

铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的 X 射线衍射与相变分析*

明保全¹† 王矜奉¹‡ 臧国忠² 王春明¹ 盖志刚¹ 杜 鹃¹ 郑立梅¹

1 兖 山东大学物理学院, 济南 250100)

2 兖 聊城大学材料科学与工程学院, 聊城 252059)

(2007 年 12 月 9 日收到, 2008 年 1 月 25 日收到修改稿)

分析了斜方相、四方相铌酸钾钠基无铅压电陶瓷材料的结构和 X 射线衍射图谱的特点. 对于铌酸钾钠基压电材料斜方相结构, 从构成晶胞的一个单斜原胞进行分析, 计算出 X 射线衍射谱上每个衍射角附近的衍射峰数目和相对强度. 提出了 2θ 在 20° — 60° 范围内根据 $(1\ 0\ 2)$ 衍射峰 (52° 附近) 和 $(1\ 2\ 1)$ 衍射峰 (57° 附近) 劈裂的数目区分斜方和四方相的新方法. 对于多晶陶瓷粉末, 可以更简便的由 22° (或 45°) 附近前后峰的相对高低来判断斜方、四方相.

关键词: 铌酸钾钠, 无铅压电陶瓷, X 射线衍射, 相变

PACC: 7760, 7780

1. 引 言

压电陶瓷由于其特殊的机电性能已被广泛应用于航天和医学等各种领域. 但 PZT 基压电陶瓷的 Pb 含量高达 60% 以上, 在烧结过程中 Pb 的挥发以及 PZT 制品的废弃, 对环境造成污染, 危害人类健康. 因此, 探索无铅化压电材料, 研究友好的环境协调性材料及其制品^[1-13] 是压电电子行业的当务之急. 其中, 钙钛矿结构铌酸盐 $(K, Na)NbO_3$ (KNN) 陶瓷^[9-12] 具有较高的压电性和铁电性, 被认为是 PZT 材料的替代体系之一. 目前, 助烧剂或化合物掺杂、复合的铌酸盐材料^[14-16] 和 Li, Sb, Ta 等元素替代的铌酸钾钠基无铅压电陶瓷材料^[17-22] 表现出优异的压电性能, 成为人们研究的热点. 对于 PZT 和无铅压电材料, 压电活性是和准同型相界密切相关的^[7, 8, 10, 23]. 复合掺杂的铌酸钾钠基无铅压电材料在室温附近可能存在斜方 (orthorhombic) 和四方 (tetragonal) 两种相结构. 随着组分的变化, 材料可能会出现斜方—四方相变, 在这个相变附近的组分, 也就是准同型相界 (MPB) 附近, 通常会出现较高的压电性能参数. 因此, 铌酸钾钠基压电材料 MPB 的寻找和分析引起了无铅压电材料研究者的普遍关注^[16-22]. 但目前对于 MPB 的判断及其结构

的分析还没有形成统一的认识.

本文分析了铌酸钾钠基无铅压电陶瓷材料斜方相和四方相的特点以及它们的区别, 确定了 2θ 在 20° — 60° 范围内区分斜方和四方相的特征峰, 提供了一种在一系列配比变化的组分中寻找 MPB 的方法.

2. 理论分析

斜方结构的铌酸钾钠基压电陶瓷所属的点群为 $Amm2\{38\} \{C_{2v}^{14}\}^{18}$, 等价于 $Bmm2, Cm2m$ (都是 $C_{2v}^{14}, \{38\}$). 如图 1(a) 所示, 一个底心正交 (End-centered orthorhombic) 的晶胞由两个原胞构成, A 位原子为 Na, K 或者 Li 等替代 Na, K 的原子, 阴影部分为氧八面体, 八面体顶点为 O 原子, 八面体中心为 Nb 原子, 或者 Sb, Ta 等替代 Nb 的 B 位原子. B 位原子同时也是晶胞侧面的中心. 晶胞基矢 a, b, c 的关系为 $a \neq b \neq c, a, b, c$ 三个基矢互相垂直. 如果从这个晶胞的晶面指数计算, 会涉及消光和衍射叠加的问题^[24]. 为了避免消光、衍射叠加的复杂计算, 方便与四方相面指数对比, 同时便于分析 X 射线衍射谱上每个衍射峰的劈裂情况, 本文提出从构成晶胞的一个单斜原胞进行衍射分析的构想, 如图 1(b) 所示. 原胞基矢 a_0, b_0 沿着晶胞 ab 面对角线选取, 原胞基矢 c_0 与晶胞基矢 c 一致, 单斜

* 国家自然科学基金 (批准号 50572056) 和教育部博士点基金 (批准号 20070422059) 资助的课题.

† E-mail: mingming2069@mail.sdu.edu.cn

‡ E-mail: wangjf@sdu.edu.cn

原胞底面 $a_0 b_0$ 为一菱形. 由晶体学知识可知^[24], $a_0 = b_0$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma > 90^\circ$. a, b, c 与 a_0, b_0, c_0 关系为

$$a = 2a_0 \sin \frac{\gamma}{2}, b = 2b_0 \cos \frac{\gamma}{2} = 2a_0 \cos \frac{\gamma}{2}, c = c_0.$$

这样选取的原胞与文献 [9, 15, 25] 的单斜晶系的表征 $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$, 是等价的.

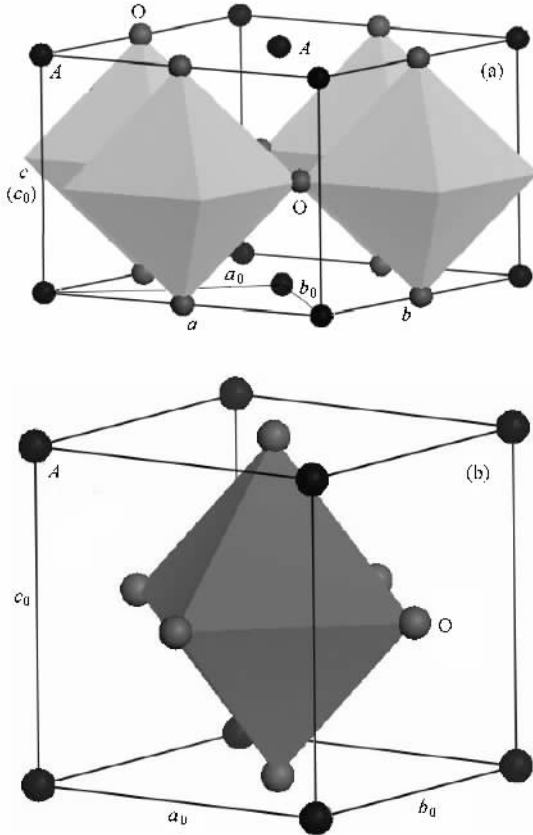


图 1 铌酸钾钠基压电材料斜方相结构示意图 (a) 晶胞结构; (b) 原胞结构

由单斜面间距的公式

$$d_{hkl} = \left[\frac{1}{\sin^2 \gamma} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2}, \quad (1)$$

及约束条件 $a_0 = b_0$ 可得

$$d_{hkl} = \left[\frac{1}{\sin^2 \gamma} \left(\frac{h^2 + k^2}{a_0^2} - \frac{2hk \cos \gamma}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2}. \quad (2)$$

由于 ABO_3 钙钛矿结构的对称性, 并且 a_0, c_0 相差不大, γ 近似等于 90° , 所以晶面族 (001) $(00\bar{1})$ (100) $(\bar{1}00)$ (010) $(0\bar{1}0)$ 的面间距以及它们对应的 X 射线衍射峰强度是相同或者接近的, 将面指数分别代入 (2) 式得

$$d_{001} = d_{00\bar{1}} = \left[\frac{1}{c_0^2} \right]^{-1/2} = c_0, \quad (3)$$

$$d_{100} = d_{\bar{1}00} = d_{010} = d_{0\bar{1}0} = \left[\frac{1}{\sin^2 \gamma} \left(\frac{1}{a_0^2} \right) \right]^{-1/2} = a_0 \sin \gamma. \quad (4)$$

因此, X 射线衍射图上 (100) 峰是 4 度简并, 相邻的 (001) 峰是 2 度简并. (100) 峰的强度理论上约是 (001) 峰的 2 倍.

同样, 将面指数 (101) , $(10\bar{1})$, $(\bar{1}01)$, $(\bar{1}0\bar{1})$, (011) , $(01\bar{1})$, $(0\bar{1}1)$, $(0\bar{1}\bar{1})$, (110) , $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$ 分别代入 (2) 式得

$$\begin{aligned} d_{101} &= d_{10\bar{1}} = d_{\bar{1}01} = d_{\bar{1}0\bar{1}} = d_{011} \\ &= d_{01\bar{1}} = d_{0\bar{1}1} = d_{0\bar{1}\bar{1}} \\ &= \left[\frac{1}{\sin^2 \gamma} \left(\frac{1}{a_0^2} \right) + \frac{1}{c_0^2} \right]^{-1/2}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} d_{110} &= d_{\bar{1}\bar{1}0} \\ &= \left[\frac{1}{\sin^2 \gamma} \left(\frac{1+1}{a_0^2} - \frac{2\cos \gamma}{a_0^2} \right) \right]^{-1/2} \\ &= \frac{a_0 \sin \gamma}{\sqrt{2(1-\cos \gamma)}}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} d_{1\bar{1}0} &= d_{\bar{1}10} \\ &= \left[\frac{1}{\sin^2 \gamma} \left(\frac{1+1}{a_0^2} + \frac{2\cos \gamma}{a_0^2} \right) \right]^{-1/2} \\ &= \frac{a_0 \sin \gamma}{\sqrt{2(1+\cos \gamma)}}, \end{aligned} \quad (7)$$

可见, (101) 峰是 8 度简并, (110) , $(1\bar{1}0)$ 峰是 2 度简并. (101) 峰的衍射强度理论上约是 (110) , $(1\bar{1}0)$ 峰的 4 倍.

经过类似分析, 可以得到各 X 射线衍射峰的劈裂数目和劈裂峰的相对高度 (表 1).

四方相的铌酸钾钠基材料是简四方结构^[18], 晶胞由单原胞构成 (primitive lattice), 所属的点群为 $P4mm$ (99) PDF No. 71-0945, 晶胞特点为 $a_i = b_i \neq c_i$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 四方晶系面间距的公式为

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a_i^2} + \frac{l^2}{c_i^2} \right)^{-1/2}. \quad (8)$$

同样用面指数代入的方法可以得到四方相各 X 射线衍射峰的劈裂数目和劈裂峰的相对高度 (表 1).

表 1 是理论计算的 KNN 基无铅压电陶瓷斜方相 (底心正交) 和四方相 X 射线衍射的对比结果. 其中所指的简并度, 仅对同一衍射角附近的衍射峰强度的比较有意义, H, L 表示同一衍射角附近衍射峰的强度对比 (高、低).

表 1 KNN 基无铅压电陶瓷斜方相和四方相衍射峰对比

| 衍射角区域 $2\theta/$ ($^{\circ}$) | 同一区域衍射峰数目 | | 同一区域指数及其衍射峰相对高低 | | | | |
|------------------------------------|-----------|----|------------------|-----|---------------|----------|-----|
| | 斜方 | 四方 | 斜方 (单胞面指数) | 简并度 | 斜方 (晶胞面指数) | 四方 | 简并度 |
| 22 附近 | 2 | 2 | 1 0 0(H) | 4 | 1 1 0(H) | 1 0 0(H) | 4 |
| | | | 0 0 1(L) | 2 | 0 0 1(L) | 0 0 1(L) | 2 |
| 32 附近 | 3 | 2 | 1 $\bar{1}$ 0(L) | 2 | 0 2 0(L) | 1 1 0(L) | 4 |
| | | | 1 1 0(L) | 2 | 2 0 0(L) | 1 1 0(L) | 4 |
| | | | 1 0 1(H) | 8 | 1 1 1(H) | 1 0 1(H) | 8 |
| 38 附近 | 2 | 1 | 1 $\bar{1}$ 1 | 4 | 0 2 1 | 1 1 1 | 8 |
| | | | 1 1 1 | 4 | 2 0 1 | 1 1 1 | 8 |
| 45 附近 | 2 | 2 | 2 0 0(H) | 4 | 2 2 0(H) | 2 0 0(H) | 4 |
| | | | 0 0 2(L) | 2 | 0 0 2(L) | 0 0 2(L) | 2 |
| 52 附近 | 4 | 3 | 2 $\bar{1}$ 0(L) | 4 | 1 3 0(L) | 2 1 0 | 8 |
| | | | 2 1 0(L) | 4 | 3 1 0(L) | 2 1 0 | 8 |
| | | | 2 0 1(H) | 8 | 2 2 1(H) | 2 0 1 | 8 |
| | | | 1 0 2(H) | 8 | 1 1 2(H) | 1 0 2 | 8 |
| 57 附近 | 4 | 2 | 1 $\bar{2}$ 1(H) | 8 | 1 3 1(H) | 1 2 1(H) | 16 |
| | | | 1 2 1(H) | 8 | 3 1 1(H) | 1 2 1(H) | 16 |
| | | | 1 $\bar{1}$ 2(L) | 4 | 0 2 2(L) | 1 1 2(L) | 8 |
| | | | 1 1 2(L) | 4 | 2 0 2(L) | 1 1 2(L) | 8 |

3. 理论分析与实验结果对比

由表 1 可知,对于 KNN 基压电陶瓷材料斜方和四方相,(1 0 1)(32°附近),(1 1 1)(38°附近),(1 0 2)(52°附近)和(1 2 1)(57°附近)这四个位置附近峰的数目是不同的.然而由于(1 1 1)晶面的 X 射线衍射强度太弱,衍射峰较低,容易被背景、噪声等干扰,实验上很难从该区域的衍射峰确定晶相;斜方相(1 0 1)晶面衍射峰区域共有 3 个衍射峰,但从(5)–(7)式来看,(1 1 0)(1 $\bar{1}$ 0)必然有一个峰向(1 0 1)峰靠近,最为重要的是,(1 0 1)晶面衍射强度是(1 1 0)(1 $\bar{1}$ 0)的 4 倍,在衍射图上该峰会把(1 1 0)(1 $\bar{1}$ 0)其中一个甚至两个峰都掩盖住,因此,实验上从这个位置也很难明确区分斜方和四方相.(1 0 2)和(1 2 1)两个位置,劈裂峰相对高度差别不是太大,X 射线衍射图上所占面积不会完全互相掩盖.如图 2(KNN- x LiSbO₃ 压电陶瓷 X 射线衍射图)所示,随着 LiSbO₃ 含量的增加,52°附近的衍射峰由 4 个变为 3 个,57°附近位置的峰由 4 个变为 2 个,陶瓷结构从斜方相向四方相转变,出现了

两相共存的 MPB. 表 1 和图 2 的结果与 KNbO₃ 的标准卡(PDF No. 32-0822,71-2171(斜方),71-0945(四方))及 Guo 等人报道的 KNN-LiNbO₃,KNN-LiTaO₃ 的斜方、四方相 X 射线衍射图谱^[18,19]相符合,各角度峰的数目一样,相对高度基本一致.

另外,目前报道过的 KNN 基压电陶瓷的斜方相都是 $a_0 = b_0 > c_0$ 的,四方相都是 $a_t = b_t < c_t$ 的,由(2),(8)两式,只需根据 22°或 45°附近峰的相对高低就可以区分两相,如图 2 所示,45°附近共出现(2 0 0)和(0 0 2)两个衍射峰,(2 0 0)峰明显高于(0 0 2)峰,而且,随着材料组分的变化, a_0, c_0 和 a_t, c_t 的大小发生变化,从而导致了(2 0 0)峰和(0 0 2)峰衍射角的相对变化,出现峰由前高后低到前低后高的变化,即 45°(或 22°)附近的两个峰前高后低的为斜方相,反之是四方相.

图 3 是文献 [26] 中((K_{1-x})₂Na_{(1-x)/2}Li_x)_{1-3y}Bi_y)NbO₃(KNLBN)陶瓷粉末的衍射图谱 X 射线衍射图谱,随着组分的变化出现了一个两相共存(mixed phase)的区域,在斜方相(orthorhombic),45°附近衍射峰前高后低,而在四方相(tetragonal),前低后高;在陶瓷结构从斜方相转变为四方相时,57°附近的

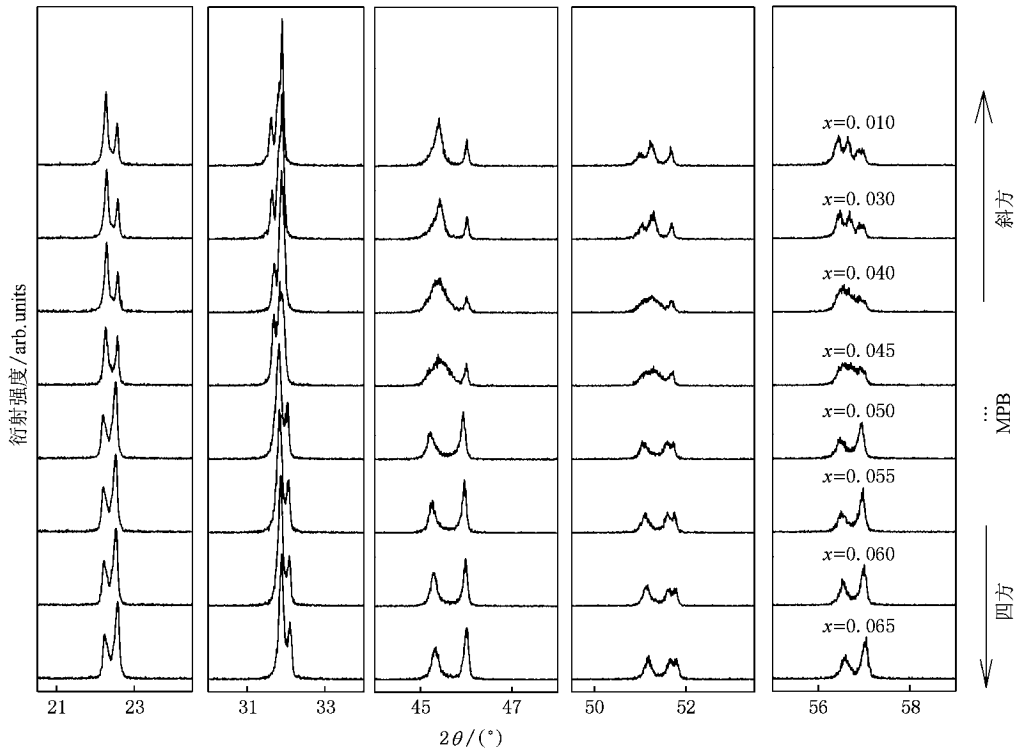


图2 KNN-xLiSbO₃ 压电陶瓷 X 射线衍射图

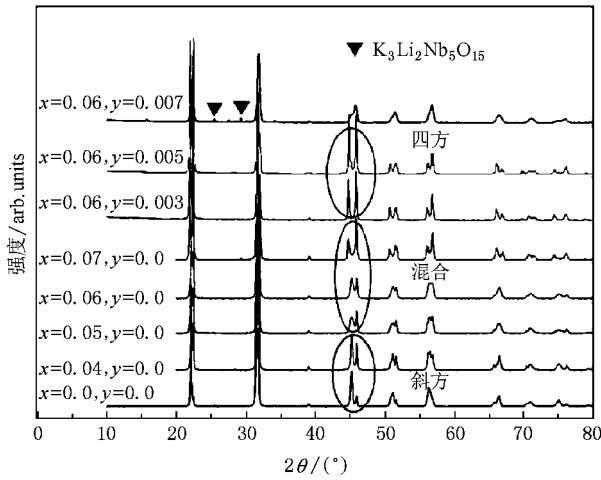


图3 KNLBN 压电陶瓷 X 射线衍射图^[26]

峰明显减少到 2 个. 这与我们的实验结果(图 2)是一致的. 另外, 文献 27 [FIG. 1) 文献 28 [FIG. 1) 及文献 29 [FIG. 2) 等文献中的 X 射线衍射图谱的结果也与此类似.

根据以上分析, 对于铌酸钾钠基压电陶瓷的相结构, 可通过陶瓷粉末 X 射线衍射图谱中 52°, 57° 附近衍射峰的数目和 22°, 45° 附近衍射峰的相对高低来判断. 在 57°(52°) 附近, 具有 4 个衍射峰的为

斜方相, 具有 2(3) 个衍射峰的为四方相. 在 22° (45°) 附近, 衍射峰前高后低的为斜方相, 反之为四方相.

需要指出的是, 对于抛光、腐蚀的样品表面或者定向工艺制备的样品 X 射线衍射图谱, 因为各个方向的晶粒不再随机分布, 而峰的强度与定向程度密切相关, 所以, 通过 X 射线衍射图谱中 22° 附近衍射峰的相对高低来判断铌酸钾钠基压电陶瓷的相结构及 MPB 这一方法不再适用. 但是同一角度区域的峰的数目一般不变, 仍然可以用峰的数目来区分两相.

4. 结 论

本文分析了斜方相和四方相铌酸钾钠基无铅压电陶瓷结构及其 X 射线衍射图谱的特点, 提出了 2θ 在 20°—60° 范围内, 由 (1 0 2) (52° 附近) 和 (1 2 1) (57° 附近) 劈裂峰的数目判断 KNN 基压电陶瓷的相结构及 MPB 的新方法, 在 57°(52°) 附近, 具有 4 个衍射峰的为斜方相, 具有 2(3) 个衍射峰的为四方相, 对于多晶陶瓷粉末的 X 射线衍射图谱, 可以更简便的通过特征峰(22°, 45° 附近) 劈裂的前后峰的相对高低来判断斜方和四方相.

- [1] Merz W J 1949 *Phys. Rev.* **76** 1219
- [2] Sasaki A, Chiba T, Mamiya Y, Otsuki E 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5564
- [3] Herabut A, Safari A 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 2954
- [4] Nagata H, Koizumi N, Takenaka T 1999 *Key Eng. Mater.* **169** 37
- [5] Takenaka T, Okuda T, Takegahara K 1997 *Ferroelectrics* **196** 175
- [6] Nagata H, Koizumi N, Kuroda N, Igarashi I, Takenaka T 1999 *Ferroelectrics* **229** 273
- [7] Wang X, Chan H L W, Choy C L 2003 *Solid State Commun.* **125** 395
- [8] Chu B J, Li G R, Yin Q R, Zhang W Z, Chen D R 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2012 (in Chinese)[初宝进、李国荣、殷庆瑞、张望重、陈大任 2001 物理学报 **50** 2012]
- [9] Shirane G, Newnham R, Pepinsky R 1954 *Phys. Rev.* **96** 581
- [10] Egerton L, Dillon D M 1959 *J. Am. Ceram. Soc.* **42** 438
- [11] Jaeger R E, Egerton L 1962 *J. Am. Ceram. Soc.* **45** 209
- [12] Haertling G H 1967 *J. Am. Ceram. Soc.* **50** 329
- [13] Zhao M L, Wang C L, Wang J F, Chen H C, Zhong W L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2357 (in Chinese)[赵明磊、王春雷、王矜奉、陈洪存、钟维烈 2004 物理学报 **53** 2357]
- [14] Ichiki M, Zhang L, Tanaka M, Maeda R 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 1693
- [15] Matsubara M, Kikuta K, Hirano S I 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 114105
- [16] Zuo R, Ye C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 062916
- [17] Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, Setter N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 182905
- [18] Guo Y P, Kakimoto K, Ohsato H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4121
- [19] Guo Y P, Kakimoto K, Ohsato H 2005 *Mater. Lett.* **59** 241
- [20] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M 2004 *Nature (London)* **432** 84
- [21] Zhao P, Zhang B P, Li J F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242909
- [22] Zhao P, Zhang B P, Li J F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 172901
- [23] Jaffe B, Roth R S, Marzullo S 1955 *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **55** 239
- [24] Wang J F 2006 *Solid State Physics* (Jinan : Shandong University Press) p36 (in Chinese)[王矜奉 2006 固体物理教程(济南 : 山东大学出版社) 第 36 页]
- [25] Tennery V J, Hang K W 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 4749
- [26] Du H, Zhou W, Luo F, Zhu D, Qu S, Pei Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 182909
- [27] Wu J, Wang Y, Xiao D, Zhu J, Pu Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 132914
- [28] Wang Y, Wu J, Xiao D, Zhu J, Jin Y, Zhu J, Yu P, Wu L, Li X 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 054101
- [29] Du H, Zhou W, Luo F, Zhu D, Qu S, Pei Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 202907

X-ray diffraction and phase transition analysis for (K , Na)NbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics *

Ming Bao-Quan^{1)†} Wang Jin-Feng^{1)‡} Zang Guo-Zhong²⁾ Wang Chun-Ming¹⁾
Gai Zhi-Gang¹⁾ Du Juan¹⁾ Zheng Li-Mei¹⁾

¹⁾ School of Physics , Shandong University , Jinan 250100 , China)

²⁾ School of Material Science and Engineering , Liaocheng University , Liaocheng 252059 , China)

(Received 9 December 2007 ; revised manuscript received 25 January 2008)

Abstract

Characteristic of the orthorhombic and tetragonal phase of (K , Na)NbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics was analyzed in theory. X-ray diffraction differences between the orthorhombic and tetragonal phase were clarified in the 2θ range from 20° to 60°. For the orthorhombic (K , Na)NbO₃-based piezoelectric ceramics , the number and relative intensity of X-ray diffraction peaks were calculated from a monoclinic primitive cell. A method distinguishing orthorhombic and tetragonal phase from the X-ray diffraction patterns was proposed. It is found that the phases of (K , Na)NbO₃-based piezoelectric ceramics can be distinguished exactly from peaks of the primitive cell planes (1 0 2) and (1 2 1). For the powder diffraction , the phases can be distinguished more easily by relative intensities of the diffraction peaks for the peak-split position at around 22° or 45°.

Keywords : sodium potassium niobate , lead-free piezoelectric , X-ray diffraction , phase transition

PACC : 7760 , 7780

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572056) and Research Fund for the Doctoral Program of High Education of China (Grant No. 20070422059).

† E-mail : mingming2069@mail.sdu.edu.cn

‡ E-mail : wangjf@sdu.edu.cn