

A 位等价与非等价取代对 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 陶瓷极化的影响*

赵静波^{1)†} 杜红亮¹⁾²⁾ 屈绍波^{1)3)‡} 张红梅¹⁾ 徐卓³⁾

1)(空军工程大学理学院,西安 710051)

2)(西安交通大学电绝缘和电气设备国家重点实验室,西安 710049)

3)(西安交通大学电子材料与器件教育部重点实验室,西安 710049)

(2010年12月13日收到;2011年1月11日收到修改稿)

研究了在铌酸钾钠基陶瓷中,A 位等价与非等价取代对陶瓷极化温度和极化电场的影响,结果表明:A 位等价取代的陶瓷对极化温度和极化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 位非等价取代的陶瓷对极化温度和极化电场敏感,容易击穿,极化不充分,限制了铌酸钾钠基陶瓷的压电性能.

关键词: 铌酸钾钠, 极化, 压电

PACS: 77.65.Bn, 77.80.B-, 77.84.-s

1. 引言

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^[1,2]. 锆钛酸铅 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (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^[3-5]. 近年来,铌酸钾钠 ($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 (KNN) 基无铅压电陶瓷受到了广泛的关注. 因为 KNN 陶瓷不仅具有比其他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)^[6-18], 而且 KNN 基无铅压电陶瓷与人体组织具有良好的兼容性,可以直接植入人的体内,是对人类和环境非常友好的材料,故被认为是非常有前途替代 PZT 的无铅压电材料^[2].

铁电现象的物理本质是自发极化,铁电材料的核心问题是其极化(包括自发极化和人工极化)与其宏观性能的关联,因此研究压电陶瓷的人工极化

对提高陶瓷的宏观性能具有重要指导意义. 对于 KNN 基陶瓷,从近年来发表的文献,我们总结出一个重要特征,凡是等价取代的 KNN 基陶瓷压电性能普遍较高,反之,凡是非等价取代的 KNN 基陶瓷压电性能相对较低,除了不同离子取代的本征原因外,一个很重要的原因就是非等价取代的 KNN 基陶瓷容易击穿,极化不充分,限制了压电性能的提高. 等价取代在较高的温度和较大的电场下不易被击穿,极化充分,有利于压电性能的提高.

本文为了验证这一思路,实验设计如下:通过 KNN 陶瓷的 A 位等价取代 (Li^+ 取代) 和非等价取代 (La^{3+} 取代), 制备了 $(K_{0.49}Na_{0.49}Li_{0.02})NbO_3$ (KNLiN) 和 $(K_{0.47}Na_{0.47}La_{0.02})NbO_3$ (简记为 KNLaN) 陶瓷,研究了这两种陶瓷对极化电场、极化温度和压电性能的影响.

2. 实验过程

采用传统的陶瓷制备工艺技术,以 K_2CO_3 ($\geq 99\%$), Na_2CO_3 ($\geq 99.8\%$), Li_2CO_3 ($\geq 98\%$),

* 国家自然科学基金(批准号:10804130, 60871027)、陕西省自然科学基金(批准号:2009JQ1001)和西安交通大学电绝缘和电气设备实验室(批准号:EIPEP10202)资助的课题.

† E-mail: chjzjb@163.com

‡ 通讯联系人. E-mail: qushaobo@126.com

Nb_2O_5 ($\geq 99.99\%$), Li_2CO_3 ($\geq 98\%$), La_2O_3 ($\geq 99.99\%$)为起始原料,根据 KNLiN 和 KNLaN 陶瓷体系的化学计量进行配料. 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,加入适量的黏结剂,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,经抛光为厚度 1 mm 时,将清洗好的陶瓷片用毛刷镀上银电极 810°C 保温 2 h. 极化使用南京长盛电子仪器厂的 CS2671 型耐压测试仪,如图 1 所示,在硅油温度为 $20\text{--}150^\circ\text{C}$,极化直流电压为 $1\text{--}6\text{ kV/mm}$ 的条件下极化 $1\text{--}30\text{ min}$,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} .



图 1 极化测试设备

3. 极化模型的建立

为了清楚的分析等价取代陶瓷极化和非等价

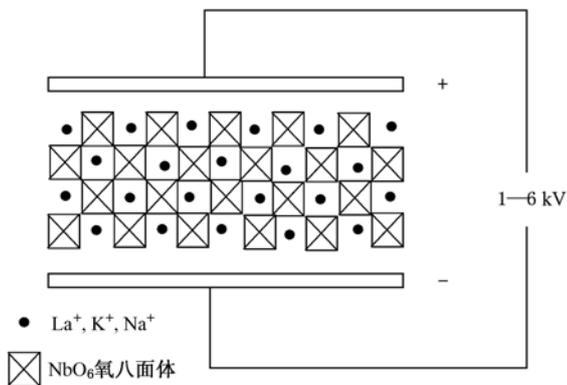


图 2 KNLiN 极化模型

取代陶瓷极化的微观区别,我们建立了等价取代和非等价取代极化的简化模型,如图 2 是 KNLiN 极化模型,由于 Li 取代是 A 位等价取代,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. 图 3 是 KNLaN 极化模型,由于 La 取代是 A 位施主取代,为了保持电中性,每个 La^{3+} 的取代就会造成两个 A 空位,换句话说,每个 La^{3+} 的周围应该平均有两个 A 空位.

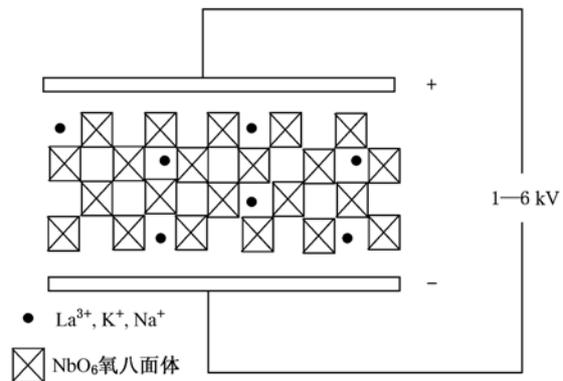


图 3 KNLaN 极化模型

4. 实验结果与讨论

4.1. 等价与非等价取代对极化电场的影响

图 4 是 KNLiN 陶瓷室温时外加电场和耐压时间的关系图,从图中可以看出, KNLiN 陶瓷可以在 5000 V 保压 30 min ,当外加电场达到 $5500\text{--}6000\text{ V}$,陶瓷试样迅速被击穿. 图 5 是 KNLaN 陶瓷室温时外加电场和耐压时间的关系图,从图中可以看出,当外加电场小于 3000 V 时,陶瓷试样可以保压 30 min 不被击穿,当外加电场大于 3000 V 时,陶瓷试样迅速被击穿. 由图 4 和图 5 的比较可以发现, KNLiN 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,在图 4 中,我们可以看出,对于 A 位等价取代,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,因此耐压电场较高. 对于 A 位施主取代,镧取代 KNN 的 A 位造成 A 空位,根据 Cochran 的理论^[19],在 ABO_3 钙钛矿结构中,A 位离子对于 BO_6 八面体具有巨大的耦合作用,在图 3

中,我们可以看到,由于 La 取代是 A 位施主取代,大量 A 空位的出现必然导致 BO_6 八面体的耦合作用减弱,钙钛矿结构不稳定. 在图 3 的模型中, BO_6 八面体可以简化为带电负离子,即整个陶瓷极化试样可以看成是少量的 La^{3+} 镶嵌在均匀分布的带电负离子基体中,这样在外加电场的作用下,由于耦合作用减弱,钙钛矿结构的不稳定,带电负离子也就是 BO_6 八面体有向正极板移动的趋势,而 La^{3+} 也会在外加电场的帮助下不断移动到新的 A 位,从一个 A 位移动到另一个 A 位,逐渐向负极板运动,特别是当外加电场不断加强的情况下,本来就不够强大的离子束缚力已经不能阻碍 La^{3+} 的运动,使得 La^{3+} 移动加速,漏导电流增加,陶瓷试样被击穿.

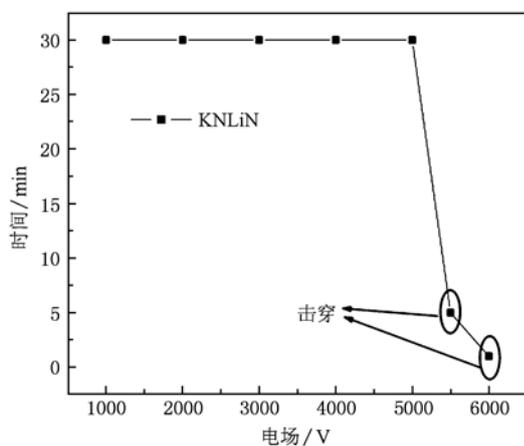


图 4 KNLiN 陶瓷室温时外加电场和耐压时间的关系图

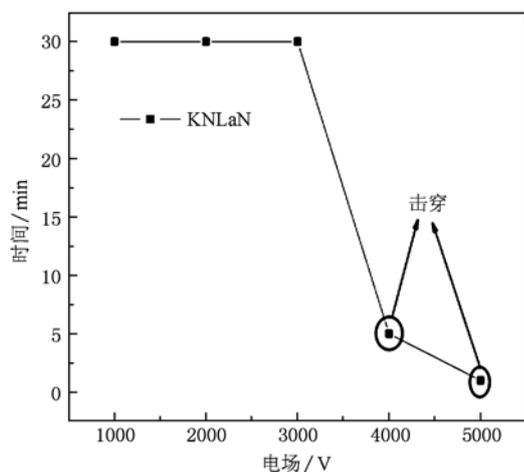


图 5 KNLaN 陶瓷室温时外加电场和耐压时间的关系图

4.2. 等价与非等价取代对极化温度的影响

图 6 是 KNLiN 和 KNLaN 陶瓷在 3000 V 的外加电场下极化温度与耐压时间的关系图,从图中可以

看出,对于 KNLiN 陶瓷试样,在 3000 V 的外加电场下,可以升温到 150 °C 而不被击穿,表明了 KNLiN 陶瓷相当稳定的结构. 从图 2 的模型中可以看出,在 3000 V 的外加电场下,随着极化温度的升高,离子热运动更加剧烈,但是 3000 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 KNLiN 陶瓷试样没有被击穿. 对于 KNLaN 陶瓷试样,在 3000 V 的外加电场下,当温度升高到 40 °C 就开始出现漏导,当温度升高到高于 100 °C 时就会被击穿,与 KNLiN 陶瓷相比表现出不稳定的结构. 从图 3 的模型中可以看出,在 3000 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 La^{3+} 束缚在平衡位置, La^{3+} 就会沿负极板方向从一个 A 空位移动到另一个 A 空位,而温度的升高便加剧了这种运动,产生了漏导,直至被击穿.

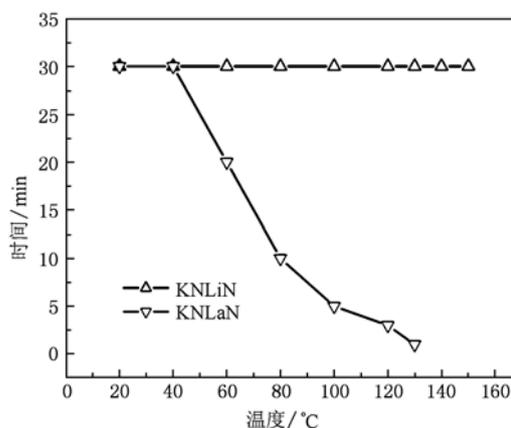


图 6 KNLiN 和 KNLaN 陶瓷极化温度与耐压时间的关系图

4.3. 等价与非等价取代对压电性能的影响

图 7 是 KNLiN 和 KNLaN 陶瓷极化后不同温度下的压电性能,从图中可以看出,在 20—240 °C 范围内,KNLiN 陶瓷的压电性能明显高于 KNLaN 陶瓷,其原因除了不同离子取代的本征原因外,另外一个重要的原因就是外加电场下陶瓷试样极化不充分,由 4.1 和 4.2 的分析,我们已经知道,KNLaN 陶瓷试样由于 A 空位的产生和离子束缚力的减弱,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 KNLiN 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

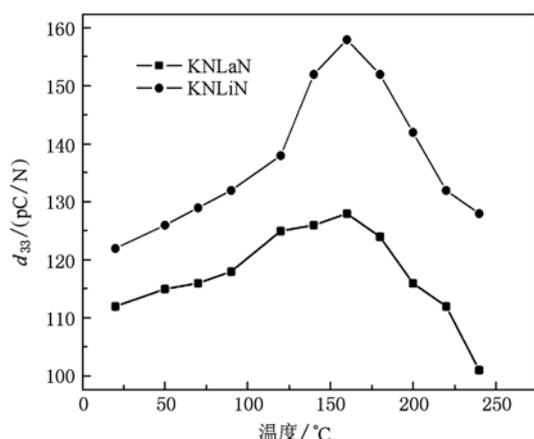


图7 KNLiN 和 KNLaN 陶瓷极化后的压电性能

钛矿结构相当稳定,因此陶瓷试样能够承受更高的极化电压和更高的极化温度,产生相对较高的压电性能.

5. 结 论

A 位等价与非等价取代对 KNN 陶瓷的极化电压、极化温度和压电性能具有重要的影响. A 位等价取代的陶瓷可以承受更高的极化电压和极化温度,因此极化充分,具有更高的压电性能. A 位施主取代由于产生了 A 空位, 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极化电压和极化温度,极化不够充分,压电性能也因此而受到影响.

- [1] Cross E 2004 *Nature* **432** 24
- [2] Maeder M D, Damjanovic D and Setter N 2004 *J. Electroceram* **385** 13
- [3] Wang X X, Tang X G, Chan H L W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 91
- [4] Lin D M, Xiao D Q, Zhu J G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 062901
- [5] Salto Y, Takao H, Tanl T 2004 *Nature* **432** 84
- [6] Zhao J B, Qu S B, Du H L, Xu Z 2011 *Ferroelectrics* **404** 227
- [7] Du H L, Zhou W C, Luo F, Zhu D M, Qu S B, Li Y, Pei Z B 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 044104
- [8] Du H L, Zhou W C, Luo F, Zhu D M, Qu S B, Li Y, Pei Z B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 202907
- [9] Du H L, Zhou W C, Luo F, Zhu D M, Qu S B, Li Y, Pei Z B 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2903
- [10] Du H L, Liu D J, Tang F S, Zhu D M, Zhou W C, Qu S B 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 2824
- [11] Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, Setter N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 182905
- [12] Zhang S J, Xia R, Shout T R, Zang G Z, Wang J F 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 104108
- [13] Li J F, Wang K, Zhang B P, Zhang L M 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 706
- [14] Yang Z P, Chang Y F, Wei L L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 042911
- [15] Guo Y, Kakimono K, Ohsata H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4121
- [16] Zang G Z, Wang J F, Ghen H C, Su W B, Wang C M, Qi P, Ming B Q, Du J, Zheng L M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 212908
- [17] Zuo R Z, Fang X S, Ye C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 092904
- [18] Hollenstein E, Damjanovic D, Setter N 2007 *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 4093
- [19] Cochran W 1960 *Adv. Phys.* **387** 9

Effects of *A*-site equivalence and non-equivalence substitution on polarization properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics *

Zhao Jing-Bo^{1)†} Du Hong-Liang¹⁾²⁾ Qu Shao-Bo^{1)3)‡} Zhang Hong-Mei¹⁾ Xu Zhuo³⁾

1) (*Science College, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China*)

2) (*State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

3) (*Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 13 December 2010; revised manuscript received 11 January 2011)

Abstract

The effects of *A*-site equivalence and non-equivalence substitution on polarization temperature and electric field of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics are studied, and the results show that the ceramics sample of *A*-site equivalence is independent of polarization temperature and electric field, which can improve the piezoelectric constant. On the contrary, the ceramics sample of *A*-site non-equivalence substitution is sensitive to polarization temperature and electric field, constraining the piezoelectric properties.

Keywords: $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, polarization, piezoelectric

PACS: 77.65.Bn, 77.80.B-, 77.84.-s

* Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10804130, 60871027), the Shaanxi Provincial Research Foundation for Basic Research, China (Grant No. 2009JQ1001) and the Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment (Grant No. EIPEP10202).

† E-mail: chjzjb@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: qushaobo@126.com