

文章编号: 1000-324X(2007)03-0469-05

Mn 掺杂 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\text{Sr}_{0.02}\text{NbO}_3$ 无铅压电陶瓷的研究

刘 涛, 丁爱丽, 何夕云, 郑鑫森, 仇萍荪, 程文秀

(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: 采用常压烧结方法制备了 Mn 掺杂的 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\text{Sr}_{0.02}\text{Nb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 无铅压电陶瓷. 研究了 Mn 含量对该体系材料的相组成、微观结构、介电、压电和热稳定性能的影响. XRD 表明随着 Mn 含量的增加, 体系由正交相过渡到四方相; 而且, 富 Na 的第二相消失, 得到纯净的钙钛矿相结构. 在 Mn 含量为 $x=0.03$ 和 0.04 时, 观察到了两个温度 (200 和 390°C) 处的介电反常, 这和晶格畸变引起的复晶胞结构有关. Mn 含量为 $x=0.02$ 时, 得到综合性能优良的压电超声换能器用材料: 介电常数 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=479$, 压电常数 $d_{33}=121\text{pC/N}$, 机电耦合系数 $K_p=41\%$, 机械品质因子 $Q_m=298$, 介电损耗 $\tan\delta=1.6\%$, 居里温度 $T_c=391^\circ\text{C}$, 谐振频率 f_r 和机电耦合系数 K_p 随温度的变化率 $\alpha_{f_r}(80^\circ\text{C})$ 和 $\alpha_{K_p}(80^\circ\text{C})$ 分别为 -1.85% 和 1.19% .

关 键 词: 无铅; 压电陶瓷; 介电; 换能器

中图分类号: TM282 **文献标识码:** A

Mn-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\text{Sr}_{0.02}\text{NbO}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics

LIU Tao, DING Ai-Li, HE Xi-Yun, ZHENG Xin-Sen, QIU Ping-Sun, CHENG Wen-Xiu

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Dense lead free ceramics of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\text{Sr}_{0.02}\text{Nb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) were successfully prepared by a conventional mixed oxide method. The X-ray diffraction patterns revealed pure perovskite structure after Mn doping as compared to the original composition. This was attributed to the inhibition of K^+ volatility during sintering process. Dielectric anomaly was observed and explained by multiple-cell structure resulting from Mn-induced lattice distortion. Low loss tangent and relatively high planar electromechanical coupling factor were obtained at $x=0.02$. The main parameters for the composition of $x=0.02$ are: $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=479$, $d_{33}=121\text{pC/N}$, $K_p=41\%$, $Q_m=298$, $\tan\delta=1.6\%$, $T_c=391^\circ\text{C}$. The rates of resonant frequency variation, α_{f_r} , and planar coupling factor variation, α_{K_p} , with temperature are -1.85% and 1.19% at 80°C , respectively. This material may be suitable for applications in ultrasonic transducers.

Key words lead free; piezoelectric ceramics; dielectric; transducer

1 引言

$(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) 是由铁电体 KNbO_3 和反铁电体 NaNbO_3 两种组分固溶而形成, 体系的准同型相界在 50/50 附近^[1]. KNN 陶瓷室温下为正交铁电相结构, 在升温过程中经历一系列的相变, 包括 220°C 附近的正交铁电相 - 四方铁电相相变和

400°C 附近的四方铁电相 - 立方顺电相相变. 由于兼备低的介电常数和较高的机电耦合系数, KNN 陶瓷被认为是一种很有应用前景的压电换能器材料^[2-4]. 然而, 由于 K^+ 的易挥发性和 KNN 相对较低的熔点, 用传统的烧结方法很难得到结构致密的 KNN 陶瓷. M.Kosec 等人提出, 在 KNN 的钙钛矿 ABO_3 结构中引入 A 位空位可以提高陶瓷的烧结

收稿日期: 2006-07-05, 收到修改稿日期: 2006-09-26

基金项目: 国家自然科学基金 (50577065)

作者简介: 刘 涛 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: liutao@mail.sic.ac.cn

性能^[5]. 原因在于 A 位空位能使烧结传质过程中最慢过程的进程加快, 在有限的烧结时间范围内提高陶瓷致密度. 另外, 通过热压烧结可以得到结构致密、机电和压电性能较好 ($K_p=45\%$, $d_{33}=160\text{pC/N}$) 的陶瓷^[6,7]. 而常压烧结的陶瓷介质损耗因子 $\tan\delta$ 通常为 $2\%\sim 4\%$ ^[8,9]. 最近, Masato Matsubara 等^[10]报道了添加 CuO 后的 KNN 陶瓷的烧结性能和机械品质因子都得到了明显的提高.

MnO_2 也是一种常用的烧结助剂, 在 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})$ (PZT) 基大功率压电变压器材料中, Mn 掺杂已被用来降低介质损耗, 提高机械品质因子^[11]. 但在 KNN 陶瓷中 Mn 的掺杂却很少见诸报道. 所以, 本工作预期通过在 Sr(引入 A 位空位) 掺杂的基础上, 引入 Mn 离子来抑制 K^+ 挥发、促进材料烧结、提高压电性能、降低介电损耗, 获得综合性能优异的压电换能器材料. 同时, 研究了 Mn 含量对 KNN 陶瓷的相组成、微观结构、介电、压电和热稳定性的影响.

2 实验

采用传统的固相反应工艺制备了 $(\text{K}_{0.5-x}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\text{Sr}_{0.02}\text{Nb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (简称为 $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$, $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) 陶瓷. 原料为纯度均 $>99\%$ 的 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 SrCO_3 、 Nb_2O_5 、 MnO_2 . 原料称量后用湿法球磨 24h, 干燥后过筛, 在 900°C 预烧 2h. 预烧后的粉料经再次球磨、烘干、过筛后添加 7%PVA, 40MPa 预压造粒后经 20MPa 成型加压, 制成 $\phi 15\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的圆片, 在 750°C 下排胶, 烧结温度为 $1150\sim 2000^\circ\text{C}$, 保温 2h. 采用排水法测量烧结后样品的密度. 样品研磨成厚度约 0.5mm 的陶瓷片, 再经超声波清洗后被覆银电极, 烧银温度 800°C , 最后在 120°C 的硅油中极化 20min, 极化场强为 2.5kV/mm . 极化好的样品静置 24h 后以备电学测量. 采用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测定样品的压电系数 d_{33} , 精密阻抗分析仪 (Agilent 4292A)

测量样品相对介电常数 $\varepsilon/\varepsilon_0$ 和 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 、介电损耗 $\tan\delta$, 机电耦合系数 K_p 和机械品质因数 Q_m . 陶瓷样品的谐振频率 f_r 和机电耦合系数 K_p 的热稳定性由测试装置 Agilent 4292A-VT7004 完成, 样品升温速率为 2°C/min , 温度区间为 $-20\sim 80^\circ\text{C}$. 采用日本岛津 (RAX-10)X 射线衍射 (XRD) 仪分析烧结后粉末样品的相组成. 烧结样品抛光面经热腐蚀后的表面形貌用 JSM-6700F 场发射扫描电镜 (SEM) 观察.

3 结果和讨论

3.1 物相分析

图 1 为 $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ 的粉末 X 射线衍射图谱. 由图中看出, 未掺杂 Mn 的样品主晶相属于正交钙钛矿结构, 第二相的成分为钨青铜结构的 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. 这种富 Na 的第二相的出现是由于烧结过程中 K^+ 离子的挥发, 导致化学计量比偏离. 同时可以看到, 在 Mn 掺杂的样品中未发现富 Na 的第二相, 说明 Mn 掺杂明显抑制了 K^+ 离子的挥发, 维持了 K/Na 原有的 1:1 的计量比. 此外, 随着 Mn 含量的增大, 样品在 46° 附近衍射峰的分峰情况减弱, 表明样品中存在混合的两相, 即由正交向四方结构过渡.

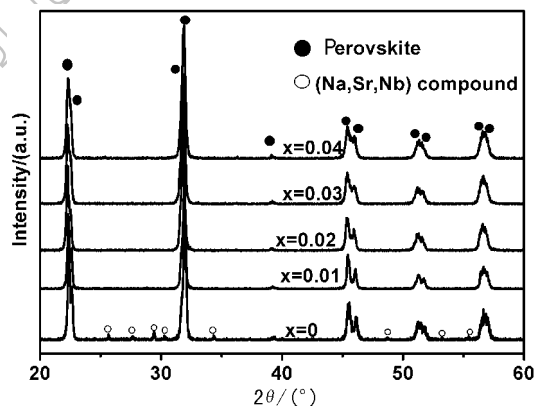


图 1 不同 Mn 含量的 $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ 陶瓷的粉末 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ ceramics

表 1 部分 $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ 样品的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ ceramics

$\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$	$c/\text{\AA}$	$A/\text{\AA}$	$B/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	c/a	a/b
$x=0$	4.00404	3.94801	3.96301	7.94308	1.0142	1.0106
$x=0.02$	4.00166	3.95370	3.96077	7.94377	1.0121	1.0103
$x=0.04$	4.00211	3.95507	3.97677	7.95580	1.0119	1.0064

表 1 中列出了 $\text{KNSN}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, x=0.02$ 和 $x=0.04$) 的晶胞参数. 可以看出, 所有样品属于正交晶型, 而且随着 Mn 含量的增大, c/a 和 a/b 逐渐减小, 说明样品由正交向四方结构转变, 这与样品 XRD 图谱中 46° 附近衍射峰分峰减弱相吻合.

3.2 介电性能

图 2 为 $\text{KNSN}_{1-x}\text{Mn}_x$ 陶瓷的相对介电常数 ϵ_r 随温度的变化关系. 所有样品的介电常数曲线呈现出两种形态. 当 $x < 0.03$ 时, 样品的介电常数曲线在 200 和 400°C 附近有两个峰, 前者对应正交铁电相到四方铁电相的转变, 后者对应四方铁电相到立方顺电相的转变. 而对于 $x=0.03$ 和 0.04 的样品的介电响应, 200°C 附近没有出现介电常数的峰值, 400°C 附近的介电峰值明显下降, 曲线在此附近表现为不断宽化的“平台”. 与此类似的介电异常现象在 Sn 改性的 PZT 系统中有过报道^[12], 被认为与反铁电相和复晶胞的顺电相有关. 本实验体系中, K/Na 约为 1:1, 根据 KNN 的相图, 排除了升温中出现反铁电相的可能性^[12]. 所以, 这两个温度处的介电反常峰分别是由四方铁电相 - 复晶胞四方铁电相相变和复晶胞四方铁电相 - 复晶

胞四方顺电相 - 立方顺电相变引起的. 显然, Mn 掺杂导致的晶格畸变造成了 $\text{KNSN}_{1-x}\text{Mn}_x$ 陶瓷中复晶胞铁电相和复晶胞顺电相这两种亚稳结构的出现.

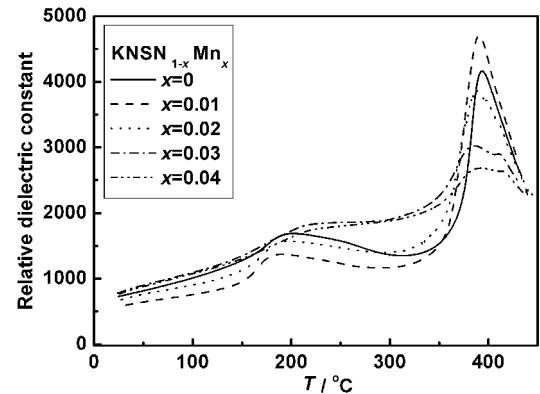


图 2 $\text{KNSN}_{1-x}\text{Mn}_x$ 陶瓷相对介电常数随温度的变化
Fig. 2 Temperature dependence of relative dielectric constant ϵ_r as a function of MnO_2 content (x) for $\text{KNSN}_{1-x}\text{Mn}_x$ ceramics

3.3 显微结构与密度

图 3 所示为 $\text{KNSN}_{1-x}\text{Mn}_x$ 陶瓷抛光面热腐蚀后的扫描电镜照片. 样品 $x=0, 0.02$ 和 0.03 对应的烧结条件分别为 1160、1180 和 1200°C/2h, 在空气中

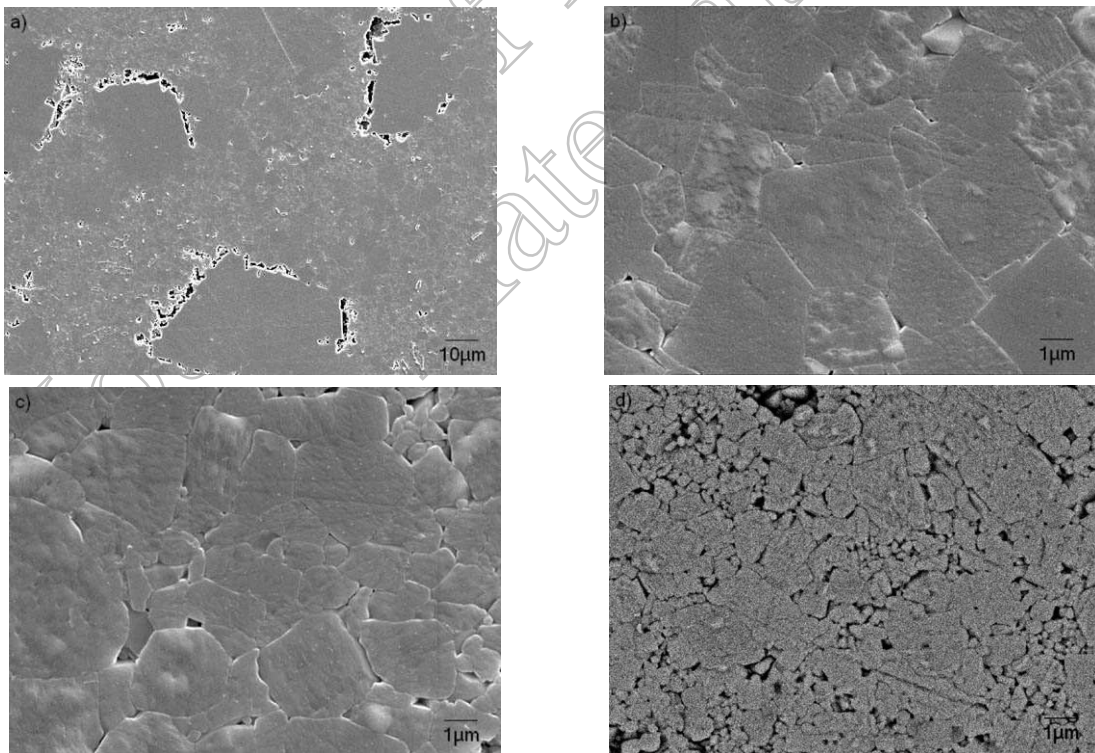


图 3 $\text{KNSN}_{1-x}\text{Mn}_x$ 陶瓷 SEM 图片

Fig. 3 SEM micrographs of $\text{KNSN}_{1-x}\text{Mn}_x$ ceramics

(a), (b) $x=0$; (c) $x=0.02$; (d) $x=0.04$

烧结. 未掺 Mn 的样品有一些尺寸为 $20\sim 30\mu\text{m}$ 过度生长的大晶粒, 在大晶粒边缘连续分布着尺寸在几个 μm 左右的气孔 (见图 3(a)). 图 3(b) 中为未掺 Mn 样品正常发育的晶粒形貌: 晶粒尺寸分布不均, 由大小为 $4\sim 5\mu\text{m}$ 和 $1\mu\text{m}$ 左右的两种晶粒组成, 晶界平直. Mn 掺杂后的样品中并未发现过度生长的大晶粒和气孔. Mn 含量提高后, 晶界开始变得弯曲, 小晶粒数量增多 (见图 3(c)). 当 Mn 含量继续增大时, 晶界弯曲加剧, 小晶粒和气孔数量也显著增多. 可以说, Mn 掺杂抑制了晶粒的过度生长, 消除了异常发育的大晶粒和气孔, 提高了陶瓷的致密度.

图 4 为样品在最佳烧结温度下 ($x=0, 1160^\circ\text{C}/2\text{h}$; $x=0.02, 1180^\circ\text{C}/2\text{h}$ 和 $x=0.04, 1200^\circ\text{C}/2\text{h}$) 理论密度和烧结前后失重与 Mn 含量的变化关系. 由图看出, 烧结失重随 Mn 含量增加线性减小, 这与 Mn 掺杂抑制 K^+ 离子的挥发密切相关. 与此同时, 烧结温度的升高也使陶瓷烧结得更加致密. 样品的密度在 $x=0.02$ 时达到最大值, 占理论密度的 99.5%. 密度最大值并没有出现在 $x=0.04$ 处, 高 Mn 掺杂量的样品中出现大量的气孔 (见图 3(d)), 降低了烧结密度. 根据 Mn 不同价态离子的半径, Mn^{2+} (半径 0.8\AA) 和 Mn^{3+} (半径 0.66\AA) 比较容易进入 ABO_3 结构的 B 位 (Nb^{5+} 的半径为 0.69\AA), 而难于进入 A 位 (K^+ 半径为 1.33\AA , Na^+ 半径为 0.97\AA). 这一推论与表 1 所示 Mn 掺杂后样品的晶胞体积增大相一致. 这种不等价的取代导致晶格中产生氧空位来维持电价平衡. 然而, 过高浓度的氧空位会阻止烧结期间气孔从晶界排除^[12].

3.4 压电性能与热稳定性

图 5 为不同 Mn 含量样品的相对介电常数 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 和介电损耗 $\tan\delta$ 图 (a), 压电常数 d_{33} 、机

电耦合系数 K_p 和机械品质因子 Q_m 图 (b). 介电常数和介电损耗在 $x=0.01$ 和 $x=0.02$ 时出现最小值; 压电常数、机电耦合系数和机械品质因子均在这两个组成点出现最大值. 由此可见, 适量的 Mn 掺杂显著提高了 $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ 陶瓷的密度, 利于提高压电常数 d_{33} 、机电耦合系数 K_p 和机械品质因子 Q_m . 而且, 适量氧空位对电畴的钉扎作用降低了材料的介电损耗 $\tan\delta$ ^[13,14]. 然而, 过量的 Mn 掺杂使晶粒尺寸减小, 降低了陶瓷的压电常数 d_{33} 、机电耦合系数 K_p ; 过高含量的氧空位也不利于气孔排除, 陶瓷密度有所下降, 介电损耗 $\tan\delta$ 增大, 机械品质因子 Q_m 降低.

图 6 为 $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ 陶瓷谐振频率变化率 α_{f_r} (a) 和机电耦合系数 K_p (b) 随温度变化关系 ($-20\sim 80^\circ\text{C}$). 随着温度升高, $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ 陶瓷谐振频率逐渐减小, 这主要是因为陶瓷的弹性柔顺系数随温度升高而变大的缘故. Mn 掺杂后的谐振频率变化率明显减小, $x=0.02$ 时, $\alpha_{f_r}(80^\circ\text{C})=-1.85\%$,

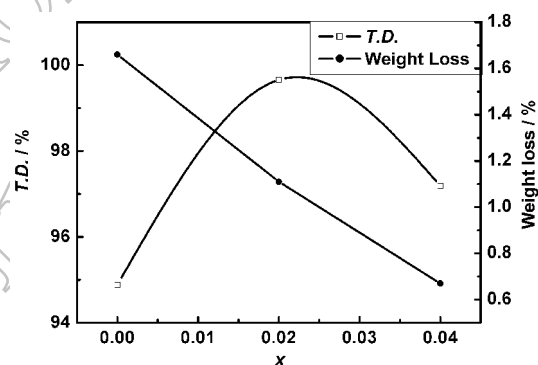


图 4 $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ 陶瓷理论密度和烧结失重与 Mn 含量的关系

Fig. 4 Theoretical density (T.D), and weight loss as a function of Mn concentration for $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ ceramics

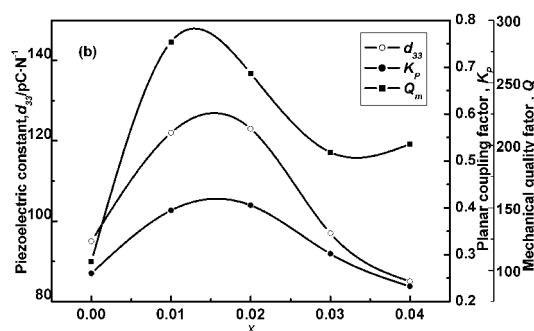
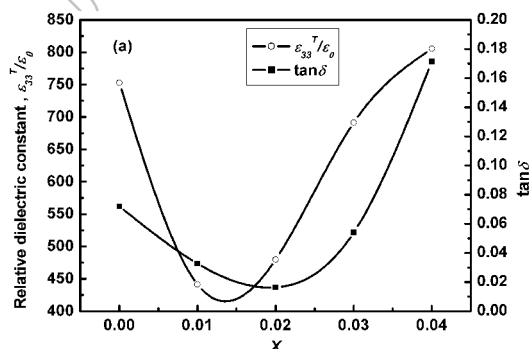


图 5 $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ 陶瓷相对介电常数、介电损耗 (a)、压电常数、机电耦合系数和机械品质因子 (b) 随 Mn 含量的变化

Fig. 5 Relative dielectric constant and dielectric loss (a) and piezoelectric constant, planar coupling factor and mechanical quality factor (b) as a function of Mn concentration for $\text{KNSN}_{1-x}\text{M}_x$ ceramics

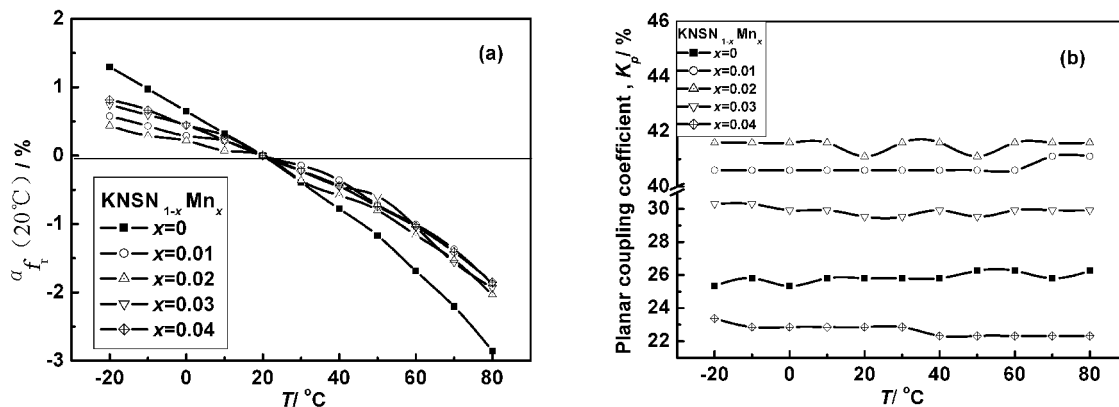


图 6 KNSN_{1-x}M_x 陶瓷的谐振频率变化率 (a) 和机电耦合系数 (b) 随温度的变化关系

Fig. 6 Rates of resonant frequency variation (a) and planar coupling factor (b) as a function of temperature for KNSN_{1-x}M_x ceramics

而且不同 Mn 含量样品的谐振频率变化率之间的差异不大 (见图 6(a)). 如前所述, 氧空位对铁电畴有明显的钉扎作用, 这种作用会增大畴壁运动时陶瓷中产生的内应力. 这种内应力使晶粒中的离子处在局部应力场中, 离子间的相互作用加强, 降低陶瓷的弹性柔顺系数^[15]. 这样, 内应力的作用会部分抵消由温度升高对弹性柔顺系数的影响, 提高了陶瓷谐振频率的温度稳定性. 所有样品机电耦合系数在测量温度范围内变化不大 (见图 6(b)). $x=0.02$ 时, 机电耦合系数温度变化率最小, $\alpha_{K_p}(80^\circ\text{C})=1.19\%$.

4 结论

1. 用传统常压烧结方法制备了致密的 Sr、Mn 共掺杂的 KNSN_{1-x}M_x 陶瓷.
2. 随 Mn 含量的增加, KNSN_{1-x}M_x 陶瓷由钙钛矿正交相结构向四方相结构过渡; 在高 Mn 含量的样品中发现了由复晶胞结构引起的介电反常.
3. Mn 掺杂抑制 K⁺ 离子的挥发和晶粒的过度生长, 提高了 KNSN_{1-x}M_x 陶瓷烧结温度和密度, 改善了压电性能; Mn 掺杂引入的氧空位提高了 KNSN_{1-x}M_x 陶瓷谐振频率的热稳定性.
4. Mn 含量为 $x=0.02$ 时得到综合性能优良的压电超声换能器材料. 压电常数 $d_{33}=121\text{pC/N}$, 机电耦合系数 $K_p=41\%$, 机械品质因子 $Q_m=298$, 介电损耗 $\tan \delta=1.6\%$, 居里温度 $T_c=391^\circ\text{C}$, 谐振频率和机电耦合系数随温度 (80°C) 的变化率 α_f 和 α_{K_p} 分别为 -1.85% 和 1.19% .

参考文献

- [1] Shirane G, Newnham R, Pepinsky R. *Phys. Rev.*, 1954, **96** (3): 581-588.
- [2] Tenenry V G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, **48** (10): 537-539.
- [3] Egerton L, Dillon D M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, **42** (9): 438-442.
- [4] Tennery V J, Hang K W. *J. Appl. Phys.*, 1968, **39** (10): 4749-4753.
- [5] Kosec M, Kolar D. *Mater. Res. Bull.*, 1975, **10** (5): 335-340.
- [6] Jaeger R.E, Egerton L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45** (5): 209-213.
- [7] Haertling G H. *J. Am Ceram. Soc.*, 1967, **50** (6): 329-330.
- [8] Ahn Z S, Schulze W A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70** (1): C-18-21.
- [9] Guo Y P, Kakimoto K, Ohsato H. *Solid State Commu.*, 2004, **129**: 279-284.
- [10] Matsubara M, Yamaguchi T, Sakamoto W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88** (5): 1190-1196.
- [11] 侯育冬, 杨祖培, 高峰, 等 (Hou Yu-Dong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials) 2003, **18** (3): 590-594.
- [12] 贾菲 (B Jaffe), 等. 著, 林生和译. 压电陶瓷, 第一版. 北京: 科学出版社, 1979. 246-247.
- [13] Gentner P O, Gerthsen P, Schmidt N A, et al. *J. Appl. Phys.*, 1978, **49** (8): 4485-4489.
- [14] Tan Q, Xu Z and Viehland D. *Phil. Mag. B.*, 2000, **80** (8): 1585-1597.
- [15] 钟维烈. 铁电体物理学, 第一版. 北京: 科学出版社, 1998. 351-352.