不同而略有不同。一般地，平均晶格匹配率(对于各方向算出的晶格匹配率的平均值)越小，该取向微粒越能作为良好的模板发挥作用。为了得到高取向度的晶粒取向陶瓷，取向微粒的平均晶格匹配率优选20%或以下，更优选10%或以下。

取向微粒未必是与式(1)所代表的化合物具有同一组成的物质,可以为与后述第一反应原料反应,生成具有成为目的组成的式(1)所代表化合物的物质。因此,取向微粒可以从化合物或固溶体中选取,所述化合物或固溶体含有要制造的式(1)所代表化合物所含有的阳离子元素内的任何一种或以上的元素。

这里使用的“各向异性成形”指的是长度方向的尺寸比宽度方向或厚度方向的尺寸大。特别优选的形狀的例子包括板状、柱状、鱗片状和针状等。构成取向面的结晶面的种类并无特别限定,根据目的从各种结晶面中选取。

如果包含取向微粒的第一各向异性的成形的粉末为满足以上条件,例如,那些包含由式(2)所代表化合物的是一种钙钛矿型化合物,如 NaNbO_3 (以下,将其称为“NN”)、 KNbO_3 (以下,将其称为“KN”)、或 $\text{K}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3$ ($0 < y < 1$)、或可以使用的预定量的 Li、Ta 和/或 Sb 置换、固溶于这些化合物中所得到的化合物。



(其中 x, y, z 和 w 为 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 且 $0 \leq w \leq 1$)。

式(2)所代表的化合物当然与式(1)所代表的化合物具有良好的晶格匹配性。因此,由式(2)所代表的化合物构成、且以特定的结晶面作为取向面的取向微粒(以下,特别将其称为“各向异性成形的粉末 A”)可以起到用于制造晶粒取向陶瓷的反应性模板的功能。此外,各向异性成形的粉末 A 由于实质上式(1)所代表化合物所含有的阳离子元素构成,因此可以制造不纯物元素极少的晶粒取向陶瓷。在这些粒子中,优选由以拟立方{100}面作为取向面的式(2)所代表化合物构成的取向微粒,并且以拟立方{100}面作为取向面的 NN 或 KN 板状粉末为特别优选。

第一各向异性成形的粉末优选各向异性成形的粉末,为由层状钙钛矿型化合物构成、且表面能小的结晶面与上述式(1)所代表化合物的特定晶面具有晶格匹配性的物质。由于层状钙钛矿型化合物的结晶晶格各向异性大,因此能够比较容易地合成以表面能小的结晶面作为取向面的各向异性成形的粉末(以下,将其特称为“第2各向异性成形的粉末”)。

适宜作为第2各向异性成形的粉末的材料层状钙钛矿型化合物的第一个实施例,包括由式(4)所代表的铋层状钙钛矿型化合物。



其中, m 为 2 或以上的整数, AM 为从 Li、K 和 Na 中选取的至少一个碱金属元素。

该式(4)所代表的化合物, 由于{001}面的表面能比其他结晶面的表面能小, 因此能够容易通过使用式(4)所代表的化合物合成以{001}面作为取向面的第 2 各向异性成形的粉末。这里使用的“{001}面”是指与铋层状钙钛矿型化合物的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层平行的面。并且, 式(4)所代表的化合物的{001}面与式(1)所代表的化合物的拟立方{100}面之间具有极好的晶格匹配性。

因此, 由式(4)所代表的化合物构成、且以{001}面作为取向面的第 2 各向异性成形的粉末适宜作为用于生产以{100}面作为取向面的晶粒取向陶瓷的反应性模板。此外, 如果使用式(4)所代表的化合物, 通过使后述的第一反应原料的组成优化, 可以制造即使是以实质上不含有 Bi 作为 A 位置元素的式(4)所代表化合物作为主相的晶粒取向陶瓷。

适宜作为第 2 各向异性成形的粉末的材料层状钙钛矿型化合物的第 2 个实施例为 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 。 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 的{010}面, 其表面能比其他结晶面的表面能小, 且与式(1)所代表化合物的拟立方{110}面之间具有极好的晶格匹配性。因此, 由 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 构成、且以{010}作为取向面的各向异性成形的粉末适宜作为用于生产以{110}面为取向面的晶粒取向陶瓷的反应性模板。

作为第 2 各向异性成形的粉末的材料适宜的层状钙钛矿型化合物的第 3 个实施例包括 $\text{Na}_{1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 、 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 、 $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ 等。这些化合物的{001}面与式(1)所代表化合物的拟立方{100}面具有良好的晶格匹配性, 因此, 由这些化合物构成、且以{001}面作为取向面的各向异性成形的粉末适宜作为用于制造以{100}面作为取向面的晶粒取向陶瓷的反应性模板。

作为第 2 各向异性成形的粉末适宜的层状钙钛矿型化合物的第 4 个实施例包括 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 等。这些化合物的{010}面与式(1)所代表化合物的拟立方{110}面具有良好的晶格匹配性。因此, 由这些化合物构成、且以{010}面作为取向面的各向异性成形的粉末适宜作为用于制造以{110}面作为取向面

的晶粒取向陶瓷的反应性模板。

对第一各向异性成形的粉末的制造方法描述如下。第一各向异性成形的粉末包含具有预定组成、平均粒径和/或长宽比的层状钙钛矿型化合物(即,第2各向异性成形的粉末),通过使用氧化物、碳酸盐、硝酸盐等含有组分元素的原料(以下,将其称为“各向异性成形的粉末生产原料”),并且通过与液体或通过加热成为液体的物质一同加热,第一各向异性成形的粉末可以很容易地被制得。

当在原子扩散容易的液相中对各向异性成形的粉末生成原料进行加热时,可以很容易地合成表面能小的面(例如,当为式(4)所代表物质时,{1001}面)优先发展的第2各向异性成形的粉末。在这种情况下,第2各向异性成形的粉末的平均长宽比及平均粒径可以通过适当选择合成条件进行控制而得到。

作为第2各向异性成形的粉末的制造方法,合适的例子包括在各向异性成形的粉末生成原料中添加适当的助熔剂(例如,NaCl、KCl、NaCl和KCl的混合物、BaCl₂或KF)并在预定温度下进行加热的方法(助熔剂法)、将与要生产的第2各向异性成形的粉末具有同一组成的无定形粉末和碱性水溶液一起在高压釜中加热的方法(水热合成法)。

另一方面,由于式(2)所代表化合物的结晶晶格的各向异性极小,因此直接合成由式(2)所代表化合物构成、且以特定的结晶面作为取向面的第一各向异性成形的粉末(即,各向异性成形的粉末A)有困难。然而,各向异性成形的粉末A可以使用第2各向异性成形粉末作为反应性模板,通过将其与满足预定条件的第2反应原料在助熔剂中加热而制造。

在使用第2各向异性成形的粉末作为反应性模板合成各向异性成形的粉末A情况下,当反应条件优化时,只引起结晶结构的变化,而几乎没有发生粉末形状的变化。此外,第2各向异性成形的粉末的平均粒径和/或长宽比通常在反应前后维持不变,但如果使反应条件优化,也可以使制得的各向异性成形的粉末A的平均粒径和/或长宽比增加或减小。

但是,为了容易地合成成型时使其沿一方向取向容易的各向异性成形的粉末A,优选用于其合成的第2各向异性成形的粉末也具有成型时使其沿一方向取向容易的形状。

也就是说,使用第2各向异性成形的粉末作为反应性模板合成各向异性成

形的粉末 A 时,第 2 各向异性成形的粉末的平均长宽比也优选至少是 3 或以上,更优选是 5 或以上,进一步优选是 10 或以上。另一方面,为了防止在后续步骤中的粉碎,平均长宽比优选 100 或以下。此外,第 2 各向异性成形的粉末的平均粒径优选 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$,更优选 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 。

所谓“第 2 反应原料”,是指与上述第 2 各向异性成形的粉末反应,生成至少由式 (2) 所代表化合物构成的各向异性成形的粉末 A 的物质。在这种情况下,第 2 反应原料可以通过与第 2 各向异性成形的粉末反应,只生成式 (2) 所代表的化合物,或也可以生成式 (2) 所代表的化合物和剩余组分两者。这里使用的“剩余组分”指的是成为目的的式 (2) 所代表化合物以外的物质。此外,由第 2 各向异性成形的粉末与第 2 反应原料生成剩余组分时,优选剩余组分由容易通过热或化学方法除去物质构成。

至于第 2 反应原料的形态,例如,可以使用氧化物粉末、复合氧化物粉末、碳酸盐、硝酸盐、草酸盐等盐以及烷氧化物等。此外,第 2 反应原料的组成由要生产的式 (2) 所代表化合物的组成及第 2 各向异性成形的粉末的组成决定。

例如,使用作为式 (4) 所代表铋层状钙钛矿型化合物的 1 种的 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (以下,将其称为“BINN2”)构成的第 2 各向异性成形的粉末,合成作为式 (2) 所代表化合物的一种的 NN 构成的各向异性成形的粉末 A 时,作为第 2 反应原料,可以使用含有 Na 的化合物(氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐)。在这种情况下,相对于 1 摩尔的 BINN2,可以添加相当于 Na 原子 1.5 摩尔的含 Na 化合物作为第 2 反应原料。

相对于具有这样组成的第 2 各向异性成形的粉末及第 2 反应原料,当添加 1-500 重量%适当的助熔剂(例如,NaCl、KCl、NaCl 和 KCl 的混合、 BaCl_2 或 KF)时,加热到共晶点·熔点,生成 NN 和以 Bi_2O_3 为主组分的剩余组分。由于 Bi_2O_3 熔点低、不耐酸,因此通过水洗等从制得的反应物中将助熔剂去除后,用高温对其加热,或用酸洗,得到由以 {100} 面为取向面的 NN 构成的各向异性成形的粉末 A。

此外,例如,使用 BINN2 构成的第 2 各向异性成形的粉末合成由作为式 (2) 所代表化合物的一种的 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (以下,将其称为“KNN”)构成的各向异性成形的粉末 A 时,作为第 2 反应原料,可以使用含有 Na 的化合物(例如,氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐)及含有 K 的化合物(例如,氧化物、氢氧

化物、碳酸盐、硝酸盐)、或同时含有 Na 及 K 的化合物。在这种情况下,相对于 1 摩尔的 BiNN_2 , 可以添加相当于 0.5 摩尔 Na 原子的含 Na 化合物、及相当于 1 摩尔 K 原子的含 K 化合物作为第 2 反应原料。

相对于具有这样组成的第 2 各向异性成形的粉末及第 2 反应原料, 当添加 1-500 重量%适当的助熔剂时, 加热到共晶点-熔点, 生成 KNN 和以 Bi_2O_3 为主组分的剩余组分, 因此从得到的反应物中除去助熔剂及 Bi_2O_3 , 就可以得到由以{100}面为取向面的 KNN 构成的各向异性成形的粉末 A。

与通过第 2 各向异性成形的粉末与第 2 反应原料反应而只生成式 (2) 所代表化合物的情况相同, 可以在适当的助熔剂中对具有预定组成的第 2 各向异性成形的粉末和具有预定组成的第 2 反应原料进行加热。这样便在助熔剂中生成具有成为目的组成的式 (2) 所代表化合物。此外, 如果从制得的反应物中除去助熔剂, 便得到由式 (2) 所代表化合物构成、且以特定的结晶面作为取向面的各向异性成形的粉末 A。

由于式 (2) 所代表化合物的结晶晶格的各向异性小, 因此直接合成各向异性成形的粉末 A 有困难, 直接合成以任意的结晶面作为取向面的各向异性成形的粉末 A 也困难。

另一方面, 由于层状钙钛矿型化合物的结晶晶格的各向异性大, 因此可以容易地直接合成各向异性成形的粉末。同样, 在很多情况下, 由层状钙钛矿型化合物构成的各向异性成形的粉末的取向面与式 (2) 所代表化合物的特定晶面之间多具有晶格匹配性。此外, 式 (2) 所代表化合物与层状钙钛矿型化合物相比, 热力学上更稳定。

因此, 当由层状钙钛矿型化合物构成、且其取向面与式 (2) 所代表化合物的特定晶面具有晶格匹配性的第 2 各向异性成形的粉末和第 2 反应原料在适当的助熔剂中反应时, 可以容易地合成第 2 各向异性成形的粉末起到反应性模板的功能, 由继承了第 2 各向异性成形的粉末取向方向的式 (2) 所代表化合物构成的各向异性成形的粉末 A。

此外, 如果使第 2 各向异性成形的粉末及第 2 反应原料的组成优化, 第 2 各向异性成形的粉末所含有的 A 位置元素(以下, 将其称为“剩余 A 位置元素”)同时作为剩余组分被排出, 且生成由不含剩余 A 位置元素的式(2)所代表化合物构成的各向异性成形的粉末 A。

特别当第 2 各向异性成形的粉末由式 (4) 所代表的铋层状钙钛矿型化合物构成时, Bi 作为剩余 A 位置元素被排出, 生成以 Bi_2O_3 为主组分剩余组分。因此, 当通过热或化学方法将该剩余组分除去时, 便得到实质上不含 Bi、由式 (2) 所代表化合物构成、且以特定的结晶面作为取向面的各向异性成形的粉末 A。

晶粒取向陶瓷的制造方法描述如下。

在晶粒取向陶瓷的制造方法中, 用上述的混合步骤、成型步骤、热处理步骤来制造晶粒取向陶瓷。

混合步骤, 混合 (i) 第一各向异性成形的粉末包含在特定晶面上具有取向面的取向微粒, (ii) 与所述第一各向异性成形的粉末反应制造 $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$) 式 (1) 所代表的各向同性的钙钛矿型化合物的第一反应原料, 和 (iii) 任意一种或多种选自属于元素周期表中第 2 到 15 族的金属元素、半金属元素、过渡金属元素、贵金属元素和碱土金属元素的附加元素, 由此制造原料混合物,

在第一各向异性成形的粉末中, 取向微粒的取向面与式 (1) 所代表化合物的特定晶面具有晶格匹配性。作为第一各向异性成形的粉末, 可以使用上述的各向异性成形的粉末 A、第 2 各向异性成形的粉末等。

第一反应原料与第一各向异性成形的粉末反应, 至少生成式 (1) 所代表化合物的化合物。在这种情况下, 第一反应原料由于与第一各向异性成形的粉末反应, 可以只生成式 (1) 所代表化合物, 或同时生成式 (1) 所代表化合物和剩余组分。在由第一各向异性成形的粉末与第一反应原料生成剩余组分的情况下, 优选剩余组分为容易通过加热或化学方法除去的物质。

第一反应原料的组成由第一各向异性成形的粉末的组成和要制造的式 (1) 所代表化合物的组成确定。此外, 作为第一反应原料, 例如, 可以使用氧化物粉末、复合氧化物粉末、氢氧化物粉末、盐如碳酸盐、硝酸盐和草酸盐或烷氧化物。

更具体地说, 例如, 使用具有 KNN 组成或 NN 组成的各向异性成形的粉末 A 作为第一各向异性成形的粉末, 生产式 (1) 所代表化合物构成的晶粒取向陶瓷时, 使用含有 Li、K、Na、Nb、Ta 及 Sb 的至少一个元素的化合物的混

合物作为第一反应原料，并且各向异性成形的粉末 A 和第一反应原料生成具有目的组成的式 I 化合物。

此外，例如，使用具有式 (4) 所代表组成的第 2 各向异性成形的粉末作为第一各向异性成形的粉末，生产式 (1) 所代表化合物构成的晶粒取向陶瓷时，使用含有 Li、K、Na、Nb、Ta 及 Sb 的至少一个元素的化合物的混合物作为第一反应原料，可以将它们按化学计量组成进行混合从而由第 2 各向异性成形的粉末和第一反应原料生成具有目的组成的式 (1) 所代表化合物。也可同样应用于生产具有其他组成的晶粒取向陶瓷。

取向微粒优选具有平板状形态 (权利要求 17)。

在这种情况下，容易在后面描述的成型步骤中制造成型体，这样在成型体中第一各向异性形态粉末的取向面几乎在相同的方向取向。

取向微粒优选包含式 (2): $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Ta_zSb_w)O_3$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 且 $0 \leq w \leq 1$) 所代表的化合物 (权利要求 18)。

在这种情况下，可以制造高度取向度的晶粒取向陶瓷。

也就是说，如上所述，式 (2) 所代表的化合物与式 (1) 所代表的化合物具有良好的晶格匹配性，因此，含有具有特定面的由式 (2) 所代表取向微粒的各向异性的形态粉末可以作为要制造晶粒取向优良的陶瓷反应的好的反应模板。

取向微粒的取向面优选拟立方 {100} 面 (权利要求 19)。

在这种情况下，在四方晶体区域中，取向轴和极化轴是重合的，这样可以提高在大电场下产生的位移的温度依赖性。

在混合步骤中，将任意一种或多种选自属于元素周期表中第 2 到 15 族的金属元素、半金属元素、过渡金属元素、贵金属元素和碱土金属元素按预定比率加入到混合的第一各向异性成形的粉末和第一反应原料中。

制造每一摩尔的式 (1) 所代表化合物可以加入数量为 0.0001-0.15 摩尔的附加元素。

如果加入的附加元素小于 0.0001 摩尔或超过 0.15 摩尔，晶粒取向陶瓷的压电特性或介电特性就可能降低。

附加元素可以加入附加元素，但也可以一种含有附加元素化合物的形式被加入。

此外，可以加入附加元素，这样用置换式(1)所代表化合物中的一部分 Li、K、Na、Nb、Ta 和 Sb 来调整附加元素。为了通过置换来调整附加元素，例如，可以按一定化学计量比混合原材料用来替换添加元素。

更具体地说，例如，当式(1)所代表化合物的 Li 被附加元素置换后，在第一各向异性的形态粉末或第一反应原料中含 Li 化合物的数量减少，加入并混合一定数量用来补偿减少部分的附加元素或含有附加元素的化合物，同时得到用于制造式(1)所代表化合物总体的化学计量比，由此可以实现替换。同样在置换式(1)所代表化合物中的其它原子如 K、Na、Nb、Ta 和 Sb 的情况下，含有这些原子化合物的数量在第一各向异性的形态粉末或第一反应原料中减少，加入用于置换原子或含有附加元素化合物的附加元素用来补偿减少部分，由此可以实现替换。

同样可以从表面加入附加元素。从表面将附加元素加入到含有式(1)所代表化合物的晶粒上或以另外的单一元素或含有附加元素化合物形式的晶粒界面上。

附加元素优选为任何一种或多种选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、W、Re、Pt、Au、Ir、Os、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn 和 Bi 的元素。

在这种情况下，可以提高得到的晶粒取向陶瓷的压电特性或介电特性。

在混合步骤中，除了对于以预定比率混合的第一各向异性成形的粉末、第一反应原料及附加元素，可以同时添加具有与通过它们的反应而得到的式(1)所代表化合物同一组成的化合物构成的无定形的微粉(以下，将其称为“化合物粉末”)和/或烧结助剂如 CuO。添加化合物微粉或烧结助剂是有利的，是因为能更容易地使烧结体密度升高。

在混合化合物微粉情况下，如果化合物微粉的混合比率过大，则必然使第一各向异性成形的粉末占全体原料的混合比率减小，并且特定的结晶面的取向度可能降低。因此，化合物微粉的混合比优选根据要求的烧结体密度及取向度选择最适合的混合比。

第一各向异性成形的粉末的混合比由第一各向异性成形的粉末中一个到多个组分元素构成，优选使 ABO_3 所代表式(1)所代表化合物的 A 位置占有的比率为 0.01-70 原子%，更优选为 0.1-50 原子%。此外，进一步优选为 1-10 原

子%。

第一各向异性成形的粉末及第一反应原料，以及根据需要混合的化合物微粉及烧结助剂的混合可以为干式混合，或添加水、醇等适当的分散介质进行湿式混合。此时，如果需要也可以加入粘合剂及/或增塑剂。

以下，对成型步骤进行说明。

成型步骤，将所述原料混合物成型从而使所述第一各向异性成形的粉末的取向面在成型体中几乎相同的方向取向。

此时，可以成型以使第一各向异性成形的粉末面取向，或成型使第一各向异性成形的粉末轴取向。

如果成型方法是能够使第一各向异性成形的粉末取向的方法，那么就足够。作为使第一各向异性成形的粉末面取向的优选的成型方法，具体例子包括刮片法、压制成型法、压延法等。此外，作为使第一各向异性成形的粉末轴取向的优选的成型方法，具体例子包括挤出成型法、离心成型法等。

为了使第一各向异性成形的粉末面取向的成型体(以下，将其称为“面取向成型体”)的例如厚度增加，或提高取向度，可以对面取向成型体进一步进行积层压合、压制、压延等处理(以下，将其称为“面取向处理”)。

在这种情况下，可以对于面取向成型体进行任何一种面取向处理，但也可以进行2种或以上的面取向处理。此外，对于面取向成型体可以反复多次进行1种面取向处理，或也可以分别反复多次进行2种或以上的面取向处理。

以下，对热处理步骤进行说明。

热处理步骤，对所述成型体加热，使第一各向异性成形的粉末和第一反应原料反应，由此制造出包含式(1)所代表各向同性的钙钛矿型化合物、并且其晶粒是取向的并显示出纹理结构的多晶体。

在热处理步骤中，加热成型体从而制造了式(1)所代表各向同性的钙钛矿型化合物，同时，进行各向同性的钙钛矿型化合物烧结。此时，可以加入附加元素，这样用置换式(1)所代表化合物中的一部分Li、K、Na、Nb、Ta和Sb或分布在含有式(1)所代表化合物多晶体的晶粒和/或晶粒界面上。

此外，在热处理步骤中，第一各向异性成形的粉末及/或第一反应原料的组成的不同，剩余组分也同时生成。

至于在热处理步骤中，为了使反应和/或烧结有效地进行，且生成具有目

的组成的反应物，加热温度可以例如根据使用的第一各向异性成形的粉末或第一反应原料、要生产的晶粒取向陶瓷的组成等选择优化的温度。

例如，在使用具有 KNN 组成的各向异性成形的粉末 A 制造式 (1) 所代表化合物构成的晶粒取向陶瓷情况下，加热可以在 900-1300℃ 之间进行。在这个温度范围内，最优的加热温度根据式 (1) 所代表化合物的组成的不同而不同。为了得到预定的烧结体密度，加热时间可以根据加热温度选择最优的时间。

此外，在由于第一各向异性成形的粉末和第一反应原料反应而生成剩余组分情况下，可以使剩余组分作为副相残留在烧结体中，或可以从烧结体中将剩余组分除去，因此该方法的例子包括加热除去的方法和化学除去的方法。

加热除去的方法包括，例如，将式 (1) 所代表化合物和剩余组分生成的烧结体(以下，将其称为“中间烧结体”)加热到预定温度从而使剩余组分挥发的方法。更具体地说，优选在减压下或或氧中以剩余组分产生挥发的温度长时间加热中间烧结体的方法。

用热将剩余组分除去时的加热温度可以根据式 (1) 所代表化合物和/或剩余组分的组成选择最优的温度，这样可以有效地挥发剩余组分，且可以抑制副生成物的生成。例如，当剩余组分为氧化铋单相时，加热温度优选 800-1300℃，更优选 1000-1200℃。

另一方面，将剩余组分化学除去的方法的例子包括将中间烧结体浸渍于具有只使剩余组分浸蚀性质的处理液中，将剩余组分滤出的方法。至于这里使用的处理液，可以根据式 (1) 所代表化合物和/或剩余组分的组成选择最优的处理液。例如，在剩余组分为氧化铋单相的情况下，处理液优选使用硝酸、盐酸等酸。硝酸特别适合作为将以氧化铋为主组分的剩余组分化学萃取的处理液。

第一各向异性成形的粉末和第一反应原料的反应和剩余组分的除去可以任一时间方式进行，也就是同时、逐次或个别的进行。例如，可以在减压下或真空下对成型体直接加热，直至第一各向异性成形的粉末和第一反应原料的反应及剩余组分的挥发两者都有效进行的温度，在反应的同时进行剩余组分的除去。有时，在第一各向异性成形的粉末和第一反应原料的反应时，附加元素用于置换目的组成的式 (1) 所代表化合物，或可以定位在晶粒和/或晶粒界面上。

例如，可以在大气中或氧中、在第一各向异性成形的粉末和第一反应原料的反应有效进行的温度下对成型体进行加热，使中间烧结体生成后，紧接着在

减压下或真空下、在剩余组分的挥发有效进行的温度下对中间烧结体进行加热，从而将剩余组分除去。或者，可以在使中间烧结体生成后，紧接着在大气中或氧中、在剩余组分的挥发有效进行的温度下对中间烧结体进行长时间加热，从而将剩余组分除去。

此外，例如，可以在使中间烧结体生成、将中间烧结体冷却到室温后，将中间烧结体浸渍于处理液中，将剩余组分化学除去，或者，可以在使中间烧结体生成、冷却到室温后，在预定气氛下再次将中间烧结体加热到预定温度，用热将剩余组分除去。

在含有粘合剂的成型体的情况下，可以在热处理步骤前进行以脱脂为主要目的的热处理，在这种情况下，脱脂的温度可以是足以至少使粘合剂热分解的温度。但是，当原料中含有易挥发物(例如，Na 化合物)时，脱脂优选在 500℃ 或以下进行。

此外，如果进行取向成型体的脱脂，则取向成型体中第一各向异性成形的粉末的取向度降低，或者有时在取向成型体上产生体积膨胀。在这种情况下，优选在进行了脱脂后、进行热处理前，还要对取向成型体进行静水压(CIP)处理。这种处理可以防止由于脱脂引起的取向度降低或取向成型体体积膨胀而引起的烧结体密度降低。

此外，在第一各向异性成形的粉末和第一反应原料反应而生成剩余组分和进行剩余组分除去的情况下，可以进而对除去了剩余组分的中间烧结体进行静水压处理、将其再烧成。同时，为了进一步提高烧结体密度和取向度，有效的方法是进一步对热处理后的烧结体进行热压。此外，可以组合使用添加化合物微粉、CIP 处理、热压等方法。

在第六发明的制造方法中，也可能通过含有式 (2) 所代表化合物的各向异性的形态粉末 A 作为反应模板，容易合成含有层状钙钛矿型化合物的第 2 各向异性的形态粉末，然后使用各向异性的形态粉末 A 作为反应模板制造晶粒取向陶瓷。根据这个方法，甚至在具有晶格各向异性小的式 (1) 所代表化合物的情况下，也可以容易地廉价地制造任意的结晶面是取向的晶粒取向陶瓷。

此外，当第 2 各向异性的形态粉末和第 2 反应原料的组分优化时，即使不包含剩余的 A 位置元素的各向异性的形态粉末 A 也可以被制造。因此，A 位置元素的组分控制更容易，即使是以具有以往方法中无法制得的组成的式 (1)

所代表化合物作为主相的晶粒取向陶瓷，也可以制造。

同样，上述包含层状第 2 各向异性的形态粉末钙钛矿型化合物可以作为第一各向异性的形态粉末而使用。在这种情况下，在热处理步骤中同时烧结可以合成式 (1) 所代表的化合物。此外，当在成型体中取向的第一各向异性形态粉末和使其反应的第一反应原料的组分优化，不仅在合成式 (1) 所代表化合物的同时，还可以将剩余 A 位置元素作为剩余组分从第 2 各向异性成形的粉末中排出。

此外，当使用生成容易通过加热或化学除去的剩余组分的第 2 各向异性成形的粉末作为第一各向异性成形的粉末时，制得实质上不含有剩余 A 位置元素，式 (1) 所代表化合物构成，且特别的结晶面取向的晶粒取向陶瓷。

[实施例]

[实施例 1]

本发明晶粒取向陶瓷的实施例描述如下。

本实施例的晶粒取向陶瓷包含，所述主相包括多晶体，其对于每一摩尔 $\{\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\}(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$ 所代表各向异性钙钛矿型化合物包含 0.01 摩尔的 Pd 作为附加元素。在本发明晶粒取向陶瓷中，构成多晶体各晶粒的特定晶面是取向的。

在这个实施例的陶瓷制造方法中，进行混合步骤、成型步骤和热处理步骤。

在混合步骤中，第一各向异性成形的粉末包含在特定晶面上具有取向面的取向微粒，第一反应原料与第一各向异性成形的粉末反应制造 $\{\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\}(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$ ，并混合含有 Pd 作为附加元素的化合物来制造原料混合物。

在成型步骤中，成型原料混合物，因此第一各向异性的形态粉末的取向面几乎在成型体中以相同的方向取向。

在热处理步骤中，加热成型体使第一各向异性的形态粉末与第一反应原料反应制造包含 $\{\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\}(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$ 的多晶烧结体，其晶粒面是取向的。

此外，在混合步骤中，每摩尔 $\{\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\}(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$ 加入 0.01 摩尔的附加元素。

在取向微粒中，取向面是在取向微粒中占据最大面积的取向面。取向微粒

取向面与在热处理步骤后得到的在构成多晶烧结体的晶粒中某一取向面具有晶格匹配性。

以下具体描述该实施例的晶粒取向陶瓷的制造方法。

(1) NN 板状粉末的合成

按化学计量比为 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (以下, 将其称为“BINN5”)组成, 称量各自纯度为 99.99% 或或以上的 Bi_2O_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末及 Nb_2O_5 粉末, 然后对其进行湿式混合, 并向该原料中添加 50 重量% NaCl 作为助熔剂(flux), 进行 1 小时干式混合。

将制得的混合物放入铂坩锅中, 在 850°C 的条件下加热 1 小时, 在使助熔剂完全熔化后, 进一步在 1100°C 的条件下加热 2 小时, 合成 BINN5。这里, 升温速度和冷却速度都为 $200^\circ\text{C}/\text{小时}$ 。冷却后, 通过热水洗从反应物中去除助熔剂, 得到 BINN5 粉末。得到的 BINN5 粉末是以 $\{001\}$ 面为取向面的板状粉末。

随后, 在该 BINN5 板状粉末中添加合成 NN (NaNbO_3) 所需量的 Na_2CO_3 粉末并混合, 以 NaCl 作为助熔剂, 在铂坩锅中 950°C 的热处理 8 小时。

在得到的反应产物中, 除了 NN 粉末, 还含有 Bi_2O_3 。因此, 从反应物中去除助熔剂后, 将其放入 $\text{HNO}_3(1\text{N})$ 中, 使作为剩余组分生成的 Bi_2O_3 溶解, 进而, 将该溶液过滤、分离 NN 粉末, 用 80°C 的离子交换水洗涤。得到的 NN 粉末是以拟立方 $\{100\}$ 面为取向面、粒径为 $10\sim 20\mu\text{m}$ 且长宽比为 10-20 左右的板状粉末 (平板状的 NN 粉末)。以下, 平板状的 NN 粉末作为第一各向异性的形态粉末 (模板)。

(2) 具有 $\{\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\}(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$ 组成的晶粒取向陶瓷的合成

将上面生产的平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT (KTaO_3) 粉末和 LT (LiTaO_3) 粉末, 作为第一反应粉末, 以化学计量比混合得到目的组分, 即, $\{\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\}(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$, 然后进一步将 $\{\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\}(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$ 与作为附加元素的组分、具有 99.99% 或以上的纯度的含 Pd 的 PdO 粉末以每摩尔比 0.01 摩尔的比率混合, 粉末进行 20 小时的湿式混合。

向所得到的浆料和从初始原料合成的 1 摩尔的 $\{\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\}(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$ 中分别加入 10.35g 粘合剂 (Sekisui 化学有限公

司制造、Eslec (注册商标) BH-3) 和 10.35g 增塑剂(邻苯二甲酸丁酯), 其后再混合 2 小时。

这里, NN 板状粉末(模板)以这样的量进行混合: 使从初始原料合成的 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ 的 A 位置元素的 5 原子%为从 NN 板状粉末供给的钠的量。

而且, 非板状的 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LT 粉末是通过将含有预定量的纯度为 99.99%或以上的 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末和 Li_2CO_3 粉末的混合物在 $750^\circ C$ 下加热 5 小时, 用球磨机将反应物粉碎的固相反应法生产的。

使用刮板装置(带浇铸方法), 将以上混合的浆料成型为厚度 $100\ \mu m$ 的带(tape)状, 并通过将该带状物积层、压合及压延, 制得厚度为 1.5mm 的板状成型体。然后, 在大气中加热对制得的板状成型体进行脱脂。在大气中、控制温度提升温度为 $600^\circ C$ 、升温速度 $50^\circ C/小时$, 且在 $600^\circ C$ 下加热时间 2 小时, 冷却速度为炉内冷却的条件下对制得的板状成型体进行脱脂。

进而, 在压力 300MPa 下对脱脂后的板状成型体实施 CIP 处理, 然后在氧中通过加热进行常压烧结。在控制温度, 将温度提高到 $1,000-1,200^\circ C$ 之间、升温速度 $200^\circ C/小时$, 之后加热(焙烧)成型体 1-5 小时、以 $200^\circ C/小时$ 的冷却速度的条件下进行常压烧结或热压烧结(外加压力: $35kg/cm^2$)。在这时候, 至于燃烧温度和焙烧时间, 选择在 $1,000$ 和 $1,200^\circ C$ 之间焙烧 1 至 5 小时的烧结条件下可以使烧结体的密度最大, 且制造的烧结体相对密度为 95%或以上。

这样就制造出晶粒取向陶瓷。该晶粒取向陶瓷指的是样品 E1。

在样品 E1 中, 附加元素 Pd 是以含 Pd 化合物 PdO 的形式从表面加入的。因此, 样品 E1 中的附加元素 Pd 存在于含有 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ 多晶烧结体的晶粒或晶粒界面上。

(实施例 2)

本实施例是制造含 Ni 作为附加元素的结晶陶瓷。

在本实施例中, 与实施例 1 类似, 平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LT 粉末, 以化学计量比混合得到目的组分, 即 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$, 具有 99.99%或以上纯度的 NiO 粉末, 其以含 Ni 化合物作为附加元素, 然后进一步将 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ 与 NiO

粉末以每摩尔比 0.01 摩尔的比率混合，粉末进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造具有相对密度为 95% 或以上的致密晶粒取向陶瓷。这指的是样品 E2。

即，除了 Ni 作为附加元素混合之外，样品 E2 是以实施例 1 样品 E1 相同的方法制备的。

在样品 E2 中，附加元素 Ni 是以含 Ni 化合物 NiO 的形式从表面加入的。因此，样品 E2 中的附加元素 Ni 存在于含有 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ 多晶烧结体的晶粒或晶粒界面上。

（实施例 3）

本实施例是制造主相是包括 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.85}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 和含 In 的多晶烧结体的晶粒取向陶瓷。

在本实施例中，与实施例 1 类似，制备平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末和 KT 粉末。而且要制备 LS(LiSbO₃)粉末。类似于生产 NN 粉末、KN 粉末和 KT 粉末生产 LS 粉末，通过将含有预定量的 Li₂CO₃ 粉末和 Sb₂CO₃ 粉末的混合物在 750℃ 下加热 5 小时，用球磨机将反应物粉碎的固相法反应生产的。

这些平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、LS 粉末和 NS 粉末以要得到目标组成的化学计量比混合，即， $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.85}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ ，具有 99.99% 或以上纯度的 In₂O₃ 粉末作为含 In 化合物，被用作附加元素，然后进一步 In₂O₃ 粉末与 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.85}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 以 0.005 摩尔每摩尔的比率混合，粉末进行 20 小时的湿式混合。有时，通过这种方法，在每摩尔 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.85}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 中混合 0.005 摩尔 In₂O₃ 和混合 0.01 摩尔 In。

与实施例 1 类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造具有相对密度为 95% 或以上的致密晶粒取向陶瓷。这指的是样品 E3。

在样品 E3 中，附加元素 In 是以含 In 化合物 In₂O₃ 的形式从表面加入的。因此，样品 E3 中的附加元素 In 存在于含有 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.85}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 多晶烧结体的晶粒或晶粒界面上。

(实施例4)

本实施例是制造晶粒取向陶瓷的例子，其主相是包括向其中加入了 Ca 以置换部分 K 和 Na 的 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 的多晶烧结体。

与实施例 3 类似，在本实施例中，制备平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LS 粉末。同样制备的 $CaCO_3$ 粉末具有 99.99% 或以上的纯度，其是作为附加元素的含 Ca 化合物。

以化学计量比混合原材料得到 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 的组分，加入 Ca 得到置换了部分 K 和 Na 的复合物 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ca_{0.01}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ ，然后进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造具有相对密度为 95% 或以上的致密晶粒取向陶瓷。这指的是样品 E4。

在样品 E4 中，向其中加入了附加元素 Ca 这样可以置换 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 中 A 位置的部分 K 和 Na。加入的附加元素 Ca 占整个 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 中 A 位置数量的 1 原子%。

(实施例5)

本实施例是制造晶粒取向陶瓷的例子，其主相是包括 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 和含 Si 的多晶烧结体。

在本实施例中，与实施例 3 类似，制备平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LS 粉末。

以化学计量比混合原材料得到目标组成，即， $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ ，具有 99.99% 或以上纯度的 SiO_2 粉末是含 Si 的化合物，被用作附加元素，然后进一步将 0.01 摩尔 SiO_2 粉末和每摩尔 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 混合，粉末进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造具有相对密度为 95% 或以上的致密晶粒取向陶瓷。这指的是样品 E5。

在样品 E5 中，附加元素 Si 是以含 Si 化合物 SiO_2 的形式从表面加入的。因此，样品 E5 中的附加元素 Si 存在于含有 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 多晶烧结体的晶粒或晶粒界面上。

(实施例6)

本实施例是制造晶粒取向陶瓷的例子，其主相是包括 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 和含 Ag 的多晶烧结体。

在本实施例中，与实施例3类似，制备平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LS 粉末。

以化学计量比混合原材料得到目标组成，即， $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ，其后 Ag_2O 粉末具有 99.99%或以上纯度，作为含 Ag 的化合物用作附加元素，然后进一步以每摩尔 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的比率混合 0.005 摩尔，粉末进行 20 小时的湿式混合。有时，通过这种方法，在每摩尔 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 中混合 0.005 摩尔 Ag_2O 和混合 0.01 摩尔 Ag。

与实施例1类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造具有相对密度为 95%或以上的致密晶粒取向陶瓷。这指的是样品 E6。

在样品 E6 中，附加元素 Ag 是以含 Ag 化合物 Ag_2O 的形式从表面加入的。因此，样品 E6 中的附加元素 Ag 存在于含有 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 多晶烧结体的晶粒或晶粒界面上。

(实施例7)

本实施例是制造晶粒取向陶瓷的例子，所述主相包括多晶烧结体，其具有与实施例6中相同组分，是平板状粉末与 $(\text{Li}_{0.0421}\text{K}_{0.5053}\text{Na}_{0.4526})(\text{Nb}_{0.8526}\text{Ta}_{0.1053}\text{Sb}_{0.421})\text{O}_3$ 反应得到的。

与实施例1相同，制备平板状 NN 粉末。

随后， $(\text{Li}_{0.0421}\text{K}_{0.5053}\text{Na}_{0.4526})(\text{Nb}_{0.8526}\text{Ta}_{0.1053}\text{Sb}_{0.421})\text{O}_3$ 粉末是根据含有预定量的和各自含有 99.99%或以上纯度的 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末、 Li_2CO_3 粉末和 Sb_2O_5 粉末的混合物在 750°C 下加热 5 小时，用球磨机将反应物粉碎的固相法制造的。

此后，平板状 NN 粉末和 $(\text{Li}_{0.0421}\text{K}_{0.5053}\text{Na}_{0.4526})(\text{Nb}_{0.8526}\text{Ta}_{0.1053}\text{Sb}_{0.421})\text{O}_3$ 粉末以化学计量比混合原材料得到目标组成，即， $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ，其后用制备含 Ag 的化合物 Ag_2O 用作附加元素，然后进一步以每摩尔 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 与 0.005 摩尔 Ag_2O 混合，粉

末进行 20 小时的湿式混合。

这里，类似于实施例 1，混合平板状 NN 粉末（模板），因此加入的附加元素 Na 的量占从起始原料提供平板状 NN 粉末合成 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 中 A 位置数量的 5 原子%。

与实施例 1 类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造具有相对密度为 95% 或以上的晶粒取向陶瓷。这指的是样品 E7。

在样品 E7 中，附加元素 Ag 是以纯度为 99.99% Ag_2O 粉末（其是含 Ag 化合物）的形式从表面加入的，因此，样品 E7 中的附加元素 Ag 存在于含有 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 多晶烧结体的晶粒或晶粒界面上。

（实施例 8）

本实施例是制造晶粒取向陶瓷的例子，其主相是包括加入 Sr 以置换部分 K 和 Na 的 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的多晶烧结体。

在本实施例中，与实施例 3 类似，制备平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LS 粉末。同样制备的 SrCO_3 粉末具有 99.99% 或以上的纯度，其是作为附加元素的含 Sr 化合物。

以化学计量比混合原材料得到 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的组分，加入 Sr 以置换部分 K 和 Na 得到复合物 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Sr}_{0.01}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ，然后进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造具有相对密度为 95% 或以上的晶粒取向陶瓷。这指的是样品 E8。

在样品 E8 中，加入附加元素 Sr 以置换 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 中 A 位置的部分 K 和 Na。加入的附加元素 Sr 占整个 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 中 A 位置总量的 1 原子%。

（实施例 9）

本实施例是制造晶粒取向陶瓷的例子，其主相是包括 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 和含 Pd 的多晶烧结体。

在本实施例中，与实施例 3 类似，制备平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LS 粉末。

以化学计量比混合原材料得到目标组成, 即, $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$, 具有 99.99%或以上纯度的 PdO 粉末是含 Pd 的化合物, 被用作附加元素, 然后进一步以每摩尔 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 与 0.01 摩尔 PdO 粉末混合, 粉末进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似, 通过加入粘合剂和增塑剂, 将生成的浆料混合、成型、除脂和加热(焙烧)制造具有相对密度为 95%或以上的致密晶粒取向陶瓷。这指的是样品 E9。

在样品 E9 中, 附加元素 Pd 是以含 Pd 化合物 PdO 的形式从表面加入的。因此, 样品 E9 中的附加元素 Pd 存在于含有 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 多晶烧结体的晶粒或晶粒界面上。

(实施例 10)

本实施例是制造晶粒取向陶瓷的例子, 其主相是包括 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 和含 Pd 的多晶烧结体。

在本实施例中, 与实施例 3 类似, 制备平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LS 粉末。

以化学计量比混合原材料得到目标组成, 即, $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$, 具有 99.99%或以上纯度的 PdO 粉末是含 Pd 的化合物, 被用作附加元素, 然后进一步以每摩尔 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 和 0.01 摩尔 PdO 粉末混合, 粉末进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似, 通过加入粘合剂和增塑剂, 将生成的浆料混合、成型、除脂和加热(焙烧)制造具有相对密度为 95%或以上的致密晶粒取向陶瓷。这指的是样品 E10。

在样品 E10 中, 附加元素 Pd 是以含 Pd 化合物 PdO 的形式从表面加入的。因此, 样品 E10 中的附加元素 Pd 存在于含有 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 多晶烧结体的晶粒或晶粒界面上。

(实施例 11)

本实施例是制造晶粒取向陶瓷的例子, 其主相是包括从表面加入 Mn 的 $\{\text{Li}_{0.75}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.925}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.095}\text{Sb}_{0.075})\text{O}_3$ 的多晶烧结体。

与实施例 1 相同的方式制备平板状 NN 粉末。

随后, 混合含有预定量的和各自含有 99.99%或以上纯度的 Na_2CO_3 粉末、

K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末和 Sb_2O_5 粉末得到 $(Li_{0.079}K_{0.438}Na_{0.483})(Nb_{0.821}Ta_{0.100}Sb_{0.079})O_3$ ， MnO_2 的纯度为 99.99%或以上，其后用含 Mn 的化合物 MnO_2 用作附加元素，然后进一步以每摩尔 $\{Li_{0.75}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.925}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.095}Sb_{0.075})O_3$ 和 0.001 摩尔 MnO_2 混合。此后，通过固相步骤，按达到目标组成的比例向 $(Li_{0.079}K_{0.438}Na_{0.483})(Nb_{0.821}Ta_{0.100}Sb_{0.079})O_3$ 中将加入预定量的 Mn 进行混合，在 750℃ 下加热上面制备的混合物 5 小时，用球磨机将反应物粉碎。

此后，平板状 NN 粉末和加入到预定量 Mn 的 $(Li_{0.079}K_{0.438}Na_{0.483})(Nb_{0.821}Ta_{0.100}Sb_{0.079})O_3$ 粉末得到目标组成，即，导致 Mn 占每摩尔 $\{Li_{0.75}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.925}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.095}Sb_{0.075})O_3$ 中的 0.001 摩尔，然后粉末进行 20 小时的湿式混合。

这里，类似于实施例 1，混合平板状 NN 粉末（模板），因此加入的附加元素 Na 的量占从起始原料提供平板状 NN 粉末合成 $\{Li_{0.75}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.925}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.095}Sb_{0.075})O_3$ 中 A 位置数量的 5 原子%。

与实施例 1 类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造具有相对密度为 95%或以上的致密晶粒取向陶瓷。这指的是样品 E11。

在样品 E11 中，附加元素 Mn 是以纯度为 99.99%的 MnO_2 粉末（其是含 Mn 的化合物）的形式从表面加入的。因此，样品 E11 中的附加元素 Mn 存在于含有 $\{Li_{0.75}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.925}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.095}Sb_{0.075})O_3$ 多晶烧结体的晶粒或晶粒界面上。

在本实施例中，用于提供 Mn 作为附加元素的含 Mn 化合物是 MnO_2 ，但除了化合物 MnO_2 外，还可以使用 Mn 金属、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_2O_4 、 Mn_3O_4 和 $MnCO_3$ 。

为了证实在实施例 1-11 中晶粒取向陶瓷的优异特性，以下对比例 1-13 中制造了对比陶瓷（样品 C1-C13）。

（对比例 1）

在本实施例的陶瓷中，与实施例 1 和 2 中制造的 E1 和 E2 类似，主相是 $\{Li_{0.08}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ 。制造本实施例的陶瓷既不使用平板状 NN 粉末（模板），也不加入附加元素。

在本实施例中，按化学计量比混合非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉

末和 LT 粉末得到目标组成, 即 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$, 然后进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似, 通过加入粘合剂和增塑剂, 将生成的浆料混合、成型、除脂和加热(焙烧)制造陶瓷。这指的是样品 C1。

也就是说, 除了不使用平板状 NN 粉末(模板)和不加入附加元素, 制造样品 C1 与实施例 1 中 E1 所用的方法相同。

(对比例 2)

在本实施例的陶瓷中, 与实施例 1 和 2 中制造的 E1 和 E2 类似, 主相是 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ 并含有 Pd 作为附加元素。通过不使用平板状 NN 粉末(模板)来制造本实施例的陶瓷。

在本实施例中, 按化学计量比混合非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LT 粉末得到目标组成, 即 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$, PdO 粉末具有 99.99%或以上纯度, 它是含 Pd 的化合物被用作附加元素, 然后进一步以每摩尔 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ 和 0.01 摩尔 PdO 粉末混合, 粉末进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似, 通过加入粘合剂和增塑剂, 将生成的浆料混合、成型、除脂和加热(焙烧)制造陶瓷。这指的是样品 C2。

也就是说, 除了不使用平板状 NN 粉末(模板), 制造样品 C2 与实施例 1 中 E1 所用的方法相同。

(对比例 3)

在本实施例的陶瓷中, 与实施例 2 中制造的 E2 类似, 主相是 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ 含有 Ni 作为附加元素。通过不使用平板状 NN 粉末(模板)来制造本实施例的陶瓷。

在本实施例中, 按化学计量比混合非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LT 粉末得到目标组成, 即 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$, NiO 粉末具有 99.99%或以上的纯度, 它是含 Ni 的化合物被用作附加元素, 然后进一步以每摩尔 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ 加 0.01 摩尔 NiO 粉末混合, 粉末进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似, 通过加入粘合剂和增塑剂, 将生成的浆料混合、成型、除脂和加热(焙烧)制造陶瓷。这指的是样品 C3。

也就是说,除了不使用平板状 NN 粉末(模板),制造样品 C3 与实施例 2 中 E2 所用的方法相同。

(对比例 4)

在本实施例的陶瓷中,与样品 E1 和 E2 类似,主相是含有 $\{\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\}(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$ 的多晶烧结体。本实施例的陶瓷不含附加元素。

在本实施例中,按化学计量比混合平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LT 粉末得到目标组成,即 $\{\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\}(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$, 然后进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似,通过加入粘合剂和增塑剂,将生成的浆料混合、成型、除脂和加热(焙烧)制造陶瓷。这指的是样品 C4。

也就是说,除了不混合附加元素,制造样品 C4 与实施例 1 中 E1 所用的方法相同。

(对比例 5)

在本实施例的陶瓷中,与实施例 3-9 中样品 E3-E9 类似,主相是含有 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的多晶烧结体。制造本实施例的陶瓷既不使用平板状 NN 粉末(模板),也不加入附加元素。

在本实施例中,制备非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LS 粉末。

按化学计量比混合这些粉末得到目标组成,即 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$, 然后进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似,通过加入粘合剂和增塑剂,将生成的浆料混合、成型、除脂和加热(焙烧)制造陶瓷。这指的是样品 C5。

也就是说,除了不混合附加元素和不使用平板状 NN 粉末,制造样品 C5 与样品 E3-E9 所用的方法相同。

(对比例 6)

在本实施例的陶瓷中,与实施例 3 中样品 E3 类似,主相是含有 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 和含 In 的多晶烧结体。制造本实施例的陶瓷不使用平板状 NN 粉末(模板)。

在本实施例中,制备非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LT 粉末。

按化学计量比混合这些粉末得到目标组成,即 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$, In_2O_3 粉末具有 99.99% 或以上的纯度,它是含 In 的化合物

被用作附加元素，然后进一步以每摩尔 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 和0.005摩尔 In_2O_3 粉末混合，粉末进行20小时的湿式混合。

与实施例1类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造陶瓷。这指的是样品C6。

也就是说，除了不使用平板状NN粉末，制造样品C6与样品E3所用的方法相同。

（对比例7）

在本实施例的陶瓷中，与实施例4中样品E4类似，其主相是包括加入Ca用来置换部分K和Na的 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的多晶烧结体。制造本实施例的陶瓷不使用平板状NN粉末（模板）。

在本实施例中，制备非平板状NN粉末、KN粉末、KT粉末和LS粉末。同样，制备的 CaCO_3 粉末具有99.99%或以上的纯度，其是作为附加元素的含Ca化合物。

以化学计量比混合原材料得到 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的组分，加入Ca以置换部分K和Na得到 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ca}_{0.01}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ，然后进行20小时的湿式混合。

与实施例1类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造陶瓷。这指的是样品C7。

也就是说，除了不使用平板状NN粉末，制造样品C7与样品E4所用的方法相同。

（对比例8）

在本实施例的陶瓷中，与实施例5中样品E5类似，主相是含有 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 和含Si的多晶烧结体。制造本实施例的陶瓷不使用平板状NN粉末（模板）。

在本实施例中，制备非平板状NN粉末、KN粉末、KT粉末和LS粉末。

以化学计量比混合原材料得到目标组成，即， $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ， SiO_2 粉末具有99.99%或以上的纯度，它是含Si的化合物被用作附加元素，然后进一步以每摩尔 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 和0.01摩尔 SiO_2 粉末混合，粉末进行20小时的湿式混合。

与实施例1类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、

除脂和加热（焙烧）制造陶瓷。这指的是样品 C8。

也就是说，除了不使用平板状 NN 粉末，制造样品 C8 与样品 E5 所用的方法相同。

（对比例 9）

在本实施例的陶瓷中，与实施例 6 中样品 E6 类似，主相是含有 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 并含 Ag 的多晶烧结体。制造本实施例的陶瓷不使用平板状 NN 粉末（模板）。

在本实施例中，制备非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LS 粉末。

以化学计量比混合原材料得到目标组成，即， $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ， Ag_2O 粉末具有 99.99% 或以上的纯度，它是含 Ag 的化合物被用作附加元素，然后进一步以每摩尔 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 和 0.005 摩尔 Ag_2O 粉末混合，粉末进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造陶瓷。这指的是样品 C9。

也就是说，除了不使用平板状 NN 粉末，制造样品 C9 与样品 E6 所用的方法相同。

（对比例 10）

在本实施例的陶瓷中，与实施例 8 中样品 E8 类似，主相是包括加入 Sr 用来置换部分 K 和 Na 的 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的多晶烧结体。制造本实施例的陶瓷不使用平板状 NN 粉末（模板）。

在本实施例中，与实施例 3 类似，制备非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LS 粉末。同样制备的 SrCO_3 粉末具有 99.99% 或以上的纯度，其是作为附加元素的含 Sr 化合物。

以化学计量比混合原材料得到 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的组分，加入 Sr 置换部分 K 和 Na 得到 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Sr}_{0.01}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ，然后进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造陶瓷。这指的是样品 C10。

也就是说，除了不使用平板状 NN 粉末，制造样品 C10 与样品 E8 所用的方法相同。

(对比例 11)

在本实施例的陶瓷中，与实施例 9 中样品 E9 类似，主相是含有 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 并含 Pd 的多晶烧结体。制造本实施例的陶瓷不使用平板状 NN 粉末（模板）。

在本实施例中，制备非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LS 粉末。

以化学计量比混合原材料得到目标组成，即， $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ，PdO 粉末具有 99.99% 或以上的纯度，它是含 Pd 的化合物被用作附加元素，然后进一步以每摩尔 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 和 0.01 摩尔 PdO 粉末混合，粉末进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造陶瓷。这指的是样品 C11。

也就是说，除了不使用平板状 NN 粉末，制造样品 C11 与样品 E9 所用的方法相同。

(对比例 12)

在本实施例的陶瓷中，与实施例 3-9 中样品 E3-E9 类似，主相是含有 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的多晶烧结体。制造本实施例的陶瓷不加入附加元素。

在本实施例中，与实施例 3 类似，制备平板状 NN 粉末、非平板状 NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末和 LS 粉末。

按化学计量比混合这些粉末得到目标组成，即 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ，然后进行 20 小时的湿式混合。

与实施例 1 类似，通过加入粘合剂和增塑剂，将生成的浆料混合、成型、除脂和加热（焙烧）制造陶瓷。这指的是样品 C12。

也就是说，除了不混合附加元素，制造样品 C12 与样品 E3-E9 所用的方法相同。

(对比例 13)

在本实施例的陶瓷中，与实施例 11 中样品 E11 类似，主相是含有 $\{\text{Li}_{0.75}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.925}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.095}\text{Sb}_{0.075})\text{O}_3$ 的多晶烧结体。制造本实施例的陶瓷不加入附加元素。

在本实施例中，与实施例 1 类似，制备平板状 NN 粉末。

随后,混合含有预定量的和各自含有 99.99%或以上纯度的 Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末和 Sb_2O_5 粉末在固相反应步骤中制造得到 $(\text{Li}_{0.075}\text{K}_{0.438}\text{Na}_{0.483})(\text{Nb}_{0.821}\text{Ta}_{0.100}\text{Sb}_{0.079})\text{O}_3$, 在 750°C 下加热 5 小时,用球磨机将反应物粉碎。

此后,按化学计量比混合平板状 NN 粉末和 $(\text{Li}_{0.075}\text{K}_{0.438}\text{Na}_{0.483})(\text{Nb}_{0.821}\text{Ta}_{0.100}\text{Sb}_{0.079})\text{O}_3$ 粉末得到目标组成,即, $\{\text{Li}_{0.75}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.925}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.095}\text{Sb}_{0.075})\text{O}_3$, 然后进行 20 小时的湿式混合。

这里,类似于实施例 1,混合平板状 NN 粉末(模板),因此加入的附加元素 Na 的量占从起始原料提供平板状 NN 粉末合成 $\{\text{Li}_{0.75}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.925}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.095}\text{Sb}_{0.075})\text{O}_3$ 中 A 位置数量的 5 原子%。

与实施例 1 类似,通过加入粘合剂和增塑剂,将生成的浆料混合、成型、除脂和加热(焙烧)制造具有相对密度为 95%或以上的晶粒取向陶瓷。这指的是样品 C13。

因此,除了不混合附加元素,制造样品 C13 与样品 E11 所用的方法相同。

(测试例)

在本实施例中,样品 E1-E10 和样品 C2 受到 X 射线衍射测量。图 1-11 显示为测量各样品面与带状浇铸面的平行 X 射线衍射图案。

从图 1-11 可以看出,与样品 C2 相比,在使用平板状 NN 粉末作为模板制造的样品 E1-E10 中的拟立方 $\{100\}$ 面取向为明显的高取向度。

然后,以下就是在实施例 1-10 比较例 1-12 中制造的样品 E1-E10 和样品 C1-C12 的 $\{100\}$ 面的取向度和样品压电特性的评价。

[取向度]

用 Lotgering 法来测量各多晶烧结样品的面与带式浇注面的 $\{100\}$ 面平均取向度 $F(100)$ 。根据数学公式 1 来计算平均取向度 $F(100)$ 。所得到的结果如以下表 1 和 2 所代表。

[压电特性]

测量如样品 E1-E10 和 C1-C12 的压电特性、压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数。

至于测量方法,通过研削、研磨和加工,从制得的多晶烧结样品上下面与带状浇铸面平行,且厚度为 0.7 毫米、直径 11 毫米的圆盘状样品。圆盘状样品

的上下面用 Au 电极喷涂，然后在圆盘状样品垂直方向上使用极化步骤，在电场强度为 1V/mm 的条件下，通过谐振-反谐振法室温下测量压电特性。所得到的结果如以下表 1 和 2 所代表。

同样，样品 E11 和样品 C13 的压电特性测定如下。

通过研削、研磨和加工，从样品 E11 和样品 C13 制得的多晶烧结样品上下面与带状浇铸面平行，且厚度为 0.485 毫米、直径 8.5 毫米的圆盘状样品。随后，圆盘状样品的上下面用 Au 电极糊(ALP3057，住友财团金属矿开采有限公司制造)喷涂，然后在 850℃、加热时间 10 分钟下，使用网带式炉进行烘烤制得具有 0.01 毫米厚度的电极。在圆盘状样品垂直方向上使用极化步骤后，在电场强度为 1V/mm 的条件下，通过谐振-反谐振法室温下测量作为压电特性的压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 、压电 g_{31} 常数和介电损耗 $\tan \delta$ 。

在介电损耗 $\tan \delta$ 测定中，通过改变温度检测介电损耗 $\tan \delta$ 的温度依赖性来测定介电损耗 $\tan \delta$ 。

至于样品 E11 和样品 C13，压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数的结果如下面的表 1 和 2 所代表，介电损耗 $\tan \delta$ 的结果如图 12 所代表。

(表1)

样品号	组分						模板数(原 子%)	有或没有 取向度	取向度(%)	d_{11} (nm/V)	Kp	$\epsilon_2(\times 10^{-3} \text{V/mN})$
	x	y	z	w	附加元素 种类							
样品 E1	0.03	0.5	0.2	0		Pt	5	有	93	133	0.685	21.3
样品 E2	0.03	0.5	0.2	0		Ni	5	有	96	104	0.620	21.0
样品 E3	0.04	0.5	0.1	0.04		In	5	有	96	137	0.713	21.2
样品 E4	0.04	0.5	0.1	0.04		Ca	5	有	91	136	0.586	10.5
样品 E5	0.04	0.5	0.1	0.04		Si	5	有	92	128	0.593	13.2
样品 E6	0.04	0.5	0.1	0.04		Ag	5	有	98	149	0.707	21.4
样品 E7	0.04	0.5	0.1	0.04		Ag	5	有	93	132	0.586	12.0
样品 E8	0.04	0.5	0.1	0.04		Sc	5	有	78	113	0.531	808
样品 E9	0.04	0.5	0.1	0.04		Pt	5	有	92	142	0.633	13.2
样品 E10	0.04	0.54	0.1	0.04		Pt	5	有	97	151	0.683	17.9
样品 E11	0.075	0.55	0.095	0.075		Mn	5	有	93	87	0.519	9.8

(表2)

样品号	组分						模板数(原 子%)	有或没有 取向度	取向度(%)	d ₁₁ (nm/V)	Kp	E ₅₁ (×10 ³ V/mN)
	x	y	z	w	附加元素							
					种类							
样品 C1	0.03	0.5	0.2	0	-	-	0	没有	0	100	0.505	9.0
样品 C2	0.03	0.5	0.2	0	Pd		0	没有	0	106	0.520	9.0
样品 C3	0.03	0.5	0.2	0	Ni		0	没有	0	94	0.470	7.8
样品 C4	0.03	0.5	0.2	0	-		5	有	95	126	0.618	17.1
样品 C5	0.04	0.5	0.1	0.04	-		0	没有	0	96	0.452	7.8
样品 C6	0.04	0.5	0.1	0.04	In		0	没有	0	106	0.498	8.5
样品 C7	0.04	0.5	0.1	0.04	Ca		0	没有	0	106	0.484	7.6
样品 C8	0.04	0.5	0.1	0.04	Si		0	没有	0	97	0.470	8.0
样品 C9	0.04	0.5	0.1	0.04	Ag		0	没有	0	99	0.466	7.6
样品 C10	0.04	0.5	0.1	0.04	Sr		0	没有	0	102	0.480	7.6
样品 C11	0.04	0.5	0.1	0.04	Pd		0	没有	0	112	0.531	8.7
样品 C12	0.04	0.5	0.1	0.04	-		5	有	94	113	0.554	13.9
样品 C13	0.075	0.55	0.095	0.075	-		5	有	83	81	0.449	7.7

从表 1 可以看出, 在样品 E1-E10 的晶粒取向陶瓷中, 拟立方{100}面的取向平行于带状面。至于立方{100}面的平均取向度, 根据 Lotgering 法显示出 78%或以上的高取向度。同样, 样品 E1-E10 显示出优异的压电特性, 因为压电 d_{31} 常数是 104pm/V 或以上、机电耦合系数 K_p 是 0.531 或以上以及压电 g_{31} 常数是 $8.8 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ 或以上。

此外, 从表 1 和 2 可以看出, 在样品 E1 中, 与含有相同组分但没有取向及也没有加入附加元素的样品 C1 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.33 倍、1.36 倍和 2.37 倍。在样品 E1 中, 与含有相同组分及加入附加元素 Pd 但没有取向的样品 C2 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.25 倍、1.32 倍和 2.36 倍。此外, 在样品 E1 中, 与含有相同组分和取向但没有加入附加元素的样品 C4 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.06 倍、1.11 倍和 1.25 倍。

在样品 E2 中, 与含有相同组分但没有取向及也没有加入附加元素的样品 C1 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.04 倍、1.23 倍和 2.33 倍。同时, 在样品 E2 中, 与含有相同组分及加入附加元素 Ni 但没有取向的样品 C3 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.11 倍、1.32 倍和 2.69 倍。

在样品 E3 中, 与含有相同组分但没有取向及也没有加入附加元素的样品 C5 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.43 倍、1.58 倍和 2.72 倍。同样, 在样品 E3 中, 与含有相同组分及加入附加元素 In 但没有取向的样品 C6 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.29 倍、1.43 倍和 2.50 倍。此外, 在样品 E3 中, 与含有相同组分和取向但没有加入附加元素的样品 C12 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.21 倍、1.29 倍和 1.53 倍。

在样品 E4 中, 与含有相同组分但没有取向及也没有加入附加元素的样品 C5 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.42 倍、1.30 倍和 1.35 倍。同样, 在样品 E3 中, 与含有相同组分及加入附加元素 Ca 但没有取向的样品 C7 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.28 倍、1.21 倍和 1.37 倍。

在样品 E5 中, 与含有相同组分但没有取向及也没有加入附加元素的样品 C5 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.33 倍、1.31 倍和 1.69 倍。同样, 在样品 E5 中, 与含有相同组分及加入附加元素 Si 但没有取向的样品 C8 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.33 倍、1.26 倍和 1.65 倍。

在样品 E6 中, 与含有相同组分但没有取向及也没有加入附加元素的样品 C5 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.55 倍、1.56 倍和 2.74 倍。同样, 在样品 E6 中, 与含有相同组分及加入附加元素 Ag 但没有取向的样品 C9 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.50 倍、1.52 倍和 2.81 倍。

此外, 在样品 E6 中, 与含有相同组分及加入相同的附加元素 Ag 但取向度不同的样品 E7 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.13 倍、1.21 倍和 1.78 倍。

在样品 E7 中, 与含有相同组分但没有取向及也没有加入附加元素的样品 C5 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.38 倍、1.30 倍和 1.54 倍。同样, 在样品 E7 中, 与含有相同组分及加入附加元素 Ag 但没有取向的样品 C9 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.33 倍、1.26 倍和 1.57 倍。

在样品 E8 中, 与含有相同组分但没有取向及也没有加入附加元素的样品 C5 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.18 倍、1.17 倍和 1.13 倍。同样, 在样品 E8 中, 与含有相同组分及加入附加元素 Sr 但没有取向的样品 C10 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.11 倍、1.11 倍和 1.16 倍。

在样品 E9 中, 与含有相同组分但没有取向及也没有加入附加元素的样品 C5 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.48 倍、1.40 倍和 1.69 倍。同样, 在样品 E9 中, 与含有相同组分及加入附加元素 Pd 但没有取向的样品 C11 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.26 倍、1.19 倍和 1.51 倍。

实施例 E10 含有 $\{Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}\}(Nb_{0.96}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 中和包含附加元素 Pd 的晶粒取向陶瓷。在样品 E10 中与样品 E9 中 A 位置元素 K/Na 比率为 1: 1

相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.07 倍、1.08 倍和 1.35 倍。

在样品 E11 中, 与含有相同组分和取向但没有加入附加元素的样品 C13 相比, 其压电 d_{31} 常数、机电耦合系数 K_p 和压电 g_{31} 常数分别提高到 1.08 倍、1.16 倍和 1.28 倍。同样,从图 12 可知, 在样品 E11 中, 与样品 C13 相比, 介电损耗 $\tan \delta$ 具有小的绝对值并且由于所代表温度引起的波动较少, 这样提高 $\tan \delta$ 的温度依赖性。

这样, 可以证实在样品 E1-E11, 可以通过特别晶面取向和加入附加元素来提高压电特性。

通过前面的各页详细描述了本发明的实施方案, 但本发明不限于此。只要不背离本发明的主旨, 可以进行各种修改和改变。

例如, 在上述的实施例中, 当加入一种元素时, 可以通过使用氧化物加入目的元素, 但是也可以使用与实施例中化合价不同的包含该元素的金属、氧化物, 例如也可以使用碳酸盐、硝酸盐、金属醇盐等。

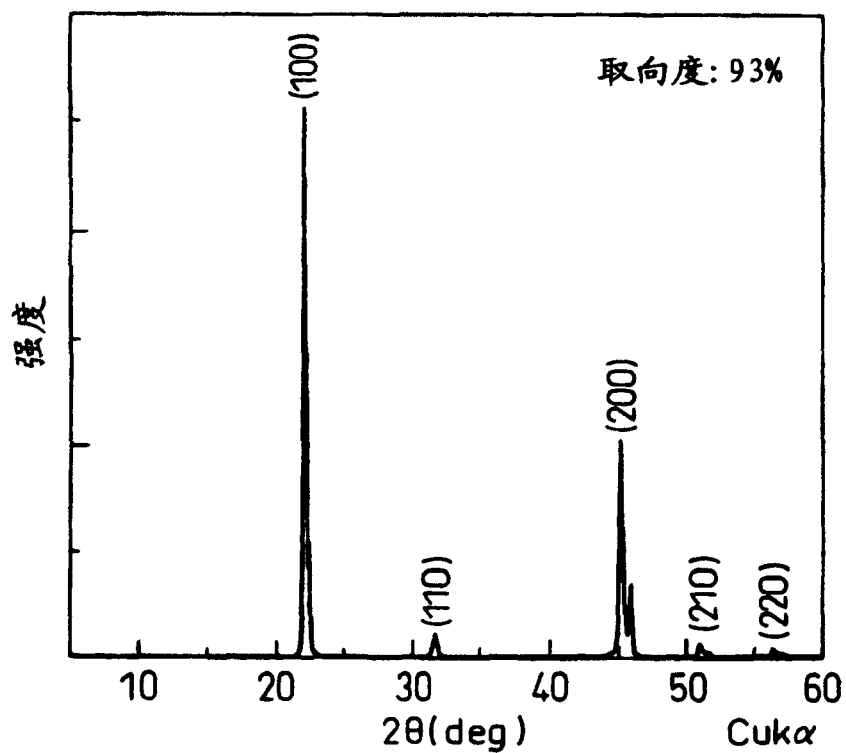


图 1

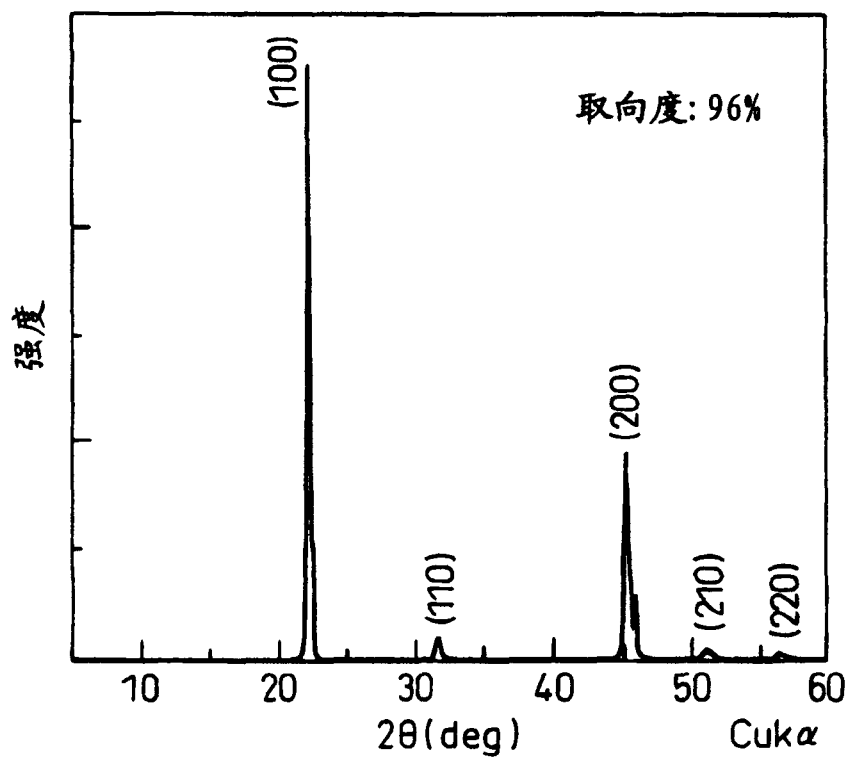


图 2

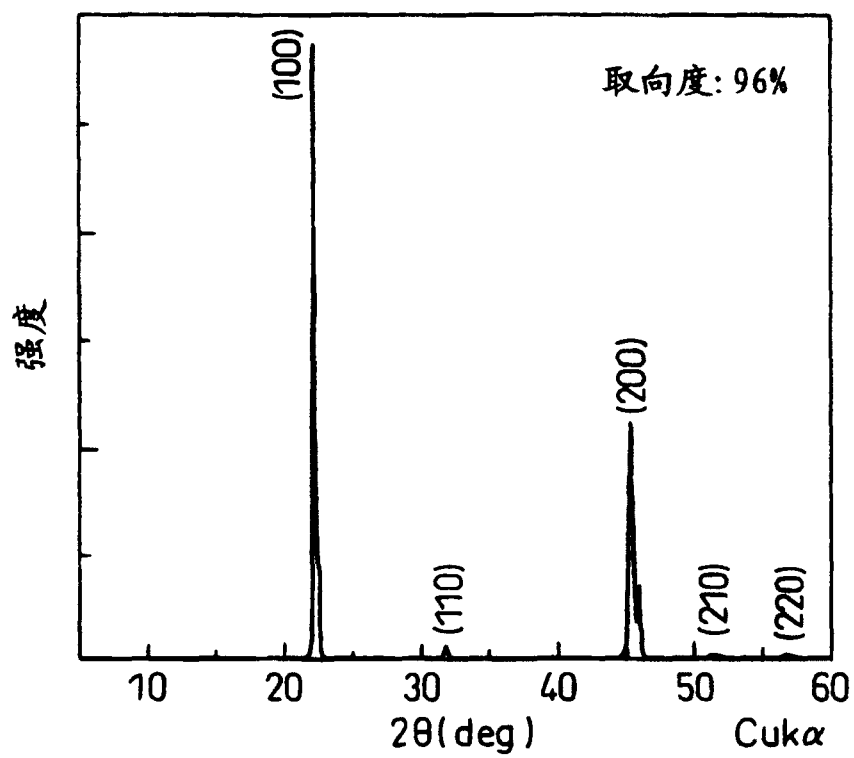


图 3

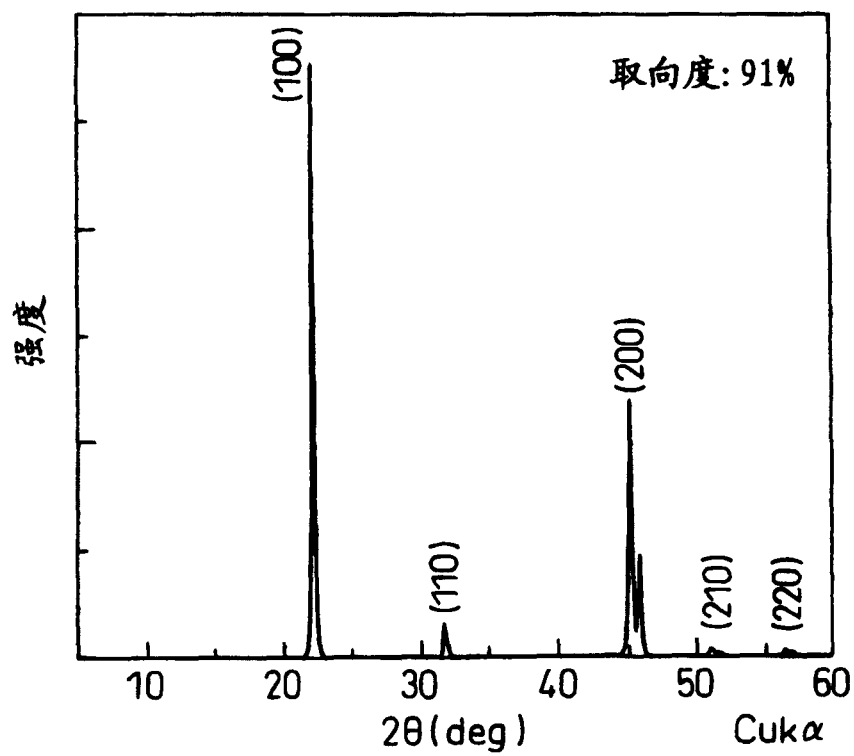


图 4

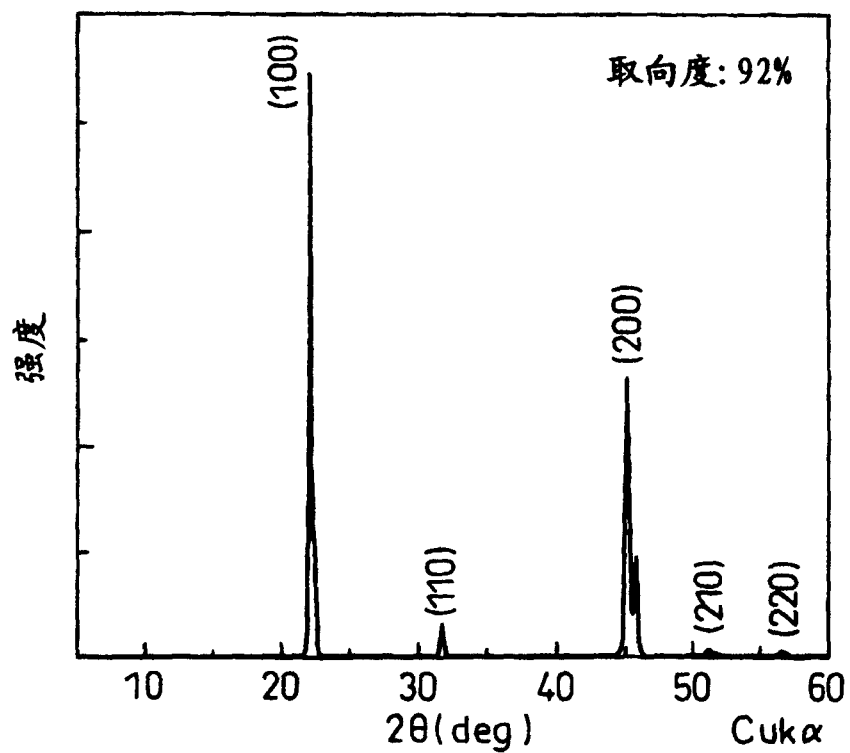


图 5

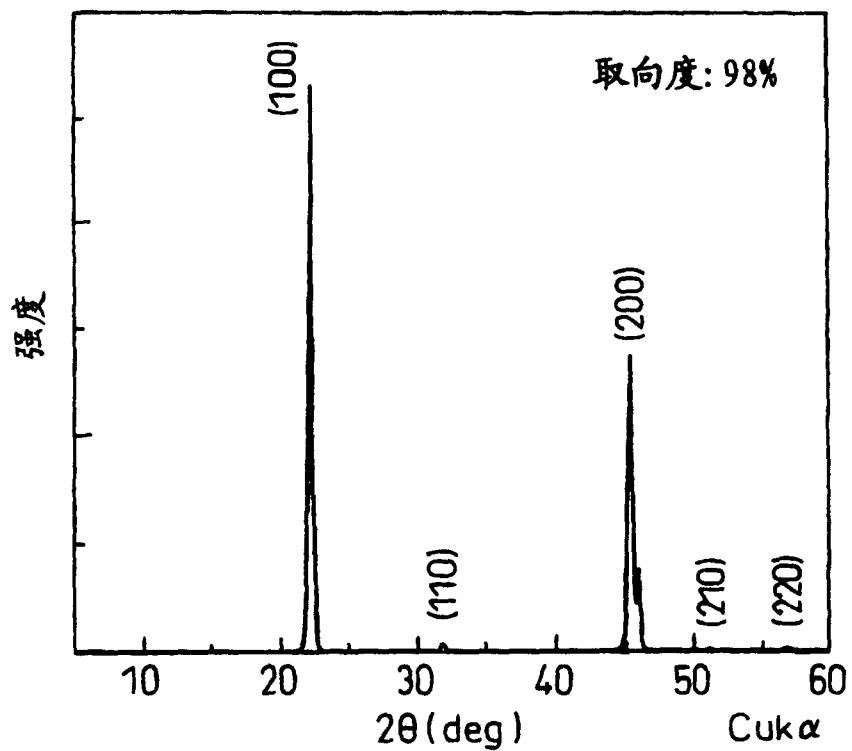


图 6

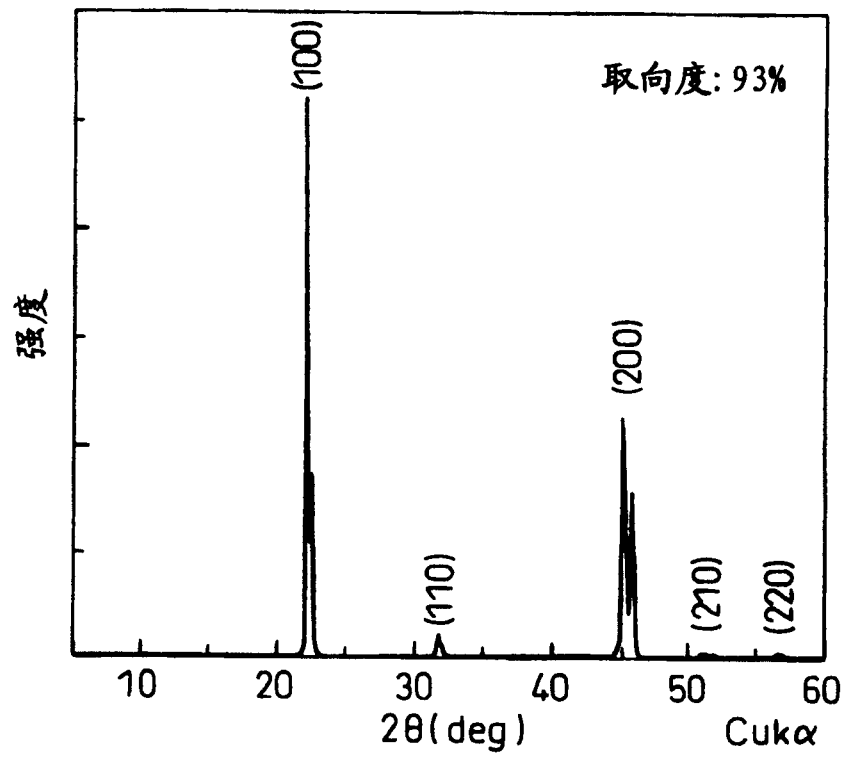


图 7

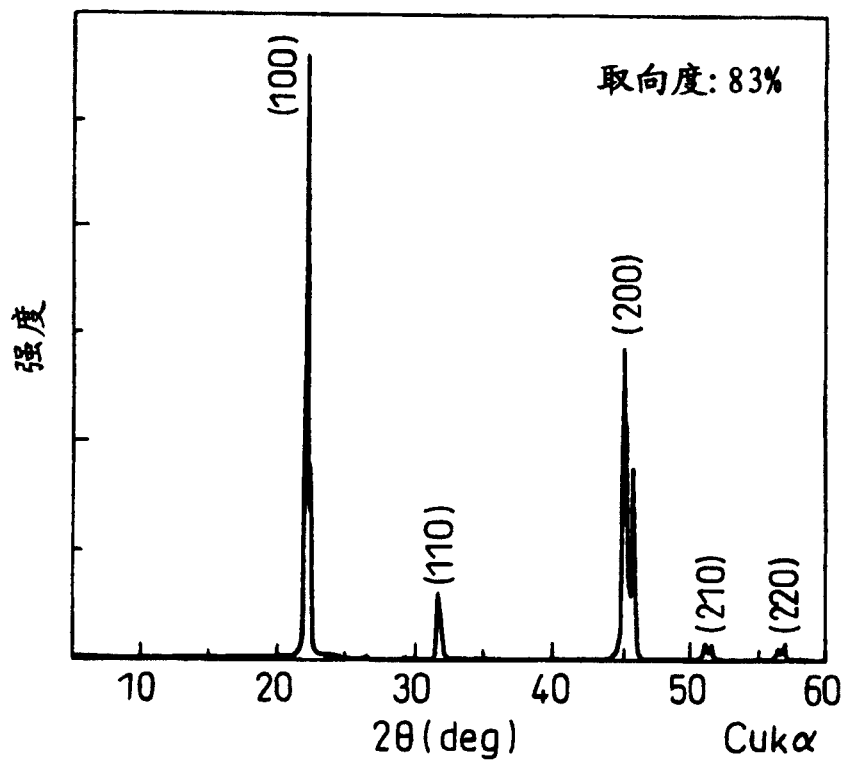


图 8

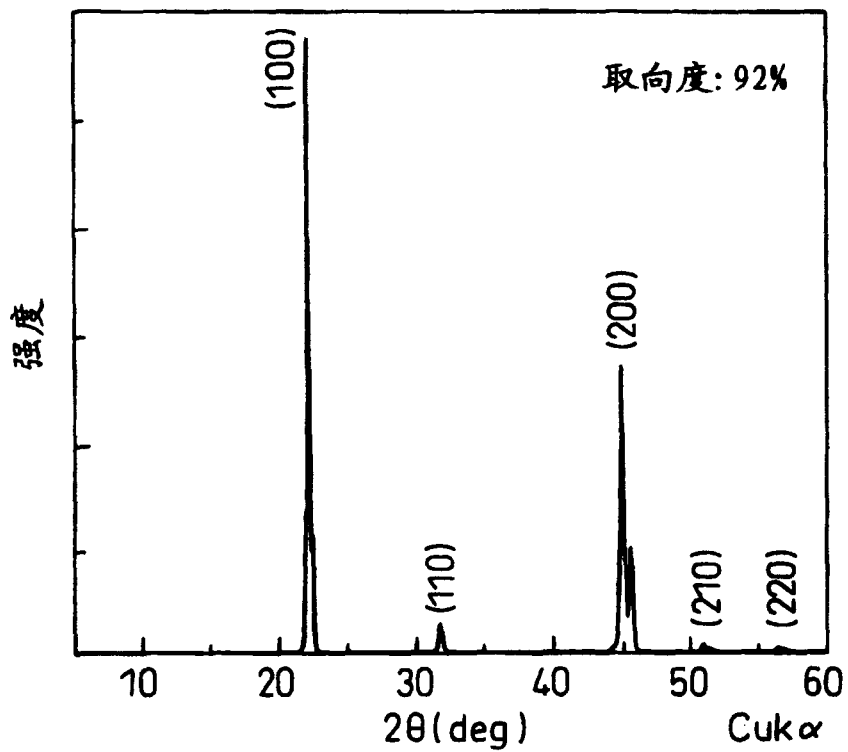


图 9

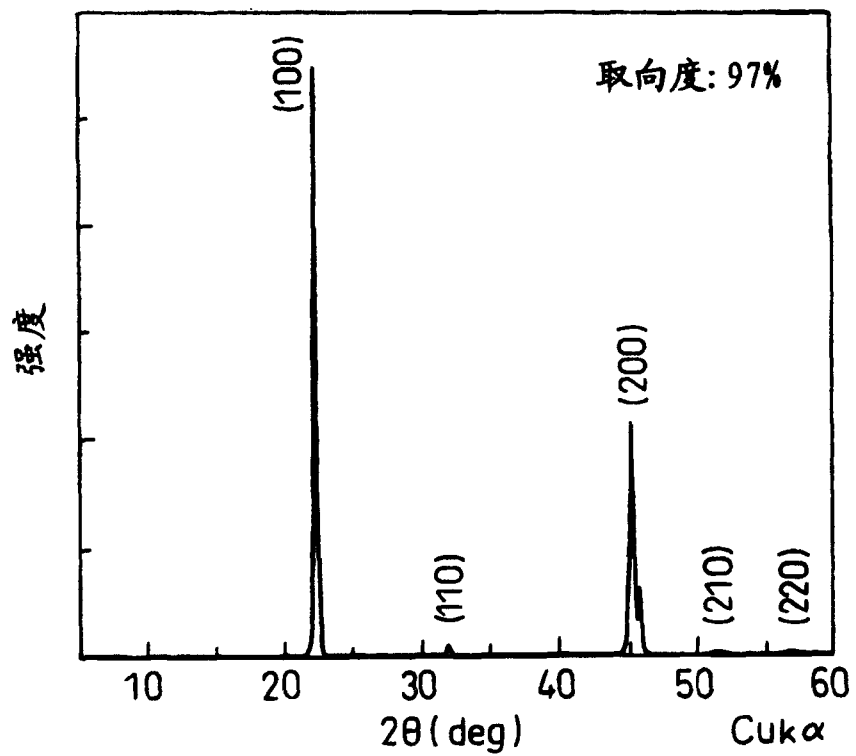


图 10

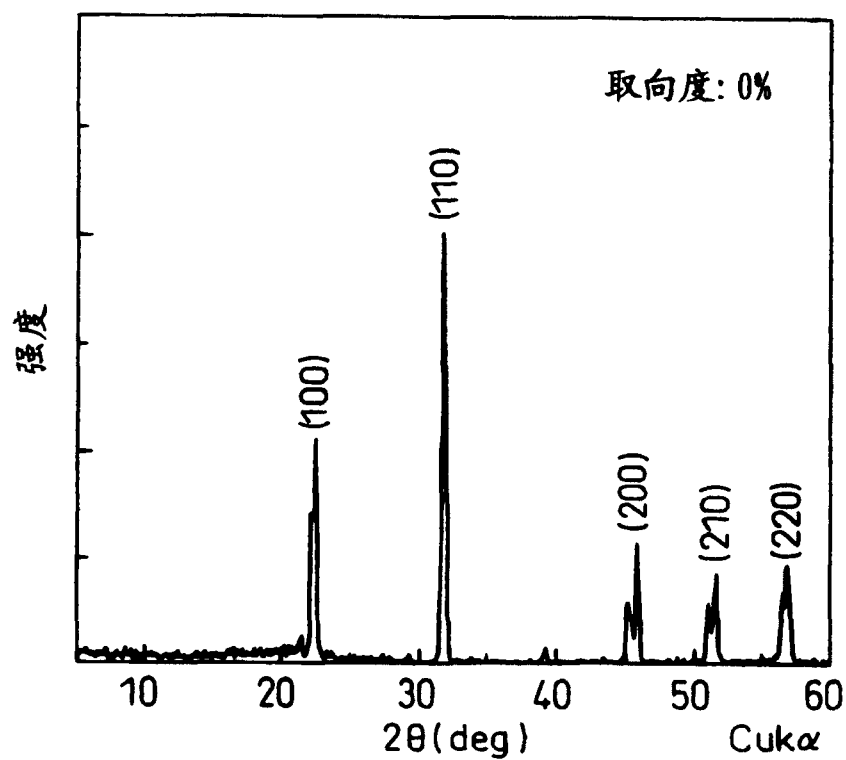


图 11

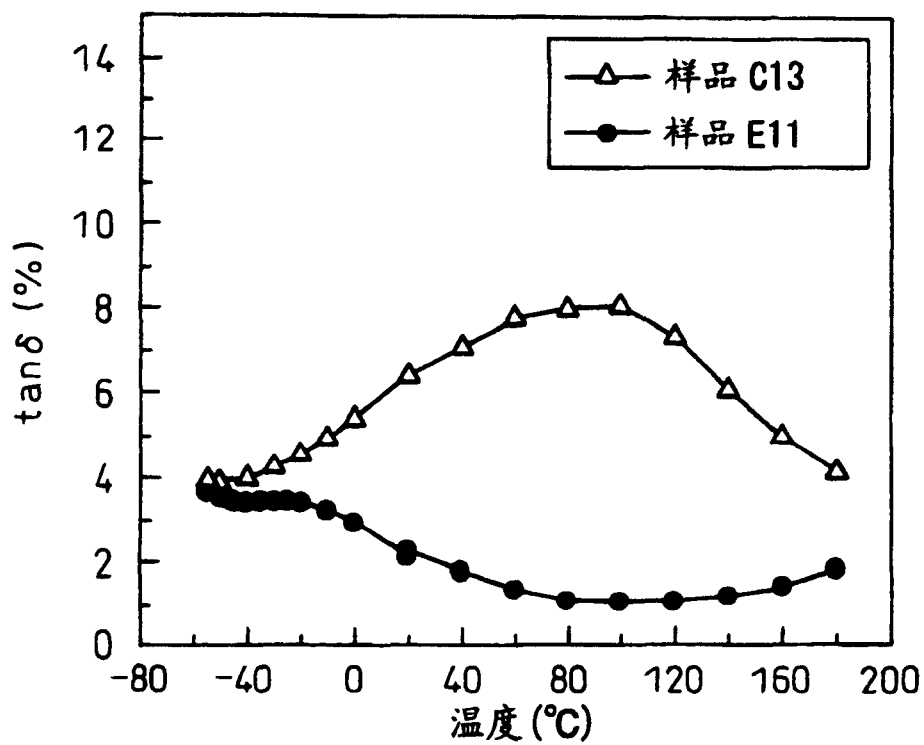


图 12