

The Study of Piezoelectric Temperature Stability of $0.9K_{1-x}Na_xNbO_3-0.06LiNbO_3-0.04SrTiO_3$ Ceramics

JingBo Zhao¹, Hongliang Du^{2,3}, Shaobo Qu^{1,3}, Hongmei Zhang¹, Zhuo Xu³

¹Science College, Air Force Engineering University, Xi'an

²State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an

³Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an
Email: chjzjb@163.com

Received: Mar. 1st, 2011; revised: Mar. 21st, 2011; accepted: Mar. 24th, 2011.

Abstract: In $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ based ceramics, morphotropic phase boundary (MPB) can be found via adjusting the K: Na ratio. At the same time, $SrTiO_3$ and $LiNbO_3$ were introduced to improve the temperature stability of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ based ceramics. $0.9K_{0.46}Na_{0.54}-0.06LiNbO_3-0.04SrTiO_3$ ceramics was prepared and the piezoelectric temperature stability can be remarkably improved. Piezoelectric coefficient $d_{33} = 138 - 142$ pC/N in the range $25^\circ C - 250^\circ C$, and the piezoelectric coefficient stability $TPP\% < 5\%$; $d_{33} = 114 - 142$ pC/N, $TPP\% < 20\%$ in the range $25^\circ C - 300^\circ C$. The results show $0.9K_{0.46}Na_{0.54}-0.06LiNbO_3-0.04SrTiO_3$ ceramics possesses good piezoelectric temperature stability and it is of importance in engineering application.

Keywords: MPB; $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$; Piezoelectric; Temperature Stability

$0.9K_{1-x}Na_xNbO_3-0.06LiNbO_3-0.04SrTiO_3$ 陶瓷 压电性能温度稳定性研究

赵静波¹, 杜红亮^{2,3}, 屈绍波^{1,3}, 张红梅¹, 徐卓³

¹空军工程大学理学院, 西安

²西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安

³西安交通大学电子材料与器件教育部重点实验室, 西安

Email: chjzjb@163.com

收稿日期: 2011年3月1日; 修回日期: 2011年3月21日; 录用日期: 2011年3月24日

摘要: 在铌酸钾钠基陶瓷中, 通过对钾钠比率的精确控制, 找到了类似锆钛酸铅的准同型相界, 同时为了能够提高压电性能的温度稳定性, 引入钛酸锶和铌酸锂, 制备出了具有优异压电温度稳定性的铌酸钾钠基陶瓷 $0.9K_{0.46}Na_{0.54}NO_3-0.06LiNbO_3-0.04SrTiO_3$, 在宽阔的温度范围 $25^\circ C \sim 250^\circ C$, 压电系数 $d_{33} = 138 - 142$ pC/N, 压电系数变化率 $TPP\% < 5\%$; $25^\circ C \sim 300^\circ C$, 压电系数 $d_{33} = 114 - 142$ pC/N, 压电系数变化率 $TPP\% < 20\%$; 实验结果表明: 这种陶瓷材料虽然压电系数不是很高, 但是在宽阔的温度范围内具有优异的温度稳定性能, 具有重要的工程应用价值。

关键词: 准同型相界; 铌酸钾钠; 压电; 温度稳定性

压电材料作为一种高新技术材料, 自 19 世纪 80 年代居里兄弟在石英晶体上发现压电效应以来, 就引起了迅速的研究和发展, 并广泛应用于信息、导航和生物技术领域。半个多世纪以来, 锆钛酸铅 (简记为 PZT) 以其优异的性能一直统治压电材料的市场。但是由于锆钛酸铅 (简记为 PZT) 陶瓷中氧化铅的含量

超过原料总质量的 60% 以上, 氧化铅是一种易挥发的有毒物质, 在生产、使用及废弃处理过程中都会给人类和生态环境造成严重污染。因此, 近年来, 世界各国纷纷立法, 禁止或限制铅在电子行业中的应用。世界铁电学大师 Eric Cross 曾撰文“以锆钛酸铅作为基质的压电陶瓷取得了极大的成功; 但其最终会由于环

境保护举措的加强而逐渐消亡，压电陶瓷最终无铅化”^[1]。

1959年，Egerton和Dillon^[2]首次报道了铌酸钾钠 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃（简记为KNN）陶瓷具有压电性。2004年，Yasuyoshi Salto等人^[3]采用反应模板生长法制备出了压电常数d₃₃高达416 pC/N的KNN基陶瓷，用传统电子陶瓷工艺研制的KNN-LiSbO₃-LiTaO₃的d₃₃高达300 pC/N，引起了国内外学者深入和广泛的研究^[4-11]。但是，高性能的原因主要是由于KNN基陶瓷经改性后在室温附近产生了一个四方相向正交相转变的多晶相变（简记为PPT），它对温度的依赖性很强，在实际的工程应用中，我们需要的是一个宽阔温度范围内的相界，而不是在某一个温度附近的相转变点。因此，需要探索新的思路来解决这一问题。

众所周知，PZT具有高的压电性能和良好的温度稳定性，所以我们不妨首先从分析PZT入手。对于PZT具有优异的性能，目前被广泛接受的原因是因为它在宽广的温度范围内具有一个准同型相界，也就是说在居里温度以下每个温度点都存在共存相，也就是说，如果KNN中也存在类似PZT的准同型相界，那将会提高它的压电系数温度稳定性。而在KNN相图中^[12]，我们能看到在X = 0.5附近有一条竖直的线，这条线的两侧的铁电相略微不同，铁电四方相(F_{T1}和F_{T2})和铁电正交相(F_{O1}和F_{O2})。因为这条线与PZT准同型相界线类似，所以我们希望能找到这条线对应的成分点，从而获取高压电性能和优异的温度稳定性。

本文为了验证这一思路，实验设计如下：一、根据文献[13-15]，SrTiO₃具有显著的移峰效果，因此引入 SrTiO₃把 PPT 移至室温以下。二、SrTiO₃的引入必然显著降低居里温度，而众所周知，LiNbO₃能提高 KNN 的居里温度，所以引入 LiNbO₃稳定居里温度。三、通过控制钾钠比来确定相界处最佳组份，使得 KNN 的压电性能和温度稳定性均可以因为这个类准同型相界而提高。

1. 实验过程

采用传统的陶瓷制备工艺技术，以 K₂CO₃(≥ 99%)、Na₂CO₃(≥ 99.8%)、Li₂CO₃(≥ 98%)、Nb₂O₅(≥ 99.99%)、SrCO₃(≥ 99%)、TiO₂(≥ 99%)为起始原料，根据 0.9K_{1-x}Na_xNbO₃-0.06LiNbO₃-0.04SrTiO₃(简记为

KNLN-ST)陶瓷体系的化学计量进行配料，其中 X 分别为 0.50、0.52、0.54、0.56。首先将原料混合物振动球磨 12 h，充分混合、粉碎后，然后在 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，造粒得到流动性好的颗粒；在一定压力下干压成型，获得厚度为 1.5 mm、直径为 10 mm 的生坯片；并在 1140°C 下烧结 2 h 得到致密的陶瓷片。将清洗好的陶瓷片用毛刷镀上银电极 810°C 保温 2 小时。在硅油温度为室温、极化直流电压为 4 kV/mm 的条件下极化 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 d₃₃；用 LCR 数字电桥 (TH2816A)在常温下测得 1 kHz 时陶瓷样品的介电常数 ε_r 和介电损耗 tanδ；用日本电子 JSM-5800 型扫描电子显微镜观测陶瓷样品表面和横断面的微观形貌。

TPP%用来计算压电系数温度稳定性，计算公式如下：

$$TPP\% = \frac{(d_{33\max} - d_{33\min})}{d_{33\max}} \times 100\%$$

公式中 d_{33max} 和 d_{33min} 分别是给定温度范围中压电系数的最大值和最小值。

2. 实验结果与讨论

2.1. 相结构和微观结构分析

图 1(a)是 KNLN-ST 陶瓷的 X 射线衍射图(25°C)，图 1(b)为 45 特征峰放大图，从图 1 中可以看出，当 X = 0.50 - 0.56 时，KNLN-ST 陶瓷均为纯钙钛矿相，没有任何杂相生成，根据文献[16]的理论可以判断，当 X = 0.50, 0.52, 0.56 时，KNLN-ST 陶瓷为四方相，当 X = 0.54 时，KNLN-ST 陶瓷为混合相，这主要是因为虽然纯 KNN 在常温下是正交相，但是由于 SrTiO₃的引入使得 200°C 附近的 PPT 迅速移至室温以下，因此从 KNN 的相图中可以判断，KNLN-ST 陶瓷为四方相；同时从图 1(b)也可以看出，虽然 X = 0.52 和 X = 0.56 时 KNLN-ST 陶瓷均为四方相，但峰的形状和高低略有不同，因此 X = 0.54 时的混合相就是两种不同四方相的混合相。总之，从图 1 中我们可以初步判断出准同型相界对应的成分在 X = 0.54 附近。图 2(a-d)是 KNLN-ST 陶瓷断面扫描电镜图(a): X = 0.50, (b): X = 0.52, (c): X = 0.54, (d): X = 0.56, 图 2(e)

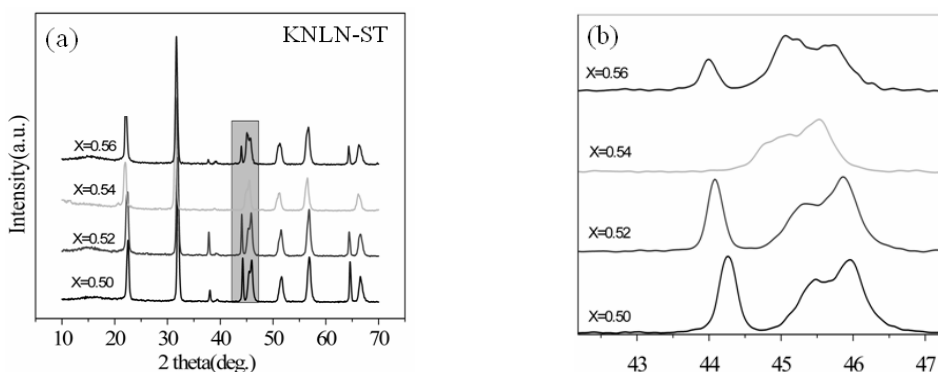
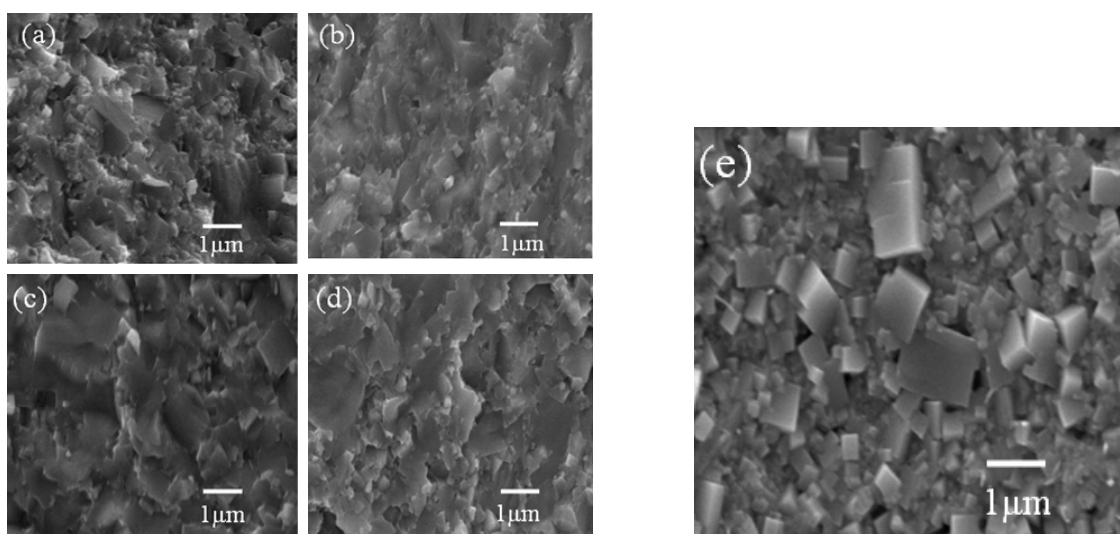


Figure 1. X-ray diffraction of KNLN-ST ceramics
图 1. KNLN-ST 陶瓷 X 射线衍射图



Figures 2. (a-d) The SEM micrograph of fracture surface of KNLN-ST ceramics(a): X = 0.50, (b): X = 0.52, (c): X = 0.54, (d): X = 0.56, (e): X = 0.54 the SEM micrograph of surface of KNLN-ST ceramics

图 2. (a-d) KNLN-ST 陶瓷断面扫描电镜图(a): X = 0.50, (b): X = 0.52, (c): X = 0.54, (d): X = 0.56, (e): X = 0.54 KNLN-ST 陶瓷表面扫描电镜图

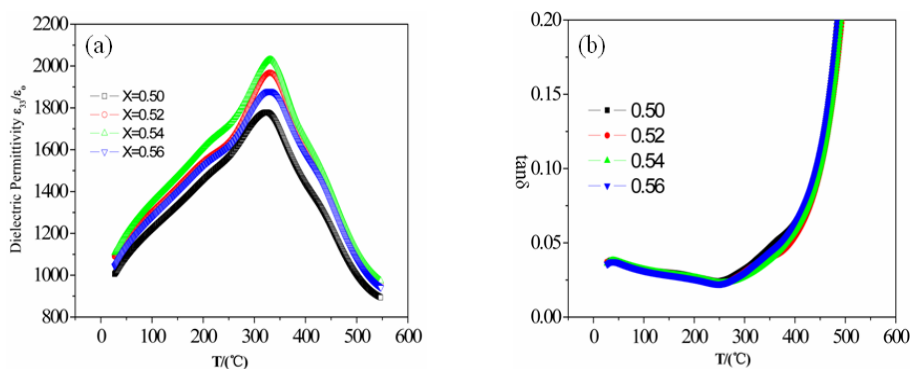


Figure 3. Dielectric permittivity and loss of KNLN-ST ceramics as function of K/Na
图 3. KNLN-ST 陶瓷不同钾钠比的介电常数及损耗

是 X = 0.54 时 KNLN-ST 陶瓷表面扫描电镜图。从图 2 中可以看出，所有组份的 KNLN-ST 陶瓷断面均致

密，空穴缺陷较少。同时随着 X 的增大，晶粒略有增大，当 X = 0.54 时达到最大值，平均晶粒尺寸为 1

微米, 然后 $X = 0.56$ 时晶粒略有减小。从图 2(e)中也可以看出, 晶粒生长良好, 晶界清晰。

2.2. 介电性能

图 3(a)是 KNLN-ST 陶瓷不同钾钠比的介电温度性能(100 kHz), 可以看出, 不同钾钠比对 KNLN-ST 陶瓷居里温度的影响不大, 这与文献报道[17]的一致, 而且居里温度均在 320°C 附近, 我们从图 1 中可以看出, 纯 KNN 居里温度在 420°C 附近, 但是由于 SrTiO₃ 的引入, 居里温度迅速降低; 同时并没有文献报道[18]降的过低, 这是由于 LiNbO₃ 具有高的居里温度(1210°C), 因此它的引入有利于 KNN 基陶瓷居里温度的提高。从图 3(a)也可以看出介电峰值随着 X 的增大先增大后减小, 在 $X = 0.54$ 时达到最大值 $\epsilon_{\max} = 2092$ 。同时我们可以看到 PPT 已经被移至室温以下, 这有利于消除由于 PPT 造成的压电系数的突变, 提高压电系数的温度稳定性, 这与我们的实验设计目的一致。图 3(b)是 KNLN-ST 陶瓷的介电损耗($\tan\delta$)温度关系图, 从图 3(b)可以看出, 在温度区间 25°C ~ 350°C, 所有组份的 KNLN-ST 陶瓷的介电损耗 $\tan\delta < 0.05$, 具有重要的工程应用价值。

2.3. 压电性能

图 4 是 KNLN-ST 陶瓷不同钾钠比的压电性能, 从图中可以看出, 随着 X 的增大, 压电常数先增大后降低, 且在 $X = 0.54$ 时达到最大值 $d_{33} = 141$ pC/N, 这主要是因为当 $X = 0.54$ 时, KNLN-ST 陶瓷出现了准同型相界(如图 1), 在相界处, 压电活性提高; 另一方面, 与目前的研究成果^[3]相比, 压电性能并不

是很高, 这主要可以从两个方面来解释, 首先 $X = 0.54$ 时, KNLN-ST 陶瓷所产生的准同型相界与 PZT 的准同型相界不同, PZT 的准同型相界是菱方相和四方相的混合相, 而 KNLN-ST 的准同型相界是不同四方相的混合相, 这两个相同属四方相, 只是在晶格常数上略有差别, 这可以从 X 射线衍射峰(图 1)分析出, 因此, 极化方向没有增多, 压电活性虽然有所提高, 但提高有限。其次, KNLN-ST 陶瓷的压电性能不高与 SrTiO₃ 的引入有关, 由于 SrTiO₃ 的引入, KNN 的 A 位 K⁺和 Na⁺部分被 Sr²⁺取代, 这种施主取代必定产生 A 空位, 根据 Cochran 的理论^[19], 在 ABO₃ 钙钛矿结构中, A 位离子对于 BO₆ 氧八面体具有巨大的耦合作用, 所以 A 空位必然减弱这种耦合作用, 这样就会使得晶胞耦合定向能力减弱, 铁电畴生长能力不足, 陶瓷的自发极化定向能力降低, 压电性能不高。图 5 是 KNLN-ST($X = 0.54$)陶瓷在不同温度下的压电性能, 从图中可以看出, 在 25°C ~ 300°C 范围内, 压电系数 $d_{33} = 114 - 142$ pC/N, TPP% < 20%; 25°C ~ 250°C, $d_{33} = 138 - 142$ pC/N, TPP% < 5%, 具有优异的温度稳定性, 这主要是因为 $X = 0.54$ 时, KNLN-ST 陶瓷出现了准同型相界, 从图 1 中可以看出, 与 PZT 准同型相界类似, 这个相界基本平行于温度线, 垂直于成份线, 换句话说, 在居里温度以下, KNLN-ST($X = 0.54$)陶瓷在每个温度点都是两相并存, 因此 KNLN-ST($X = 0.54$)陶瓷具有相对较高的压电性能, 且在居里温度以下不受温度的影响。表 1 给出了 KNLN-ST($X = 0.54$)和部分常见的无铅压电陶瓷的介电和压电性能, 从表 1 中可以清楚地看出, 与其它无铅压电陶瓷相比,

Table 1. Function of common lead-free piezoelectric ceramic dielectric and piezoelectric
表 1. 常见的无铅压电陶瓷的介电和压电性能

Material	ϵ_r/ϵ_0	Loss	d_{33} (pC/N)	T_C (°C)	T_{O-T}/T_d (°C)	Ref.
BaTiO ₃	1700	0.01	190	115	0	[20,21]
BaTiO ₃ -CaTiO ₃ -Co	1420	0.005	150	105	-45	[20,22]
K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃	290	0.04	80	420	195	[2]
KNN-SrTiO ₃ (5%)	950	/	200	277	27	[18,23]
KNN-LiNbO ₃ (6%)	500	0.04	235	460	70	[18,23]
KNN-LiSbO ₃ (5%)	1288	0.019	283	392	45	[24]
NBT-KBT-0.05BT	700	0.02	148	275	100	[25]
NBT-KBT-LBT	/	/	164	/	194	[10]
NBT-KBT(50%)	825	0.03	150	320	210	[26]
KNLN-ST($X = 0.54$)	1052	0.03	142	320	300	This study

T_{O-T} : 正交四方相转变温度; T_C : 居里温度; T_d : 退极化温度; KNN:K_{0.5}Na_{0.5}O₃; NBT:(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃; KBT:(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃; BT: BaTiO₃

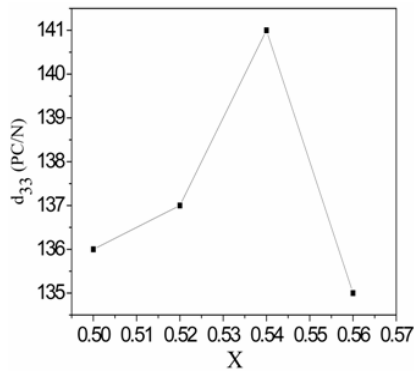


Figure 4. The piezoelectric properties of KNLN-ST ceramics as function of K/Na

图 4. KNLN-ST 陶瓷不同钾钠比的压电性能

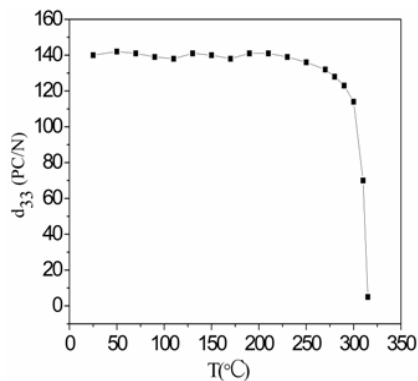


Figure 5. The piezoelectric properties of KNLN-ST ceramics (x = 0.54) as function of temperature

图 5. KNLN-ST 陶瓷 (X = 0.54) 不同温度下的压电性能

KNLN-ST(X = 0.54)陶瓷虽然压电性能不是很高,但是具有更宽的使用温度范围,在 25°C~300°C 范围内,压电系数不受多晶相变的影响,因此具有更高的实际应用价值。

3. 结论

通过控制钾钠比找到了 KNN 相图中类 PZT 的准同型相界,同时引入 SrTiO₃ 把 PPT 移至室温以下,引入 LiNbO₃ 来稳定居里温度,实验结果表明:KNLN-ST(X = 0.54)陶瓷在宽阔的温度范围内 25°C~300°C,压电系数 d₃₃ = 114 - 142 pC/N, TPP% < 20%; 25°C~250°C, d₃₃ = 138 - 142 pC/N, TPP% < 5%。总之,虽然该陶瓷的压电性能不是很高,但是在宽阔的温度范围内具有优异的温度稳定性,所以 KNLN-ST(X = 0.54)陶瓷具有重要的工程应用价值。

4. 致谢

感谢国家自然科学基金重点项目 (10804130 和

60871027); 陕西省自然科学基金 (批准号: 2009JQ1001) 资助课题和西安交通大学电绝缘和电气设备实验室(EIPEP10202)。

参考文献 (References)

- [1] E. Cross. Lead-free at last. *Nature*, 2004, 432(4): 24.
- [2] L. Egerton, D. M. Dillon. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J Am Ceram Soc.*, 1959, 42(9): 438-442.
- [3] Y. Salto, H. Takao and T. Tani. Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, 432(4): 84.
- [4] E. K. Akdogan, K. Kerman, and M. Abazari, et al. Origin of high piezoelectric activity in ferroelectric (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.16}Sb_{0.06})O₃ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(11): p.112908.
- [5] S. J. Zhang, R. Xia and R. S. Thomas. Modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ based lead free piezoelectrics with broad temperature usage range. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(13): p.132913.
- [6] H. L. Du, W. C. Zhou, and F. Luo, et al. High T_m Lead-free Relaxor Ferroelectrics with Broad Temperature Usage Tange: 0.04BiScO₃-0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(4): 044104.
- [7] J. G. Wu, D. Q. Xiao, and Y. Y. Wang, et al. CaTiO₃-modified [(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}](Nb_{0.94}Sb_{0.06})O₃ Lead-free Piezoelectric Ceramics with Improved Temperature Stability. *Scripta Materialia*, 2008, 59(7): 750.
- [8] L. Wu, J. L. Zhang, and S. F. Shao, et al. Phase Coexistence and High Piezoelectric Properties in (K_{0.40}Na_{0.60})_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.80}Ta_{0.20}O₃ Ceramics. *Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, 41(3): 035402.
- [9] R. Z. Zuo and C. Ye. Structure and piezoelectric properties of (NaKLi)_{1-x}Ti_xO₃ lead-free ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(6): 062916.
- [10] D. M. Lin, D. Q. Xiao and J. G. Zhu. Dielectric and ferroelectric properties of [Bi_{0.5}(Na_{1-x-y}K_xLi_y)_{0.5}]TiO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(6): p.062901.
- [11] 杜洪亮, 李智敏, 周万城等. K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ 基无铅压电陶瓷的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(6): 1281-1291.
- [12] E. Ringgaard and T. Wurlitzer. Lead-free Piezoceramics Based on Alkali Niobates. *Europ. Ceram. Soc.*, 2005, 25(12): 2701.
- [13] M. Kosec, V. Bobnar, and M. Hrovat, et al. New Lead-Free Relaxors Based on the K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.3}-SrTiO₃ Solid Solution. *J. Mater. Res.*, 2004, 19(6): 1849-1854.
- [14] K. Kusumoto. Dielectric and Piezoelectric Properties of KNbO₃-NaNbO₃-LiNbO₃-SrTiO₃ Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, 45: 7440-7443.
- [15] V. Bobnar, B. Malič, and J. Holc, et al. Electrostrictive effect in lead-free relaxor K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-SrTiO₃ ceramics system. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98: p.024113.
- [16] 明保全, 王矜奉, 臧国忠等. 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的 X 射线衍射与相变分析[J]. *物理学报*, 2008, 76(9): 57.
- [17] J. G. Wu, D. Q. Xiao, and Y. Y. Wang, et al. Effects of K/Na ratio on the phase structure and properties of (K_xNa_{0.96-x}Li_{0.04})(Nb_{0.91}Ta_{0.05}Sb_{0.04})O₃ lead-free ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(25): 252907.
- [18] R. P. Wang, R. J. Xie, and K. Hanada, et al. Phase diagram and enhanced piezoelectricity in the strontium titanate doped potassium-sodium niobate solid solution. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2005, 202(6): R57-R59.
- [19] W. Cochran. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity. *Adv. Phys.*, 1960, 9(36): 387.
- [20] Berlincourt D. In *Ultrasonic Transducer Materials: Piezoelectric Crystals and Ceramics*, London: London Plenum, 1971: Ch. 2.
- [21] H. Jaffe. Preparation and properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1958, 41(11): 494.
- [22] D. Schofield, R. F. Brown. An investigation of some barium titanate compositions for transducer applications. *J. Phys.*, 1957,

- 35(5): 594-607.
- [23] R. Wang, R. J. Xie, and K. Hanada, et al. Phase Diagram of the (Na_{0.5}K_{0.5}) NbO₃-ATiO₃ Solid Solution. *Ferroelectrics*, 2006, 336(1): 39-46.
- [24] G. Z. Zang, J. F. Wang, and H. C. Chen, et al. Perovskite (Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}(LiSb)_xNb_{1-x}O₃ lead-free piezoceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(21): p.212908.
- [25] X. X. Wang, X. G. Tang and H. L. W. Chan. Electric mechanical and ferroelectric properties of BNT-BKT-BT lead-free piezoelectric ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 91.
- [26] S. Zhao, G. Li, and A. Ding, et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of (Na, K)_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ lead-free ceramics. *Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, 39(10): 2277-2281.