

## 电泳沉积 PNN-PZT 陶瓷厚膜及其电学性能研究

曹瑞娟<sup>1,2</sup>, 李国荣<sup>2</sup>, 赵苏串<sup>1</sup>, 曾江涛<sup>2</sup>, 郑嘹赢<sup>2</sup>, 殷庆瑞<sup>2</sup>

(1. 上海大学 物理系, 上海 200444; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 利用电泳沉积法分别在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  和 Pt 金属基底上制备了厚度为  $10 \sim 40\mu\text{m}$  的  $0.3\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PNN-PZT) 厚膜, 研究了 pH 值、Zeta 电位与 PNN-PZT 悬浮液稳定性的关系, 探索了沉积电压、沉积时间与电泳沉积量的关系。结果表明, 当添加少量分散剂聚乙二醇时, pH 值在  $3.5 \sim 5.5$  较宽的范围内, 悬浮液具有较高的 Zeta 电位, 容易制得稳定的悬浮液。沉积电压为 21V, 沉积时间为 5min 时, 在 Pt 金属基底上电泳沉积得到的 PNN-PZT 厚膜, 经过  $1200^\circ\text{C}$  烧结 30min 后, SEM 显微结构分析表明, 厚膜致密, 晶粒得到充分生长。电学性能测试显示此厚膜具有良好的铁电介电性能, 其剩余极化强度  $P_r$  可达  $20.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 介电损耗  $\tan\delta$  为 3.2%。

**关键词:** PNN-PZT 厚膜; 电泳沉积; 介电性能; 电滞回线

**中图分类号:** TB321; O482; O487

**文献标识码:** A

### Electrophoretic Deposition and the Electrical Properties of the PNN-PZT Thick Films

CAO Rui-Juan<sup>1,2</sup>, LI Guo-Rong<sup>2</sup>, ZHAO Su-Chuan<sup>1</sup>, ZENG Jiang-Tao<sup>2</sup>, ZHENG Liao-Ying<sup>2</sup>, YIN Qing-Rui<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China)

**Abstract:**  $0.3\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PNN-PZT) thick films ( $10-40\mu\text{m}$ ) were prepared by electrophoretic deposition method on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  plates and Pt metallic foils. The effect of pH value on the stability of PNN-PZT suspensions was studied by measuring the zeta potential. The relationship among the deposition voltage, time and the quality of PNN-PZT films were investigated. When the pH value is in the range of  $3.5 \sim 5.5$ , the suspension with the 2wt% PEG is stable. When the deposited voltage and time are 21V and 5min, respectively, the PNN-PZT thick films deposited on the Pt foil are uniform and free of crack. After sintering at  $1200^\circ\text{C}$  for 30min, the PNN-PZT films with high density are obtained. The PNN-PZT thick films show the high ferroelectric and dielectric properties with the remnant polarization of  $20.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and the loss tangent of about 3.2% at 1 kHz. And the frequency dependences of the dielectric spectra of the PNN-PZT thick films show the relaxor property. The piezoelectric constant calculated from the  $S-V$  curve tested using the SPM is  $67\text{pm}/\text{V}$ .

**Key words:** PNN-PZT thick film; electrophoretic deposition; dielectric property; polarization hysteresis loop

电泳沉积 (EPD) 包括两个过程, 首先是悬浮在分散介质中的带电颗粒在电场作用下定向移动 (电泳), 然后是带电颗粒在电极上沉积形成致密均匀的膜材料。自 1933 年 Harsanyi<sup>[1]</sup> 首先用电泳沉积法在铂阴极上成功沉积  $\text{ThO}_2$  和钨以来, 电泳沉积作为一种厚膜制备技术, 以其设备简单、成膜快、被镀件形状不受限制、膜厚均匀可控等优点, 广泛应用于孔状结构陶瓷<sup>[2]</sup>、复合陶瓷<sup>[3]</sup>、纳米陶瓷<sup>[4]</sup> 和功能陶瓷<sup>[5]</sup> 厚膜

的制备。

Sarkar 等<sup>[6]</sup> 对电泳沉积的机理和动力学机制以及在制备陶瓷厚膜的应用方面做了详细分析。在压电陶瓷厚膜方面, Zhao 等<sup>[7]</sup> 对电泳沉积法制备  $\text{BaTiO}_3$  (BT) 陶瓷厚膜的过程和条件进行了研究。Pb (Zr,Ti)  $\text{O}_3$  (PZT) 以其良好的压电、铁电和热释电性能, 成为目前研究的热点, Tassel 等<sup>[5]</sup> 和 Li 等<sup>[8-9]</sup> 用电泳沉积法制备了 PZT 压电厚膜、PZT 功能梯度陶瓷和

PZT 压电陶瓷管; Chen 等<sup>[10]</sup>则用电泳沉积法制备了 PMN-PT 厚膜, 并对厚膜的弛豫性能进行了研究.

铌镍酸铅-锆钛酸铅 ( $0.3\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , 简称为 PNN-PZT) 体系的压电系数高于 PZT 材料, 其居里温度又高于 PMN-PT 体系材料, 因此在压电驱动器方面有着广泛的引用前景<sup>[11]</sup>. Akiyama 等<sup>[12]</sup>用丝网印刷法制备了 PNN-PZT 厚膜, 但是丝网印刷法只能制备形状简单的厚膜, 而电泳沉积法制备厚膜的形状可以不受限制. 本工作利用化学组成为  $0.3\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  的高压电系数高居里温度压电陶瓷粉体<sup>[11]</sup>, 制成电泳液, 分析了 pH 值和 Zeta 电位与悬浮液稳定性的关系, 用电泳沉积法在 Pt 金属基底上制备了性能良好的压电厚膜, 并研究了 PNN-PZT 厚膜的压电、铁电和介电性能.

## 1 实验方法

### 1.1 固相反应法制备 PNN-PZT 粉体

电泳沉积实验所用粉体通过固相反应法制备: 以高纯度的  $\text{PbO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  为原料, 按照  $0.3\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  的化学计量比精确称量, 混合均匀后经  $850^\circ\text{C}$  煅烧, 煅烧后的粉体在行星球磨机中研磨 8h 后干燥. X 射线衍射 ( $\text{CuK}\alpha$ , D/MAX-2550V, Rigaku, Tokyo, Japan) 分析表明, 该粉体为单相钙钛矿结构. 由光透式粒度分布测定仪 (SICAS-4800) 测得其粒度分布曲线如图 1 所示, 平均粒径为  $0.38\mu\text{m}$ .

### 1.2 PNN-PZT 悬浮液与厚膜的制备

将制备的 PNN-PZT 细粉以  $5\text{g}/100\text{mL}$  的浓度分散在乙醇中, 用  $\text{HNO}_3$  溶液和  $\text{NaOH}$  溶液调节悬浮液的 pH 值, 添加适量的聚乙二醇做分散剂, 超声分散 20min, 磁力搅拌 45min, 使其充分分散, 制得稳定的悬浮液. 以不锈钢为阳极, 分别以  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  和 Pt 金

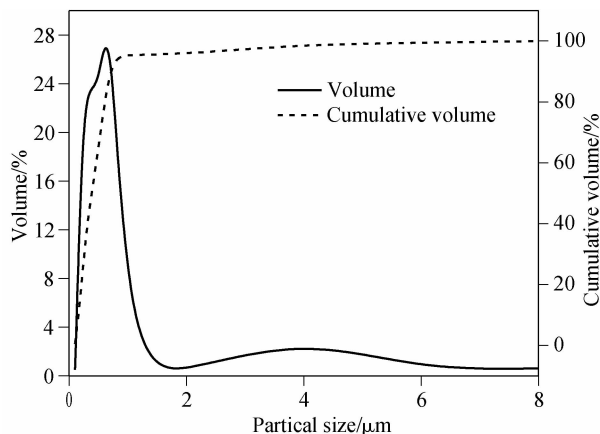


图1 PNN-PZT 粉体的粒度分布曲线

Fig. 1 Particle size distribution of the PNN-PZT powder

属为阴极, 调节两电极间距离为  $10\text{mm}$ , 通过控制沉积电压和沉积时间, 在阴极得到 PNN-PZT 厚膜生坯. 然后将此生坯在不同的温度下烧结处理, 得到最终样品.

### 1.3 样品的测试

用 pH 测量仪和 Zeta 电位分析仪 (laser particle size analyzer, Zeta Plus, Brookhaven Instruments Corp) 分别测量悬浮液的 pH 值和 Zeta 电位, 采用场发射扫描电镜 (FESEM, JSM-6700F, JEOL Corp) 观察厚膜的表面和断面形貌, 并用其附件 EDS (InCA, Oxford) 对样品的断面做元素分析. 离子溅射法 (LDM-150D 型离子溅射镀膜机, 上海电子光学研究所) 在厚膜表面镀 Au 电极后, 采用 Radiant Technologies 公司生产的 RADIANT Precision Workstation 测量厚膜的电滞回线, 用 Agilent4294A 阻抗分析仪测试厚膜在不同频率和不同温度下的介电性能. 样品在  $2\text{kV}/\text{mm}$  电场强度下极化 30min 后, 用扫描探针显微镜 (SPM, SPA400/SPI3800N, Seiko, Japan) 观察其纳米尺度的压电响应行为.

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对悬浮液稳定性的影响

电泳沉积法制备的厚膜其质量很大程度上取决于悬浮液的稳定性, 而 Zeta 电位是表征悬浮液稳定性的一个重要参数. 当 Zeta 电位大于某一数值时, 颗粒之间的静电斥力才能克服颗粒之间的范德瓦尔斯引力, 避免颗粒发生团聚.

图 2 是以酒精为溶剂, 分别在不添加剂和 2wt% 聚乙二醇作为添加剂的情况下, 不同的 pH 值所对应的 Zeta 电位. 从图中可以看出, 在没有添加聚乙二醇时, 悬浮液的等电点位于  $\text{pH} = 8$  附近, 此时 Zeta 电位为零, 颗粒表面不带电荷, 容易发生团聚而沉降.

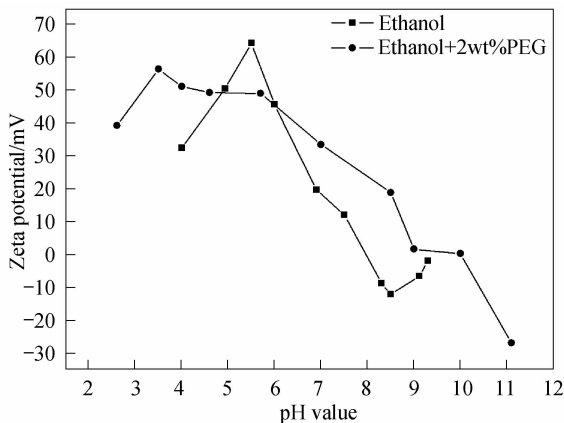


图2 PNN-PZT 乙醇悬浮液的 zeta 电位与 pH 值的关系

Fig. 2 Zeta potential of the PNN-PZT ethanol solution as a function of pH value

在 pH 值高于或低于 8 时,颗粒表面由于吸附 OH<sup>-</sup> 或 H<sup>+</sup> 离子分别带有负电荷或正电荷,且酸性条件下的 Zeta 电位较碱性条件时大. 当 pH = 5.5 时, Zeta 电位达到最大值 65mV,说明此时有大量的 H<sup>+</sup> 离子吸附在颗粒表面,大大增强了粒子之间的静电斥力,悬浮液处于最稳定的状态. 而当 pH < 5.5 或者 pH > 8.5 时, Zeta 电位开始迅速下降,根据 DLVO 理论<sup>[6]</sup>,过多的 H<sup>+</sup> 离子或 OH<sup>-</sup> 离子,增大了溶液的离子浓度,使颗粒的双电层变薄,不利于悬浮液的稳定. 悬浮液中添加适量 (2wt%) 的聚乙二醇后,等电点变为 pH = 9,当 pH = 3.5 时, Zeta 电位达到最大值 56mV,与没有添加剂时相比,悬浮液的最大 Zeta 电位有所降低,但是在 pH = 3.5 ~ 5.5 的范围内, Zeta 电位都保持在 50mV 以上. 与无添加剂的悬浮液相比,添加适量的 (2wt%) 聚乙二醇的悬浮液中,较高 Zeta 电位对应的 pH 值范围变宽,这将使悬浮液的稳定条件更容易控制.

2.2 电泳沉积条件的选择

在 PNN-PZT 悬浮液中,加入 2wt% 聚乙二醇作分散剂,调节 pH 值为 3.5,固定电极之间的距离为 10mm,沉积时间为 10min,电极间电压从 9V 逐渐增大到 30V,测得厚膜单位沉积质量与电场强度的关系如图 3 所示. 图 4 是沉积电压为 15V,沉积时间由 4min 到 10min 均匀变化,测得厚膜单位沉积质量与沉积时间的关系. 从图中看出,在沉积时间相同的情况下,电场强度的增大可使电泳沉积量相应增加. 而在固定电场强度及其它相关工艺参数的情况下,若适当延长沉积时间,也可使电泳沉积量增加. 此外,沉积量与电场强度  $E$ 、沉积时间  $t$  接近线性关系,而没有出现 Ma 所报道的抛物线形状<sup>[13]</sup>. 由 Hamak 方程<sup>[14]</sup>

$$\frac{dY}{dt} = f \cdot \mu \cdot E \cdot S \cdot c \tag{1}$$

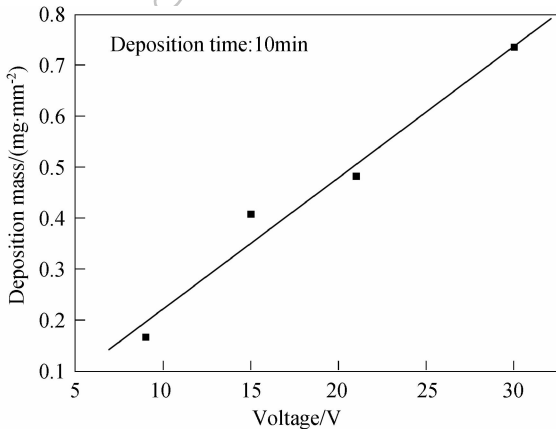


图 3 沉积时间一定时单位沉积质量与沉积电压的关系  
Fig.3 Deposition mass against applied voltage for constant deposition time

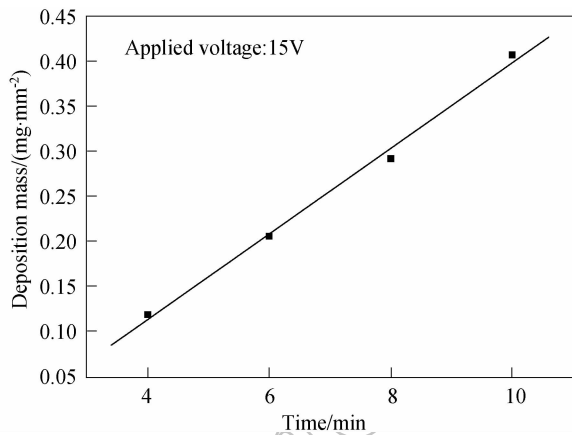


图 4 沉积电压一定时单位沉积质量与沉积时间的关系  
Fig.4 Deposition mass against time for constant applied voltage

式中:  $Y$  为沉积量 (kg);  $t$  为沉积时间 (s);  $\mu$  为电泳淌度 ( $\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ );  $S$  为电极的表面积 ( $\text{m}^2$ ),  $c$  为固体浓度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $f$  为表征电泳沉积过程中电极表面附近的所有颗粒是否都能沉积到电极表面 ( $f=1$  或者  $f<1$ ) 的因子. 当电泳沉积的时间较短,电压较低时,悬浮液的浓度变化较小,式中  $c$  值可近似认为恒定不变,在此条件下单位面积的沉积量与电场强度和沉积时间分别呈线性关系.

因此,在电泳沉积制备 PNN-PZT 厚膜的过程中,在电场强度较小、沉积时间较短的情况下,单位沉积量与沉积时间、沉积电压接近线性关系,此时可以很好地控制膜的厚度. 综合以上分析,选择 5min、21V/cm 作为电泳沉积时间及电泳沉积的电压进行实验.

2.3 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt 和 Pt 金属为基底电泳沉积制备 PNN-PZT 厚膜的微结构研究

图 5 为在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt 基底上电泳沉积的 PNN-PZT 厚膜在不同温度下烧结 30min 后的 XRD 图谱. 可以看出烧结温度为 1150℃ 的 PNN-PZT 厚膜为纯钙钛矿结构,没有观察到杂相. 当烧结温度升高到 1200℃,样品中开始出现焦绿石相,这是由于 PbO 的熔点为 888℃,当温度高于此温度时, PbO 开始挥发扩散到基底,导致了焦绿石相的生成,此现象在电泳沉积法制备 PMN-PT 厚膜的过程中也有发生<sup>[10]</sup>. 另外,从主峰高度的变化可以看出,随着烧结温度升高,钙钛矿相的量减少,焦绿石相的量增加,当烧结温度达到 1240℃ 时,焦绿石相的主峰高度超过钙钛矿相,这是因为烧结温度越高, PbO 挥发越严重,使更多的钙钛矿相转化成焦绿石相. 图 6 所示样品的 SEM 照片和 EDS 能谱也证实了以上观点,经过 1240℃ 烧结的厚膜表面 (图 6(c)) 有明显的焦绿石相存在,而且断面的 SEM 照片 (图 6(d)) 清晰地显示了三层结构:基底、扩散层和厚膜. 图 6(e) 是经过

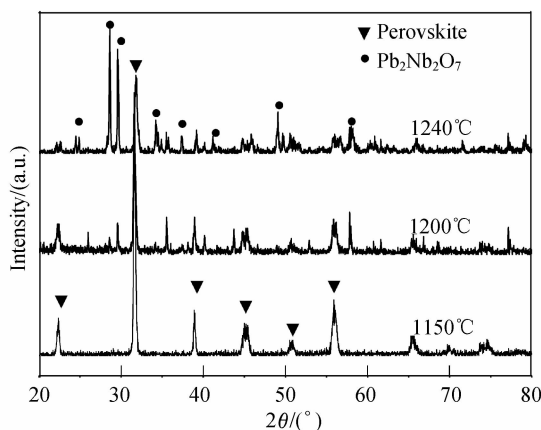


图 5 在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  基底上电泳沉积的 PNN-PZT 厚膜在不同温度下烧结 30min 后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns for the PNN-PZT thick films deposited on the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  substrate and sintered at different temperatures for 30min

1240℃ 烧结后的样品断面的背散射电子像, 可以看到扩散现象严重, 而扩散层 A 处的 EDS 能谱分析 (图 6(f)) 也证实了大量的铅扩散到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基底<sup>[15]</sup>, 导致膜的厚度只有几个微米, 基底 Pt 电极受到严重破坏, 使电学性能的测试无法进行。

对比图 6 中不同温度烧结的厚膜的 SEM 照片 (图 6(a~c)) 还可以发现, 随着烧结温度的升高, 厚膜晶粒尺寸逐渐增大, 厚膜逐渐致密, 但气孔始终存在, 并且有焦绿石相出现。可能的原因有两个: 一是用电泳沉积的方法制备厚膜, 驱动力较小, 厚膜素坯中的颗粒堆积不够紧密, 无法形成足够多的颗粒接触, 固相扩散困难, 影响后面的致密化过程。另一个原因是在烧结的中期, 在表面张力的作用下颗粒间位置重排并接触, 生成晶界, 使厚膜收缩并致密化,

而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基底收缩相对较小, 这将阻碍厚膜的收缩, 使厚膜致密化烧结困难。

制备 PNN-PZT 厚膜时,  $\text{PbO}$  的挥发与扩散是焦绿石相产生的主要原因<sup>[16]</sup>。为了抑制  $\text{PbO}$  的挥发, 通常在封闭的坩埚中加入  $\text{PbZrO}_3$  粉料, 形成  $\text{PbO}$  气氛, 以防止  $\text{PbO}$  挥发造成试样组分发生变化。在厚膜烧结的过程中还存在  $\text{PbO}$  与基底之间的扩散问题, 为了减少  $\text{PbO}$  与基底之间的扩散对厚膜组分的影响, 实验选择了性能稳定、均匀致密的 Pt 金属作为电泳沉积制备 PNN-PZT 厚膜的基底。图 7 是以 Pt 金属为基底用电泳沉积法制备 PNN-PZT 厚膜经过 1200℃ 烧结 30min 后的 SEM 照片。可以发现, 与  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  基底相比, 以 Pt 金属为基底在相同条件下制备的 PNN-PZT 厚膜, 结构致密, 表面平整均匀, 晶粒生长充分, 且没有焦绿石相的产生。

## 2.4 电泳沉积法制备 PNN-PZT 厚膜电学性能的研究

在 PNN-PZT 厚膜表面利用离子溅射法镀  $1\text{mm}^2$  的 Au 作为上电极, Pt 基底作为底电极, 测试 PNN-PZT 厚膜的介电常数。图 8 为 PNN-PZT 厚膜的介电常数和介电损耗随温度变化的关系, 可以发现, 介电温谱出现了频率色散现象, 即介电常数随测试频率增加而减小。这是因为在 PNN-PZT 体系中, PNN 是弛豫铁电体<sup>[17]</sup>, 而 PZT 是正常铁电体, 当含有 30mol% 的弛豫铁电体 PNN 时, 该体系表现出一定的弛豫特性。为了进行比较, 图 8 中同时给出了普通固相反应法制备的 PNN-PZT 陶瓷块体的介电温谱图。可以发现, 与 PNN-PZT 陶瓷块体相比, 电泳沉积法制备的 PNN-PZT 厚膜的室温介电常数和最大介电常数均较小, 其可能的原因是底电极与厚膜之间形成

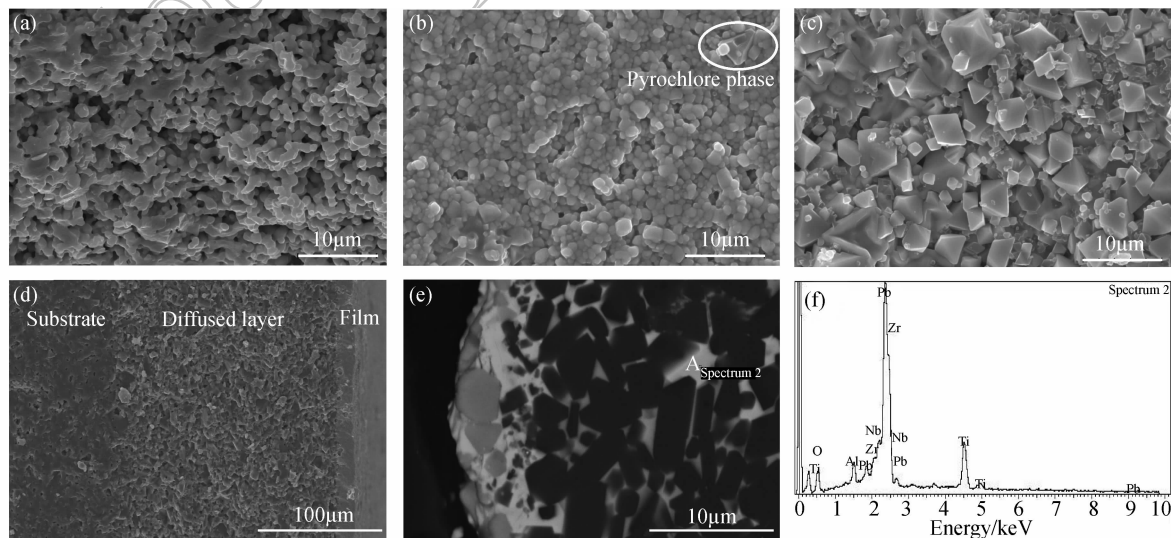


图 6 在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  基底上电泳沉积的 PNN-PZT 厚膜在不同温度下烧结 30min 后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the PNN-PZT thick films deposited on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  substrate sintered at different temperatures Surface: (a) 1150℃; (b) 1200℃; (c) 1240℃; (d) cross-section and EDS analyses ((e) Backscattered electron image (f) EDS spectrum)

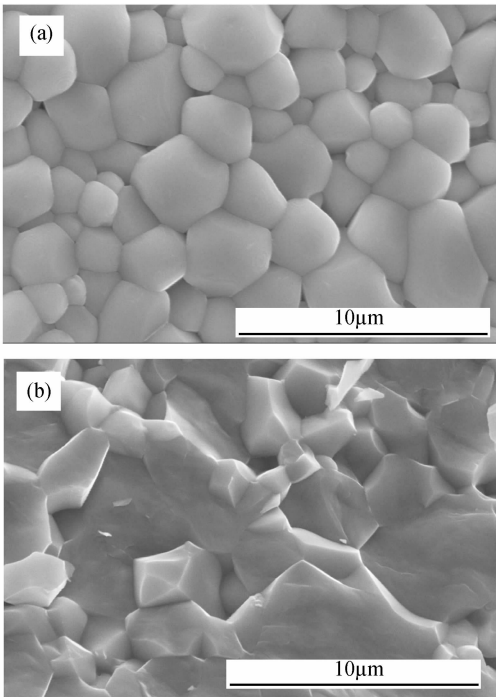


图 7 在 Pt 金属基底上电泳沉积的 PNN-PZT 厚膜经过 1200℃ 烧结 30min 后的表面(a)和断面(b)SEM 照片  
Fig. 7 SEM images of the PNN-PZT thick film deposited on Pt foil substrate sintering at 1200℃ for 30min ((a) Surface; (b) Cross-section)

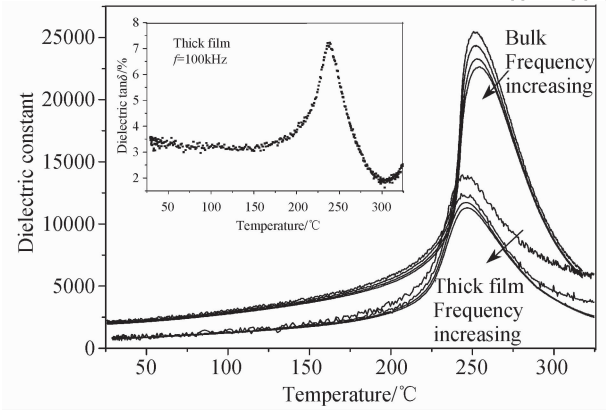


图 8 电泳沉积法在 Pt 金属基底上制备的 PNN-PZT 厚膜和普通固相反应法制备的陶瓷块体的介电温谱( $\epsilon-T$ )  
Fig. 8 Dielectric spectra of the PNN-PZT thick films deposited on Pt foil substrate and bulk prepared by the solid state reaction method

了介电常数较小的过渡层以及基底对厚膜的夹持作用<sup>[18]</sup>. 插图 为 PNN-PZT 厚膜的介电损耗与温度的关系, 室温下样品的介电损耗只有 3.2%, 最大介电损耗也仅为 7.2%, 说明 PNN-PZT 厚膜已经达到了较高的致密度.

图 9 给出了在 Pt 金属基底上电泳沉积法制备的 PNN-PZT 厚膜, 在室温下、频率为 1kHz 时测得的介电常数随电压变化的  $\epsilon-V$  曲线. 可以看出,  $\epsilon-V$  特

性在正负偏压下曲线呈不对称分布, 具体表现为两个方面:(1) 介电常数最大值在电压为 7V 的位置, 而不是零电压处;(2) 最大正负偏压处的介电常数值不相等, 最大负偏压下介电常数高于最大正偏压下的介电常数. 这是由于下电极为基底 Pt, 面积较大, 厚膜在其上生长, 在热处理的过程中容易形成过渡层, 而上电极为厚膜经过热处理后溅射上去的 Au 电极, 面积较小, 不易产生过渡层. 由于 PNN-PZT 膜上下电极间的界面厚度和结构均不同, 因此介电系数等电学性质存在一定差异, 从而引起  $\epsilon-V$  曲线不对称.

PNN-PZT 厚膜在不同电压下的电滞回线如图 10 所示, 可以看到完好的  $P-E$  曲线, 并且随着电压的增大, 最大极化没有明显的增加, 说明电滞回线基本达到饱和. 该膜的最大极化强度  $P_{\max}=29.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 剩余极化  $P_r\approx 20.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 矫顽场  $E_c=13.0\text{kV}/\text{cm}$ .

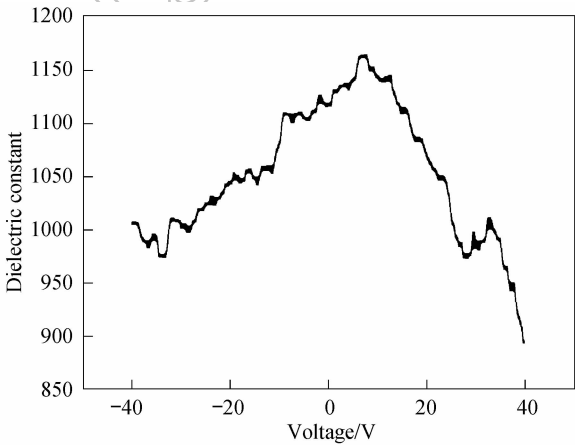


图 9 在 Pt 金属基底上电泳沉积的 PNN-PZT 厚膜的介电常数与电压的关系( $\epsilon-V$ )  
Fig. 9 Voltage dependence of the dielectric constant for the PNN-PZT thick film deposited on Pt foil substrate

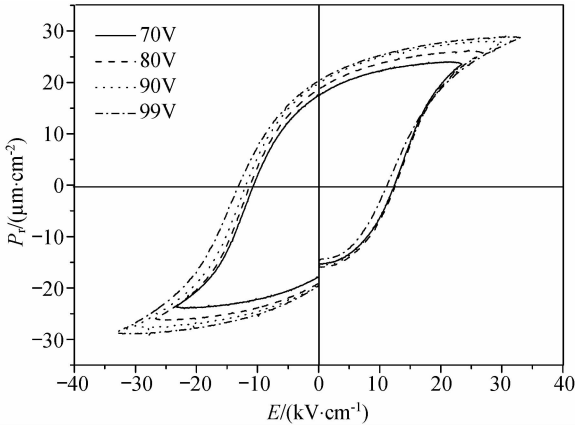


图 10 在 Pt 金属基底上电泳沉积的 PNN-PZT 厚膜的电滞回线( $P-E$ )  
Fig. 10 Polarization hysteresis loops of the PNN-PZT thick films deposited on Pt foil substrate

图 11 是利用扫描探针显微术 (SPM) 压电响应模式测定的位移与电压之间的关系. 因为 SPM 探针的针尖直径只有 20nm 左右, 所以测得的压电效应为纳米尺度单畴化的压电效应. 图中多个曲线是同一铁电畴中不同位置的压电响应曲线, 基本一致, 说明性能稳定, 能够反映样品单畴化的纳米尺度压电性能. 由此曲线计算得出压电常数为 67pm/V, 远小于同组分的陶瓷块体材料. 这是因为对于铁电膜而言, 由于衬底夹持效应的影响, SPM 所测得的压电常数一般为有效压电常数值, 小于其本征压电常数. 样品的宏观压电常数有待进一步研究.

### 3 结论

利用电泳沉积技术从稳定的乙醇悬浮液中制备了均匀致密、性能良好的 PNN-PZT 厚膜. 在 PNN-PZT 的乙醇悬浮液中加入 2wt% 聚乙二醇作为分散剂, 悬浮液在 pH = 3.5 ~ 5.5 较宽的范围内存在较高的 Zeta 电位, 悬浮液较为稳定. 用 21V 的恒定电压, 在 Pt 金属基底上电泳沉积 5min, 得到了均匀无裂纹的

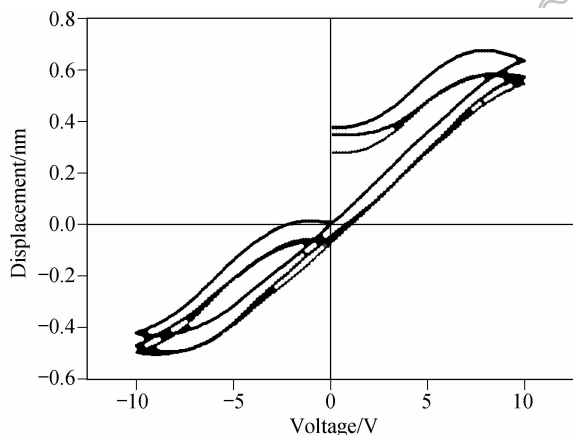


图 11 在 Pt 金属基底上电泳沉积的 PNN-PZT 厚膜的压电响应曲线 (S-V)

Fig. 11 Electric field induced displacement of the PNN-PZT thick films deposited on Pt foil substrate

PNN-PZT 厚膜. 经过 1200°C 热处理 30min 后, 厚膜结构致密, 晶粒生长充分, 无焦绿石相. 该 PNN-PZT 厚膜具有良好的铁电压电性能, 剩余极化强度  $P_r$  达到  $20.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 纳米尺度单畴化的有效压电系数为 67pm/V.

### 参考文献:

- [1] Harsanyi E. Method of Coating Radiant Bodies, U. S. Patent, No. 1897902, 1933.
- [2] Mayr H, Ordnung M, Ziegler G. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**(24): 8138-8143.
- [3] Wang Z, Shemilt J, Xiao P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**(2): 183-191.
- [4] Limmer S J, Seraji S, Wu Y, et al. *Adv. Func. Mater.*, 2002, **12**(1): 59-64.
- [5] Tassel V J, Randall C A. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**(6/7): 955-958.
- [6] Sarkar P, Nicholson S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(8): 1987-2002.
- [7] Zhao J L, Wang X H, Li L T. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **99**(2/3): 350-353.
- [8] Li T, Ma J, Chen Y H. *Ceram. Inter.*, 2004, **30**(7): 1803-1805.
- [9] Chen Y H, Ma J, Li T. *Ceram. Inter.*, 2004, **30**(5): 683-687.
- [10] Chen J, Fan H, Chen X, et al. *J. Alloys Compd.*, 2009, **478**(1/2): 853-857.
- [11] Bamiere F, Benkert K, Radanielina M, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(13): 3613-3617.
- [12] Akiyama Y, Yamanaka K, AFujisawa E, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(9B): 5524-5527.
- [13] Ma J, Cheng W. *Mater. Lett.*, 2002, **56**(5): 721-727.
- [14] Omer O, Biest V D, Vandeperre L. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, **29**: 327-352.
- [15] Holc J, Hrovat M, Kosec M. *Mater. Res. Bull.*, 1999, **34**(14/15): 2271-2278.
- [16] Fan Huiqing, Kim Hyoun-Ee. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(3): 636-638.
- [17] Fan H J, Kuok M H, Ng S C, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(4): 2262-2266.
- [18] Gentil S, Damjanovic D, Setter N. *J. Electroceram.*, 2004, **12**(3): 151-161.