

$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94-2x}\text{Li}_{0.06}\text{Sr}_x\text{Nb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ 无铅压电陶瓷的制备及性能研究

初瑞清^{1,2}, 郝继功¹, 徐志军^{1,2}, 臧国忠^{1,2}

(聊城大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 新能源和环境材料工程中心, 聊城 252059)

摘要: 采用传统陶瓷烧结工艺制备了 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94-2x}\text{Li}_{0.06}\text{Sr}_x\text{Nb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ 无铅压电陶瓷, 研究了陶瓷的结构、烧结特性及电性能特征. 研究表明: 制备的 KNLSN- Sr_x 陶瓷为单一的具有四方相的钙钛矿结构, SEM 照片中可以看出材料的平均晶粒尺寸随着 Sr 掺入量的增加逐渐变大, 陶瓷的烧结温度随 Sr 掺入量的增加而升高, Li, Sr 和 Sb 掺杂 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 后, 材料的压电系数 d_{33} 、平面机电耦合系数 k_p 得到提高, 同时介电损耗 $\tan\delta$ 和机械品质因子 Q_m 降低, Sr 掺入量在 2mol% 时各项性能最佳 ($d_{33}=130\text{pC/N}$, $k_p=34.5\%$, $\tan\delta=4.2\%$).

关键词: 无铅压电陶瓷; 铌酸钾钠; 介电常数; 压电常数

中图分类号: TN379

文献标识码: A

Preparation and Characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94-2x}\text{Li}_{0.06}\text{Sr}_x\text{Nb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics

CHU Rui-Qing^{1,2}, HAO Ji-Gong¹, XU Zhi-Jun^{1,2}, ZANG Guo-Zhong^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China; 2. Renewable Energy and Environment Materials Research Center, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract: Lead-free $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94-2x}\text{Li}_{0.06}\text{Sr}_x\text{Nb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (KNLSN- Sr_x ; $x=0-0.03$) piezoelectric ceramics were prepared by conventional solid-state sintering process. The sintering characteristic, the microstructure, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of KNLSN- Sr_x ceramics were investigated. XRD results show that all samples exhibit a pure perovskite phase with tetragonal symmetry, indicating that the Sr^{2+} has diffused into the KNLSN lattices to form a solid solution. The grain size of KNLSN- Sr_x ceramics was increased with the increasing of Sr-doping level. The proper sintering temperature of KNLSN- Sr_x ceramics shifted to higher temperature with increasing the content of Sb. Higher d_{33} and k_p , lower $\tan\delta$ and Q_m were obtained as Li, Sr and Sb were added into KNN ceramics. The comprehensive good properties of doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics were obtained when Sr content was 2mol% ($d_{33}=130\text{pC/N}$, $k_p=34.5\%$, $\tan\delta=4.2\%$).

Key words: lead free piezoelectric; sodium potassium niobate; dielectric constant; piezoelectric constant

压电陶瓷是一种能实现机械能和电能相互转换的功能材料, 广泛应用于机械、电子、通讯等各个领域^[1]. 长期以来, 锆钛酸铅(PZT) 材料在压电陶瓷的发展与应用过程中直占主导地位, 但 PZT 基陶瓷是一种环境污染很重的材料, 其有害成分氧化铅(PbO)的含量通常在 60wt%以上, 而 PbO 在烧结温度具有相当的挥发性, 一方面对人体、环境造成危

害, 另一方面也使陶瓷中的化学计量比偏离原配方, 给工艺和产品的稳定性带来诸多问题. 随着全社会对环保问题的重视, 寻找能够代替 PZT 的无铅压电材料成为电子材料领域的紧迫任务之一^[2].

目前, 铋层状结构钛酸盐、钙钛矿结构钛酸盐、钙钛矿结构铌酸盐等材料因具有相对较好的压电性能成为人们研究的焦点^[3-6]. 其中, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN)

收稿日期: 2010-03-12; 收到修改稿日期: 2010-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(50702068, 50675218) National Nature Science Foundation of China (50702068, 50675218)

作者简介: 初瑞清(1972-), 女, 博士, 教授. E-mail: rqchu@lcu.edu.cn

是一种很有前途取代 PZT 的压电材料. KNN 压电陶瓷材料属于钙钛矿型结构, 具有居里温度高($T_c = 420^\circ\text{C}$)、介电常数低、机电耦合系数高等特性^[5-9]. 但 KNN 陶瓷最大的问题是烧结性能差, 在正常大气压下烧结时, 陶瓷的密度只有理论密度的 90%, 结构疏松, 性能不理想, 这是由于制备过程中由于 K、Na 的挥发导致材料偏离化学计量, 产生另一种杂相 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_7$, 该物质在潮湿的环境中非常容易发生潮解, 极大地限制了该类材料的应用. 因此采用传统陶瓷烧结工艺很难制备出致密的 KNN 陶瓷^[10], 需要采用热压、等静压、放电等离子体等烧结方法^[11-13]. 但是与传统烧结工艺相比, 这些新工艺因成本高, 工艺复杂而很难实现大规模的工业生产. 因此, 通过掺杂改性的方式来改善 KNN 陶瓷的烧结特性和电性能实现用传统烧结工艺制备出高性能的系列陶瓷是目前研究的主要方向^[6-7,14-15].

本工作通过 Li、Sr 对 A 位, Sb 对 B 位掺杂来促进材料烧结、提高压电性能、降低介电损耗, 获得综合性能优异的压电陶瓷. 同时, 研究了含量对陶瓷的相组成、微观结构、电学性能和热稳定性的影响.

1 实验

1.1 KNLSN- Sr_x 材料的合成

本实验的(Na, K, Li, Sr)元素 A 位复合和(Nb, Sb)元素 B 位复合铌酸钾钠压电陶瓷材料的化学计量式为 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94-2x}\text{Li}_{0.06}\text{Sr}_x\text{Nb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 0.03$), 采用传统的固相合成法来制备该体系陶瓷. 原料采用分析纯化学试剂 Na_2CO_3 (99.8%)、 K_2CO_3 (99%)、 SrCO_3 (99%)、 Li_2CO_3 (98%)、 Sb_2O_5 (99%)、 Nb_2O_5 (99%). 原料称量后用湿法球磨 8 h, 干燥后过筛, 在 850°C 预烧 4 h, 预烧后的粉料经二次球磨 8 h、烘干、过筛后添加 9% 的 PVB 进行造粒, 在 98 MPa 压力下压成 $\phi 12\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 的圆片, 800°C 下排塑后, 在 $1090 \sim 1150^\circ\text{C}$ 烧结 2 h.

1.2 KNLSN- Sr_x 材料的表征

用 Archimedes 排水法测试陶瓷的体积密度; 通过 X 射线衍射仪(D8 Advance, 德国)和扫描电子显微镜(JSM-5900, 日本)对材料进行物相及微观结构分析.

1.3 KNLSN- Sr_x 材料的电性能分析

烧结后的样品在 740°C 下烧制银电极, 并在 120°C 的硅油中施加 3.5 kV/cm 的直流电场极化 20 min. 介电常数和介电损耗 $\tan\delta$ 随温度的变化由

HP4294A 阻抗分析仪(Agilent Inc, 美国)测试; 电滞回线由 TF2000 铁电分析仪(Trek 610D, 德国)测试; 用压电常数测量仪(YE2730A, 中国)测量 d_{33} ; 根据谐振-反谐振法, 用 HP4294A 阻抗分析仪(Agilent Inc, 美国)测试 k_p 、 Q_m .

2 结果与讨论

2.1 KNLSN- Sr_x 材料的晶体结构

图 1 为 KNLSN- Sr_x ($0 \leq x \leq 0.03$) 陶瓷的 XRD 图谱. 从图 1(a)中可以看出: 通过掺杂并没有改变 KNN 的晶体结构, 所有陶瓷样品都形成纯的钙钛矿结构. 这说明掺杂物完全扩散进入 KNN 晶格中而生成新的均一固溶体.

图 1(b)显示了 2θ 为 45° 附近的 XRD 图谱, 由衍射峰(002)/(200)可以得出, 该体系样品均呈现四方相结构^[9,16]. 此外, 随着 Sr^{2+} 含量的增加陶瓷样品的衍射峰有整体向高角度移动的趋势, 这可能是 A 位元素被取代的结果, Li^{+} (0.060 nm)和 Sr^{2+} (0.112 nm)取代 Na^{+} (0.097 nm)和 K^{+} (0.133 nm)后会导致晶格常数

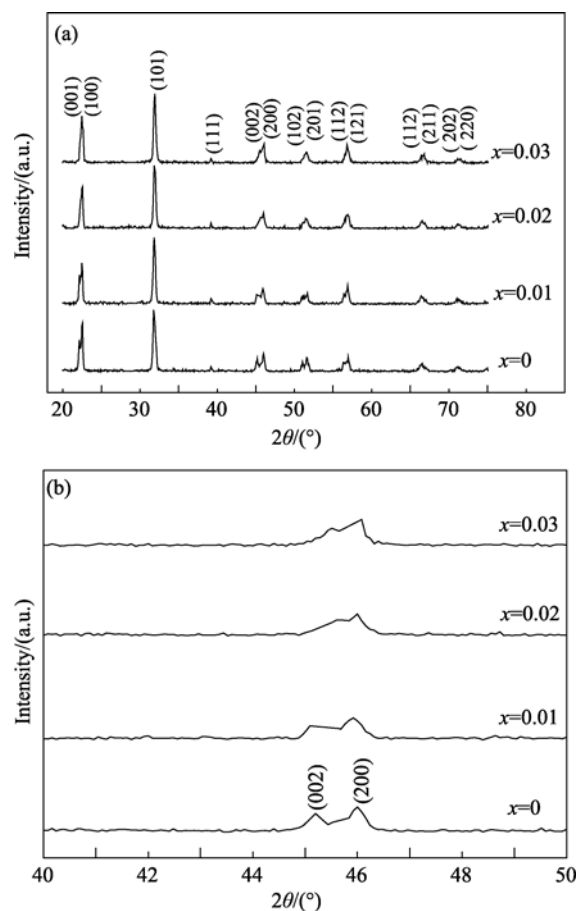


图 1 KNLSN- Sr_x 陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of KNLSN- Sr_x ceramics

发生变化,而引起晶格收缩.从表 1 中的晶胞体积也可以得到这个结论.

表 1 列出了 KNLSN-Sr_x 陶瓷的晶胞参数.由表 1 可以看出, $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 所有样品属于四方晶系.随 x 的增大, a 、 b 增大, c 减小, c/a 减小,说明样品晶体结构对称性逐渐增大.此外,晶胞体积 V 随 Sr 含量的增加呈现减小的趋势.

2.2 KNLSN-Sr_x 材料的陶瓷致密性

图 2(a)为 KNLSN-Sr_x 的体积密度与烧结温度的变化曲线,由图 2 可以看出,样品的体积密度随着烧结温度的升高先增大后又降低,所有样品在获得最大体积密度时的烧结温度也不相同,随着 Sr 掺杂量的增加而呈上升的趋势.由图 2(b)各组分相对密

表 1 KNLSN-Sr_x 陶瓷的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of KNLSN-Sr_x ceramics

| x | $(a=b)/\text{nm}$ | c/nm | $\alpha=\beta=\gamma$ | c/a | $V/(\times 10^{-3}, \text{nm}^3)$ |
|----------|-------------------|---------------|-----------------------|--------|-----------------------------------|
| $x=0$ | 0.39514 | 0.40135 | 90° | 1.0157 | 6.2664 |
| $x=0.01$ | 0.39529 | 0.40021 | 90° | 1.0125 | 6.2536 |
| $x=0.02$ | 0.39581 | 0.39863 | 90° | 1.0071 | 6.2450 |
| $x=0.03$ | 0.39713 | 0.39557 | 90° | 0.9960 | 6.2387 |

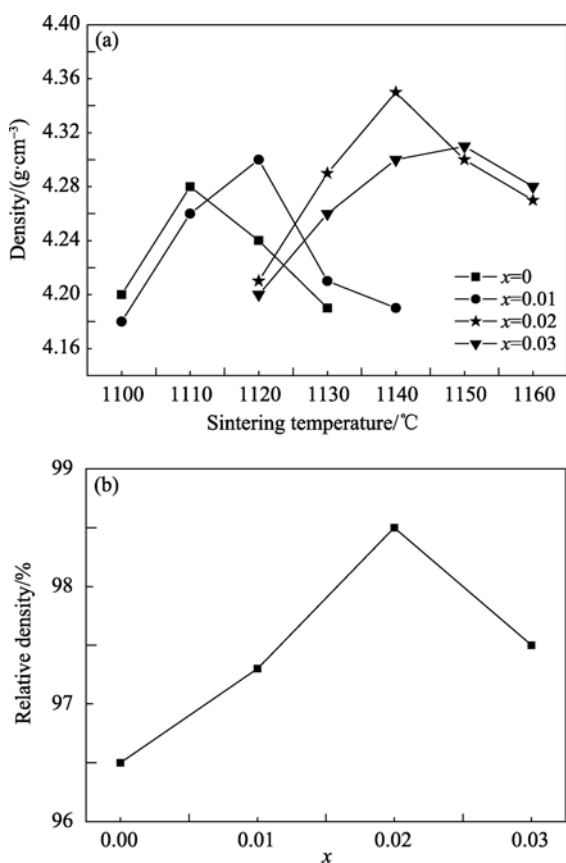


图 2 (a)KNLSN-Sr_x 陶瓷体积密度随烧结温度的变化; (b) 各组分最大体积密度随 Sr 含量的变化

Fig. 2 (a) Variation of density of KNLSN-Sr_x ceramics sintered at different temperatures; (b) Variation of density of KNLSN-Sr_x ceramics with of x

度随 Sr 含量的变化曲线可以看出, KNLSN-Sr_x 材料的体积密度在 $x=0.02$ 时具有最大值, 相对密度达到 98.5%. 其它样品的最大体积密度为相对密度的 96.5%~97.3%.

2.3 KNLSN-Sr_x 材料的形貌

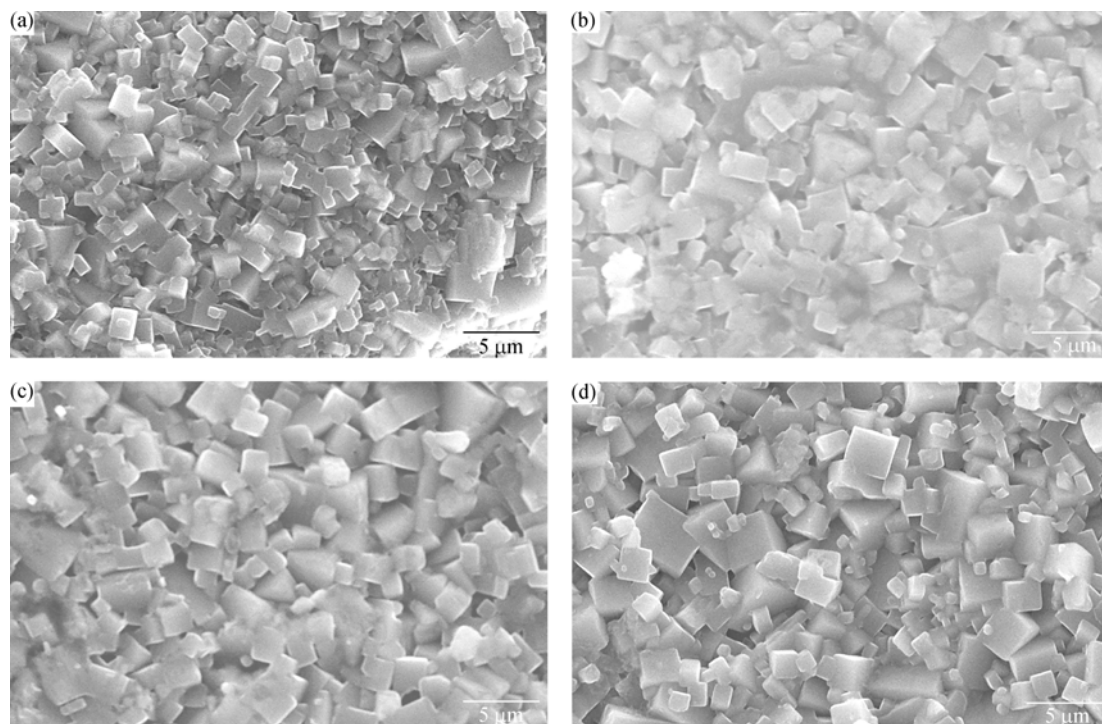
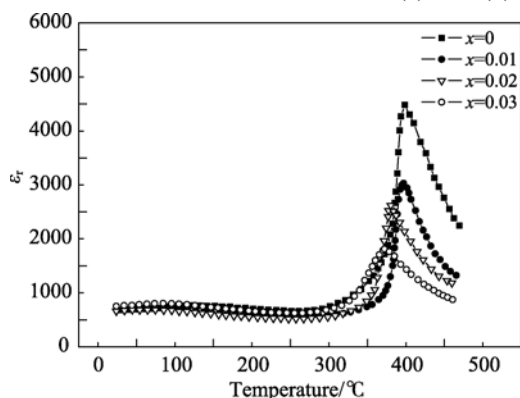
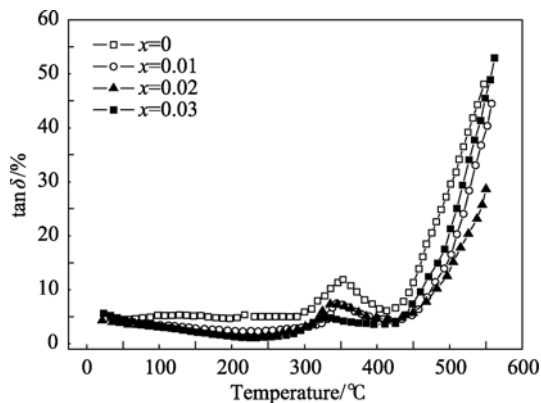
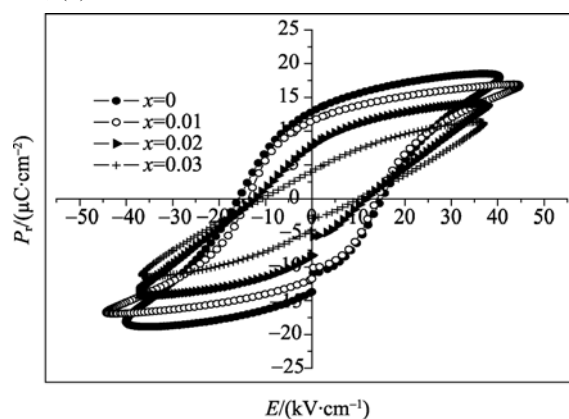
图 3 为最佳烧结温度下的 KNLSN-Sr_x 陶瓷样品表面的 SEM 照片, 整体上看, 四种组分的陶瓷晶粒发育良好, 具有较为完整的几何轮廓. Sr 掺杂量为 0 时, 平均晶粒尺寸大小约为 1.5 μm , 掺入 Sr 之后, 样品晶粒尺寸开始增大, 表明 Sr 掺杂能促进晶粒长大. 且随着 Sr 掺杂量的增加, c/a 减小, 晶体结构对称性逐渐增大, 晶粒也表现出比较清晰的四方结构.

2.4 KNLSN-Sr_x 材料的性能分析

图 4 为 10 kHz 频率下测得的 KNLSN-Sr_x 陶瓷样品的介电温谱. 据文献报导, 纯的 KNN 陶瓷在 200 和 420°C 有两个介电常数峰, 分别对应正交 \rightarrow 四方结构的铁电-铁电相变和四方 \rightarrow 立方结构的铁电-顺电相变^[6,9,16]. 本实验通过掺杂使低温段的相变峰消失, 且 300°C 以前介电温谱曲线基本上趋于直线, 这是由于掺杂后样品在室温下均具有四方相结构, 这与 XRD 分析的结果一致. 样品在高温 400°C 附近出现 ϵ_r 随温度发生突变, 即居里温度处出现的介电峰. 此外, 从图 4 还可以看出, 介电峰随 x 的增大逐渐宽化, 最大介电常数不断减小, 其居里温度也随掺杂量的增大而降低, 由 392°C 降低到 378°C.

图 5 为 10 kHz 频率下测得的 KNLSN-Sr_x 陶瓷的介电损耗随温度的变化曲线. 从图中可以看出在室温至 450°C 之间陶瓷的介电损耗基本保持不变, 表明了陶瓷的热稳定性较好, 是一种优良的高温铁电体材料. 另外不同组分的陶瓷的介电损耗在居里温度(T_c)附近都存在一个介电损耗峰, 之后随着温度继续升高, 这是由于电导损耗的主导作用致使 $\tan\delta$ 急剧增加. 此外, 室温下的 $\tan\delta$ 在表 2 中列出, 值得注意的是当 $x=0.03$ 时, 其介电损耗值为 4.2%, 为四种组份中的最小值, 其它试样的 $\tan\delta$ 为 4.7%~5.6%, 这说明 $x=0.03$ 组分的陶瓷的致密性最好, 这与密度测试的结果一致.

图 6 为 KNLSN-Sr_x 压电陶瓷室温下的电滞回线. 可以看出, 四种组分的样品均获得了较饱和的电滞回线, 材料的剩余极化强度 P_r 由 $x=0$ 的 13.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 逐渐变小, 直到 $x=0.03$ 的 4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 E_c 同样随 x 的增大逐渐变小, 由 14.9 kV/cm 降至 10.0 kV/cm. P_r 和 E_c 的减小是和晶体结构和晶胞参数的变化密切联系的. 由表一晶胞参数可知, 随着 x 的增大, 晶体结构的对称性提高, c/a 降低. 材料的自发极

图 3 KNLSN-Sr_x 陶瓷样品表面的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of surface of KNLSN-Sr_x ceramics(a) $x=0$; (b) $x=0.01$; (c) $x=0.02$; (d) $x=0.03$ 图 4 KNLSN-Sr_x 陶瓷样品的介电温谱Fig. 4 Dielectric temperature spectra of KNLSN-Sr_x ceramics图 5 KNLSN-Sr_x 陶瓷的介电损耗随温度的变化Fig. 5 Dielectric loss of KNLN-Sr_x ceramics as a function of temperature图 6 KNLSN-Sr_x 压电陶瓷的室温电滞回线Fig. 6 Hysteresis loops of KNLSN-Sr_x ceramics

化强度 P_s 随着晶胞对称性的升高而降低, 矫顽场 E_c 随着 c/a 的降低而减小。

图 7 为 KNLSN-Sr_x 陶瓷的压电性能随 x 变化关系图。从图中可以看出陶瓷材料的压电常数 d_{33} 和平面机电耦合系数 k_p 先增大后减小, 与此相反, Q_m 先减小后增大, 当 $x=0.02$ 时, 压电常数 d_{33} 达到最大值为 130pC/N , 平面机电耦合系数 k_p 值可达到 34.5% , 而 Q_m 达到最低值 99 , 这可能是由于 Sr^{2+} 离子进入体系的 A 位, 使得体系的压电常数 d_{33} , 平面机电耦合系数 k_p , 起软性添加剂的作用。

表 2 列出了 KNLSN-Sr_x 陶瓷的部分性能参数。可以看出、Li, Sr 和 Sb 掺杂 KNN 后, 所有样品均能

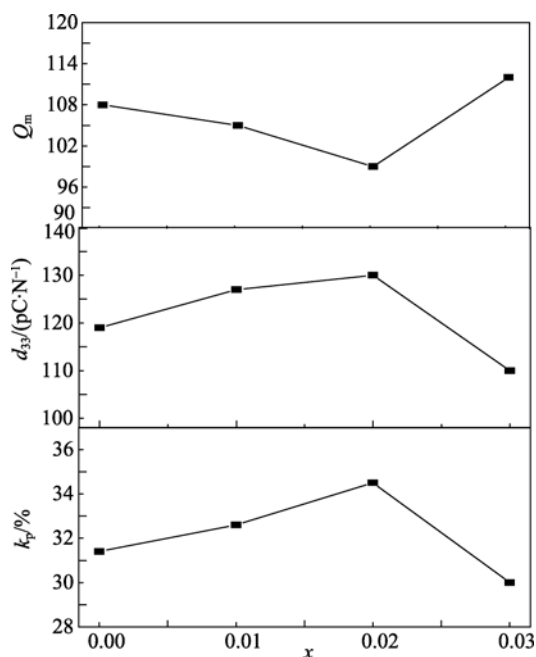
图 7 KNLSN-Sr_x 陶瓷的压电性能随 x 变化关系图

Fig. 7 Piezoelectric properties of KNLSN-Sr_x as a function of x

表 2 KNLSN-Sr_x 陶瓷的部分性能参数Table 2 Parts of properties for KNLSN-Sr_x ceramics

| KNLSN-Sr _x | x=0 | x=0.01 | x=0.02 | x=0.03 |
|-----------------------------------|------|--------|--------|--------|
| Density/(g · cm ⁻³) | 4.28 | 4.3 | 4.35 | 4.31 |
| Relative density/% | 96.5 | 97.0 | 98.5 | 97.3 |
| ϵ_r /(10 kHz) | 680 | 700 | 660 | 750 |
| $\tan\delta$ /(10 kHz)(%) | 4.8 | 4.7 | 4.2 | 5.6 |
| k_p /% | 31.4 | 32.6 | 34.5 | 30 |
| Q_m | 108 | 105 | 99 | 112 |
| d_{33} /(pC · N ⁻¹) | 119 | 127 | 130 | 110 |

得到致密的结构, 相对密度 $\geq 97\%$. 与纯的 KNN 相比, 压电系数 d_{33} 平面机电耦合系数 k_p 得到提高, 同时介电损耗 $\tan\delta$ 和机械品质因子 Q_m 降低, Sr 掺入量在 2mol% 时各项性能最佳($d_{33}=130\text{pC/N}$, $k_p=34.5\%$, $\tan\delta=4.2\%$).

3 结论

1) 采用固相合成法制备的 KNLSN-Sr_x 陶瓷为单一的具有四方相的钙钛矿结构.

2) 陶瓷适宜的烧结温度随 Sr 掺入量的增大而升高, 烧结特性得到改善, 材料的平均晶粒尺寸随着 Sr 掺入量的增加逐渐变大.

3) 随着 Sr 含量的增加, 材料的 d_{33} 和 k_p 均是先增加后降低, 在 $x=0.02$ 处达到最大值; Q_m 则正好相反, 先降低后增加, 在 $x=0.02$ 处出现最小值.

4) Sr 的掺入量在 2mol% 时, 材料的各项性能最

佳: $d_{33}=130\text{pC/N}$, $k_p=34.5\%$, $\tan\delta=4.2\%$.

参考文献:

- [1] 肖定全, 万 征. 环境协调型压电铁电陶瓷. 压电与声光, 1999, **21**(5): 363–366.
- [2] 杜红亮, 李智敏, 周万城, 等 (DU Hong-Liang, *et al.*). (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ 基无铅压电陶瓷的研究进展. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(6): 1281–1291.
- [3] Yan H X, Li C G, Zhou J G, *et al.* Influence of sintering temperature on the properties of high T_c bismuth layer structure ceramics. *Mater. Sci. Eng. B*, 2002, **88**(1): 62–67.
- [4] Jin D Z, Chen X M, Xu Z C. Influence of dispersed coarse grains on mechanical and piezoelectric properties in (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ceramics. *Mater. Lett.*, 2004, **58**(11): 1701–1705.
- [5] Birol H, Damjanovic D, Setter N. Preparation and characterization of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**(6): 861–866.
- [6] Guo Y P, Ken-ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-LiNbO₃ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**: 4121–4123.
- [7] Zhang S J, Xia R, Shrout T R, *et al.* Piezoelectric properties in perovskite 0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.052LiSbO₃ lead-free ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(10): 104108–1–6.
- [8] Zuo R Z, Jürgen Rdel, Chen R Z, *et al.* Sintering and electrical properties of lead-free piezoelectric Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(6): 2010–2015.
- [9] Du H L, Li Z M, Tang F S, *et al.* Preparation and piezoelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering. *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, **131**(1/2/3): 83–87.
- [10] Egerton L, Dillon D M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, **42**(9): 438–442.
- [11] Jaeger R E, Egerton L. Hot pressing of potassium-sodium niobates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45**(5): 209–213.
- [12] Wang R, Xie R, Sekiya T, *et al.* Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method. *Mater. Res. Bull.*, 2004, **39**(11): 1709–1715.
- [13] Saito Y, Takao H, Tani T, *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, **432**: 84–86.
- [14] 范桂芬, 吕文中, 饶源源, 等 (FAN Gui-Fen, *et al.*). (K_{0.5}Na_{0.5})_{1-2x}Sr_x(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O₃ 无铅压电陶瓷结构及性能研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(3): 433–437.
- [15] 江民红, 陈何欣, 刘心宇, 等 (JIANG Min-Hong, *et al.*). 无铅压电陶瓷 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-BiFeO₃ 的烧结工艺与压电性能研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(6): 1178–1182.
- [16] Lin D M, Kwok K W, Lam K H, *et al.* Structure and electrical properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-LiSbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(7): 074111–1–6.