

LiSbO₃ 掺杂 NBT-KBT 无铅压电陶瓷的研究

古训玖, 江向平, 陈超, 李小红, 展红全, 周树兰

(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 LiSbO₃ 掺杂 0.8(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-0.2(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ (简称 NBT-KBT-LS) 无铅压电陶瓷, 研究了 LS 的不同摩尔分数掺杂 ($0 \leq x \leq 1.50\%$) 对样品的显微结构及电性能的影响。结果表明, 所制备的 NBT-KBT-LS 陶瓷样品均为单一的钙钛矿结构, LS 的掺入促进了晶粒的长大, 但由于 Bi³⁺ 与 Na⁺ 的挥发, 导致块状晶粒的出现。掺杂一定量的 LS, 陶瓷的压电常数 d_{33} 、机电耦合系数 k_p 、机械品质因子 Q_m 、剩余极化强度 P_r 与矫顽场 E_c 均增大, 表现出“软硬双性”的掺杂作用。当 $x=0.75\%$ 时, 材料的性能最佳: $d_{33}=154$ pC/N, $k_p=0.268$, $Q_m=107$ 。

关键词: 钛酸铋钠; 无铅压电陶瓷; 掺杂; 显微结构; 电性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Studies on (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ Lead-free Piezoelectric Ceramics Modified by Doping-LiSbO₃

GU Xunjiu, JIANG Xiangping, CHEN Chao, LI Xiaohong, ZHAN Hongquan, ZHOU Shulan

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

Abstract: LiSbO₃-modified 0.8(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-0.2(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ (abbreviated as NBT-KBT-LS) lead-free piezoelectric ceramics were prepared by the solid state reaction method. The effect of LS content ($0 \leq x \leq 1.50\%$) on the microstructure and electrical properties of the ceramics were studied carefully. It was found that all the NBT-KBT-LS samples exhibited a pure perovskite phase. The grain size of those materials increased after doping LS. Some large and plate-like second phase appeared in such ceramic systems because some Bi³⁺ and Na⁺ volatilize due to the overheating at high temperature. The piezoelectric constant d_{33} , electromechanical planar coupling factor k_p , mechanical quality factor Q_m , the remanent polarization P_r , the coercive field E_c were increased by doping appropriate amount of LS. It showed that the dopant of LS had “soft and hard double properties” dopant effect. The optimum electric properties ($d_{33}=154$ pC/N, $k_p=0.268$, $Q_m=107$) could be found in the composition of $x=0.75\%$.

Key words: sodium-bismuth titanate; lead-free piezoelectric ceramics; doping; microstructure; electric properties

0 引言

自 1960 年 Smolenskii 等^[1]首次合成 (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ (NBT) 以来, 因其具有剩余极化强度较大 ($P_r=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 居里温度较高 ($T_c=320^\circ\text{C}$) 和声学性能良好 ($N_p=3\ 200\ \text{Hz} \cdot \text{m}$) 等特性, 成为国内外学者研究的热点材料。但该陶瓷的矫顽场较大, 铁电相区的电导率较高, 极化难, 导致其压电性

能与锆钛酸铅系列陶瓷相比存在较大的差距。(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ (NBT-KBT) 陶瓷在 KBT 摩尔分数为 0.16~0.20 范围是该系陶瓷的准同型相界组成^[2-3], 明显提高了纯 NBT 陶瓷的压电性能, 但仍未达到实用化要求。于是众多学者在此基础上添加第三组元化合物以进一步提高其压电性能, 如 NBT-KBT-BaTiO₃^[4-5], NBT-KBT-K_{0.5}

收稿日期: 2012-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51062005, 91022027); 江西省自然科学基金资助项目 (2010GQW0037, 2010GQW0038, 20114BAB216018); 江西省高等学校“先进陶瓷材料”科技创新团队基金资助项目; 江西省主要学科学术和技术带头人培养对象计划基金资助项目 (2010DL00800); 江西省教育厅基金资助项目 (GJJ11196, GJJ11197, GJJ10226, GJJ11204); 江西省研究生创新基金资助项目 (YC10A119)

作者简介: 古训玖 (1987-), 男, 硕士生, 主要从事功能陶瓷及器件的研究。E-mail: guxun20050615@163.com。通信作者: 江向平 (1964-), 男, 江西省人, 教授, 博士, E-mail: jiangxp64@163.com。

$\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ^[6], $\text{NBT-KBT-(Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ^[7], NBT-KBT-LiNbO_3 ^[8], 研究结果表明, 三元系陶瓷明显比二元系表现出更优越的压电性能。

Zhang^[9] 和 Lin^[10] 等研究 LiSbO_3 掺杂 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 无铅压电陶瓷发现, LiSbO_3 能提高 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 陶瓷的压电性能^[9-11]。本文以 LiSbO_3 作为第三组元添加到 NBT-KBT 陶瓷中, 研究了 LiSbO_3 掺杂对 NBT-KBT 陶瓷的显微结构和电性能的影响。

1 实验

用固相法制备了 $(1-x)[0.8(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.2(\text{K}_{1.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3]-x\text{LiSbO}_3$ (NBT-KBT-LS) (摩尔分数 $x=0, 0.25\%, 0.50\%, 0.75\%, 1.00\%, 1.50\%$) 陶瓷样品。以 Na_2CO_3 (99.8%, 质量分数), Bi_2O_3 (99%), K_2CO_3 (99%), TiO_2 (99%), LiCO_3 (99%) 和 Sb_2O_3 (99%) 为原料, 在 120°C 下烘 10 h。按所给出配方的化学计量比称取原料, 经混料、球磨(10 h)、预烧(880°C)、粉碎、二次球磨、造粒、成型(12 MPa)、烧结($1100\sim 1140^\circ\text{C}$)、上电极、极化($3.5\sim 4.5\text{ kV/mm}$), 放置 24 h 后测试其电性能。

用 D8 Advance 型 X 线衍射仪(XRD)和 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)表征样品的物相结构和经热腐蚀后的断面形貌; 分别用 Agilent4294A 型精密阻抗分析仪和德国 aixACCT 公司生产的 TF analyzer 2000 型电滞回线测量仪测试样品的介电温谱曲线和电滞回线; 用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测试样品的压电常数 d_{33} 。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相与显微结构分析

图 1 为 NBT-KBT-LS 陶瓷样品的 XRD 图谱。由图可知, 所制备的各样品均为单一的钙钛矿结构, 无第二相析出, 这表明掺入 LS 不改变其晶体结构。

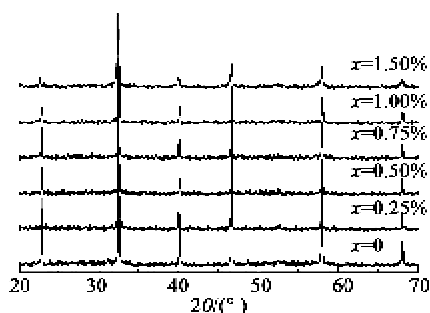


图 1 NBT-KBT-LS 陶瓷样品的 XRD 图谱

图 2 为 NBT-KBT-LS 陶瓷断面 SEM 照片。由图可知, 所有样品的晶界清晰, 晶粒都具有规则的几何外形, 晶粒之间结合致密。当 $x < 1.50\%$ 时, 陶瓷的晶粒边缘圆润, 而 $x = 1.50\%$ 陶瓷的晶粒成立方形, 晶粒棱角相对尖锐。与纯 NBT-KBT 陶瓷相比, 掺 LS 陶瓷的晶粒尺寸增大, 表明 LS 能起到烧结助剂的作用, 促进晶粒的长大, 而晶粒长大后, 晶界减少, 空间电荷场效应减弱, 便于电畴的运动, 有助于压电性能的提高^[12-13]。

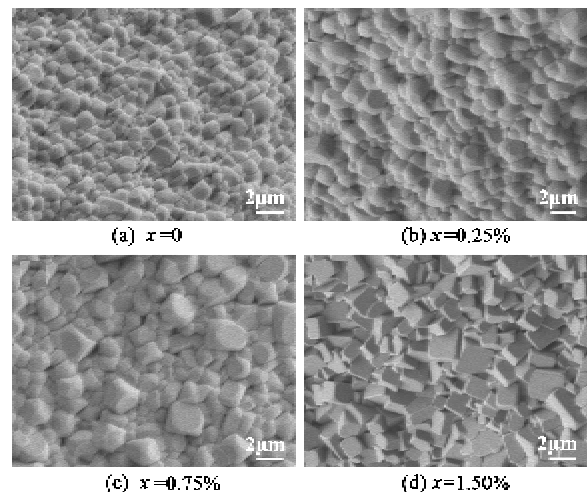
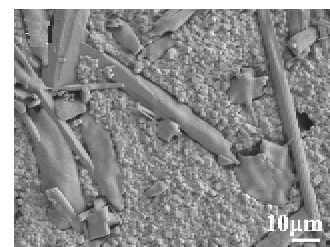
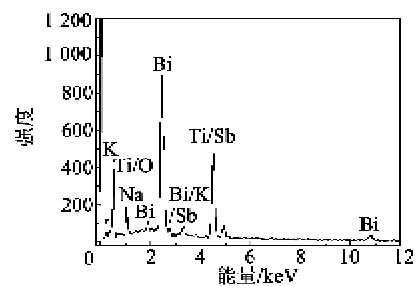


图 2 NBT-KBT-LS 陶瓷样品的断面 SEM 照片

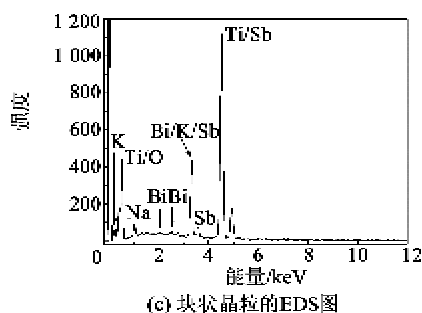
图 3 为 $x = 0.75\%$ 陶瓷的 SEM 照片与能谱分析图。由图 3(a)可知, 该系陶瓷除有正常的方形晶粒外, 还有较大尺寸的块状晶粒, 且块状晶粒没有规则的几何外形。对比图 3(b)、(c)可知, 块状晶粒的 Bi^{3+} 与 Na^+ 的含量明显比正常晶粒少, 这是由于



(a) 块状晶粒的 SEM 照片



(b) 正常晶粒的 EDS 分析

图3 $x=0.75\%$ 陶瓷的SEM照片与能谱分析

Bi^{3+} 与 Na^+ 在陶瓷高温烧结过程中易挥发所致,与Lee^[14]研究的 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ 陶瓷的结果一致。

2.2 样品的压电性能

表1为NBT-KBT-LS陶瓷样品在室温时的电性能。由表可知,LS的掺入能降低陶瓷的烧结温度。随 x 的增加,压电常数 d_{33} 先增大后减小,当 $x=0.75\%$ 时获得最大压电常数($d_{33}=154\text{ pC/N}$);添加少量的LS($x\leq 0.75\%$),能提高机电耦合系数 k_p 和机械品质因子 Q_m , k_p 和 Q_m 分别在 $x=0.75\%$ 和 $x=0.50\%$ 时获得最大值,即 $k_p=0.268$, $Q_m=123$ 。LS的掺杂表现出“软性”和“硬性”双重作用。由于Sb离子在晶体结构中可能以 Sb^{3+} 或 Sb^{5+} 两种价态存在,其离子半径分别为 0.076 nm 和 0.062 nm ^[15]。从电价的关系来看, Sb^{3+} 有可能取代A位中的 Bi^{3+} ,但从半径角度来考虑, Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 都有可能取代B位中的 Ti^{4+} (0.064 nm);当 Sb^{3+} 取代 Ti^{4+} 时,由于电价不平衡将产生氧空位,氧空位扩散至畴壁时,起“钉扎”畴壁的作用,抑制畴壁的运动,导致 Q_m 的增大,表现“硬性”添加剂的作用。当 Sb^{5+} 取代 Ti^{4+} 时,为维持电中性,将产生阳离子空位,使得结构松弛,易于电畴的运动,有助于 d_{33} 的提高;另外,由于 Li^+ (0.076 nm)、 Sb^{3+} 与 Na^+ (0.097 nm)、 K^+ (0.133 nm)、 Bi^{3+} (0.096 nm)离子半径的差异, Li^+ 取代 Na^+ 或 K^+ , Sb^{3+} 取代 Bi^{3+} ,将导致晶格畸变,一定程度的晶格畸变有利于电畴的运动,从而提高 d_{33} 和 k_p ,表现出“软性”添加剂的作用。因此LS能表现出“软硬双性”的掺杂作用,这与LS掺杂KNN陶瓷^[9]及 Sb_2O_3 掺杂NBT-KBT陶瓷的结果类似^[15-18]。当掺杂量较多时($x\geq 0.10\%$), k_p 与 Q_m 均比纯NBT-KBT小,恶化了陶瓷的性能。综合考虑,当 $x=0.75\%$ 时,陶瓷的性能最佳: $d_{33}=154\text{ pC/N}$, $k_p=0.268$, $Q_m=107$ 。

表1 室温NBT-KBT-LS陶瓷样品的电性能

$x/\%$	烧结温度/ $^{\circ}\text{C}$	$d_{33}/(\text{pC/N})$	k_p	Q_m
0	1140	126	0.231	91
0.25	1130	139	0.250	106
0.50	1125	150	0.248	123
0.75	1120	154	0.268	107
1.00	1120	142	0.185	52
1.50	1100	103	0.198	80

2.3 样品的铁电性能

图4为NBT-KBT-LS陶瓷室温时的电滞回线。由图可知,样品都呈典型铁电体的单电滞回线特征。与纯NBT-KBT陶瓷相比,掺LS陶瓷电滞回线所包围的面积增大,表明掺LS样品的极化损耗增大。掺LS后,陶瓷的剩余极化强度 P_r 与矫顽场 E_c 都增大,进一步证实LS具有“软硬双性”掺杂作用。

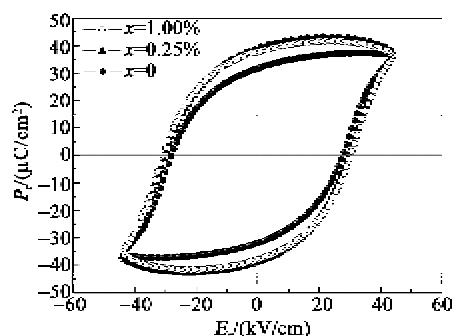


图4 NBT-KBT-LS陶瓷的电滞回线

2.4 样品的介电性能

图5为NBT-KBT-LS陶瓷的介电常数 ϵ_r 随温度 T 的变化关系图。由图可知,该系陶瓷样品均存在2个介电反常峰,即低温介电反常峰 T_f 和高温介电反常峰 T_m ,分别对应于铁电-反铁电相变、反铁电-顺电相变^[17-19]。所有样品的反铁电-顺电相变峰均宽化,表明该系陶瓷具有介电弥散特性。对于NBT-KBT-LS陶瓷样品,由 Na^+ , K^+ , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Li^+ 共同占据其A位,由 Ti^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} 共同占据其B位,使其化学组成在纳米尺度范围的组

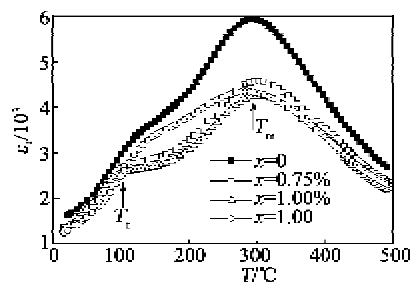


图5 NBT-KBT-LS陶瓷的介电常数随温度的变化关系

分不均匀性,导致反铁电-顺电相变温度扩展为相变温区。掺杂LS后,材料在 T_m 处的介电常数 ϵ_m 减小,这是由于 Sb^{3+} 与 Sb^{5+} 取代 Ti^{4+} ,导致B位离子的无序,从而表现出“压峰效应”^[20]。

图6为NBT-KBT-LS陶瓷的 T_f 和 T_m 随 x 的变化关系。结合图5、6可知,与NBT-KBT相比,在掺量为 $x \leq 1.00\%$ 时,陶瓷的 T_f 略有降低,对应的 T_m 略微增大;而 $x = 1.50\%$ 陶瓷的 T_f 明显增大($T_f = 130^\circ\text{C}$), T_m 则明显减小($T_m = 283^\circ\text{C}$)。

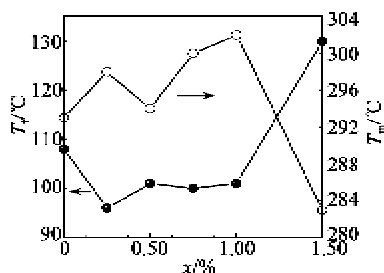


图6 NBT-KBT-LS陶瓷的 T_f 和 T_m 随 x 的变化关系

3 结论

1) 所研究组成的陶瓷样品均为单一的钙钛矿结构,LS的掺入不会改变NBT-KBT的晶体结构。LS的掺入促进了晶粒的长大;另外,该系陶瓷由于 Bi^{3+} 与 Na^+ 的挥发,导致大尺寸块状晶粒的出现。

2) 掺杂一定量的LS ($x \leq 0.75\%$),能同时提高陶瓷的压电常数 d_{33} 、机电耦合系数 k_p 与机械品质因子 Q_m ,表现出“软硬双性”的掺杂作用。

3) 掺LS后,陶瓷的剩余极化强度 P_r 与矫顽场 E_c 都增大,进一步证实LS具有“软硬双性”的掺杂作用。

4) 该系陶瓷具有介电弥散特性;掺杂LS后, ϵ_m 值减小,表现出“压峰效应”;当 $x = 1.50\%$ 时,陶瓷样品的铁电-反铁电相变温度 T_f 明显升高,而反铁电-顺电相变温度 T_m 明显降低。

参考文献:

- [1] SMOLENSKII G A, ISUPOV V A, AGRANOVSKAYA A I, et al. New ferroelectrics of complex composition [J]. Soviet Phys-Solid State, 1961, 2: 2651-2654.
- [2] 李月明, 陈文, 徐庆, 等. $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 系无铅压电陶瓷的介电压电性能[J]. 压电与声光, 2005, 27(2): 168-171.
LI Yueming, CHEN Wen, XU Qing, et al. Dielectric and piezoelectric properties of the lead-free piezoceramics of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ system[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2005, 27(2): 168-171.
- [3] YANG Z P, LIU B, WEI L L, et al. Structure and electrical properties of $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xBi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ ceramics near morphotropic phase boundary [J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(1): 81-89.
- [4] LI Y M, CHEN W, XU Q, et al. Piezoelectric and ferroelectric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3$ piezoelectric ceramics [J]. Materials Letters, 2005, 59(11): 1361-1364.
- [5] DAI Y J, ZHANG X W. An approach to improve the piezoelectric property of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3-BaTiO_3$ lead-free ceramics [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011, 8(2): 423-429.
- [6] 叶成根, 郝继功, 翟继卫. 准同型相界附近 $(0.99-x)BNT-xBKT-0.01KNN$ 结构与电性能关系[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(3): 385-390.
- [7] LIN D M, ZHENG Q J, XU C G, et al. Structure, electrical properties and temperature characteristics of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3-Li_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics [J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2008, 93(2): 549-558.
- [8] ZHOU C R, LIU X Y, LI W Z, et al. Microstructure and electrical properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3-LiNbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009, 70: 541-545.
- [9] ZHANG S J, XIA R, SHROUT T R, et al. Piezoelectric properties in perovskite $0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.052LiSbO_3$ lead-free ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(10): 104108-104108-6.
- [10] LIN D M, KWOK K W, LAM K H, et al. Structure and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-LiSbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(7): 074111-074111-6.
- [11] 陆志娟, 崔彩娥, 黄平. 铋掺杂 $Bi_{0.15}Nd_{0.85}Ti_3O_{12}$ 陶瓷材料铁电性能[J]. 重庆工学院学报: 自然科学版, 2009(6): 107-109.
- [12] 陈建华, 屈绍波, 高坤华, 等. 锰掺杂对 $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-BaTiO_3-(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 陶瓷介电和压电性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(11): 1704-1707.
- [13] 江民红, 陈何欣, 刘心宇, 等. $BiFeO_3-K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 无铅压电陶瓷的烧结工艺[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 363-368.
- [14] LEE W C, HUANG C Y, TSAO L K, et al. Crystal structure, dielectric and ferroelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-(Ba, Sr)TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 492(1/2): 307-312.

(下转第272页)