

钠过量 $0.94(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.06\text{LiNbO}_3$ 无铅压电陶瓷显微结构和电学性能的研究^①

马 余, 薛旦旦, 陈志谦, 蒋显全,
刘 岗, 徐尊平, 陈 异

西南大学 材料与能源学部, 重庆 400715

摘要: 采用固相合成法制备了 $0.94(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{NbO}_3\text{-}0.06\text{LiNbO}_3$ 无铅压电陶瓷, 并对钠过量对陶瓷的晶体结构、显微形貌、电学性能的影响进行了研究. XRD 测试结果显示, 所研究的所有陶瓷样品均为单一钙钛矿结构, 而且在室温下均为正交相和四方相两相共存. 当 $x=0.01$ 时, 陶瓷具有最优的压电性能, 其压电常数 d_{33} 、相对介电常数 ϵ_r 、平面机电耦合系数 K_p 和厚度机电耦合系数 K_t 分别为 255 pC/N, 850, 0.46 和 0.42. 研究结果可以为 KNN 基压电陶瓷的结构和性能调控提供有益的参考.

关键词: 无铅压电陶瓷; KNN; 压电性能; 钙钛矿

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)12-0185-06

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 基压电陶瓷由于优异的压电和介电性能, 广泛应用于换能器、驱动器以及滤波器、谐振器等电子器件领域^[1-4]. 然而, PZT 中铅的含量在 60% 以上, 使得这种材料在生产、使用和废弃后处理过程中严重危害人类健康及生存的环境^[1-2]. 因此, 研究开发无污染的高性能无铅压电陶瓷具有重大的科学意义和社会意义. 在无铅压电陶瓷的研究中, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) 基陶瓷兼具优异压电性能和高居里温度, 获得了人们极为广泛的关注^[3]. KNN 基陶瓷存在的最大问题就是烧结性差, 在高温中碱金属挥发严重, 采用传统烧结工艺难以获得致密的 KNN 陶瓷. 虽然新的制备工艺, 如热压烧结^[5]、放电等离子烧结^[6] 能较好地解决这一问题, 但是与传统烧结工艺相比, 这些新工艺因成本高、工艺复杂而很难实现大规模的工业生产. 因此, 通过掺杂改性的方式来改善 KNN 陶瓷的烧结特性和电学性能, 实现用传统烧结工艺制备出高性能的 KNN 系列陶瓷是目前研究的主要方向.

Li^+ 是最常见的掺杂离子, 这是因为 Li^+ 能够取代 A 位离子, 可以降低正交-四方相的相变温度, 进而增加压电性能^[7-8]. 如 Guo 等人发现 $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}x\text{LiNbO}_3$ 陶瓷, 在 $x=0.06$ 时由于正交相-四方相之间的多晶型相界降低至常温附近, 从而表现出明显增强的压电性能, d_{33} 达到 235 pC/N^[7]. 此外, 众所周知, KNN 基压电陶瓷中的碱金属在高温时极易挥发, 以往的很多文献中通常采用往陶瓷中加入过量的碱金属来补偿碱金属的挥发, 从而大大改善其压电性能^[8-10], 这些文献大多对 KNN 基压电陶瓷中所有的碱金属如 Na、K 等同时进行补偿^[8-10]. 然而, 实际情况是 K^+ 的离子半径 (0.133 nm) 大于 Na^+ 的离子

① 收稿日期: 2016-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(51402243); 西南大学基本科研业务费专项资金项目(XDJK2014C111); 重庆市“121”重大工程项目(cstc2014fzktjcsf50015); 重庆市科技攻关项目(cstc2012ggys0001, cstc2014jcyjys0001, cstc2015jcyjys0007).

作者简介: 马 余(1991-), 男, 重庆巴南人, 硕士研究生, 主要从事碱金属铌酸盐无铅压电陶瓷方面的研究.

通信作者: 陈 异, 副教授.

半径(0.097 nm), 因此在高温下 Na 的挥发往往远大于 K^[11]. 因此, 在 KNN 陶瓷中 Na 应优先进行适当的补偿^[11-13]. 本文以正交相和四方相共存的具有优异性能的 0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.06LiNbO₃ 成分为基础, 设计了钠过量的 0.94(K_{0.5}Na_{0.5+x})NbO₃-0.06LiNbO₃ (KN_xN-LN)陶瓷, 研究 Na 过量添加对陶瓷的显微形貌、晶体结构和电学性能的影响.

1 实验过程

采用传统固相合成法制备 KN_xN-LN ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$)陶瓷样品. 首先将原料 Na₂CO₃ (99.8%), K₂CO₃ (99%), Nb₂O₅ (99.5%) 和 Li₂CO₃ (98%) 按化学计量进行配制, 然后加入适量无水乙醇采用球磨法进行混合研磨, 研磨介质为玛瑙球, 研磨时间 24 h. 研磨好的粉料烘干后放入烧结炉中在 800 °C 预烧 4 h. 预烧粉料冷至室温后再次进行研磨, 然后再加入适量的聚乙烯醇(PVA)进行混合造粒. 之后采用干压法将粉料压制成直径 $\varphi=10$ mm, 厚 $d=1$ mm 的坯体, 轴向压力为 10 MPa. 接着将压坯放入密封的刚玉坩埚内在 450 °C 排胶 2 h, 然后将炉温升至 1 060~1 100 °C 进行高温烧结, 保温时间均为 2 h.

用 Shimadzu 公司生产的 XRD-6100 型 X 射线衍射仪(XRD)对 KN_xN-LN 陶瓷进行了结构分析, 采用 JEOL 公司生产的 JSM-6610 型扫描电子显微镜(SEM)对陶瓷样品进行表面形貌观察. 用以电学性能测试的样品采用烧渗银法上电极, 首先在两端面上银浆, 然后在 700 °C 烧结 10 min. 利用 Keysight 公司生产的 E4980A LCR 数字电桥和高温电阻炉共同组建的专用装置, 在计算机控制下对陶瓷的介电温谱曲线进行了测试. 陶瓷样品的极化在 120 °C 硅油环境中进行, 电场强度为 4~5 kV/mm, 极化时间为 20~40 min. 极化好的样品放置 24 h 后, 使用无锡裕天科技有限公司生产的 YE2730A 准静态 d_{33} 测量仪测试其压电常数 d_{33} , 采用 Keysight 公司生产的 E4980A LCR 数字电桥测试其相对介电常数 ϵ_r , 用 E4990A 阻抗分析仪利用谐振一反谐振法测试其平面机电耦合系数 K_p 和厚度机电耦合系数 K_t .

2 结果与讨论

2.1 KN_xN-LN 陶瓷的显微形貌

图 1 为 KN_xN-LN 陶瓷表面的 SEM 图, 所有样品的烧结温度均为 1080 °C. 由图 1 可以看出, 在本文所研究的成分范围内陶瓷的显微组织均比较致密, 孔隙较少. 此外, 陶瓷的晶粒形状均比较规则, 尤其是在 $x \leq 0.005$ 时, 如图 1(a)、图 1(b)所示. 不过, 从图 1(c)、图 1(d)中可以看出, 当 $x \geq 0.01$ 时, 陶瓷的晶粒不再呈完全的方形, 这说明在高温烧结时陶瓷的晶界部分熔化. 陶瓷的晶粒大小随过量 Na 的少量加入明显减小, $x=0.005$ 时, 如图 1(b)所示, 这应该是因为高温烧结时碱金属发生挥发, 从而造成在纯 KNN-LN 陶瓷的钙钛矿结构中的 A 位产生大量的空位, 从而促进空位扩散的进行, 因此有利于陶瓷的烧结. 少量添加过量的 Na 可全部进入钙钛矿结构中占据 A 位, 弥补碱金属的挥发, 减少 A 空位, 因而陶瓷的烧结活性降低, 晶粒变小. 如图 1(c)、图 1(d)所示, 当 $x \geq 0.01$ 时, 陶瓷的晶粒大小随 Na 添加量的增加逐渐增大, 这是因为过量的 Na 使得烧结时在晶界更容易形成 Na₂O+K₂O+Li₂O 低共熔点化合物^[13-15], 从而促进陶瓷的烧结.

2.2 KN_xN-LN 陶瓷的晶体结构

图 2(a)为常温下测得的 KN_xN-LN 陶瓷的 XRD 图谱, 利用 PDF # 71-0945 对图中的衍射峰进行了标定. 从图 2(a)可以看出, 在我们所研究的成分范围, 陶瓷具有单一的钙钛矿结构, 没有明显的其他相的衍射峰存在. 为进一步研究相结构的变化, 我们对 45~47°角附近的衍射图谱进行了放大处理, 如图 2(b)所示. 从图 2(b)中可以清楚地看出, 所有成分(002)衍射峰和(200)衍射峰之间的峰强比均没超过 2:1, 这说明陶瓷同时具有正交对称性和四方对称性^[16]. 此外, 从图中还可以发现, 峰强比 $I_{(002)}/I_{(200)}$ 随 x 的增大有逐渐增大的趋势, 这说明随着过量 Na 的添加, 陶瓷中正交相逐渐增多, 四方相逐渐减少^[16].

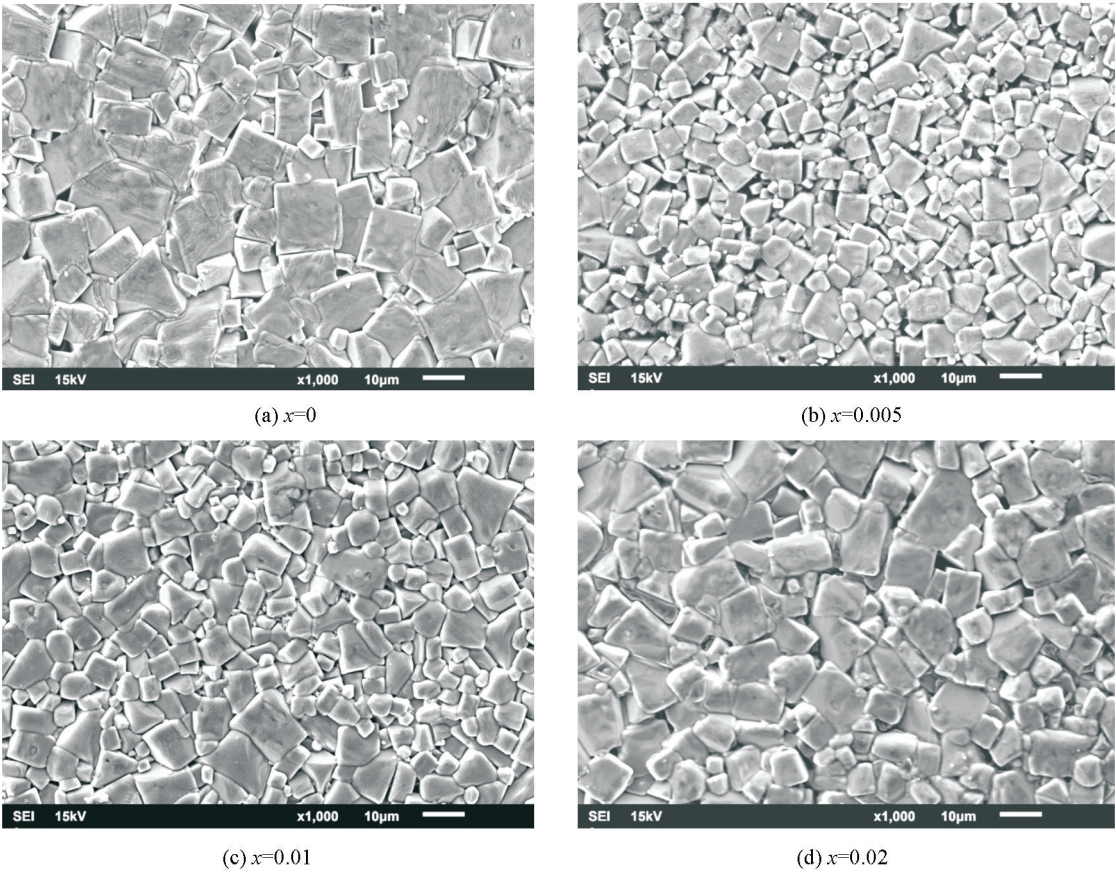


图 1 KN_xN-LN 陶瓷表面的 SEM 图

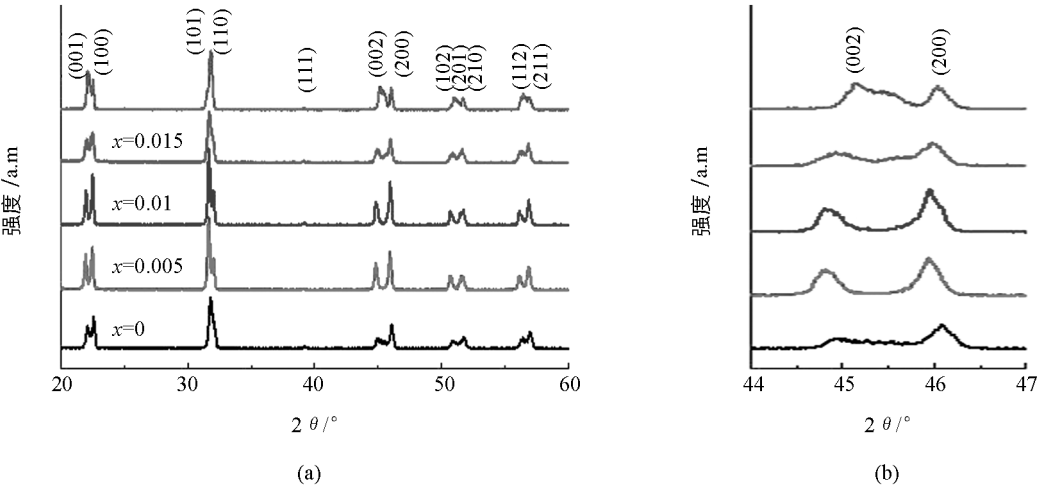


图 2 KN_xN-LN 陶瓷的 XRD 图谱

图 3 是根据图 2 的 XRD 图谱由布拉格公式计算得到的 KN_xN-LN 陶瓷的晶格常数. 从图 3 中可以明显地看出, 随着 x 的增加, 晶格常数 a 和 c 均先增大后减小, 这是因为如前所述 KNN-LN 陶瓷在高温烧结时不可避免地会有碱金属的挥发, 从而产生 A 空位. 当少量添加过量 Na 时, Na 能够填补空位, 从而使晶格常数增大. 但随着 Na 的进一步增加, Na 将不可避免地会部分取代 K 的位置, 由于 Na⁺ 的离子半径 (0.094 nm) 小于 K⁺ (0.133 nm) 的离子半径^[11], 因此导致晶格常数有所减小.

2.3 KN_xN-LN 陶瓷的介温特性

图 4 为 KN_xN-LN 陶瓷在 10 kHz 时的相对介电常数(ϵ_r)随温度的变化关系曲线. 从图 4 中可以看出, 所有陶瓷样品的介电常数均呈现典型的温度依赖关系, 此外所有样品在测试的温度范围均具有两个介电

峰, 低温介电峰对应于陶瓷的正交与四方相的转变温度(T_{o-t}), 而高温介电峰对应于四方与立方相的转变温度(居里温度, T_c). 从图 4(b)中可以看出, 陶瓷的 T_c 随 x 增大有明显逐渐降低的趋势, 这可能是因为添加过量的 Na, 在钙钛矿结构中可能形成 A 空位或 B 空位, A 空位或 B 空位均会降低 A 位阳离子与具有铁电活性的 BO_6 八面体间的相互耦合作用, 使铁电畴的稳定程度降低, 导致 T_c 降低. 不过本文所研究成分范围的 KN_xN -LN 陶瓷的居里温度均在 475 °C 以上, 远高于纯 KNN 的 420 °C. 众所周知, 在居里温度以上, 压电陶瓷一般为具有对称中心的顺电相, 不具备压电效应, 因而高的居里温度对于压电陶瓷来说具有十分重要的意义.

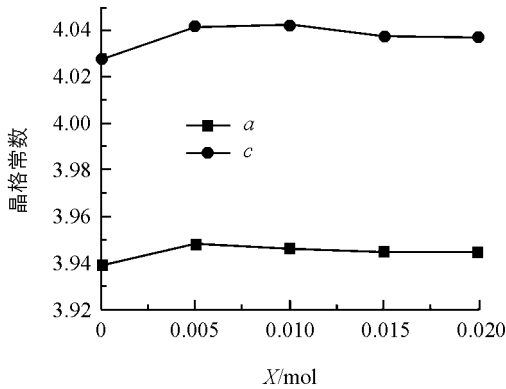


图 3 KN_xN -LN 陶瓷的晶格常数

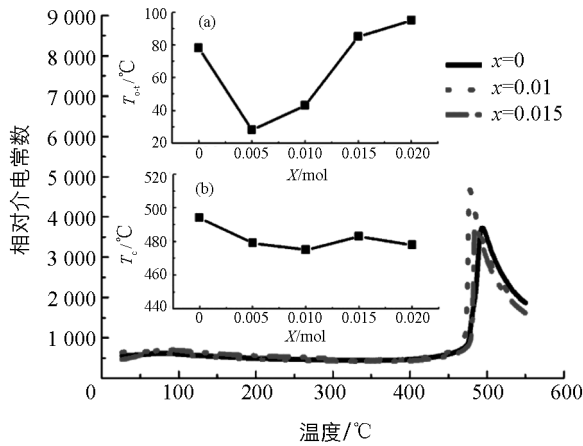


图 4 KN_xN -LN 陶瓷在 10 kHz 时的
相对介电常数(ϵ_r)与温度的关系

此外, 由图 4(a)可看出, 在未添加过量 Na($x=0$)时, KN_xN -LN 陶瓷的 T_{o-t} 为 78 °C, 随着 Na 的添加, 陶瓷的 T_{o-t} 先降低后升高. 根据文献, Li^+ 的加入可以降低 T_{o-t} [7], 而 Na^+ 的过量会造成 T_{o-t} 增加 [12]. 所以当 $x \leq 0.005$ 时, 由于 Na 的微量添加能够填补 A 空位, 因而使得陶瓷的 T_{o-t} 移向低温. 但随着 Na 含量的进一步增加, 当 $x \geq 0.01$ 时, Na 将部分取代钙钛矿结构中的 Li, 使 Li 的相对含量逐渐减小, 因此, T_{o-t} 逐渐移向高温. 不过本文所研究陶瓷的 T_{o-t} 均在室温附近, 表明这些陶瓷在室温应是处于正交相和四方相共存状态, 这与上述 XRD 的结果相一致.

2.4 KN_xN -LN 陶瓷的压电性能

图 5 为 KN_xN -LN 陶瓷的压电性能. 从图 5(a)中可以看出, 在未添加过量 Na($x=0$)时, 陶瓷的压电常数 d_{33} 为 208 pC/N、相对介电常数 ϵ_r 为 522, 随着过量 Na 的添加, 陶瓷的 d_{33} 和 ϵ_r 先逐渐增大, 当 $x=0.01$ 时, d_{33} 和 ϵ_r 均达到最大值, 分别为 255 pC/N 和 850, 而当 Na 含量进一步增加时, 陶瓷的 d_{33} 和 ϵ_r 开始减小.

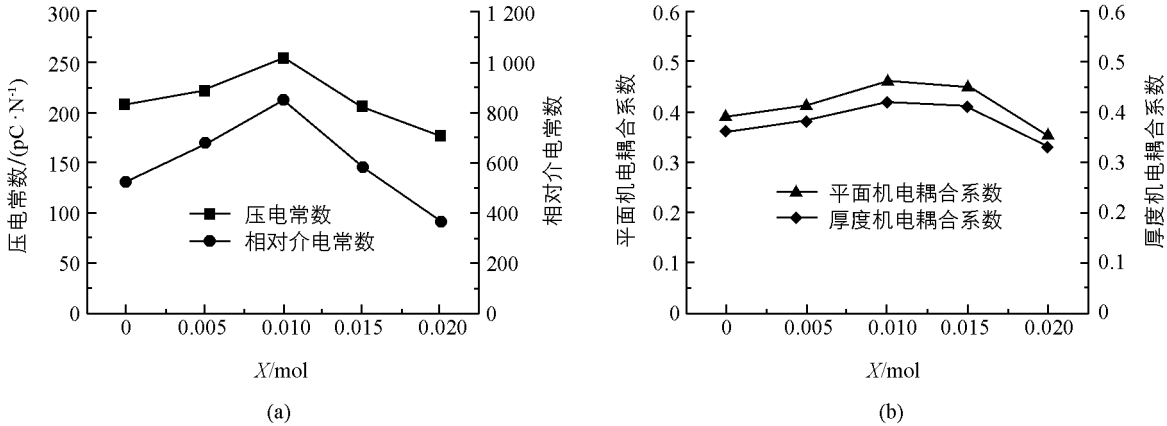


图 5 KN_xN -LN 陶瓷的压电性能

另外,从图 5(b)中可以得知,陶瓷的平面机电耦合系数 K_p 、厚度机电耦合系数 K_t 与压电常数 d_{33} 的变化趋势一致,均为先增大后减小,在 $x=0.010$ 处,达到最大值, K_p 为 0.46 和 K_t 为 0.42. 以上数据表明,适当的 Na 过量整体上提高了 KN_xN -LN 陶瓷的压电性能. 这是因为 Na 在高温烧结中易于挥发,过量的 Na 则弥补 KNN-LN 中的碱金属,使得陶瓷的成分更接近化学计量比,压电性能也随之提高,此时过量的 Na 起到软掺杂的作用. 但当 Na 的补偿达到饱和,再继续添加过量的 Na,会造成 B 空位,在陶瓷中产生缺陷电荷,形成偶极子,降低压电性能^[12]. 同时,过多的 Na 可能会在晶界处形成液相,晶界间物质过多,晶格运动和形变会受到限制,畴壁运动变得更加困难,严重影响压电性能,使得压电常数和机电耦合系数降低. 另外, KNN-LN 陶瓷的相对介电常数、压电常数和机电耦合系数与成分之间的关系具有相同的变化趋势,这一点与大多数其他压电陶瓷体系相同^[12].

3 结 论

采用传统陶瓷制备工艺合成了 KN_xN -LN 陶瓷,并对陶瓷的晶体结构、显微形貌、电学性能进行了分析研究,得出如下结论:

- 1) 在所研究成分范围内, KN_xN -LN 陶瓷为单一的钙钛矿结构,而且在室温下均为正交相和四方相共存.
- 2) 由于减少 A 空位和形成液相的共同作用,使得陶瓷的晶粒随着 x 增加先减小后增大.
- 3) 随着 x 的增加,陶瓷的压电性能先增大后减小,在 $x=0.01$ 处,陶瓷具有最佳的压电性能,其压电常数 d_{33} 为 255 pC/N、相对介电常数 ϵ_r 为 850、平面机电耦合系数 K_p 为 0.46、厚度机电耦合系数 K_t 为 0.42.

参考文献:

- [1] WU Jia-gang, XIAO Ding-quan, ZHU Jian-guo, et al. Potassium-Sodium Niobate Lead-Free Piezoelectric Materials: Past, Present, and Future of Phase Boundaries [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(7): 2559—2595.
- [2] LI Jing-feng, WANG Ke, ZHU Fang-yuan, et al. (K, Na) NbO_3 -Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(12): 3677—3696.
- [3] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-Free Piezoelectric [J]. Nature, 2004, 432(7013): 84—87.
- [4] 姚吉伦, 张 星, 周 振, 等. 陶瓷膜技术在水处理中的研究进展 [J]. 重庆理工大学学报(自然科学版), 2016, 30(12): 69—74.
- [5] JAEGER R E, EGRETTON L. Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1962, 45(5): 209—213.
- [6] ZHANG Bo-ping, LI Jing-feng, WANG Ke, et al. Compositional Dependence of Piezoelectric Properties in $Na_xK_{1-x}NbO_3$ Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(5): 1605—1609.
- [7] GUO Y P, KAKIMOTO, OHSATO H. Phase Transition Behavior and Properties of ($Na_{0.5}K_{0.5}$) NbO_3 - $LiNbO_3$ Ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(18): 4121—4123.
- [8] 冉启义, 张 耕, 赵佰强. 铌酸锂晶体中的氢离子及其影响的第一性原理研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2015, 37(11): 98—102.
- [9] LIN Dun-min, KIN Wing kwok, HELEN Lai-wa Chan. Effect of Alkali Elements Content on the Structure and Electrical Properties of ($K_{0.48}Na_{0.48}Li_{0.04}$)($Nb_{0.90}Ta_{0.04}Sb_{0.06}$) O_3 Lead-Free Piezoelectric Ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(11): 2765—2767.
- [10] LEE S C, YEO H G, CHO J H, et al. Alkali Metal Non-Stoichiometric Effects in ($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 Based Piezoelectric Ceramics [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2010, 56(12): 453—456.

- [11] ZHAO Xiao-kun, ZHANG Bo-ping, ZHAO Lei, et al. Modified Phase Transition and Electrical Properties of $[\text{Li}_{0.05}(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.48})_{0.95}](\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramic by Sintering Temperature [J]. *Rare Metals*, 2012, 31(6): 590—594.
- [12] LI Hai-tao, ZHANG Bo-ping, SHANG Peng-peng, et al. Phase Transition and High Piezoelectric Properties of $\text{Li}_{0.058}(\text{Na}_{0.52+x}\text{K}_{0.48})_{0.942}\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(2): 628—632.
- [13] KIM M S, LEE D S, PARK E C, et al. Effect of Na_2O Additions on the Sinterability and Piezoelectric Properties of Lead-Free $95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ -5 LiTaO_3 Ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(13): 4121—4124.
- [14] KIM M S, JEONG S J, SONG J S. Microstructures and Piezoelectric Properties in the Li_2O -Excess $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ -0.05 LiTaO_3 Ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(10): 3338—3340.
- [15] WANG Ke, LI Jing-feng, LIU Nan. Piezoelectric Properties of Low-Temperature Sintered Li-Modified $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(9): 092904.
- [16] HUANG Yan-qiu, DU Hai-wei, FENG Wei, et al. Influence of SrZrO_3 Addition on Structural and Electrical Properties of $(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.51}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.04}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectrical Ceramics [J] *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 590: 435—439.

Microstructure and Electrical Properties of Sodium-Excess $0.94(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -0.06 LiNbO_3 Lead-Free Piezoceramics

MA Yu, XUE Dan-dan, CHEN Zhi-qian, JIANG Xian-quan,
LIU Gang, XU Zun-ping, CHEN Yi

Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: A $0.94(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{NbO}_3$ -0.06 LiNbO_3 lead-free piezoceramics was synthesized with the solid-state reaction method, and its crystal structure, microstructure, and electrical properties were investigated. The X-ray diffraction results showed that all samples of the studied ceramics possessed a pure perovskite structure, and orthorhombic and tetragonal phases co-existed at room temperature. When $x=0.01$, the ceramics showed the optimum piezoelectric properties, and the piezoelectric constant d_{33} , relative dielectric constant ϵ_r , planar electromechanical coupling factor K_p and thickness electromechanical coupling factor K_t were 255 pC/N, 850, 0.46 and 0.42, respectively. The research results in this paper could provide a beneficial reference for the regulation of the structure and properties in KNN-based piezoelectric ceramics.

Key words: lead-free piezoceramics; potassium sodium niobate (KNN); piezoelectric property; perovskite

责任编辑 汤振金