

$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-2x}\text{Sr}_x(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 无铅压电陶瓷结构及性能研究范桂芬^{1,2}, 吕文中¹, 饶源源¹

(华中科技大学 1. 电子科学与技术系; 2. 材料科学与工程学院, 武汉 430074)

摘要: 以传统电子陶瓷工艺制备了 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-2x}\text{Sr}_x(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 无铅压电陶瓷, 研究了适量铈、锑取代对陶瓷结构及电性能的影响。结果表明, 少量的铈、锑取代没有改变 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 陶瓷的相结构, 仍为单相正交结构的钙钛矿型铁电体; 适量的铈取代使得晶粒大小均匀一致, 提高了陶瓷的致密度; 铈、锑取代降低了陶瓷的居里温度, 但对正交-四方相变温度的影响不大, 且在 $0\sim 200^\circ\text{C}$ 的温度范围, 介电常数几乎不依赖频率的变化而变化; 在 $x=0.008$ 处, 得到较好综合性能的陶瓷材料: $d_{33}=155\text{pC/N}$, $k_p=0.361$, $Q_m=120$, $N_p=2862$, $P_r=23\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=1.4\text{kV}/\text{mm}$, $\rho=4.411\text{g}/\text{cm}^3$ 。

关键词: 无铅压电陶瓷; 铈酸钾钠; 压电性能

中图分类号: TM282

文献标识码: A

Structure and Properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-2x}\text{Sr}_x(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics

FAN Gui-Fen^{1,2}, LÜ Wen-Zhong¹, RAO Yuan-Yuan¹

(1. Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Lead-free piezoelectric ceramics $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-2x}\text{Sr}_x(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ (abbreviated as KNSNS1000x) were synthesized by the conventional ceramic sintering technique. The structure and electrical properties of KNSNS1000x ceramics were investigated. The results of XRD indicate that KNSNS1000x ceramics have an orthorhombic structure. The proper content of Sr substitute increases the density of ceramics which reaches the maximum value of $4.411\text{g}/\text{cm}^3$ at $x=0.008$. With the increase of the amount of Sr, the T_c decreases and the temperature of orthorhombic-tetragonal phase transition (T_{ot}) is almost a constant. In the temperature range from 0°C to 200°C , dielectric constant of KNSNS1000x ceramics is independent of frequency. The KNSNS8 ceramics obtains the optimum piezoelectric properties: $d_{33}=155\text{pC}/\text{N}$, $k_p=0.361$, $Q_m=120$, $N_p=2862$, $P_r=23\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=1.4\text{kV}/\text{mm}$, $\rho=4.411\text{g}/\text{cm}^3$.

Key words: lead-free piezoelectric ceramics; sodium potassium niobate; piezoelectric properties

铈酸钾钠 $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (简写 KNN) 是室温为铁电体的 KNbO_3 和反铁电体的 NaNbO_3 组成的固溶体, 并在 K/Na 为 50/50 附近具有正交-正交的准同型相界^[1]。铈酸钾钠基无铅压电陶瓷具有密度小、介电常数小、频率常数大、压电常数取值范围宽等特点, 可应用在滤波器、谐振器、无损检测换能器和高频延迟线换能器等方面, 且由于没有中间相变对退化温度的影响以及压电性能好等优点, 受到无铅压电陶瓷研究

领域的关注。但由于其较差的烧结特性而难以获得致密陶瓷体, 使得研究曾一度停滞不前^[2,3]。2004年, Saito 等用织构方法制备了 $(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb})\text{O}_3$ (LF4) 无铅压电陶瓷, 其压电性能几乎可以与铅基压电陶瓷相媲美^[4], 从而使得铈酸钾钠基无铅压电陶瓷再次成为压电陶瓷领域研究的热点。

目前对 KNN 陶瓷的研究主要集中在两个方面: 一是改善烧结特性, 主要采用热压、等离子体火花烧

结和添加烧结助剂等方法^[5,6]. 但和传统陶瓷工艺相比, 前两者的成本太高, 不适合工业生产. 而采用添加烧结助剂的方法仍是 KNN 基陶瓷改善烧结特性的主要研究方向; 二是提高压电性能, 利用 KNN 陶瓷与其它结构 ABO_3 型化合物固溶形成准同型相界从而在其附近获得优异压电性能^[7-10], 或者采用 Li、Ta、Sb 等元素对 KNN 陶瓷 A、B 位进行取代改性, 或者是软硬性掺杂改性^[11-14]. 研究表明, 目前获得的压电性能和 KNN 陶瓷相比有较大提高. 但不同的文献对相同体系性能的报道差别很大, 说明 KNN 基陶瓷对制备条件和成分的微小变化敏感, 这样不利于大规模的工业化生产. 因此, 在提高性能的基础上研究 KNN 基陶瓷稳定的制备工艺是目前研究的重点.

Lin 等研究了 Sb 取代的 KNN 陶瓷, 发现在 Sb 含量在 6%~8% 的范围内可以获得较好的压电性能^[15]. Tashiro 等报道了采用少量二价 Ba、Pb 取代 A 位离子可以改善 KNN 陶瓷的烧结性能, 获得致密陶瓷^[16,17]. 本工作以 Sr、Sb 元素分别对 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 陶瓷进行 A、B 位取代改性, 研究 Sr、Sb 取代对 KNN 陶瓷结构、介电、铁电以及压电性能的影响.

1 实验

按传统陶瓷制备工艺, 采用分析纯的原料 Na_2CO_3 、 $(COOK)_2 \cdot H_2O$ 、 $SrCO_3$ 、 Nb_2O_5 和 Sb_2O_3 , 根据化学式 $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-2x}Sr_x(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ ($x = 0, 0.003, 0.005, 0.007, 0.008, 0.009, 0.010$), 记作 KNSNS1000 x , 按照化学计量比称取原料, 加入到球磨罐中, 用酒精作为介质, 用锆球球磨 5h, 烘干后 900℃ 预烧 5h, 敲碎后再用酒精细磨 5h, 烘干过筛加粘合剂造粒压成 $\phi 15mm \times 1mm$ 的坯片, 1040~1140℃ 烧结, 烧成后的样品经过打磨、抛光成厚度 1mm 的圆片, 被银后在 120℃ 的硅油中加直流电场 4kV/mm 极化 15min. 放置 24h 后测其性能.

用谐振-反谐振法由 HP4291A 精密阻抗分析仪测量样品的谐振频率和反谐振频率及相应的阻抗 $|Z|$, 计算出机电耦合系数 k_p 和机械品质因子 Q_m . 采用 ZT-I 铁电材料参数测试仪测量材料的电滞回线. 用 TH2613 型电容测量仪测量样品的电容 C 和介电损耗 $\tan\delta$, 计算出相对介电常数 ϵ_r . 采用 TH2613 型电容测量仪与自制的温控设备测量介电温谱. 由 ZJ-2 型准静态 d_{33} 测量仪测出 d_{33} . 通过 X 射线衍射 (XRD) (Rigaku Dmax-rC, Japan.) 仪对材料进行物相分析. 采用扫描电镜 (FEI-Sirion2000, 荷兰飞利浦) 对样品自然表面进行微观形貌观察.

2 结果与讨论

2.1 相结构与显微结构分析

图 1 为 KNSNS 陶瓷样品 XRD 图谱. 和 KNN 陶瓷一样, 所有的陶瓷样品均为正交型钙钛矿结构, 说明少量的 Sr、Sb 取代并没有改变陶瓷的结构对称性. 同时, 和标准衍射卡对比, 发现有缺位型立方钙钛矿结构的 $Sr_{0.72}NbO_3$ 产生, 其衍射峰和 KNN 的吻合. KNN 陶瓷中 Sr 的 A 位取代容易产生四方乌青铜结构的 $Na_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ ^[18], 但从 XRD 图谱中没有发现该物相产生, 这主要是由于 Sr 的取代量较少, 产生了非铁电相的 $Sr_{0.72}NbO_3$. 另外, 随着 Sr 含量的增加, 衍射峰向低角度方向移动, 这主要是因为 Sr^{2+} (0.125nm) 离子的半径比 Na^+ (0.095nm) 和 K^+ (0.133nm) 的平均半径 (0.114nm) 要大, 取代后的晶胞晶面间距增大所致.

图 2 是 KNSNS 陶瓷样品自然表面的 SEM 照片. 所有样品的烧结温度均为 1100℃, 图 2(a)、(b) 的保温时间为 2h, 其它样品的保温时间为 5h. 从图中可以看出, $x=0$ 的陶瓷样品主要以粒径 4~5 μm 的晶粒为主, $x=0.005$ 的陶瓷样品在保温时间为 2h 的条件下, 存在粒径为 0.5 μm 左右和 4~5 μm 两种等轴四方晶粒分布, 粒径大小差别较大且样品气孔较多, 陶瓷不够致密. 当延长保温时间至 5h, 小晶粒进一步长大, 但仍然以大小不同的两种晶粒分布. 当保温时间相同均为 5h, 随着 Sr 含量的增加, 大晶粒的粒径和数量均减少, 说明 Sr 的引入, 抑制了 KNN 陶瓷中一些晶粒的过分长大. 在 $x=0.008$ 的陶瓷样品中, 大小晶粒分布均匀, 陶瓷样品更加致密.

2.2 介电性能

图 3 是 KNSNS1000 x 陶瓷样品在 1kHz 频率下的介电温谱. KNN 陶瓷的居里温度为 420℃, 从室温到居里温度依次发生了两个结构相变: 正交结构→四方

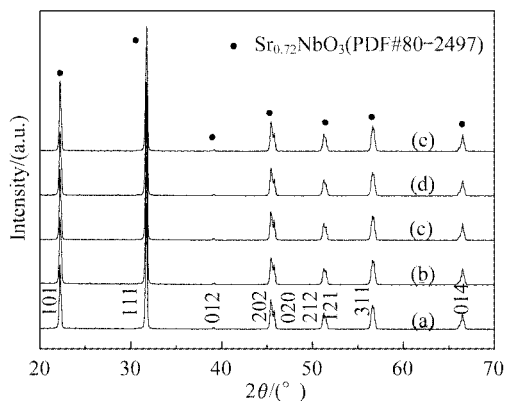


图 1 KNSNS1000 x 陶瓷 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of KNSNS1000 x ceramics

(a) $x=0$; (b) $x=0.003$; (c) $x=0.005$; (d) $x=0.007$; (e) $x=0.009$

结构的铁电→铁电相变(200°C)和四方结构→立方结构的铁电→顺电相变(420°C),表现为介电温谱上会出现两个介电峰^[1].从图中可以看出,KNSNS陶瓷样品也出现了两个介电反常峰,对应于高温的居里温度 T_c 和低温铁电-铁电相变温度 T_{0-1} .与KNN陶瓷相比,Sr,Sb取代使得KNN陶瓷样品的 T_c 和 T_{0-1} 均有较大幅度的降低.图中所示陶瓷样品的居里温度依次为:KNSNS3为 295°C 、KNSNS7为 285°C 、KNSNS8为 265°C 、KNSNS10为 260°C ,说明随着铌含量的增加,KNSNS陶瓷样品的居里温度下降,而Sr取代对KNSNS陶瓷 T_{0-1} 的影响不大,都在 120°C 左右.这主要因为Sr取代使得晶胞中产生了A位阳离子空位,使得自发极

化的耦合作用减弱,铁电性的温度稳定性降低所致.

图4是KNSNS7陶瓷样品在不同频率下的介电温谱.从图中还可以看出:在温度低于 200°C 时,介电常数几乎不随频率的变化而变化.当温度高于 200°C ,介电常数随温度升高受频率变化影响较大,低频介电常数远大于高频介电常数,在 T_c 附近这种现象尤为明显,说明在居里温度附近,除了铁电畴的转向对介电常数的贡献以外,还有由于结构不均匀而引起的空间电荷极化对介电常数的贡献.当温度大于 T_c ,频率为小于 10kHz 的低频时,铁电体的介电常数不符合居里外斯定律,即介电常数的倒数与温度成线性关系,介电常数随温度升高而急剧升高,这主要是因为离子

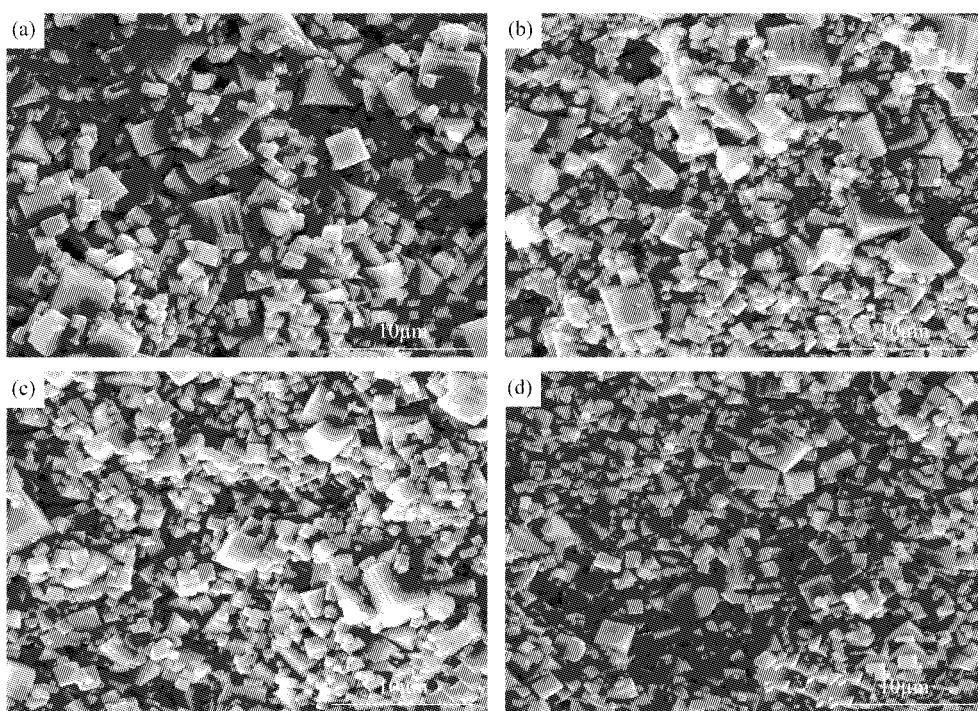


图2 KNSNS1000 x 陶瓷的SEM照片

Fig.2 SEM images of KNSNS1000 x ceramics

(a) $x=0$; (b), (c) $x=0.005$; (d) $x=0.008$

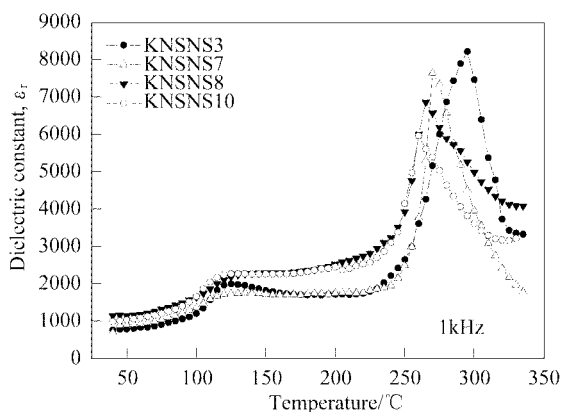


图3 在 1kHz 下,KNSNS1000 x 陶瓷的介电常数随温度变化关系
Fig.3 Temperature dependence of dielectric constant for KNSNS1000 x ceramics

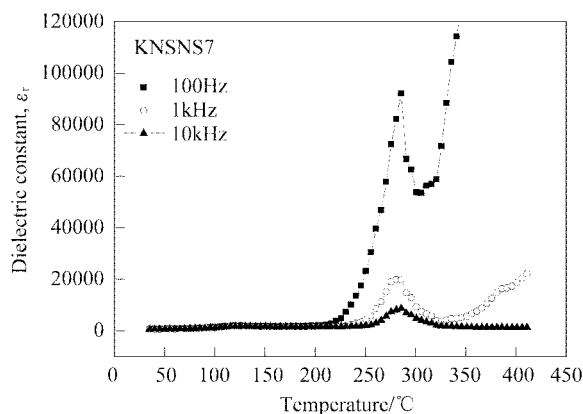


图4 不同频率下KNSNS7陶瓷的介电常数随温度变化关系
Fig.4 Temperature dependence of dielectric constant for KNSNS7 ceramics at different frequencies

电导的作用引起的.

2.3 铁电性能

图5为KNSNS陶瓷样品在室温下的电滞回线.从图中看出,Sr、Sb取代的KNN陶瓷具有饱和的电滞回线.当 $x=0$,陶瓷样品的剩余极化强度为 $22\mu\text{C}/\text{cm}^2$,随Sr含量的增加,剩余极化强度增大,在 $x=0.005$ 时达到最大值为 $27\mu\text{C}/\text{cm}^2$,之后减小到 $x=0.01$ 的 $21\mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场由 $x=0.005$ 的 $2.8\text{kV}/\text{mm}$ 减小到

$x=0.008$ 的 $1.4\text{kV}/\text{mm}$,达到最小值,之后略有增加,在 $x=0.01$ 处为 $1.8\text{kV}/\text{mm}$.KNSNS陶瓷中固溶了立方结构的 $\text{Sr}_{0.72}\text{NbO}_3$, $\text{Sr}_{0.72}\text{NbO}_3$ 的立方结构降低了KNN陶瓷的各向异性,且Sr取代在KNN陶瓷中产生了阳离子空位,这些使得在电场作用下铁电畴转向变得容易,矫顽场强降低.但由于 $\text{Sr}_{0.72}\text{NbO}_3$ 的非铁电性以及晶胞自发极化的减小降低了KNN陶瓷的铁电性,使得剩余极化强度随Sr含量的增加而逐渐降低.

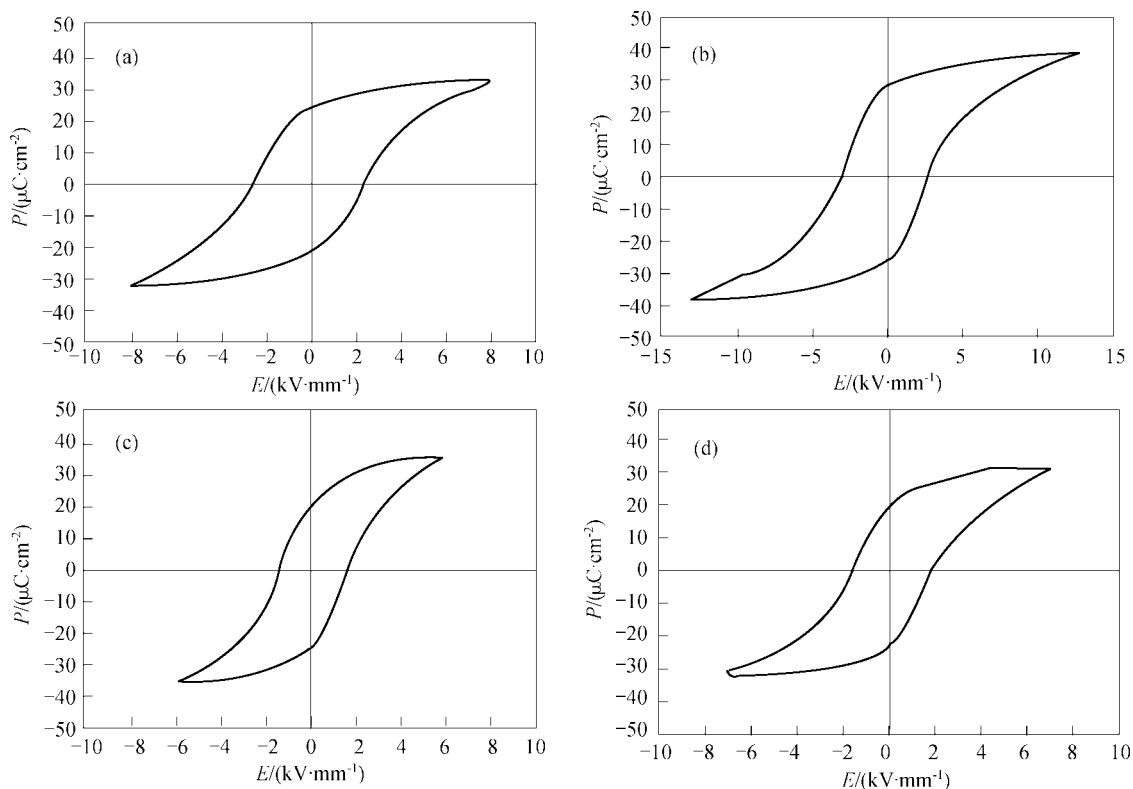


图5 KNSNS1000 x 陶瓷的室温电滞回线

Fig. 5 Hysteresis loops of KNSNS1000 x ceramics at room temperature

(a) $x=0$; (b) $x=0.005$; (c) $x=0.008$; (d) $x=0.010$

2.4 压电性能

图6是KNSNS陶瓷样品介电常数和介电损耗随铌含量的变化曲线.随Sr含量的增加,相对介电常数和介电损耗均逐渐增大,在 $x=0.008$ 处达到最大值,分别为1025和5.84%,之后减小.图7是KNSNS陶瓷样品压电性能随铌含量的变化曲线.从图中可以看出,随着Sr含量的增加,压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 逐渐增大,在 $x=0.008$ 处达到最大值,分别为 $155\text{pC}/\text{N}$ 和0.361,之后减小,机械品质因数 Q_m 在 $x\leq 0.008$ 时几乎为一常数,大约为120,当 $x>0.008$, Q_m 迅速减小,而频率常数 N_p 随Sr含量增加逐渐减小,在 $x=0.007$ 处达到最小值,为 $2862\text{Hz}\cdot\text{m}$,之后逐渐增大.从前面的结构和铁电性能分析可以看出,由于Sr取代使得小晶粒的进一步生长并抑制大晶粒的过分增长,使得晶粒大小均匀一致,提高了陶瓷的

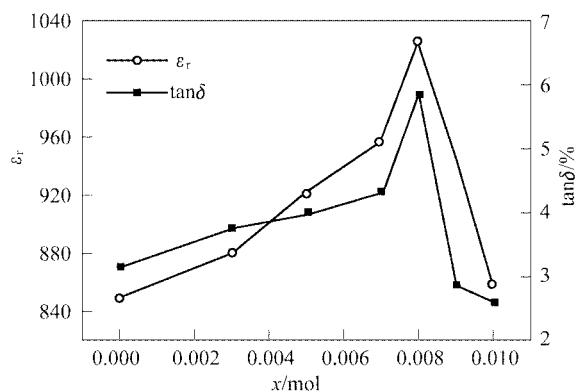


图6 KNSNS1000 x 陶瓷的介电常数和介电损耗随Sr含量的变化曲线

Fig. 6 Change dielectric constant and dielectric loss of KNSNS1000 x ceramics with the content of Sr

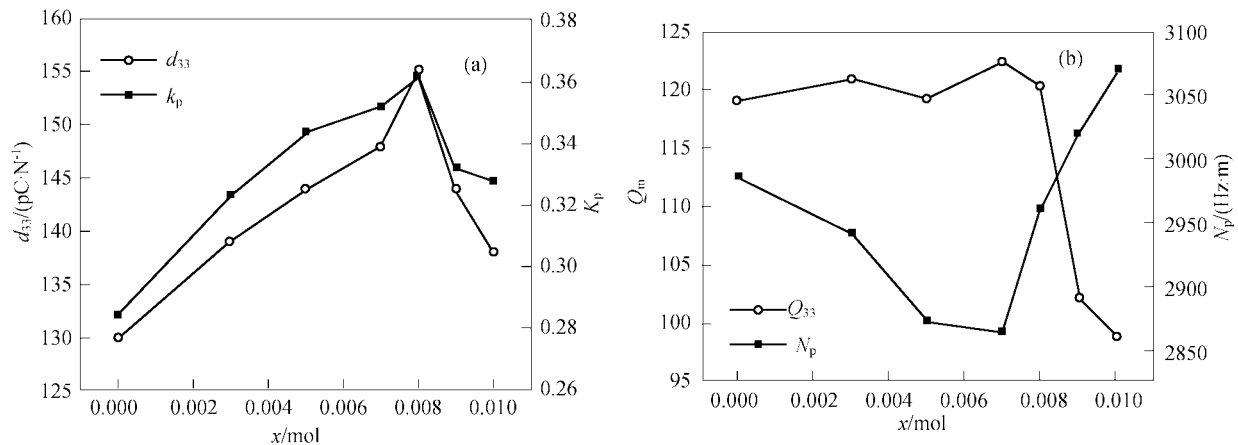


图7 KNSNS1000x 陶瓷的压电性能随 Sr 含量的变化曲线

Fig. 7 Change of piezoelectric properties of KNSNS1000x ceramics with the content of Sr

(a) Piezoelectric constant and planar electromechanical coupling coefficient; (b) Mechanical quality factor and frequency constant

致密度,有利于提高陶瓷的压电性能,同时,阳离子空位的产生,在电场作用下电畴转向容易,使得 d_{33} 、 k_p 、 ϵ_r 、 $\tan\delta$ 增大, Q_m 减小,但随着非铁电相 $\text{Sr}_{0.72}\text{NbO}_3$ 的增加,陶瓷压电性能会降低。所以, KNSNS1000x 陶瓷在 $x=0.008$ 处获得较好的综合性能。

3 结论

1) 采用传统陶瓷工艺制备了 KNSNS 陶瓷, Sr, Sb 取代降低了 KNN 陶瓷的烧结温度,提高了陶瓷的致密度。同时, Sr, Sb 取代没有改变陶瓷的结构对称性, 仍为正交结构, 但产生了与陶瓷固溶的 $\text{Sr}_{0.72}\text{NbO}_3$ 相。

2) Sr 取代降低了陶瓷的居里温度, 但对正交铁电-四方铁电的相变温度影响不大。在 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 的范围, 介电常数几乎不随频率的变化而变化, 当温度高于 200°C , 受频率变化影响较大。

3) 由于陶瓷中缺位型立方钙钛矿结构的 $\text{Sr}_{0.72}\text{NbO}_3$ 相存在, 使得 KNSNS 陶瓷的矫顽场降低的同时剩余极化强度也减小。

4) 在 $x=0.008$ 处获得较好的综合性能: $d_{33} = 155\text{pC/N}$, $k_p = 0.361$, $Q_m = 120$, $N_p = 2862$, $P_r = 23\mu\text{C/cm}^2$, $E_c = 1.4\text{kV/mm}$, $\rho = 4.411\text{g/cm}^3$ 。

参考文献:

[1] Shirane G, Newnham R, Pepinsky R. *Physical Review*, 1954, **96** (3): 581-588.

- [2] Egerton L, Dillon D M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, **42**(9): 438-442.
- [3] Matsubara M, Yamaguchi T, Sakamoto W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(5): 1190-1196.
- [4] Saito Y, Takao H. *Nature*, 2004, **432**(4): 84-87.
- [5] Jaeger R E, Egerton L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45**(5): 209-213.
- [6] Li J F, Wang K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(2): 706-709.
- [7] Guo Y P, Kakimoto K I, Ohsato H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43** (9B): 6662-6666.
- [8] Zuo R Z, Fang X S, Ye C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(8): 2424-2428.
- [9] Cho K H, Park H Y, Ahn C W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(6): 1946-1949.
- [10] 唐福生, 杜红亮, 刘代军, 等 (TANG Fu-Sheng, et al.). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(2): 321-325.
- [11] Park S H, Ahn C W, Nahm S, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(8B): 1.1072-1.1074.
- [12] 郑立梅, 王矜奉, 臧国忠, 等. 电子元件与材料, 2006, **25**(7): 21-22.
- [13] Zhou R Z, Rodel J, Chen R Z, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(6): 2010-2015.
- [14] 吴玲, 任晓峰, 张家良, 等. 四川大学学报 (自然科学版), 2005, **42**: 300-304.
- [15] Lin D M, Kwok K W, Tian H Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(5): 1458-1462.
- [16] Tashiro S, Nagamatsu H, Nagata K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**(11B): 7113-7118.
- [17] Tashiro S, Ishii K. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2006, **114**(5): 386-391.
- [18] 刘涛, 丁爱丽, 何夕云, 等 (LIU Tao, et al.). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(3): 470-474.