

LiSbO₃ 含量对 BiMnO₃ 掺杂 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ 陶瓷 的结构与压电性能的影响研究

江民红^{1,2}, 刘心宇^{1,2}, 陈国华¹, 朱归胜¹, 许积文¹, 马家峰²

(1. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004; 2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用传统陶瓷常压烧结工艺制备(0.996- x)KNN-0.004BM- x LS($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$)无铅压电陶瓷, 着重研究了 LS 的含量对(0.996- x)KNN-0.004BM- x LS 陶瓷相结构和压电性能的影响。结果表明, 当 $x \leq 0.02$ 时, 陶瓷具有单一的正交相结构; 当 $0.03 \leq x \leq 0.05$ 时, 陶瓷具有正交相与四方相共存的过渡结构; 当 $x=0.06$ 时, 陶瓷具有单一的四方相结构。陶瓷的 MPB 成分范围在 $0.03 \leq x \leq 0.05$ 。随着 LS 含量的增加, 陶瓷材料的 d_{33} 和 k_p 均先增加后减小, 当 $x=0.05$ 时, 均达到最大值, 分别为 230 pC/N 和 0.42; 陶瓷的 T_{o-t} 和 T_c 均向低温方向移动; 当 $x=0$ 时, 陶瓷的 T_{o-t} 和 T_c 分别为 455 和 215℃; 当 $x=0.02$ 时, 陶瓷的 T_{o-t} 和 T_c 分别为 385 和 150℃; 当 $x=0.06$ 时, T_{o-t} 和 T_c 分别降至 370℃ 和 75℃。

关 键 词: 无铅压电陶瓷; K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃; BiMnO₃; LiSbO₃; 压电性能

中图分类号: TM282 文献标识码: A

Effect of LiSbO₃ Content on the Microstructure and Piezoelectric Properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Lead-free Ceramics Doped with BiMnO₃

JIANG Min-Hong^{1,2}, LIU Xin-Yu^{1,2}, CHEN Guo-Hua¹, ZHU Gui-Sheng¹, XU Ji-Wen¹, MA Jia-Feng²

(1. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. College of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Lead-free (0.996- x)KNN-0.004BM- x LS ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) ceramics were prepared by the traditional ceramic sintering processing. The effect of LS content on the microstructure and piezoelectric properties of KNN-BM lead-free ceramics was investigated. The results show that the ceramics have a single orthorhombic phase structure when $x \leq 0.02$, a co-existed phases orthorhombic and tetragonal phases structure at $0.03 \leq x \leq 0.05$, and a single tetragonal phase structure at $x=0.06$. The morphotropic phase boundary (MPB) for the ceramics is identified in the composition range of $0.03 \leq x \leq 0.05$. With increasing the LS content, both d_{33} and k_p of the ceramics firstly increase and then decrease. At $x=0.05$, d_{33} and k_p reach their maximum values which are 230 pC/N and 0.42, respectively. The T_{o-t} and T_c of the ceramics shift to the low temperature with the increasing of the LS content. The T_{o-t} and T_c of the ceramics are 455 and 215℃ at $x=0$, 385 and 150℃ at $x=0.02$, 370 and 75℃ at $x=0.06$, respectively.

Key words: lead-free piezoelectric ceramics; K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃; BiMnO₃; LiSbO₃; piezoelectric property

收稿日期: 2012-04-12; 收到修改稿日期: 2012-06-25

基金项目: 国家自然科学基金(51102056); 广西自然科学基金(2011GXNSFB018008, 2012GXNSFGA060002); 广西高校优秀人才资助计划; 广西教育厅科研项目(201012MS085)

National Natural Science Foundation of China (51102056); Natural Science Foundation of Guangxi Province (2011GXNSFB018008, 2012GXNSFGA060002); Program for Excellent Talents in Guangxi Higher Education Institutions; Research Program of Guangxi Education Department (201012MS085)

作者简介: 江民红(1978-), 男, 博士, 研究员. E-mail: jmhshir@tom.com

$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 无铅压电陶瓷因具有较高的居里温度、较高的退极化温度和良好的压电性能等优点,是当前最有可能较早获得应用的压电陶瓷体系之一,已成为当前研究的热点之一^[1-4]。然而,KNN压电陶瓷的缺点,就是采用传统陶瓷工艺,难以获得致密性良好的陶瓷体。许多实验研究结果表明,通过掺入 LiSbO_3 (LS)^[5]、 LiTaO_3 ^[6]、 LiNbO_3 ^[7]、 SrTiO_3 ^[8]、 BiFeO_3 ^[9]等可以明显地提高KNN的压电性能。但是单一掺杂的KNN的综合性能仍不理想,如存在介电损耗较高,机械品质因数和居里温度降低等问题。

研究表明,Mn的掺入可以同时提高KNN陶瓷的压电常数和机械品质因数^[10-11]。此外, BiMnO_3 (BM)也是一种室温下具有钙钛矿结构的多铁性材料。我们曾报道了BM、LS复合掺杂KNN陶瓷的烧结与压电性能,以及烧结时间对陶瓷的结构与压电、介电性能的影响^[12]。发现当LS的含量一定时,添加适量BM使KNN-LS陶瓷的压电常数和居里温度同时增加,当BM的含量为0.4mol%时,KNN-LS陶瓷材料获得最好的压电性能,分别为 $d_{33}=226$ pC/N, $k_p=40.8\%$, $\tan\delta=2.60\%$ 和 $T_c=370^\circ\text{C}$ ^[11]。事实上,在0.95KNN-0.05LS体系中,由于LS在KNN陶瓷中的含量比重较高,在添加BM后,LS在KNN体系陶瓷中的作用将可能发生一定的变化。为了探明LS对BM掺杂后的KNN陶瓷的结构与压电性能的影响规律,本实验选择在KNN体系中保持0.4mol%BM含量不变,研究LS含量的变化对该陶瓷体系的结构与压电性能的影响,从而为进一步研究和实际应用提供理论与实验依据。

1 实验方法与步骤

采用 Na_2CO_3 (99.8%, 质量比,下同)、 K_2CO_3 (99%)、 Nb_2O_5 (99.5%)、 Li_2CO_3 (99%)、 Sb_2O_3 (99.5%)、 Bi_2O_3 (99.97%) 和 MnO_2 ($\geq 85\%$)为原料,采用传统陶瓷常压烧结工艺制备0.4mol%BM掺杂的 $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$)无铅压电陶瓷。为获得较准确的化学计量比,所有原料在配料前均置于约 100°C 的烘箱中干燥4~6 h。准确称量后,以无水乙醇为介质球磨12 h,烘干后在 880°C 下预烧6 h,再以无水乙醇为介质二次球磨6 h后烘干。将烘干的粉料研磨过筛后,加入5%的PVA溶液造粒,在100 MPa的压力下压制成 $\phi 18$ mm的圆坯,在 $1065\sim 1125^\circ\text{C}$ 下保温1~9 h烧结。

采用X射线衍射仪(XRD, D8-2-Advance)分析烧

结陶瓷的相结构,采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5610LV)观察陶瓷的表面组织形貌。烧结样品两表面在平行抛光后被银电极,银电极在 650°C 下保温30 min烧成,然后在约 80°C 的硅油中极化15 min,极化电压为3.5 kV/mm。样品极化后静止24 h再测量其压电、介电性能。采用准静态压电常数测试仪(ZJ-3AN)测量室温压电常数 d_{33} 。采用阻抗分析仪(Agilent 4294A)测样品室温下的阻抗频谱及室温介电常数,并计算平面机电耦合系数(k_p)与机械品质因数(Q_m)。采用阿基米德排水法测密度。采用阻抗分析仪(Agilent 4294A)测样品在 $25\sim 450^\circ\text{C}$ 范围内的介电温谱,升温速率约 $1\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 LS含量对KNN-BM陶瓷显微结构的影响

图1所示为 $(0.996-x)$ KNN-0.004BM- x LS陶瓷的XRD图谱。由图1可知,LS的含量对KNN-BM陶瓷的结构有显著的影响。文献[13]提出,对于KNN基压电陶瓷的相结构,可通过陶瓷粉末XRD图谱中 22° 、 45° 附近衍射峰的相对高低来判断;在 $22^\circ(45^\circ)$ 附近,衍射峰前高后低的为正交相,反之为四方相。由图1可知,随着LS含量的增加,陶瓷的结构由单一的正交相结构转变为正交相与四方相混合结构,再转变为单一的四方相结构。当 $x=0.02$ 时,陶瓷具有单一的正交相结构,在 22° 时,有两劈峰(101)和(010),在 45° 时,有两劈峰(202)和(020);当 $x=0.06$ 时,陶瓷具有单一的四方相结构,此时在 22° 时,有两劈峰(001)和(100),在 45° 时,有两劈峰(002)和(200);当 $0.03\leq x\leq 0.05$ 时,陶瓷具有正交相与四方相共存的过渡结构,此时陶瓷即处在准同型相界(MPB)范围内。从图1也可看出,所有样品均具有钙钛矿结构,没有检测

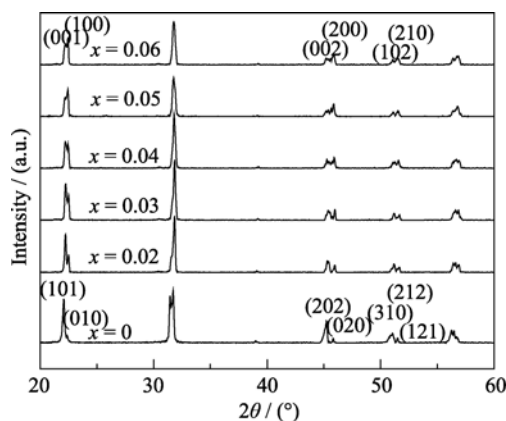


图1 $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ 陶瓷的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ ceramics

到杂相存在, 表明在陶瓷中也不存在第二相或者第二相含量极低而检测不出的情况。

图2所示为 $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ 陶瓷样品表面的SEM照片。由图2可见, LS的含量对陶瓷表面的组织形貌有较大的影响。对于纯KNN-BM陶瓷来说, 由于难以烧成, 且晶粒很细, 当掺入少量的LS(如 $x=0.02$)时, 陶瓷晶粒明显长大, 晶粒完整, 尺寸均匀, 但此时陶瓷内部存在较多的孔洞; 随着LS的含量的增加, 陶瓷中的孔洞减少, 陶瓷趋于致密; 但增加过量的LS(如当 $x=0.06$)时, 陶瓷中的孔洞又开始增加; 当 $0.03 \leq x \leq 0.05$ 时, 陶瓷样品均具有较高的致密性。这表明, 虽然添加LS不能使陶瓷样品完全致密, 但是适量添加LS可以大大提高陶瓷的致密性, 这也非常有利于陶瓷的压电性能的提高。以上说明, 添加LS对改善陶瓷的致密性具有显著的效

果, 这是因为LS具有良好的助熔性以及对于 ABO_3 结构的A、B位具有很好的取代作用。

另外, 从图2还可看出, 当 $x \geq 0.02$ 时, LS的含量对晶粒尺寸并没有太大的影响, 而BM或BF的含量对KNN晶粒尺寸的影响较大。值得一提的是, 当 $x=0.06$ 时, 陶瓷表面组织中出现了暗淡的无规则形状的组织, 这可能是LS含量过多在烧结过程中残留有液相所致。

2.2 LS含量对KNN-BM陶瓷压电性能的影响

图3所示为室温下 $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ 陶瓷样品的压电常数 d_{33} 和平面机电耦合系数 k_p 与LS的含量 x 的关系。表1列举了 $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ 陶瓷的性能参数。由表1可见, 随着LS含量的增加, d_{33} 和 k_p 均先增加后减小; 当 $x=0.05$ 时, d_{33} 和 k_p 均达到最大值, 分别为 230 pC/N

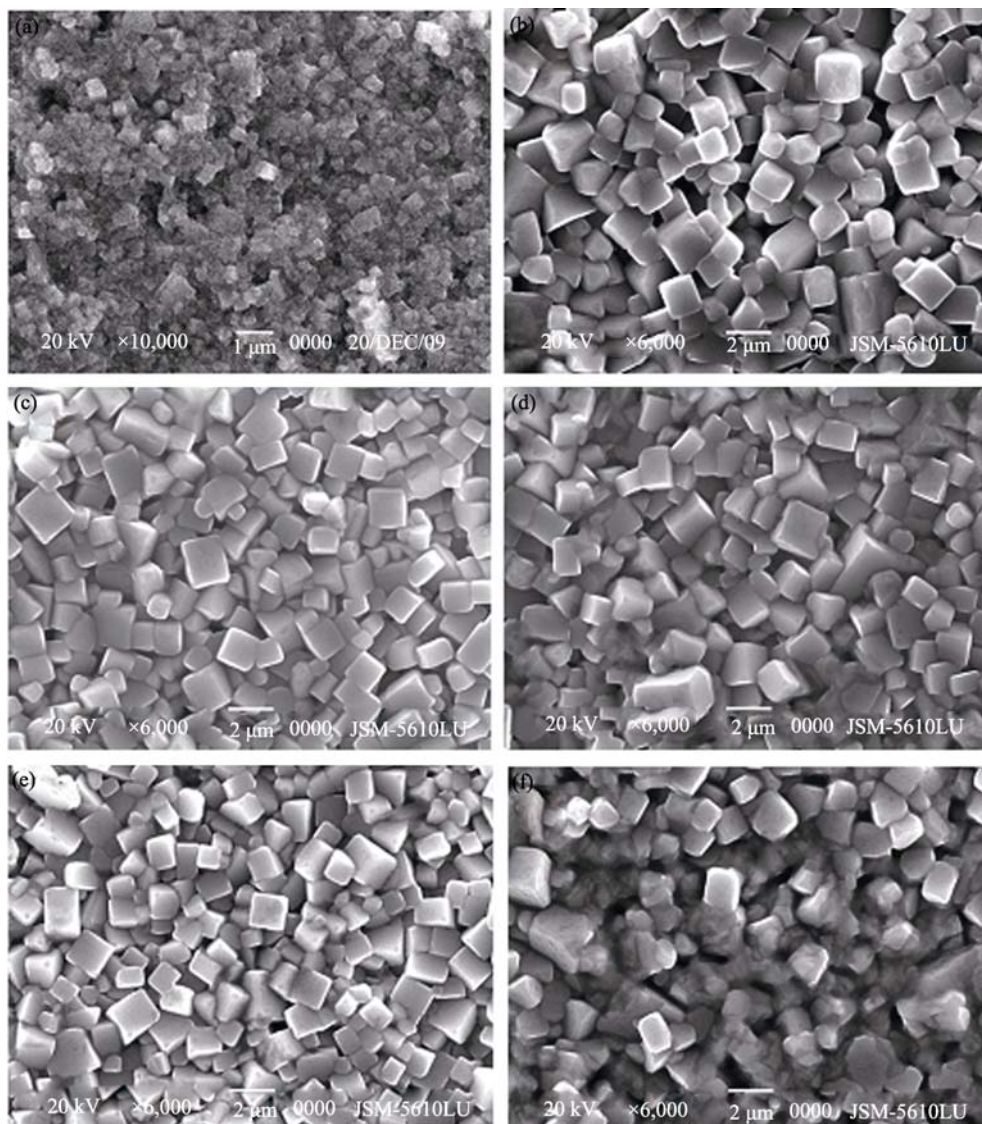


图2 $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ 陶瓷样品表面的SEM照片
Fig. 2 SEM images of $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ ceramics
(a) $x=0$; (b) $x=0.02$; (c) $x=0.03$; (d) $x=0.04$; (e) $x=0.05$; (f) $x=0.06$

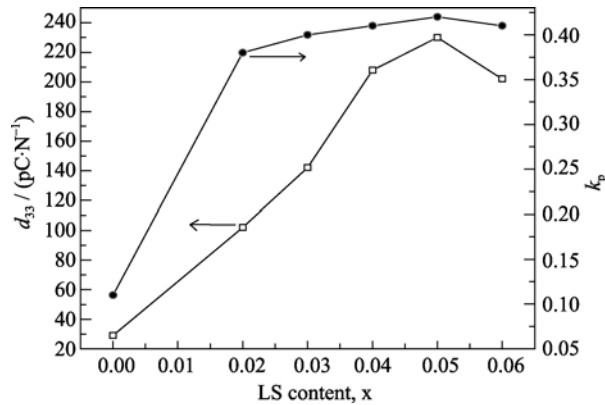


图3 室温下(0.996- x)KNN-0.004BM- x LS陶瓷样品的 d_{33} 和 k_p 与 x 的关系
Fig. 3 Dependence of d_{33} and k_p on x of (0.996- x)KNN-0.004BM- x LS ceramics at room temperature

和 0.42。与(0.996- x)KNN-0.004BF- x LS 陶瓷类似^[14], (0.996- x)KNN-0.004BM- x LS 陶瓷的压电性能的最高值出现在偏向于四方相的一侧,即在 $x=0.05$ 处;不同的是,此时 BM 掺杂的 KNN-LS 陶瓷处在 MPB 内。这证明: (0.996- x)KNN-0.004BM- x LS($x=0.05$)陶瓷的压电性能提高的原因主要在于以下两方面: (1)MPB 的存在, 众多研究表明, 在准同型相界面处, 由于畴壁的活性较大, 畴壁较能自由迁移和转动, 从而导致陶瓷的压电性能的提高; (2)高致密性也是陶瓷压电性能提高的重要原因之一, 致密性较高使畴壁迁移能够更容易在晶粒间进行高效传递。

2.3 LS 的含量对 KNN-BM 陶瓷的相转变温度与介电性能的影响

图 4 所示为 1 kHz 的测试频率下(0.996- x)KNN-0.004BM- x LS 陶瓷的 ε_r 与温度(T)的关系(即介电温谱)。与之前的报道相似^[5-8], 所有样品均显示典型的 ε_r - T 依赖关系。对所有样品来讲, ε_r - T 关系曲线上均出现两个峰, 分别对应于正交相与四方相的转变温度(T_{o-t})、四方相与立方相的转变温度(T_c , Curie 温度)。表 1 也列出了(0.996- x)KNN-0.004BM- x LS 陶

瓷的 T_{o-t} 和 T_c 值。由图 4 及表 1 可知, 随着 LS 的含量的增加, 陶瓷的 T_{o-t} 和 T_c 均向低温方向移动; 当 $x=0$ 时, 陶瓷的 T_{o-t} 和 T_c 分别为 455 和 215℃; 当 $x=0.02$ 时, 陶瓷的 T_{o-t} 和 T_c 分别为 385 和 150℃; 当 $x=0.06$ 时, T_{o-t} 和 T_c 分别降至 370 和 75℃; 另外, 从图 4 可以看出, 当 $x \geq 0.05$ 时, T_{o-t} 峰趋于平缓, 基本消失, 这进一步证明(0.996- x)KNN-0.004BM- x LS 陶瓷的 MPB 成分范围的上边界为 $x=0.05$, 即当 $x=0.05$ 时陶瓷具有正交与四方相结构共存的、且邻近于四方相结构的混合结构, 这与前述的 XRD 分析结果十分吻合。另外, 由 XRD 结果可知, 室温下 $x \geq 0.05$ 时的(0.996- x)KNN-0.004BM- x LS 陶瓷已趋于四方相结构, 因此不难理解当 $x \geq 0.05$ 时陶瓷的 T_{o-t} 消失的原因。根据图 4 所示的结果可知, 当 $x=0.05$ 时陶瓷性能提高的原因有除了前述的两条外, 还归因于陶瓷的正交与四方多晶型转变(PPT)的温度点从 150℃ 移向室温附近。

图 5 所示为 1 kHz 测试频率下(0.996- x)KNN-0.004BM- x LS 陶瓷的 $\tan\delta$ 与温度的关系。由图 5 可知, 当 $x=0.05$ 时, 陶瓷的 $\tan\delta$ 在 30~400℃ 范围内都较低, 25~250℃ 范围内 $\tan\delta$ 均小于 4%, 200~300℃ 范

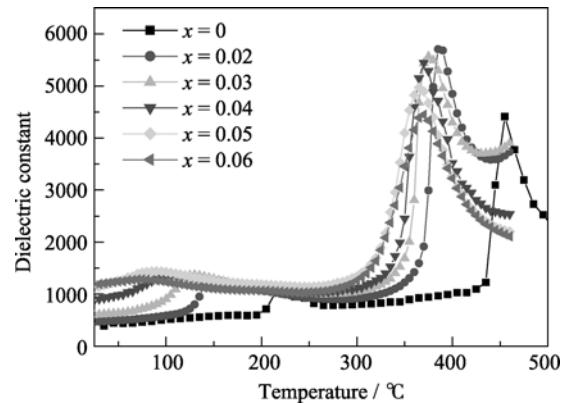


图 4 1 kHz 的测试频率下(0.996- x)KNN-0.004BM- x LS 陶瓷的 ε_r 与温度(T)的关系
Fig. 4 Temperature dependence of ε_r of (0.996- x)KNN-0.004BM- x LS ceramics at 1 kHz

表1 (0.996- x)KNN-0.004BM- x LS陶瓷的密度与电性能参数
Table 1 Density and electric properties of (0.996- x)KNN-0.004BM- x LS ceramics

x	0	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4.22	4.27	4.46	4.50	4.55	4.53
$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	29	102	142	208	230	202
k_p	0.11	0.38	0.40	0.41	0.42	0.41
Q_m	321	131	111	99	89	78
$\tan\delta$ /% (1 kHz)	33.52	8.82	4.27	3.95	2.85	6.29
ε_r (1 kHz)	393	469	604	891	1115	1183
$T_{o-t}/^\circ\text{C}$	215	150	130	110	90	75
$T_c/^\circ\text{C}$	455	385	380	375	370	370

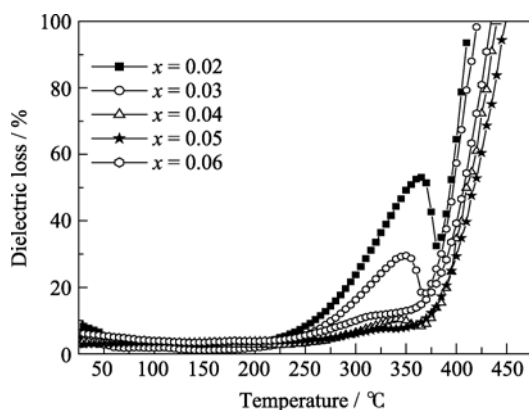


图5 在1 kHz条件下 $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ 的 $\tan\delta$ 与温度(T)的关系

Fig. 5 Temperature dependence of $\tan\delta$ of $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ ceramics at 1 kHz

围内 $\tan\delta$ 均小于7%。 KNN 基铁电陶瓷的介电损耗主要来源于畴壁振动。随着温度升高,样品的畴壁在相变(对应于Curie温度)附近因宏畴转化为微畴而快速增加,导致介电损耗急剧增加;随温度继续上升,微畴转化为极性微区,微畴消失,介电损耗先下降后快速升高。

3 结论

1) LS 的含量对 $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ 陶瓷相结构的影响表现为:随着 LS 含量的增加,陶瓷的结构由单一的正交相结构转变为正交相与四方相混合结构,再转变为单一的四方相结构。当 $x \leq 0.02$ 时,陶瓷具有单一的正交相结构;当 $0.03 \leq x \leq 0.05$ 时,陶瓷具有正交相与四方相共存的过渡结构;当 $x=0.06$ 时,陶瓷具有单一的四方相结构。陶瓷的MPB成分范围在 $0.03 \leq x \leq 0.05$ 。

2) LS 的含量对 $(0.996-x)\text{KNN}-0.004\text{BM}-x\text{LS}$ 陶瓷压电性能与相转变温度的影响表现为:随着 LS 含量的增加,陶瓷材料的 d_{33} 和 k_p 均先增加后减小,当 $x=0.05$ 时,均达到最大值,分别为230 pC/N和0.42。

3) 随着 LS 含量的增加,陶瓷的 T_{o-t} 和 T_c 均向低温方向移动;当 $x=0$ 时,陶瓷的 T_{o-t} 和 T_c 分别为455°C和215°C;当 $x=0.02$ 时,陶瓷的 T_{o-t} 和 T_c 分别为385°C和150°C;当 $x=0.06$ 时, T_{o-t} 和 T_c 分别降至370°C和75°C。

参考文献:

[1] Lin D M, Kwok K W. Structure and piezoelectric properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2012, **23**(2): 501–505.

[2] Sun X Y, Chen J, Yu R B, et al. BiScO_3 doped $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(1): 130–132.

[3] Shen Zong-yang, Li Jing-feng. Advances in researches on $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, **38**(3): 510–520.

[4] Lu Y Q, Li Y X. A review on lead-free piezoelectric ceramics studies in China. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2011, **1**(3): 269–288.

[5] Lin D M, Kwok K W, Lam K H, et al. Structure and electrical properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**(7): 074111–7.

[6] 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 $95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-5LiTaO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(13/14/15): 4121–4124.

[7] Liu D J, Du H L, Tang FS, et al. Effect of heating rate on the structure evolution of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Electroceramics*, 2008, **20**(2): 107–111.

[8] Cho K H, Park H Y, Ahn C W, et al. Microstructure and piezoelectric properties of $0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-0.5SrTiO}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(6): 1946–1949.

[9] Zuo R Z, Ye C, Fang X S. $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-BiFeO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 2008, **69**(1): 230–235.

[10] Mgbemere H E, Herber R, Schneider G A. Effect of MnO_2 on the dielectric and piezoelectric properties of alkaline niobate based lead free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29**(9): 1729–1733.

[11] Ahn C, Nahm S, Yoo M, et al. Effect of particle size distribution on microstructure and piezoelectric properties of MnO_2 -added $0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-0.5BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science*, 2008, **43**(17): 6016–6019.

[12] Jiang M H, Liu X Y, Chen G H, et al. Phase structures and electric properties of new lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3\text{-BiFeO}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2011, **22**(7): 876–881.

[13] Ming Bao-Quan, Wang Jin-Feng, Zang Guo-Zhong, et al. X-ray diffraction and phase transition analysis for $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(9): 5962–5967.

[14] 江民红. KNN 基无铅压电陶瓷的改性机理研究. 长沙: 中南大学博士论文, 2010.