

锂掺杂对 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 无铅压电陶瓷电性能的影响

易文斌,江向平,陈超,涂娜,李小红,展红全

(景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院,江西省先进陶瓷材料重点实验室,江西景德镇 333001)

摘要:采用固相法制备了 Li 掺杂 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 无铅压电陶瓷,即 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 + x/2\% Li_2CO_3$ (KNN- xL)。研究了不同 Li 摩尔分数(x 分别为 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50)样品的物相组成、显微结构及电性能。结果表明,室温下所有样品都具有正交相的钙钛矿结构。随着 Li 摩尔分数的增加,样品的压电常数 d_{33} 、平面机电耦合系数 k_p 、机械品质因数 Q_m 及密度 ρ 都先升高后降低,介电损耗 $\tan \delta$ 普遍比未掺杂的低,当 $x=0.5$ 时综合性能达到最优,即 $d_{33}=122$ pC/N, $k_p=41\%$, $Q_m=115$, $\epsilon_r=548$, $\tan \delta=0.022$, $\rho=4.32$ g/cm³。另外正交到四方相变温度逐渐降低,居里温度逐渐升高。

关键词:无铅;铌酸钾钠;压电性能;介电性能;锂掺杂

中图分类号:TQ174.75 **文献标识码:**A

Effects of Li-doping on Electric Properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics

YI Wenbin, JIANG Xiangping, CHEN Chao, TU Na, LI Xiaohong, ZHAN Hongquan

(Jiangxi Key Lab. of Advanced Ceramic Materials, Dept. of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: The piezoelectric Li-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics, namely $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 + x/2\% Li_2CO_3$ (KNN- xL), were prepared by the solid state reaction. The phase, microstructure and electric properties were studied for KNN- xL samples with different Li content (x being 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, and 1.50 respectively). The results show that all samples possess perovskite structure with orthorhombic symmetry. The piezoelectric constant d_{33} , planar coupling factor k_p , mechanical quality factor Q_m and bulk density ρ of the KNN- xL ceramic samples increased firstly and then decreased with the x content increase. While the dielectric losses $\tan \delta$ of all modified ceramics were lower than that of pure KNN. The optimum electric properties (that is $d_{33}=122$ pC/N, $k_p=41\%$, $Q_m=115$, $\epsilon_r=548$, $\tan \delta=0.022$, $\rho=4.32$ g/cm³) of the ceramic sample in the composition of $x=0.5$ can be obtained. In addition, the phase transition temperature of the orthorhombic-to-tetragonal gradually decreased and the Curie temperature gradually increased with x content increase.

Key words: lead-free; sodium potassium niobate; piezoelectric properties; dielectric properties; Li doping

0 引言

压电材料是一种极其重要的功能材料,被广泛运用于国防、交通、医疗、探测、电子设备中,目前商业化的压电材料主要是铅基材料,但由于其在制备、废弃过程中对环境产生巨大的负面影响,因此关于无铅压电材料的研究是一项有意义的课题^[1-2]。自

从学者 Y. Saito 等^[3]报道了关于(K, Na, Li)(Nb, Ta, Sb, O₃)无铅压电陶瓷,该体系压电常数 d_{33} 高达 200 pC/N,采用织构化定向技术(TGG)其 d_{33} 超过 400 pC/N,该结果掀起了世界范围内研究($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 (KNN)基无铅压电陶瓷的热潮^[4-19]。目前,关于 KNN 基改性研究主要有 3 方面,即

收稿日期:2011-07-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50862005, 51062005, 91022027);江西省自然科学基金资助项目(2010GQW0037, 2010GQW0038),江西省高等学校“先进陶瓷材料”科技创新团队,江西省主要学科科学技术带头人培养对象计划基金资助项目(2010DD00800),江西省教育厅基金资助项目(GJJ10027, GJJ11196)

作者简介:易文斌(1985-),男,江西南昌人,硕士生,主要从事功能材料与器件方面的研究。E-mail: yiwennbin2006@126.com。通信作者:江向平(1964-),男,江西贵溪人,教授,博士,主要从事无铅压电材料的研究。

1) 引入烧结助剂提高其致密度,如 $\text{CuO}^{[4]}$, $\text{ZnO}^{[5]}$, $\text{KCN}^{[6]}$, $\text{KCT}^{[7]}$ 等。

2) 引入另外一种具有 ABO_3 型的钙钛矿或类钙钛矿结构的物质,以期新的固溶体在室温附近时处在准同型相界从而提高其压电性能,如 $\text{BaTiO}_3^{[8]}$, $\text{LiNbO}_3^{[9-10]}$, $\text{LiTaO}_3^{[11-12]}$, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3^{[13]}$, $\text{BiNiO}_3^{[14]}$ 等。

3) 改善制备工艺,如热压烧结(HF)^[15]、放电等离子烧结(SPS)^[16],其中采用热压烧结制备的纯 KNN 陶瓷,其致密度高达 98%, $d_{33}=160\text{ pC/N}$, 平面机电耦合系数 $k_p=45\%$ 。

由于高温烧结过程中 K、Na 的挥发,传统固相法很难获得致密的 KNN 陶瓷^[20]。本文在纯 KNN 的基础上以碳酸盐的形式引入一定量的 Li 元素 ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x/2\%\text{Li}_2\text{CO}_3$, 简称为 KNN- $x\text{L}$), 一方面补偿高温时 K、Na 挥发导致的 A 位缺失进而提升其电性能,另一方面利用 Li 的助烧性能从而有效的提高材料的烧结性能,拟通过实验及相应的分析测试确定其最佳引入量。

1 实验

采用传统固相法制备了 KNN- $x\text{L}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50$) 陶瓷样品。以 Na_2CO_3 (99.8%, 质量分数, 下同), K_2CO_3 (99%), Nb_2O_5 (99.99%) 和 Li_2CO_3 (98%) 为原料,按相应化学计量比准确称料。配制的原料经球磨、预合成、二次球磨、造粒、成型(约 12 MPa)、排胶、烧结。烧制品上电极后置于 80 °C 的硅油中,施以 4~5 kV/mm 极化 15~20 min,放置 24 h 后测试其各项电性能。

利用 Agilent4294A 型精密阻抗分析仪测试样品的机械品质因数 Q_m 、 k_p 、相对介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan \delta$ 等参数。用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的断面形貌。采用 D8 Advance 型 X 线衍射(XRD)仪分析样品的相结构。用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测试 d_{33} 。采用阿基米德排水法测样品的体积密度 ρ 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

KNN 是 ABO_3 型钙钛矿结构,其中 Na^+ 与 K^+ 共同占据 A 位, Nb^{5+} 占据 B 位,室温附近时属于正交晶系^[20]。图 1 为陶瓷的 XRD 图。由图 1(a)可知,所有样品均是纯的钙钛矿结构且属于正交晶系,

没有发现第二相,说明 Li^+ 进入了 KNN 晶格 A 位形成了一种新的固溶体。由图 1(b)可知,随着 Li^+ 引入量的增加,衍射峰向高角度偏移,说明晶面间距变小,这是由于 Li^+ 半径较 Na^+ 、 K^+ 的小,导致晶胞收缩的缘故^[9]。

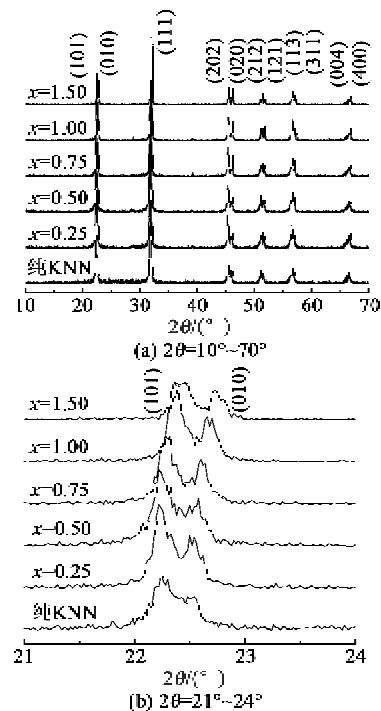


图 1 KNN- $x\text{L}$ 陶瓷样品的 XRD 图谱

2.2 断面显微结构

图 2 为 KNN- $x\text{L}$ 陶瓷样品在最佳烧结温度(见表 1)下保温 2 h 的断面 SEM 照片。由图可看出,纯的 KNN 陶瓷样品晶粒轮廓清晰,但晶粒大小不均匀;当 $x=0.50$ 时,晶粒明显增大,且粒径大小均

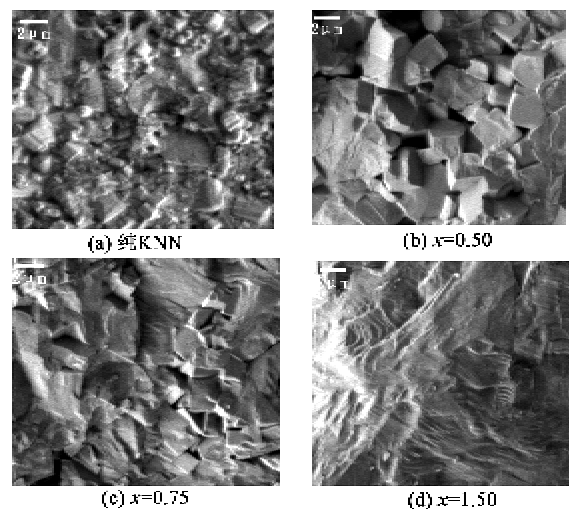


图 2 最佳烧结温度下烧结 2 h 的 KNN- $x\text{L}$ 陶瓷样品的断面形貌 SEM 照片

匀(约为 $4\ \mu\text{m}$);而当 Li^+ 引入量进一步增加时,尤其是当 $x=1.50$,几乎看不到晶粒轮廓,存在大量的玻璃相;说明适量的引入 Li^+ 能促进晶粒发育,但过量的引入会使晶界模糊。出现上述现象是因为适量($x=0.5$)的引入 Li^+ 产生液相从而促进晶粒发育,但当引入量($x=1.5$)较高时产生过量的液相从而出现大量玻璃相^[31]。

2.3 介电性能

图3为在 $10\ \text{kHz}$ 下样品的 ϵ_r 随温度变化的趋势图及陶瓷样品的正交到四方相变温度 $T_{\text{O-T}}$ 、居里温度 T_c 随 x 的变化关系图。由图3(a)可知,所有样品从室温到 $500\ ^\circ\text{C}$ 经历了2个相变,分别对应正交到四方($T_{\text{O-T}}$, $200\ ^\circ\text{C}$ 附近)与四方到立方(T_c , $400\ ^\circ\text{C}$ 附近)相变。由图3(b)可知,以纯 KNN 为例, $207\ ^\circ\text{C}$ 对应的是正交到四方相变温度, $403\ ^\circ\text{C}$ 对应的是四方到立方相变温度即居里点,因此纯 KNN 陶瓷在 $403\ ^\circ\text{C}$ 以上已变成高度对称的立方相,不具有压电性能。另外,随着 Li^+ 引入量增加正交到四方相变温度由原来的 $207\ ^\circ\text{C}$ 逐渐降低到 $176\ ^\circ\text{C}$,而居里点由原来的 $403\ ^\circ\text{C}$ 逐渐升到 $427\ ^\circ\text{C}$,说明 Li^+

已进入了 KNN 晶格中,这与图1的 XRD 分析吻合^[9]。样品的 ϵ_r ($10\ \text{kHz}$,见表1)随着掺杂量的增加先增大后减小,尤其是当 $x=1.5$ 时,样品的 ϵ_r ($\epsilon_r=386$)比纯 KNN 的还低。

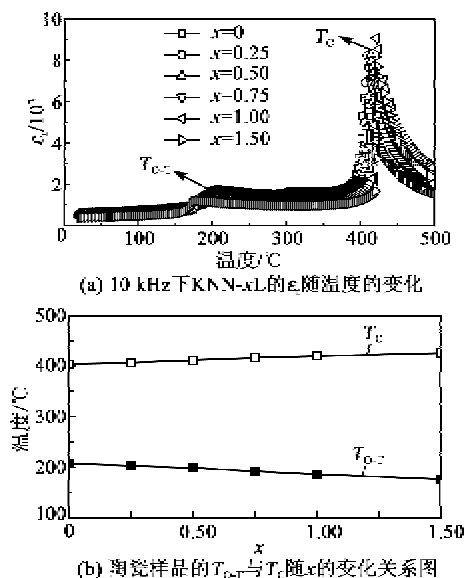


图3 KNN- $x\text{Li}$ 的 ϵ_r 随温度的变化及陶瓷样品的 $T_{\text{O-T}}$ 、 T_c 随 x 的变化关系图

表1 KNN- $x\text{Li}$ 陶瓷样品的压电性能及其最佳烧结温度

样品	$d_{33}/(\text{pC/N})$	k_p	Q_m	$\tan \delta(10\ \text{kHz})$	$\epsilon_r(10\ \text{kHz})$	$\rho/(\text{g/cm}^3)$	温度/ $^\circ\text{C}$
KNN	92	0.32	63	0.038	526	4.17	1 085
KNN-0.25L	100	0.35	97	0.029	532	4.21	1 080
KNN-0.5L	122	0.41	115	0.022	548	4.32	1 075
KNN-0.75L	108	0.37	84	0.025	492	4.28	1 070
KNN-1L	83	0.28	52	0.012	463	4.25	1 060
KNN-1.5L	70	0.25	41	0.021	386	4.19	1 050

2.4 压电性能

表1为 KNN- $x\text{Li}$ 陶瓷样品在室温下的压电性能及其最佳烧结温度。由表可知,随掺杂量的增加,样品的最佳烧结温度逐渐降低, ρ 先增加后减小, d_{33} 、 k_p 及 Q_m 都先升高后降低,当 $x=0.5$ 时, $d_{33}=122\ \text{pC/N}$, $k_p=41\%$, $Q_m=115$, $\rho=4.32\ \text{g/cm}^3$ (KNN 的理论密度^[22]为 $4.51\ \text{g/cm}^3$),相对密度高达 95.8% ,此时致密度得到较大的提高;当掺杂量继续增加至 $x=1.5$ 时,压电性能比纯 KNN 更低,这说明过量的 Li^+ 掺杂恶化样品的压电性能。其原因可能是因为适量的掺入 Li^+ 产生液相,进而促进其烧结和晶粒发育,晶粒越大铁电畴在极化时越易转向,从而提高压电性能^[4];而当过量的 Li^+ 掺入时产生大量的玻璃相,而导致压电性能降低,这与图2相符。另外,与纯 KNN 相比,所有 Li 掺杂后的样

品的 $\tan \delta$ 都变小,且小于 0.04 ,可能是因为掺杂后的样品致密度普遍较纯 KNN 的高^[15]。综上所述,当引入 $x(\text{Li}^+)=0.5\%$ 时, $d_{33}=122\ \text{pC/N}$, $k_p=41\%$, $Q_m=115$, $\rho=4.32\ \text{g/cm}^3$, $\epsilon_r=548$,说明适量的引入 Li^+ 有效改善了材料的压电与介电性能。

3 结论

1) Li 的引入未改变 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的物相,所有样品均为单一正交相的钙钛矿结构,晶面间距随 Li 的引入量增加逐渐减小。

2) Li 的引入降低了材料的烧结温度且适量($x=0.5$)引入 Li 促进晶粒生长。

3) 随着 Li 的引入量增加,正交到四方相变温度逐渐降低,居里温度逐渐升高。

4) 适量的引入 Li 有效地改善材料的压电性能,当 $x=0.5$ 时综合性能达到最优,压电常数 $d_{33}=$

122 pC/N、平面机电耦合系数 $k_p = 41\%$ 、机械品质因数 $Q_m = 115$ 、密度 $\rho = 4.31 \text{ g/cm}^3$ ；但过量引入 Li 时则降低其电性能。

参考文献:

- [1] JAFFE B, COOK W, JAFFE H. Piezoelectric ceramics [M]. London: Academic Press, 1971: 562-563.
- [2] 肖定全. 关于无铅压电陶瓷及其应用的几个问题[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(11): 62-65.
- [3] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432(7013): 84-87.
- [4] PARK H Y, CHOI J Y, CHOI M K, et al. Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5} \text{K}_{0.5}) \text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(7): 2374-2377.
- [5] PARK S H, AHN C W, NAHM S, et al. Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-Added $(\text{Na}_{0.5} \text{K}_{0.5}) \text{NbO}_3$ ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2004, 43(8B): 1072-1074.
- [6] CHEN Qiang, CHEN Lin, LI Qishou, et al. Piezoelectric properties of $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{28}$ modified $(\text{Na}_{0.5} \text{K}_{0.5}) \text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics[J]. J Appl Phys, 2007, 102(10): 104109.
- [7] MATSUBARA M, YAMAGUCHI T, KIKUTA K, et al. Sintering and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics with newly developed sintering aid[J]. Jpn J Appl Phys, 2005, 44(1A): 258-263.
- [8] LU Y T, CHEN X M, JIN D Z, et al. Dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.5} \text{K}_{0.5}) \text{NbO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(10): 1847-1855.
- [9] DU Hongliang, TANG Fusheng, LUO Fa, et al. Influence of sintering temperature on piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5} \text{K}_{0.5}) \text{NbO}_3$ - LiNbO_3 lead-free piezoelectric ceramics[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42(9): 1594-1601.
- [10] 吴浪, 肖定全, 侯敦敏, 等. LiNbO_3 改性 KNN 基无铅压电陶瓷的制备和性能[J]. 压电与声光, 2008, 30(4): 483-486.
WU Lang, XIAO Dingquan, LIN Dunmin, et al. Studies on the preparation and properties of LiNbO_3 modified KNN lead-free piezoelectrics ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2008, 30(4): 483-486.
- [11] DAI Yejing, ZHANG Xiaowen, ZHOU Guoyuan. Phase transitional behavior in $\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5} \text{NbO}_3$ - LiTaO_3 ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(26): 262963.
- [12] 邓贞奇, 高峰, 刘亮亮, 等. Li-Ta 改性 KNN 基无铅压电陶瓷结构与性能[J]. 压电与声光, 2010, 32(6): 1021-1023.
DENG Zhenqi, GAO Feng, LIU Liangling, et al. Structures and properties of Li-Ta-modified KNN lead-free piezoelectric ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2010, 32(6): 1021-1023.
- [13] ZUO Ruzhong, FANG Xusheng, YE Chun. Phase structures and electrical properties of new lead-free $(\text{Na}_{0.5} \text{K}_{0.5}) \text{NbO}_3$ - $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5}) \text{TiO}_3$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(9): 092904.
- [14] 刘超英, 刘心宇, 江民红. $(1-x)\text{Na}_{0.5} \text{K}_{0.5} \text{NbO}_3$ - $x\text{BiNiO}_3$ 无铅压电陶瓷的制备与性能[J]. 压电与声光, 2010, 32(5): 863-865.
LIU Chaoying, LIU Xingyu, JIANG Minhong. The preparation and properties of $(1-x)\text{Na}_{0.5} \text{K}_{0.5} \text{NbO}_3$ - $x\text{BiNiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2010, 32(5): 863-865.
- [15] JAGER R E, EGERTON L. Hot pressing of potassium-sodium niobates[J]. J Am Ceram Soc, 1962, 45(5): 209-213.
- [16] LI Jingfeng, WANG Ke, ZHANG Boping, et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(2): 706-709.
- [17] 高峰, 张慧君, 刘向春, 等. 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的相结构与压电性能[J]. 压电与声光, 2006, 28(1): 60-63.
GAO Feng, ZHANG Huijun, LIU Xiangchun, et al. Phase structure and piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5} \text{K}_{0.5} \text{NbO}_3$ - LiTaO_3 lead-free ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2006, 28(1): 60-63.
- [18] 冯斌, 晋勇, 肖定全, 等. 高锂含量碱金属铌酸盐的结构与性能研究[J]. 压电与声光, 2007, 29(6): 663-665.
FENG Bin, JING Yong, XIAO Dingquan, et al. Study on the structure and piezoelectric properties of high lithium niobate piezoelectric ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2007, 29(6): 663-665.
- [19] 林营, 杨海波, 朱建峰, 等. 铌酸钾钠陶瓷的低温制备及其介电性能分析[J]. 压电与声光, 2009, 31(1): 87-89.
LIN Ying, YANG Haibo, ZHU Jianfeng, et al. Low-temperature synthesis of $(\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5}) \text{NbO}_3$ ceramic and its dielectric properties[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2009, 31(1): 87-89.
- [20] 杜洪亮. $(\text{Na}_{0.5} \text{K}_{0.5}) \text{NbO}_3$ 基无铅压电陶瓷的研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(6): 1281-1291.
- [21] HONG S H, KIM D Y. Effect of liquid content on the abnormal grain growth of alumina[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(7): 1579-1600.
- [22] KOSEC M, KOIAR D. On activated sintering and electrical properties of NaKNbO_3 [J]. Materials Research Bulletin, 1975, 10(5): 335-339.