

A位非化学计量比对铌酸钾钠陶瓷极化程度的影响

张红梅¹, 赵静波¹, 屈绍波¹, 徐卓²

(1. 空军工程大学理学院, 陕西西安, 710051; 2. 西安交通大学电子材料与器件教育部重点实验室, 陕西西安, 710049)

摘要 研究了A位非化学计量比对铌酸钾钠陶瓷极化程度的影响。采用固相反应法制备了 $0.96\text{K}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5+x}\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiSbO}_3$ 系无铅压电陶瓷, 通过建立钙钛矿结构的极化模型, 研究了 x 取不同值时, 外加电场、温度对陶瓷极化及压电性能的影响。研究表明: A位适当过量的铌酸钾钠陶瓷极化时, 对温度和电场没有强烈依赖性, 可以使极化足够充分, 能有效提高铌酸钾钠基陶瓷的压电性能; 相反, A位不过量的铌酸钾钠陶瓷极化对温度和电场敏感, 容易击穿, 极化不充分, 降低了铌酸钾钠基陶瓷的压电性能。

关键词 铌酸钾钠; 极化; 压电

DOI 10.3969/j.issn.1009-3516.2012.03.019

中图分类号 TM282 **文献标识码** A **文章编号** 1009-3516(2012)03-0091-04

压电陶瓷是一种可实现机械能与电能相互转换的功能材料, 已被广泛应用于军事、汽车、商业和医疗技术领域^[1]。锆钛酸铅 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)是目前广泛应用的压电陶瓷。由于铅给人类及生态环境带来严重危害, 世界各国都把高性能无铅压电陶瓷作为一项迫切的、具有重大社会和经济意义的课题进行研究和开发。近年来, 由于铌酸钾钠($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 (简称为KNN)陶瓷具有比其它无铅压电陶瓷相对较高的压电性能(200-300 pC/N)和较高的居里温度(350-420 °C)^[2-5], 并与人体组织具有良好的兼容性, 因此受到了广泛的关注。

近年来, 人们做了大量研究工作以提高KNN陶瓷的压电性能, 如通过离子掺杂, 引入新的组成物等手段^[6-8], 由于KNN陶瓷在烧结过程中, 钾和钠会大量挥发, 使得钙钛矿结构中电荷分布发生改变, 影响到陶瓷的烧结行为, 晶体结构, 微观结构和铁电性能^[9]。但很少有人研究A位非化学计量比对陶瓷极化程度和性能的影响。

1 实验设计和制备

本文设计了一组实验 $0.96\text{K}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5+x}\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiSbO}_3$, ($x = 0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01, 0.0125, 0.015$ and 0.02), 研究了陶瓷的介电、压电和铁电性能。

实验制备采用传统的固相陶瓷制备工艺技术, 以 K_2CO_3 (99.0%), Na_2CO_3 (99.8%), Nb_2O_5 (99.99%), Li_2CO_3 (98%)和 Sb_2O_3 (99%)为原料, 根据化学计量比, x 取不同的值进行的配料, 然后将原料混合物振动球磨12 h, 充分混合、粉碎; 在860 °C下, 经4 h的预烧合成陶瓷粉体; 合成后的陶瓷粉末充分研磨并过70目分样筛后, 加入适量的粘结剂PVA进行造粒, 并在一定压力下将流动性好的颗粒干压成厚度约1.5 mm、直径10 mm的生坯片; 将生坯片在1140 °C下烧结2 h得到致密的陶瓷片, 将陶瓷片打磨、抛光并清洁, 将清洁好的陶瓷片用软毛刷镀银电极, 并在810 °C下保温10 min; 然后使用南京长盛电子仪器厂的

* 收稿日期: 2011-10-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10804130; 60871027)

作者简介: 张红梅(1970-), 女, 山西临猗人, 副教授, 博士生, 主要从事计算机应用及电子材料方面的研究。

E-mail: zhm_plum@163.com

CS2671 型耐压测试仪对陶瓷片进行极化,硅油温度为 20 - 150 °C,极化直流电压为:1 - 6 kV/mm,极化时间为:1 - 30 min,放置 24 h 后,测试各项性能。用 ZJ - 3A 准静态测量仪(中国科学院声学研究所)测量 d_{33} 。

2 建立极化模型

为了清楚地分析 A 位非化学计量比对陶瓷极化程度和严格化学计量比对陶瓷极化的微观区别,本文建立了极化的简化模型。由于在烧结过程中,伴随着 A 位钾和钠离子的挥发,因此,我们在配料时按严格化学计量比和不同过量的钾钠离子进行配方,产生的烧结结果就可能有 3 种:① 具有 A 空位的铌酸钾钠陶瓷(图 1);② 无空位无填隙原子的铌酸钾钠陶瓷(图 2);③ 具有填隙原子的铌酸钾钠陶瓷(图 3)。对于严格按化学计量比烧制的陶瓷,由于烧结过程中大量 K^+ 、 Na^+ 的挥发,必然导致大量 A 空位的产生,见图 1,为了保持电中性,必然吸引大量空间电荷。当 K^+ 、 Na^+ 过量到一定比例时,过量的 K^+ 、 Na^+ 刚好可以补偿烧结过程中挥发的 K^+ 、 Na^+ ,因此在每个 A 位都有一个带正电的离子,而每个 NbO_6 氧八面体可以等价为一个带负电的离子,宏观上是电中性的,而且每个离子周围都有 6 个异性离子束缚,见图 2。当 K^+ 、 Na^+ 超过一定比例时,过量的 K^+ 、 Na^+ 以填隙原子的形式填充在氧八面体和 A 位离子间,见图 3。图中 ● 图形为 K^+ 、 Na^+ , □ 图形为 NbO_6 氧八面体。



图 1 具有 A 空位的陶瓷极化模型

Fig. 1 Polarization model of ceramics of perovskite structure with empty A sites

图 2 无缺陷陶瓷的极化模型

Fig. 2 Polarization model of ceramics of normal perovskite structure

图 3 具有填隙原子的陶瓷极化模型

Fig. 3 Polarization model of ceramics of perovskite structure with gap - filling ions

3 实验结果与讨论

3.1 电场对 A 位非化学计量比陶瓷极化的影响

图 4 显示了在室温情况下当 x 取不同值时陶瓷外加电场和耐压时间的关系。从图 4 可以看出,当 $x = 0$ 时,严格按化学计量比陶瓷可以在 2 000 V 下保压 30 min,当外加电场大于 3 000 V 时,陶瓷试样迅速被击穿;当 $x = 0.007 5$ 时,当外加电场小于 5 000 V 时,陶瓷试样可以保压 30 min 不被击穿,当外加电场大于 6 000 V 时,陶瓷试样迅速被击穿;当 $x = 0.012 5$ 时,当外加电场小于 3 000 V 时,陶瓷试样可以保压 30 min 不被击穿,当外加电场大于 4 000 V 时,陶瓷试样迅速被击穿。由图 4 的比较可以发现, $x = 0.007 5$ 时,陶瓷能够承受更高的电压而不被击穿。这可以由极化模型来解释,从图 1 中可以看出,由于在烧结过程中 A 位离子的部分挥发,造成 A 空位,为了保持电中性,陶瓷必然吸引大量空间电荷在晶界上,这样在极化过程中,就造成空间电荷的移动而发生击穿。当 $x = 0.007 5$ 时,陶瓷烧结过程中挥发的 A 位离子刚好补偿了因高温挥发了的钾钠离子,晶胞完整,没有空位和缺陷的产生,通过极化模型图 2 可以看出,每个离子的周围都有 6 个异性离子的束缚,整个钙钛矿结构相当稳定,因此



图 4 $0.96(K_{0.5+x}Na_{0.5+x})NbO_3 - 0.04LiSbO_3$ 室温时外加电场和耐压时间的关系图

Fig. 4 Relationship between voltage withstanding time of $0.96(K_{0.5+x}Na_{0.5+x})NbO_3 - 0.04LiSbO_3$ and electric fields at room temperature

当 $x = 0.007 5$ 时,陶瓷烧结过程中挥发的 A 位离子刚好补偿了因高温挥发了的钾钠离子,晶胞完整,没有空位和缺陷的产生,通过极化模型图 2 可以看出,每个离子的周围都有 6 个异性离子的束缚,整个钙钛矿结构相当稳定,因此

对电场耐压程度较高。当 $x=0.0125$ 时,过量的 A 位离子超过了陶瓷烧结过程中 A 位离子挥发的量,多余的 A 位离子以填隙原子的形式存在于氧八面体结构和 A 位离子间,这样在极化过程中,随着电流强度的增大,填隙原子的束缚力相对较小,造成移动而击穿。

3.2 温度对 A 位非化学计量比陶瓷极化的影响

陶瓷极化不仅受到电场的影 响,与温度也有重要的关系。从图 4 可以看出, $x=0,0.0075$ 和 0.0125 这 3 个组分的陶瓷在室温 2000 V 的电场下都可以保压 30 min ,因此,本文继续研究在 2000 V 的电场下 3 个组分不同温度和耐压时间的极化关系,见图 5。图中显示, $x=0.0075$ 的陶瓷试样可以升温到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 而不被击穿,表明了该结构陶瓷具有相当稳定的结构。图 2 的极化模型说明,随着温度的升高,离子热运动更加剧烈,但是 2000 V 的电场力和热运动的力量还不足以破坏钙钛矿结构的稳定性,因此陶瓷试样没有被击穿。当 $x=0$ 和 $x=0.0125$ 时,温度升高到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 就开始出现漏导并被击穿,与 $x=0.0075$ 的陶瓷相比表现出不稳定的结构。从图 1 和图 3 的模型中可以看出,在 2000 V 的外加电场下,室温时离子的热运动还不足以克服周围异性离子的束缚而偏离平衡位置,当温度升高时,离子的热运动加剧,在电场和热运动的共同作用下,周围离子的束缚力已经不足以把空间电荷和填隙原子束缚在平衡位置,空间电荷和填隙原子都会在热运动和电场力的作用下向极板方向移动,而温度的升高更加剧了这种运动,产生了漏导,直至被击穿。

图 6 是该结构陶瓷,在 10 kHz 频率下的介电损耗图。可以看出,在 $20\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,3 个组分的介电损耗 $\tan\theta\leq 0.04$,具有相对的温度稳定性,当 $x=0.0075$ 时的介电损耗相对较小。这主要是因为此时挥发的 $\text{K}^+、\text{Na}^+$ 量和过量的 $\text{K}^+、\text{Na}^+$ 量基本平衡,钙钛矿结构完整,没有空位缺陷,不会形成缺陷偶极子,不会对畴的生长产生钉扎作用,损耗较低。当 $x=0$,烧结时,由于 $\text{K}^+、\text{Na}^+$ 挥发造成的缺陷偶极子,破坏了稳定的钙钛矿结构,随着温度的升高,漏电流增大,损耗较大。当 $x=0.0125$,过量的 K^+ 和 Na^+ 以填隙原子的方式存在钙钛矿结构中,在极化时,同样会使漏电流增大,造成损耗,容易被击穿,因此需要较高的能量。



图 5 陶瓷极化时温度和耐压时间关系图

Fig. 5 Relationship between voltage withstanding time of $0.96(\text{K}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5+x})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiSbO}_3$ and temperatures during polarization

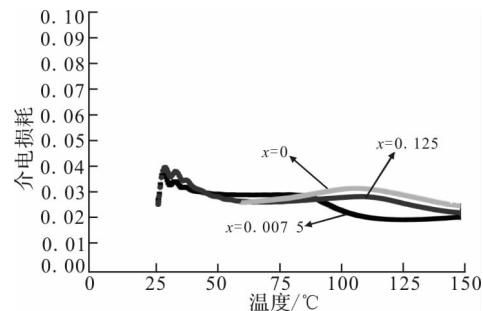


图 6 陶瓷不同温度下的介电损耗图

Fig. 6 Relationship between dielectric losses of $0.96(\text{K}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5+x})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiSbO}_3$ ceramics and temperatures

3.3 A 位非化学计量比对 KNN 陶瓷压电性能的影响

图 7 是该结构陶瓷极化后不同温度下的压电性能,从图中可以看出,在 $20\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, $x=0.0075$ 陶瓷的压电性能明显高于 $x=0$ 和 $x=0.0125$ 陶瓷,一个重要的原因就是外加电场下陶瓷试样极化不充分,由图 4 和图 5 的分析可知, $x=0$ 和 $x=0.0125$ 陶瓷试样由于 A 空位和填隙原子的产生,在极化过程中容易产生漏导而被击穿,极化不充分;相反,对于 $x=0.0075$ 陶瓷,由于没有空位和缺陷的产生,每个离子的周围都有 6 个异性离子的束缚,整个钙钛矿结构相当稳定,因此陶瓷试样在极化过程中,能够承受更高的电压和更高的温度,产生相对较高的压电性能。



图 7 陶瓷极化后不同温度时的压电性能

Fig. 7 Relationship between piezoelectric constants of $0.96(\text{K}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5+x})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiSbO}_3$ ceramics and temperatures

4 结论

A 位非化学计量比 KNN 陶瓷在极化过程中,对电压、温度和压电性能具有重要的影响。A 位离子适当过量的陶瓷在极化过程中可以承受更高的电压和温度,因此极化充分,具有更高的压电性能。相反,A 位离子过多和过少的陶瓷由于产生了 A 空位和填隙原子,A 位离子和 BO_6 八面体的束缚力受到削弱,降低了陶瓷可以承受的电压和温度,极化不够充分,压电性能也因此而受到影响。

参考文献(References):

- [1] Eric Cross. Lead-free at last [J]. Nature, 2004, 432:24-25.
- [2] Maeder, Damjanovic, Setter. Lead free piezoelectric materials [J]. Journal of electroceramics, 2004, 13:385-392.
- [3] Zhao J B, Qu S B, Du H L, et al. High stability of dielectric permittivity for $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ -based lead free piezoelectric ceramics [J]. Ferroelectrics, 2011, 404(01):226-232.
- [4] Du Hong-liang, Zhou Wan-cheng, Luo Fa, et al. High T_m lead-free relaxor ferroelectrics with broad temperature usage range: $0.04\text{BiScO}_3 - 0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ [J]. J appl phys, 2008, 104: 044104-1-5.
- [5] Wu L, Zhang J L, Wang C L, et al. Influence of compositional ratio K/Na on physical properties in $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ ceramics [J]. J appl phys, 2008, 103: 084116-1-5.
- [6] Alain Brice Kounga, Shan-Tao Zhang, Wook Jo, et al. Morphotropic phase boundary in $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics [J]. Appl phys lett, 2008, 92: 222902-1-3.
- [7] Dai Ye-jing, Zhang Xiao-wen, Zhou Guo-yuan. Phase transitional behavior in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ LiTaO_3 ceramics [J]. Appl phys lett, 2007, 90: 262903-1-3.
- [8] Zhao J B, Qu S B, Du H L, et al. The effects of $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ on piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of alloys and compounds, 2011, 509: 3537-3540.
- [9] Lei C, Ye Z G. Lead-free piezoelectric ceramics derived from the $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - \text{AgNbO}_3$ solid solution system [J]. Appl phys lett, 2008, 93: 042901-1-3.

(编辑:徐敏)

Effects of A-site Non-stoichiometry on Polarization Degree of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics

ZHANG Hong-Mei¹, ZHAO Jing-Bo¹, QU Shao-Bo¹, XU Zhuo²

(1. School of Science, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China; 2. Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: This paper studies the effects of A-site non-stoichiometry on polarization degree of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - \text{AgNbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. In the research, through the preparation of Lead-free piezoelectric $0.96\text{K}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5-x}\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiSbO}_3$ ceramics by solid state reaction and the building of polarization models of perovskite structure, effects of electric fields and different temperatures on the polarization and piezoelectric properties of ceramics are studied when x is at different values. Results show that the ceramics sample with the properly excessive A-site ions is not highly dependent on polarization temperature and electric field, which can realize effective polarization and improve the piezoelectric properties. On the contrary, the ceramics sample with normal A-site stoichiometry is sensitive to polarization temperature and electric field, easy to be broken down, resulting in ineffective polarization and lowered piezoelectric properties.

Key words: $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$; polarization; piezoelectric