

Li 补偿量对铌酸盐基无铅压电陶瓷结构和性能的影响

李海涛^{1,2}, 张波萍², 文九巴¹, 许荣辉¹, 李 谦¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003; 2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用传统固相烧结工艺, 在 1000°C 成功制备了致密度较高、微观形貌较好的 $\text{Li}_{0.05+x}(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.48})_{0.95}\text{NbO}_3$ (L_xNKN) 压电陶瓷. 考察了 Li 补偿量对 L_xNKN 陶瓷致密度、微观结构、相结构、居里温度及电学性能的影响. 结果发现: 添加过量 Li 不仅促进陶瓷的烧结, 而且降低陶瓷的烧结温度. XRD 图谱分析和相应的晶格常数计算表明, 在 $x=0.010\sim 0.015$ 范围内出现了四方-正交两相共存的多形态相界(PPT). 由于 PPT 的出现, 在最佳补偿量 $x=0.015$ 处, 陶瓷的压电常数 d_{33} 、机电耦合系数 k_p 、介电常数 ϵ_r 和剩余极化强度 P_r 分别达到各自的最大值 282 pC/N、44%、942 和 27 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 与化学计量比的 LNKN 陶瓷相比, L_xNKN 陶瓷的居里温度随 Li 补偿量的增加变化很小, 这可能是由于 Li 主要是起助烧作用而进入主相晶格很少的缘故. 研究工作为低温制备高性能铌酸盐系压电陶瓷提供了一种新的思路.

关键词: 传统固相烧结; 无铅压电陶瓷; 多形态相界; 铌酸盐基

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Influence of Compensated Li Content on Microstructure, Crystalline Phase and Electrical Properties of NKN-based Lead-free Piezoelectric Ceramics

LI Hai-Tao^{1,2}, ZHANG Bo-Ping², WEN Jiu-Ba¹, XU Rong-Hui¹, LI Qian¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: High dense $\text{Li}_{0.05+x}(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.48})_{0.95}\text{NbO}_3$ (L_xNKN) lead-free piezoelectric ceramics with fine morphology were synthesised by conventional mixed-oxide method at 1000°C, and its microstructure, phase structure and electrical properties were investigated as a function of excessive Li addition. The results revealed that the excess Li content facilitated the sinterability and improved the piezoelectric properties for L_xNKN ceramics. A PPT bridging tetragonal and orthorhombic symmetry was found at $x=0.01\sim 0.015$ by using the X-ray diffraction patterns and the corresponding calculation of lattice parameters. Owing to such transitional behavior, the piezoelectric coefficient (d_{33}), electromechanical coupling coefficient (k_p), dielectric constant (ϵ_r) and remanent polarization (P_r) were enhanced to peak values, 282 pC/N, 44%, 942 and 27 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively. Compared with LNKN ceramics, the variation in Curie temperature (T_c) by the compensation amount of Li was much smaller for L_xNKN ceramics. The reason is that the amount of Li that entered into crystal lattice is relatively rare for L_xNKN ceramics. The results provide a way to low-temperature sintering of LNKN-based lead-free piezoceramics with high performance.

Key words: traditional solid-phase sintering; lead-free piezoelectric ceramics; PPT; niobate-based

收稿日期: 2011-05-18; 收到修改稿日期: 2011-06-22

基金项目: 国家自然科学基金(50972012); 河南科技大学博士科研启动基金(09001542); 河南科技大学实验技术开发基金(SY1011005)

National Natural Science Foundation of China (50972012); Start-up Fund Dr of Henan University of Science and Technology (09001542); The Fund for Experiment Technology Development of Henan University of Science and Technology (SY1011005)

作者简介: 李海涛(1973-), 男, 博士. 副教授. E-mail: listone@163.com

随着人们环保意识的增强,开发环境友好材料已成为研究的热点,被广泛用于电子行业的铅基压电陶瓷正逐渐被无铅压电陶瓷所取代^[1-3].无铅压电陶瓷从结构上可分为钙钛矿结构、乌青铜结构和铋层状结构等^[4].由于 Saito 等^[5]的突破性研究进展而使钙钛矿结构的铌酸钾钠(K, Na)NbO₃(KNN)基陶瓷引起了人们的极大关注,被认为是最有潜力取代铅基压电陶瓷的候选材料.但此类陶瓷也存在致命的弱点,如用传统烧结法很难使其致密度提高、压电性能对化学成分和烧结工艺比较敏感、重复性较差等.究其原因,是由于烧结过程中碱金属元素 K、Na 很容易挥发,使陶瓷成分偏离化学计量比而形成其它杂相造成的^[6-7].

为了克服 KNN 陶瓷的上述缺陷,人们曾经采用热压烧结^[8]和放电等离子体烧结^[9]等工艺来制备 KNN 陶瓷.这些烧结技术虽然在一定程度上降低了陶瓷的烧结温度,有效地抑制了烧结过程中碱金属的挥发,但所需设备昂贵,陶瓷的制备成本较高,且不能批量生产,不适合工业化生产.相对来说,在陶瓷中添加助烧剂,采用传统烧结工艺在较低温度下制备陶瓷样品是一种经济适用的方法.相对于其它掺杂助剂, Li 不仅起到助烧作用,还能提高 KNN 基陶瓷的压电性能和居里温度,且环境友好,价格低廉.

据文献^[10]报道, Na 与 K 的化学计量比为 0.535:0.480 的 KNN 基陶瓷具有优异的压电性能,但其烧结温度较高,烧结过程中碱金属挥发严重.本工作固定 Na 与 K 化学计量比为 0.535:0.480,仅通过添加过量 Li,在较低的烧结温度下制备出致密度较高,微观形貌较好,压电性能优异的 L_xNKN 陶瓷样品.

1 实验

1.1 样品制备

以纯度 99.95% 以上的 Na₂CO₃、K₂CO₃、Nb₂O₅、Li₂CO₃ 作为原材料,按化学式 Li_{0.05+x}(Na_{0.535}K_{0.48})_{0.95}NbO₃ (L_xNKN) (x=0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025 和 0.030) 称取各原料的量,称好的粉体放在氧化锆球磨罐内,用酒精和 ZrO₂ 球做球磨介质,在行星式球磨机上球磨 4 h.球磨后的粉浆在烘箱中烘干 12 h 后,在 750℃ 焙烧 4 h 合成铌酸盐粉体.合成的粉体用聚乙烯醇(PVA)做粘接剂,用手动压片机在 80 MPa 下压制成 φ1 mm × 10 mm 的圆片.压好的片在 1000℃ 下烧结 8 h.用阿基米德排水法测试烧结试样密度.把烧结试样的两表面磨平,用 XRD 测试试样的相结构;磨平清洁后

的试样两表面均匀涂上银浆,在 520℃ 保温 0.5 h,进行焙银处理,然后进行电学性能测试.

1.2 性能检测

用 D/max-rB 型 X 射线衍射仪(XRD; Rigaku, 日本)分析样品相组成, S-360 型扫描电镜(SEM; Cambridge, 英国)分析样品的微观形貌, ZJ-3AN 型准静态 d₃₃ 测量仪测试压电性能, RT6000VHS 型铁电分析仪(RADIANT, 美国)测试铁电性能, 4194A 型精密阻抗分析仪(HP, 美国)测试介电性能,并用谐振-反谐振法算出样品机电耦合系数 k_p.

2 结果与讨论

2.1 L_xNKN 陶瓷的微观形貌和致密度

图 1(a)~(d)为在 1000℃ 烧结 8 h, 不同 Li 补偿量 L_xNKN 陶瓷的热腐蚀表面扫描电镜照片.由图 1 可以看出,随着 Li 补偿量的增加, L_xNKN 陶瓷的晶粒度增大.当 Li 补偿量 x=0 时,晶界间陶瓷的晶粒度呈双峰分布,多数小晶粒粒径为 1~2 μm;少数大晶粒粒径为 3~4 μm,晶界间还有一些气孔没有排出,如图 1(a)所示.当 Li 补偿量 x=0.01 时,晶界间虽仍存留一些气孔没有排出,但晶粒度的分布趋向均匀,除极个别较大晶粒超过 5 μm,大多数晶粒都在 2~3 μm 之间(见图 1(b)).当 Li 补偿量增至 x=0.02 时,晶粒进一步长大,晶粒度更加均匀,平均粒径在 4~5 μm 之间,晶界处的气孔基本完全排出,陶瓷比较致密(见图 1(c)).当 Li 补偿量进一步增至 x=0.03 时,陶瓷平均晶粒度增至 6~7 μm,晶界处又有一定量的气孔出现,陶瓷致密度有所下降(见图 1(d)).根据 Kim 等^[11]报道,过量 Li₂O 的助烧作用是由于 Li₂O 与 K₂O、Na₂O 形成低共熔点化合物.在烧结前

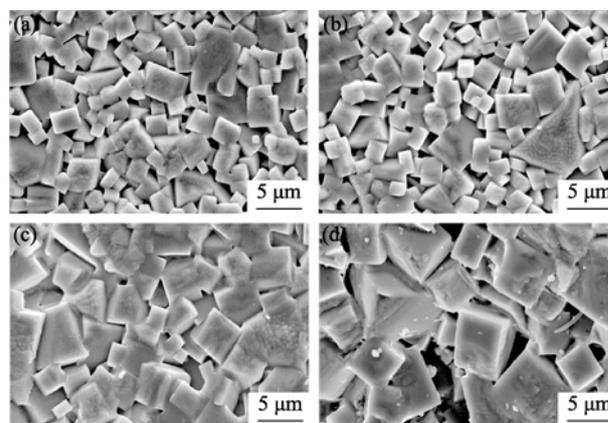


图 1 L_xNKN 陶瓷的热腐蚀表面 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of the thermally etched surface of the L_xNKN ceramics
(a) x=0; (b) x=0.01; (c) x=0.02; (d) x=0.03

期, 低共熔点化合物熔化形成液相后润湿晶粒表面, 由于毛细管效应促进了颗粒迁移, 降低晶粒长大的临界驱动力, 从而促使陶瓷晶粒长大, 致密度提高. 在烧结后期, Li 离子进入基体晶格中形成均一固溶体. 实验中烧结温度为 1000℃, 较低的烧结温度虽不足以使碱金属元素 K、Na 严重挥发, 但足以使 K、Na 的化合键松动甚至断裂. 烧结前期补偿的 Li 离子很容易进入晶格的 A 位取代 K、Na 而生成化合键比较牢固的 LiNbO₃, 这样剩余的 Li 和置换出的 K、Na 的氧化物就会形成低熔点的化合物 Li₂O+K₂O+ Na₂O 从而促进陶瓷的烧结. 在烧结后期, 随 K、Na 挥发量的增大, 多余的 Li 离子进入基体晶格中形成均一固溶体. 当 Li₂O 过量较多时, 就会和其它元素形成杂相滞留在晶界处.

图 2 为 1000℃ 烧结 8 h 时, 不同 Li 补偿量 L_xNKN 陶瓷的密度和相对密度, 由图可以看出, 随着 Li 补偿量增大, L_xNKN 陶瓷的密度和相对密度先增大后减小, 在 x=0.02 处分别达到最大值 4.35 g/cm³ 和 95%. 根据 Kim^[11] 和 Hou^[12] 等的报道, 在液相烧结过程中, 适量的液相在烧结前期能够促使陶瓷晶粒的长大, 气孔的排出, 致密度的提高; 烧结后期能扩散进入晶格中而不会形成杂相. 但当形成的液相较多时, 在烧结后期液相不能完全扩散进入基体晶格中, 而是形成杂相滞留在晶界处, 在液相冷凝时会在晶界处形成气孔而使陶瓷的致密度降低. 本实验中, 当烧结温度固定时, 液相的量随烧结剂量 (也就是 Li 补偿量) 的增大而增加, 在 x=0.02 处形成适量的液相, 故此陶瓷的致密度最高; 当 x>0.02 时, 由于形成过量的液相而使陶瓷的致密度降低, 这与图 1 的分析结果相一致.

2.2 L_xNKN 陶瓷的相结构

图 3 为在 1000℃ 烧结 8 h, 不同 Li 补偿量 L_xNKN

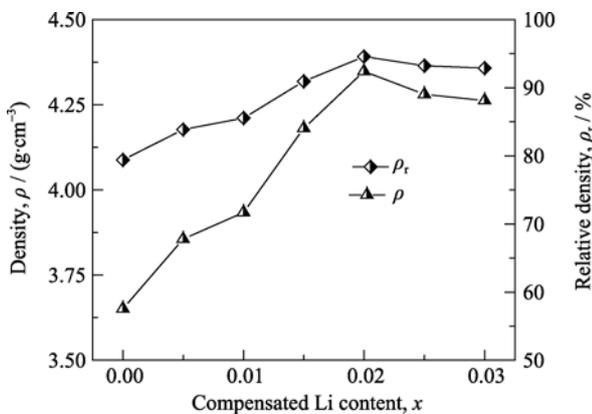


图 2 L_xNKN 陶瓷的密度和相对密度
Fig. 2 Measured density and relative density of L_xNKN ceramics

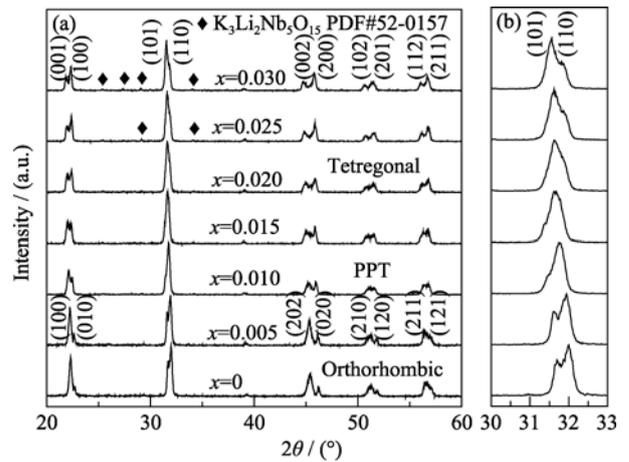
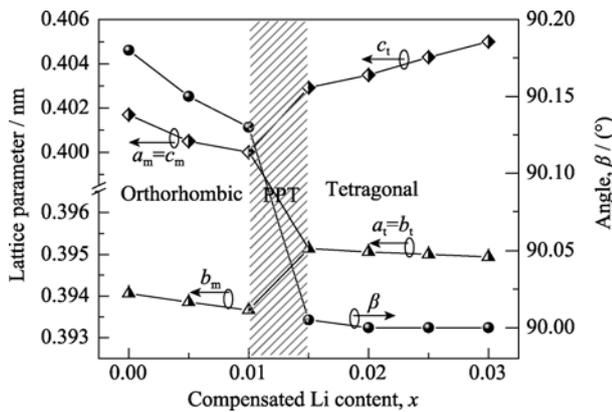


图 3 L_xNKN 陶瓷的(a) 20°~60°; (b) 30°~33°XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns in the 2θ range of 20°~60° (a) and 30°~33° (b) for the L_xNKN ceramics

陶瓷的 XRD 图谱. 根据戴叶婧等^[13]的报道: 45°附近特征衍射峰, 前一个峰强度 I₍₀₀₂₎低于后一个峰强度 I₍₂₀₀₎, 且强度之比 I₍₀₀₂₎/I₍₂₀₀₎接近于 1/2, 为典型的 NKN 基陶瓷四方相钙钛矿结构的特征; 反之, 45°附近特征衍射峰, 前一个峰强度 I₍₂₀₂₎高于后一个峰强度 I₍₀₂₀₎, 且强度之比 I₍₂₀₂₎/I₍₀₂₀₎接近于 2, 为典型的 NKN 基陶瓷正交相钙钛矿结构的特征. 根据这个特征, 由图 3(a)可以看出, 当 x ≤ 0.005 时, 陶瓷属于正交相结构; 当 x ≥ 0.015 时, 陶瓷的四方相成分在增强, 到 x ≥ 0.02 时, 陶瓷属于四方相结构.

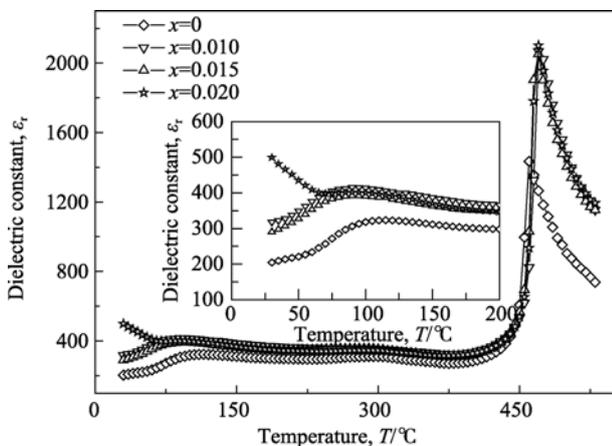
因此在 0.020>x>0.005 范围内, 陶瓷处于正交-四方两相共存的“准同型相界(MPB)”区域, 不过这里的“准同型相界”具有温度依赖性, 称为“多形态相界(PPT)”更适合. 由图 3(a)还可以看出, 当 x ≥ 0.025 时, 陶瓷晶体中开始有杂相出现, 由 Jade 软件可以判断, 该杂相的化学式为 K₃Li₂Nb₅O₁₅ (PDF#52-0157). 在 Li 的化学计量比掺杂时, Guo^[14] 和 Wang^[15] 等也得到了同样的杂相. 杂相中没有出现 Na, 这是由于相对 Na 来说, K 的化学键更弱, 也就更容易被 Li 取代而置换出来与剩余的 Li 生成杂相. 由图 3 (b)可以看出, 随着 Li 补偿量的增大, (101)晶面的衍射角逐渐向高角度偏移, 由布拉格方程 2dsinθ= λ可知, (101)晶面间距 d₍₁₁₀₎是减小的, 陶瓷的晶胞体积有缩小的趋势, 这是由离子半径较小的 Li⁺(0.068 nm)取代离子半径较大的 Na⁺(0.097 nm)、K⁺(0.133 nm)所导致的结果.

图 4 为在 1000℃ 烧结 8 h, 不同 Li 补偿量的 L_xNKN 陶瓷的晶格常数变化, 在计算晶格常数时, 正交相结构的亚晶胞可作为伪立方相处理, 此时 a_m= c_m>b_m; 而对于四方相结构, 可认为 a_t= b_t<c_t.

图 4 L_x NKN 陶瓷的晶格常数Fig. 4 Lattice parameters of L_x NKN ceramics

由图 4 可以看出, 在 Li 补偿量为 $0.010 \leq x \leq 0.015$ 范围内, 晶格常数呈现不连续变化, 这可能是由于较多 Li^+ 进入 A 位, 使得晶胞发生畸变而引发陶瓷的相结构发生转变, 从而造成晶格常数发生改变. 这进一步证实了图 3 的分析结果.

图 5 为在 1000°C 烧结 8 h, 不同 Li 补偿量的 L_x NKN 陶瓷的介电常数随温度的变化曲线, 测试频率为 10 kHz. 由图可以看出, 当 Li 补偿量 $x < 0.02$ 时, 在测试温度范围内出现两个介电常数峰, 分别对应正交-四方和四方-立方两个相转变温度点, 即 $T_{\text{O-T}}$ 和居里温度 T_C ; 当 $x = 0.02$ 时, 在室温时有出现峰的趋势, 如果测试温度进一步降低时, 有可能出现对应 $T_{\text{O-T}}$ 的介电常数峰, 说明此时 $T_{\text{O-T}}$ 在室温以下. 由插图可以看出, $T_{\text{O-T}}$ 随 x 的增加而降低, 和 Guo^[14] 的分析结果相一致. 在 $x = 0.01 \sim 0.015$ 范围内, $T_{\text{O-T}}$ 处于室温附近, 这更进一步证实了图 3 和图 4 的分析结果. 所测试范围 $x = 0 \sim 0.02$ 的样品的 T_C 在 $460 \sim 470^\circ\text{C}$ 之间变化不大, 与 Guo 等^[14] 的报道有出入, 这可能是由于实验中 Li 的掺杂是非化学计量比的掺杂, Li

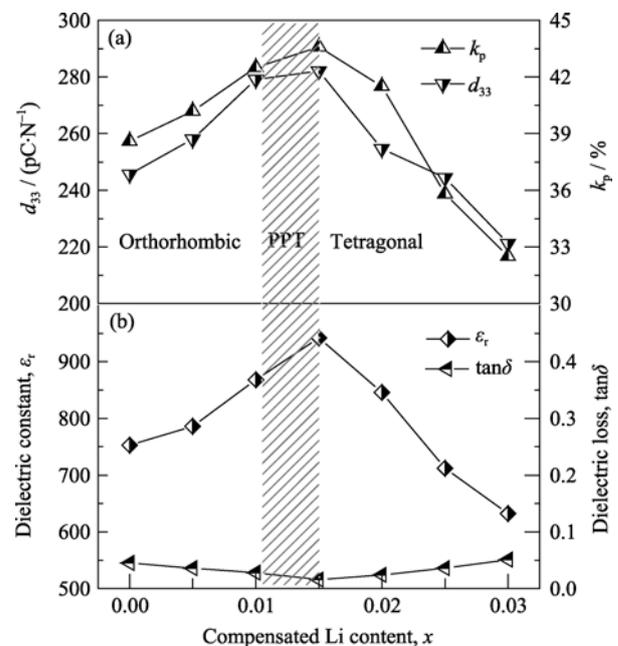
图 5 L_x NKN 陶瓷的介电常数随温度的变化关系Fig. 5 Temperature dependence of dielectric constant (ϵ_r) of L_x NKN ceramics with $x = 0, 0.010, 0.015$ and 0.020 at 10 kHz

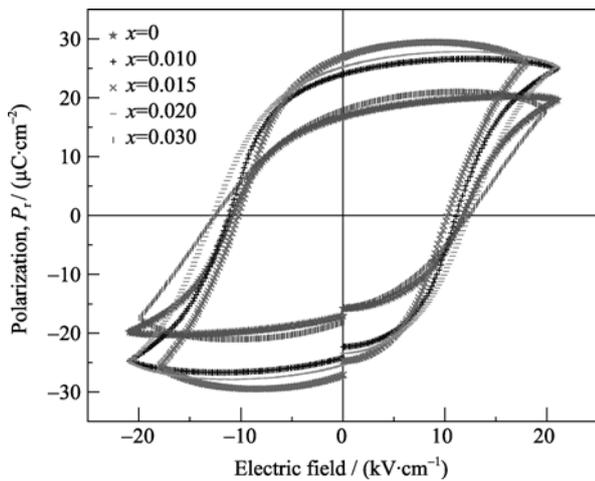
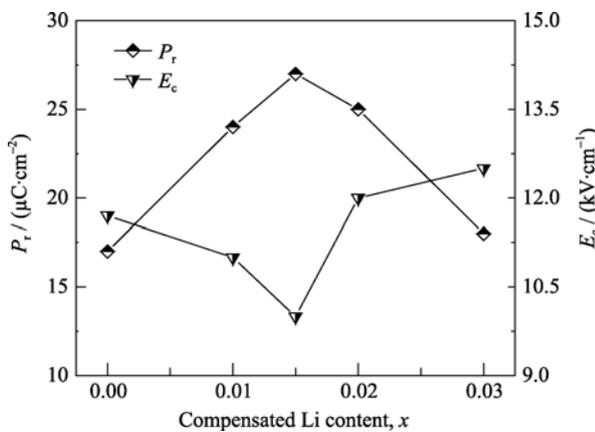
不但起补偿取代作用, 还起助烧作用, 相对于化学计量比的掺杂, Li 进入晶格的量相对较小, 而对 T_C 的影响也较小.

2.3 L_x NKN 陶瓷的电学性能

图 6 为在 1000°C 烧结 8 h 的 L_x NKN 陶瓷的压电常数(d_{33})、机电耦合系数(k_p)、介电常数(ϵ_r)及介电损耗($\tan\delta$)随 Li 补偿量 x 的变化关系. 由图可以看出, 当 Li 补偿量 $x = 0$ 时, d_{33} 、 k_p 和 ϵ_r 分别为 245 pC/N、38% 和 753; 但当陶瓷处于多形态相界(PPT)成分($x = 0.015$)时, d_{33} 、 k_p 和 ϵ_r 分别达到各自的最大值 282 pC/N、44% 和 942; 当 x 进一步增大($x > 0.015$)时, d_{33} 、 k_p 和 ϵ_r 有下降的趋势. 虽然 $x = 0.02$ 时的致密度最大, 但此处的压电性能并不显示极值, 说明相变对压电性能的影响较致密度大. 与 d_{33} 、 k_p 和 ϵ_r 的变化趋势相比, $\tan\delta$ 的变化趋势则相反, 即随 x 增大先减小后增大, 在 PPT 成分($x = 0.015$)处达最小值 0.016, 但总体变化不大.

图 7 为在 1000°C 烧结 8 h 的 L_x NKN 陶瓷的电滞回线, 由图可以看出, 所测样品的电滞回线都比较饱和, 说明陶瓷有较好的铁电性能^[7]. 图 8 为基于图 7 所测样品的剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 随 Li 补偿量 x 的变化关系, 由图可以看出, 与 d_{33} 、 k_p 和 ϵ_r 的变化趋势相似, P_r 在 $x = 0.015$ 处达其最大值 $27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; 而 E_c 的变化趋势则相反, $x = 0.015$ 处达其最小值 $10 \text{ kV}/\text{cm}$. 这是由于处于两相共存区域处的压电陶瓷具有较多的极化相位, 电畴转动较易,

图 6 L_x NKN 陶瓷的(a)压电性能和(b)介电性能Fig. 6 Piezoelectric coefficient (d_{33}) and electromechanical coupling factors (k_p) (a), dielectric constant (ϵ_r) and loss ($\tan\delta$) (b) of L_x NKN ceramics

图7 L_x NKN 陶瓷的电滞回线Fig. 7 P - E hysteresis loops of L_x NKN ceramics图8 L_x NKN 陶瓷的剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c Fig. 8 The remanent polarization P_r and coercive field E_c of L_x NKN ceramics

使陶瓷呈现“软性”铁电体, 故此处 P_r 出现极大值, E_c 出现极小值。

3 结论

1) L_x NKN 陶瓷的密度和相对密度在 $x=0.02$ 处分别达到最大值 4.35 g/cm^3 和 95%。

2) 在 $x \leq 0.020$ 时陶瓷形成单一的钙钛矿结构; 当 $x \geq 0.025$ 时, 开始有杂相 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 生成。

3) 在 Li 补偿量 $0.010 \leq x \leq 0.015$ 范围内, L_x NKN 陶瓷处于两相共存区, 陶瓷的压电性能、介电性能和铁电性能在 $x=0.015$ 处达到最优值。

4) 与化学计量相比, Li 补偿量 x 的变化对 L_x NKN 陶瓷的居里温度影响较小。

参考文献:

[1] Jaffe B, Cook W, Jaffe H. Piezoelectric Ceramics. New York:

Academic, 1971: 49.

- [2] Zhao P, Zhang B P, Li J F. Enhancing piezoelectric d_{33} coefficient in Li/Ta-codoped lead-free $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ceramics by compensating Na and K at a fixed ratio. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91(17)**: 172901-1-3.
- [3] Li H T, Zhang B P, Shang P P, *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. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94(2)**: 628-632.
- [4] Zuo R Z, Ye C, Fang X S, *et al.* Tantalum doped $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28(4)**: 871-877.
- [5] Saito Y, Takkao H, Tani T, *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, **432(4)**: 84-87.
- [6] Du H L, Tang F S, Luo F, *et al.* Influence of sintering temperature on piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - LiNbO_3 lead-free piezoelectric ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2007, **42(9)**: 1594-1601.
- [7] Ringgaard E, Wurlitzer T. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25(12)**: 2701-2706.
- [8] Jaeger R E, Egerton L. Hot pressing of potassium-sodium niobates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, **45(5)**: 209-213.
- [9] Zhang B P, Li J F, Wang K, *et al.* Compositional dependence of piezoelectric properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(5)**: 1605-1609.
- [10] Zhao P, Zhang B P. High piezoelectric d_{33} coefficient in Li-modified lead-free $(\text{Na, K})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at optimal temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90(24)**: 2909-1-3.
- [11] Kim M S, Jeong S J, Song J S. Microstructures and piezoelectric properties in the Li_2O -excess $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - 0.05LiTaO_3 ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90(10)**: 3338-3340.
- [12] Hou Y D, Chang L M, Zhu M K, *et al.* Effect of Li_2CO_3 addition on the dielectric and piezoelectric responses in the low-temperature sintered 0.5PZN - 0.5PZT systems. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102(8)**: 084507-1-7.
- [13] Dai Y J, Zhang X W, Zhou G Y. Phase transitional behavior in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90(26)**: 262903-1-3.
- [14] Guo Y P, Hitoshi O. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ - LiNbO_3 ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85(18)**: 4121-4123.
- [15] Wang K, Li J F, Liu N. Piezoelectric properties of low-temperature sintered Li-modified $(\text{Na, K})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93(9)**: 092904-1-3.