

文章编号: 1000-324X(2007)03-0465-04

Li 改性铌钽酸钾钠无铅压电陶瓷的研究

江向平¹, 胡晓萍^{1,2}, 江福兰¹, 刘晓冬², 殷庆瑞³

(1. 景德镇陶瓷学院 材料工程系, 景德镇 333001; 2. 东华理工学院 材料工程系, 抚州 344000; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 利用固相反应法制备了 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 系无铅压电陶瓷, 研究了不同 Li 含量 (x 分别为 0、0.02、0.04、0.06、0.08) 样品的显微结构、物相组成及电性能. 结果表明, Li 含量的改变对其物相组成、压电性能、铁电性能、介电性能都有显著影响. 当 Li 含量 x 从 0 增大到 0.04 时, 其压电性能相应提高, 当 Li 含量 x 超过 0.04 时, 压电性能明显下降; 在 $x=0.04$ 时综合性能最好, 其压电常数 d_{33} 高达 260 pC/N, 介电损耗 $\tan\delta$ 为 0.027, 平面机电耦合系数 k_p 值达到 50%, 剩余极化强度 P_r 为 $22\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 矫顽电场 E_c 为 $0.95\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, 居里温度为 316°C . 另外, 随着 Li 含量增加, 该系统的矫顽电场明显增强, 居里温度有所提高.

关键词: 铌钽酸钾钠; 无铅压电陶瓷; 压电性能; 铁电性能; 介电性能

中图分类号: TM282 **文献标识码:** A

Li-modified Sodium Potassium Tantalum Niobate Lead-free Piezoelectric Ceramics

JIANG Xiang-Ping¹, HU Xiao-Ping^{1,2}, JIANG Fu-Lan¹, LIU Xiao-Dong², YIN Qin-Rui³

(1. Department of Material Science, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China; 2. Department of Material Science and Engineering, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China; 3. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Structure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Lead-free piezoelectric $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ceramics were prepared by solid state reaction. The microstructure, phase and electric properties were studied for $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ samples with different Li content (x being 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08). Results show that their phases, piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ lead-free ceramics are much influenced by the content of Li ions. The piezoelectric properties are enhanced when Li content increases from 0 to 0.04, and decreased when Li content (x) is more than 0.04. Best electric properties are obtained for the sample when x equals 0.04, with its piezoelectric constant d_{33} being 260 pC/N, dielectric loss $\tan\delta$ being 0.027, planar coupling factor k_p being 50%, remanent polarization P_r being $22\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, coercive electric field E_c being $0.95\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, Curie temperature being 316°C . With the increase of Li content, the coercive electric field E_c increases obviously, and the Curie temperature is also enhanced.

Key words sodium potassium tantalum niobate; lead-free piezoelectric ceramics; piezoelectric properties; ferroelectric properties; dielectric properties

1 引言

准同型相界附近锆钛酸铅 (PZT) 压电材料具有出色的压电、铁电性能, 已经得到广泛应用. 但由于 PZT 陶瓷铅含量百分比在 60wt% 以上, 在材

料的制备、使用、及废弃处理过程中都对环境造成很大危害, 因此研究性能可与 PZT 相比、具有较好环境协调性的无铅压电陶瓷具有重要的实用价值.

近年来, 有关无铅压电陶瓷研究的体系主要

收稿日期: 2006-06-21, 收到修改稿日期: 2006-10-09

基金项目: 国家自然科学基金 (50562002); 江西省科技厅重点攻关项目 (赣科发计字 [2005]52 号); 江西省自然科学基金 (0650074); 教育部优秀人才计划

作者简介: 江向平 (1964-), 男, 博士, 教授. E-mail: jiangxp@hotmail.com

有 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 系^[1-3]、 BaTiO_3 系^[4,5]、复合 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 层状结构系^[6]、 $(\text{Na}、\text{K})\text{NbO}_3$ 系等。 $(\text{Na}、\text{K})\text{NbO}_3$ (简称为 KNN) 系统具有居里温度高, 铁电性能好, 可与 LiNbO_3 、 LiTaO_3 形成准同型相界 (MPB), 并具有高的压电性能, 从而引起了广泛的兴趣^[7-12]。 $(\text{Na}、\text{K})\text{NbO}_3$ 系统在 K、Na 含量分别为 50% 时, 其压电性能达到最大, 常压烧结的样品的压电系数 d_{33} 可达到 80pC/N 左右。该系统的缺点是由于烧结过程中 K、Na 挥发大, 难于得到结构致密的材料, 常需要热压^[13] 烧结等方法使材料致密化。而这种特殊的烧结方法不适合于工业化。最近, 利用常规电子陶瓷方法制备的 KNN 新型固溶体材料的研究取得突破性进展。郭益平等^[9] 研究了 $(\text{N}、\text{K})\text{NbO}_3$ - LiNbO_3 二元体系, 发现当 Li 取代量为 6% 时, 存在正交相和四方相准同型相界, 在该相界附近压电常数 d_{33} 达到 210pC/N 左右, 平面机电耦合系数 k_p 达到 40% 左右。Yasuyoshi Salto 等人^[7] 应用反应模板生长法对 $(\text{Na}、\text{K})\text{NbO}_3$ - $\text{Li}(\text{Ta}、\text{Sb})\text{O}_3$ 进行了系统研究, 制备出压电常数 d_{33} 达 416pC/N 的铌钽酸盐无铅压电陶瓷, 其性能完全可以和 PZT 相比较, 显示出无铅压电陶瓷的巨大应用前景。本工作以 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 为对象, 利用固相氧化物合成法制备了不同 Li 含量的样品, 系统研究了 Li 含量的改变对其相结构、压电、铁电和介电性能的影响。

2 实验过程

样品的化学组成为 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$, 其中 $x=0、0.02、0.04、0.06、0.08$ (分别记为 1、2、3、4、5#)。实验中以 Na_2CO_3 (99.8%)、 K_2CO_3 (99%)、 Li_2CO_3 (97%)、 Nb_2O_5 (99.5%)、 Ta_2O_5 (99%) 和 Sb_2O_5 (97%) 为原料, 按化学计量比称料, 以无水乙醇和 ZrO_2 球作为球磨介质, 经球磨、烘干、预烧、造粒、压片后, 在 1050~1100℃ 进行烧结。再经研磨加工成 $\phi 13\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的圆片, 被银电极。样品在 120℃ 的硅油中 4~5kV/mm 的电场条件下极化, 极化 24h 后利用精密阻抗分析仪 (Agilent4294A) 测出谐振、反谐振频率, 并计算出其机电耦合系数 k_p 和机械品质因子 Q_m 。样品相组成由 X 射线衍射 (D8 Advance, Bruker axs) 确定, 其断面形貌由扫描电子探针显微镜 (JXA-8100) 分析得到, 介电温度谱由 Agilent4284 和精密程控炉测量。电滞回线利用 Sawyer-Tower 线路在室温时 50Hz 频率下测得。压电常数 d_{33} 利用 ZJ-2 型准静态 d_{33} 测量仪测出。

3 实验结果与讨论

3.1 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 陶瓷的晶相及微观结构

图 1(a)、1(b) 分别为 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 系列样品的 2θ 衍射角在 $10^\circ \sim 70^\circ$ 及 $21^\circ \sim 24^\circ$ 范围内的 XRD 图谱。从图中可以看出, 当 Li 含量较低时 ($x=0、0.02$), 样品为正交相, 随着 Li 含量增加到 0.04 及以上时 ($x=0.04、0.06、0.08$), 样品的 XRD 衍射图谱具有典型的四方相特征, 出现 (001)、(100); (002)、(200); (202)、(220) 等晶面族分峰现象, 而且随 Li 含量增加, 晶面 (001)、(100) 之间; (002)、(200) 之间的夹角明显增加, 说明随 Li 含量增加, 其晶胞参数 $a、c$ 之间差越大。这与 M. Matsubara^[10] 等人报道的结果相似。

图 2 为 Li 含量分别为 0、0.04 和 0.08 样品的断面扫描电镜照片。从图中可以看出, 样品晶粒发育良好, 结构致密, 并且随着 Li 含量增加, 晶粒变小, 微观结构更致密, 说明 Li 含量的增加有助于该陶瓷样品的烧结。

3.2 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 陶瓷室温的压电、介电、铁电性能

表 1 为室温时 1kHz 频率下 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 系列样品的压电、介电性能, 其中介电系数 ϵ_r 及介电损耗 $\tan\delta$ 随 Li 含量的变化关系如图 3(a) 所示, 图 3(b) 为压电系数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 随 Li 含量的变化关系。由表 1 和图 3(a)、及 3(b) 可以看出, 随着 Li 含量由 0 增加到 0.04 时, 其压电系数 d_{33} , 平面机电耦合系数 k_p , 介电常数 ϵ_r 都相应地增加, 在 Li 含量为 0.04 时达到极大值, 随着 Li 含量继续增加到 0.06 和 0.08 时, d_{33} , k_p , ϵ_r 值逐渐减小, 结合 X 射线衍射结果 (Li 含量为 0.02 的样品为正交相, Li 含量为 0.04 时为四方相), 可以认为 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 系正交、四方准同型相界的 Li 含量在 0.02 到 0.04 之间, 更靠近 0.04 点, 这与文献 [7] 报道的结果相同, 但比文献 [8] 报道的准同型相界的 Li 含量 0.06 要小。介电损耗 $\tan\delta$ 随 Li 含量的增加明显降低, 这可能是由于 Li 促进样品烧结, 使样品致密, 从而降低其损耗。

图 4 为不同 Li 含量 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 陶瓷样品的电滞回线, 在 Li 含量比较低时 ($x=0.02$), 其矫顽电场比较小, 随着 Li 含量增加, 矫顽电场增加; Li 含量为 0.04 时, 电滞回线饱和程度高, 剩余极化强度可达 $22\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 矫顽场 E_c 为 $0.95\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$; 当 Li 含量超过 0.04 时, 剩余极化强度明显减小, 从而引起压电常数的降低。 $x=0.06$ 时剩余极化强度为 $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

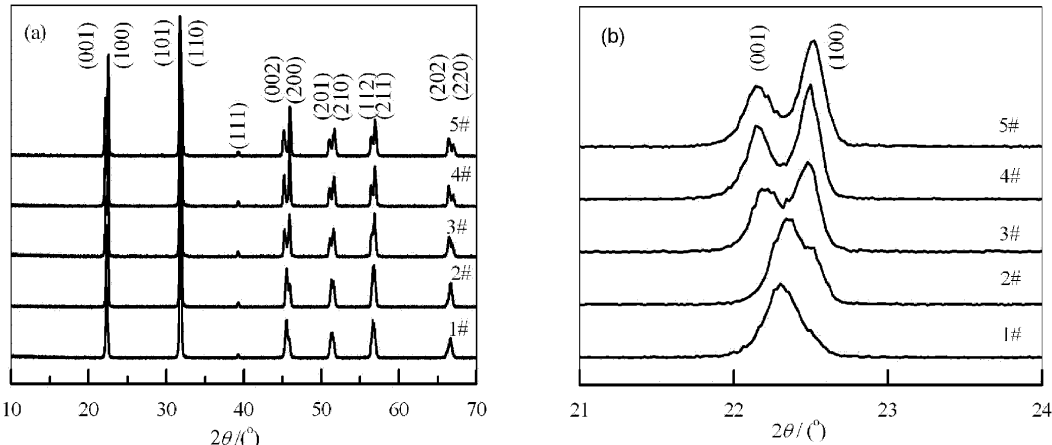


图 1 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ samples
(a) 2θ : $10^\circ\text{--}70^\circ$; (b) 2θ : $21^\circ\text{--}24^\circ$

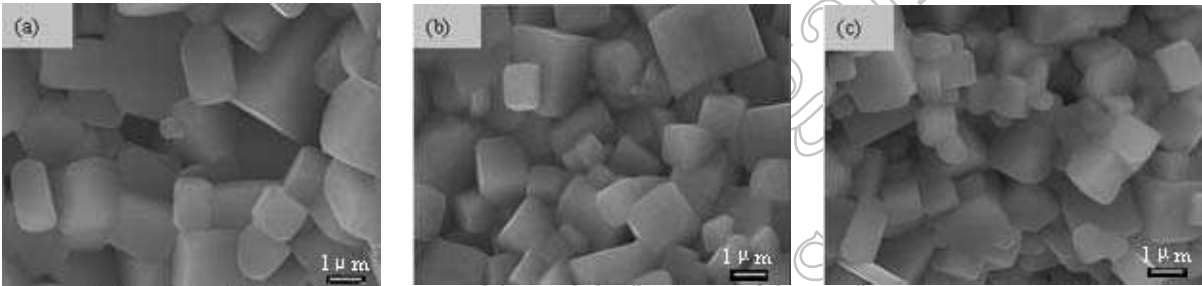


图 2 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 样品断面 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of fracture for $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$
(a) $x=0$; (b) $x=0.04$; (c) $x=0.08$

表 1 室温时 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 样品的压电性能
Table 1 Piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ sample at room temperature

Li content/%	0	2	4	6	8
Piezoelectric constant, $d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	145	180	260	182	147
Planar coupling factor, k_p	0.23	0.39	0.50	0.44	0.40
Mechanical quality factor, Q_m	56	68	45	48	53
Dielectric loss, $\tan\delta$	0.089	0.046	0.027	0.016	0.025
Dielectric permittivity, ε_r (1kHz)	770	781	1051	839	774

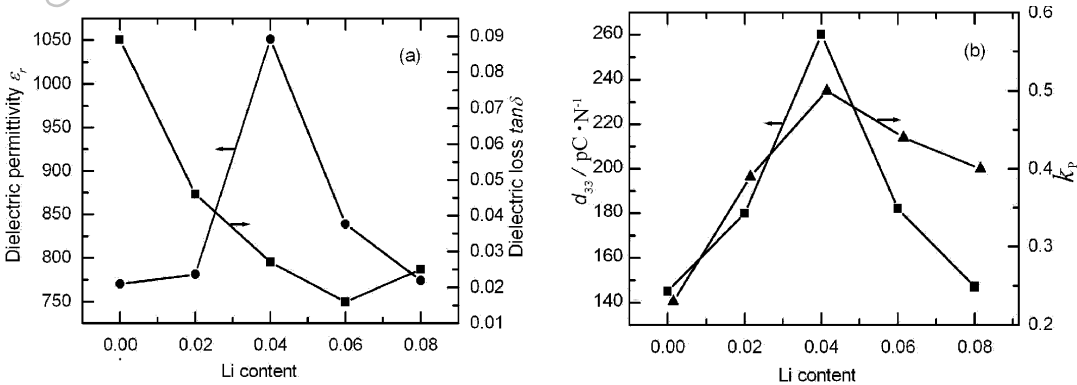


图 3 (a) 1kHz 下介电常数、介电损耗与 Li 含量的关系; (b) 压电系数 d_{33} 、机电耦合系数 k_p 与 Li 含量的关系
Fig. 3 (a) Relationship between dielectric permittivity, dielectric loss and Li content; (b) relationship between piezoelectric constant, planar coupling factor and Li content

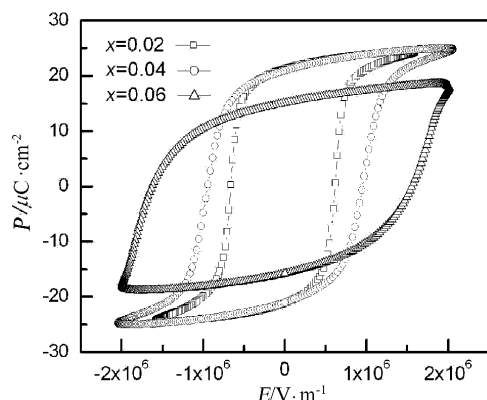


图 4 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 样品的电滞回线

Fig. 4 P - E hysteresis loops of $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$

3.3 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 陶瓷的介电温度性能

图 5 为 1kHz 频率下、Li 含量分别为 $x=0.02$ 、 0.04 、 0.06 介电系数与温度变化的关系。Li 含量 $x=0.02$ 样品，其介电系数温度曲线上存在二个介电系数极大值，相应的温度为 91 和 288°C (居里温度)，分别对应于正交到四方，四方到立方相变；而 $x=0.04$ 及 0.06 样品的介电系数温度曲线上未能观测到低温处 (90°C 附近) 的相变，XRD 结果表明室温时该样品本身是四方相，因而不存在正交到四方相变。随着 Li 含量增加到 0.04 及 0.06 时，系统的居里温度由 288°C 提高到 316 和 326°C 。

4 结论

利用常规固相反应法制备纯的钙钛矿相 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 系无铅压电陶瓷，研究了 Li 含量的改变对其相组成、压电、铁电、介电性能的影响，得到以下结论。

1. $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 陶瓷，随 Li 含量 x 从 0 增大到 0.08 ，由正交相逐渐变为四方相，正交相与四方相准同型相界 Li 含量在 $0.02\sim 0.04$ 之间、更靠近 0.04 点，并且随 Li 含量增加，四方相的异性 (c/a) 增加。

2. 当 Li 含量 x 从 0 增大到 0.04 时，其压电性能相应提高，当 Li 含量 x 超过 0.04 时，压电性能明显下降；在 $x=0.04$ 时压电性能最好，压电常数 d_{33} 为 260pC/N ，平面机电耦合系数 k_p 为 50% ；介电损耗随 Li 含量增加而减小，在 $x=0.06$ 时达到极小值。

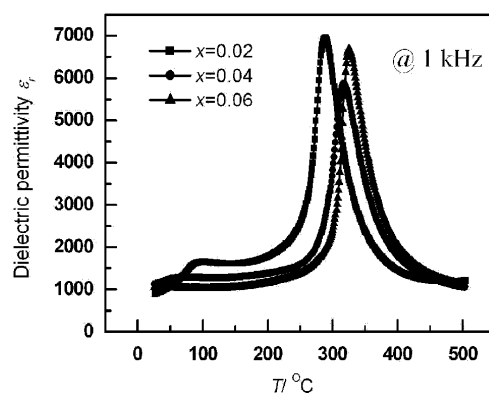


图 5 1kHz 频率下介电系数与温度的关系

Fig. 5 Relationship between the dielectric permittivity and temperature at 1kHz

3. 室温下 $x=0.04$ 时 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 样品具有较强的铁电性，其剩余极化强度 P_r 为 $22\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，矫顽场 E_c 为 $0.95\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。当 x 超过 0.04 时，其极化强度矢量明显减小，矫顽场则随着 Li 增加而明显增大。

4. $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 材料居里温度随着 Li 含量的增加而提高。

参考文献

- [1] Lin D M, Xiao D Q, Zhu J G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88** (6): 062901-1-3.
- [2] Wang X X, Tang X G, Chan W L H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85** (1): 91-93.
- [3] 赵明磊, 王春雷, 钟维烈, 等. 物理学报, 2003, **52** (1): 229-232.
- [4] Choi S Y, Kang S J L, Chung S Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88** (1): 011909-1-3.
- [5] Sun W A, Li J Q, Liu W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89** (1): 118-123.
- [6] 张丽娜, 赵苏串, 郑嘹赢, 等. 物理学报, 2005, **54** (5): 2346-2351.
- [7] Salto Y, Takao H, Tanl T, et al. *Nature*, 2004, **432** (7013): 84-87.
- [8] Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87** (18): 182905-1-3.
- [9] Guo Y P, Kakimoto K I, Ohsato H. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85** (18): 4121-4123.
- [10] Matsubara M, Kikuta K, Hirano S. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97** (11): 114105-1-3.
- [11] Matsubara M, Yamaguchi T, Kikuta K, et al. *Jap. J. App. Phys.*, 2005, **44** (1A): 258-263.
- [12] Guo Y P, Kakimoto K I, Ohsato H. *Mater. Lett.*, 2005, **59** (2-3): 241-244.
- [13] Jaeger R E, Egerton L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45** (5): 209-213.