

($K_{0.45}Na_{0.55}$) NbO_3 无铅压电晶体的生长形态 与介电性能研究*

陈超[†] 江向平[‡] 卫巍 李小红 魏红斌 宋福生

(江西省先进陶瓷材料重点实验室,景德镇陶瓷学院材料学院,景德镇 333001)

(2011年1月20日收到;2011年1月27日收到修改稿)

采用高温熔融法制备出了尺寸达5 mm×3 mm×1 mm的($K_{0.45}Na_{0.55}$) NbO_3 (KNN)无铅铁电晶体. XRD测试结果表明KNN晶体结构为纯的钙钛矿正交相结构,晶体的显露面为 $\langle 001 \rangle$ 结晶面. SEM显微结构分析表明晶体沿 $[001]$ 方向呈现层状生长台阶,采用负离子配位多面体生长基元模型解释了晶体层状台阶的生长机理. 研究了晶体样品在室温至500 °C温度范围内的介电性能,两个介电异常峰出现在240和405 °C,分别对应正交铁电-四方铁电以及四方铁电-立方顺电相变温度. 采用修正后的居里外斯定律研究了KNN晶体的介电弛豫特性,结果表明KNN晶体的介电弛豫特性接近于普通铁电体特征.

关键词: ($K_{0.45}Na_{0.55}$) NbO_3 晶体, 无铅, 晶体结构, 介电性能

PACS: 77.84.Dy

1. 引言

长期以来, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)陶瓷作为重要的压电材料被广泛应用于航天、医学等各个领域^[1,2]. 但是,铅的毒性以及在制备过程中铅的高挥发性引发了严重的环境问题,因而对环境友好型无铅压电铁电材料的研究具有重要意义. 大量研究表明, (K,Na) NbO_3 (KNN)以其高的压电性能被认为是最有可能取代PZT的无铅压电材料之一,Saito等^[3]报道了采用晶粒模板法制备的(K,Na) NbO_3 -Li(Ta,Sb) O_3 系陶瓷材料,压电性能高达416 pC/N. 但是,由于 K_2O,Na_2O 在高温下挥发严重以及KNN烧结范围狭窄,致使制备致密的KNN陶瓷材料非常困难. 为了克服采用传统的电子陶瓷工艺很难获得致密KNN陶瓷的缺点,研究人员分别用热压烧结、放电等离子烧结制备了致密的KNN陶瓷^[4,5],但压电性能均无法与铅材料相媲美. 单晶的制备为提高

KNN的压电性能提供了另一种可能,Xu等^[6]报道了下降法制备的 (001) 方向的 $Li_{0.05}(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.95}NbO_3$ 晶体压电性能达405 pC/N,要远高于同组分的KNN陶瓷的压电性能. Inagaki等^[7]报道了助熔剂法和浮区法获得了 $\langle 110 \rangle$ 面的 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 以及Mn掺杂KNN单晶. Li等^[8]通过熔体缓慢冷却法获得了自然显露面为 $\langle 001 \rangle$ 的纯KNN单晶,室温下压电性能为130 pC/N. 相对于KNN体系陶瓷方面的研究而言,KNN单晶材料方面的研究仍非常有限. 而且目前国内外关于KNN晶体的报道大部分都集中在晶体的性能表征,但针对晶体形态及其生长机理方面的报道非常少.

本文采用高温熔融法制备了 $[001]$ 方向的KNN晶体,研究了晶体的物相结构与介电弛豫特征,并依据负离子配位多面体理论模型解释了KNN晶体的生长机理. 为进一步研究KNN晶体物性和生长机理,提高KNN晶体质量和压电性能奠定了良好的基础.

* 国家自然科学基金(批准号:50862005,51062005,91022027)、江西省高等学校“先进陶瓷材料”科技创新团队、江西省主要学科学术和技术带头人培养对象计划(批准号:2010DD00800)和江西省教育厅项目(批准号:GJJ11196)资助的课题.

[†] E-mail: cc2762@163.com

[‡] 通讯联系人. E-mail: jiangxp64@163.com

2. 实验部分

将高纯的 Na_2CO_3 (99.99%), K_2CO_3 (99.99%) 和 Nb_2O_5 (99.99%) 原料置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 10 h, 除去原料中结晶水后按化学式 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 称量. 然后球磨 12 h, 干燥后将混合料在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 2 h, 然后把研磨好的 KNN 粉料装入铂金坩锅中. 为了防止在晶体生长过程中钾、钠元素的挥发, 用铂金盖将坩锅顶部密封住. 再将铂金坩锅整个放入带有盖的 Al_2O_3 坩锅中. 将 KNN 粉料升温至 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 2 h, 以期获得组分均匀的高温熔体. KNN 玻璃是由 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 熔体淬火得到; 而 KNN 单晶经缓慢冷却后获得, 具体步骤如下: 1) 从 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 降温至 $1020\text{ }^\circ\text{C}$, 降温速度为 $0.05\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 然后保温 10 h; 2) 再从 $1020\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 降温速度 $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 然后自然冷却至室温.

采用 AXIOS X 荧光光谱仪 XRF 对样品进行成分分析, 采用扫描电子探针显微镜 (SEM, Model JSM-6700F, Japan) 和 XRD (D8 Advance, Bruker axs) 分析样品的表面形貌和物相结构. 采用 HORIBA JOBIN YVON HR800 型 Raman 光谱仪分别测量晶体和玻璃样品的 Raman 光谱, 光谱仪由激光光源、样品室、探测器系统组成, 其中激光光源为 Ar 离子, 输出波长为 487.99 nm . 采用精密阻抗分析仪 Agilent4294A 和精密程控炉测试系统测量晶体样品的介电常数随温度的变化关系. 用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测量压电常数 (d_{33}), 电滞回线利用 Sawyer-Tower 线路测得.

3. 结果和讨论

3.1. 晶体物相结构分析

图 1 为自发成核生长出 KNN 晶体, 颜色为乳白色呈半透明状, 晶体的尺寸大约为 $3\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$. 采用 XRF 测试晶体的实际组分, 结果表明 KNN 晶体的 K/Na 比为 $0.45/0.55$, 低于 $0.5/0.5$ 的原始配料组分, 这主要是由于 K_2O 的挥发温度低于 Na_2O , 高温晶体生长过程中 K 的挥发量大于 Na 而致.

图 2(a) 示出的是 KNN 多晶粉料的 XRD 图谱, 由图可知, 在 22° , 45° 附近出现了 (110)/(001) 与



图 1 KNN 晶体的形貌照片

(220)/(002) 分裂峰, 说明合成的 KNN 多晶粉料为纯的钙钛矿正交相结构^[9]. 另外, 对 KNN 晶体自然显露面做了 XRD 测试, 结果如图 2(b) 所示. 图谱中仅出现了 (001) 和 (002) 两个特征峰, 表明该晶体自然显露面为 $\langle 001 \rangle$ 结晶面, 结果与文献[8]报道的相一致.

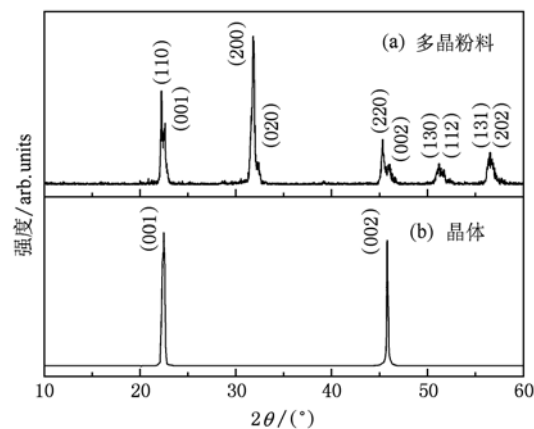


图 2 KNN 晶体的 XRD 谱

3.2. 晶体拉曼光谱分析

KNN 晶体是一种钙钛矿型晶体连续固溶体体系, 其晶胞由 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体和 Na^+ , K^+ 组成. K^+ 或 Na^+ 位于晶胞立方体的 8 个顶点处, O^{2-} 位于 6 个面的面心处, 而 Nb^{5+} 位于体心处. 一个 Nb^{5+} 和 6 个 O^{2-} 联结构成 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体结构基团. $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体具有 Oh 对称性, 6 个常规振动模式^[10] 包括: $A_{1g}(v_1, R) + E_g(v_2, R) + T_{1u}(v_3, IR) +$

$T_{1u}(v_4, IR) + T_{2g}(v_5, R) + T_{2u}(v_6, inactive)$, 其中 g, u 分别表示对称和反对称振动; v_1, v_2, v_3 表示伸缩振动; v_4, v_5, v_6 表示弯折振动模式. 根据晶体结构对称性与晶体 Raman 光谱的关系, 并参考相关文献^[10-14]报道, 对 KNN 晶体和玻璃的常温 Raman 光谱进行了指认.

图 3(a) 所示的 KNN 晶体室温 Raman 谱线中, 发现在 $200-300\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了三重简并模 T_{2g} , 被指认为 Nb—O 键的弯折振动峰; 在 600 和 877 cm^{-1} 附近出现了双重简并模 E_g 与非简并模 A_{1g} , 分别代表了 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体和 $[\text{NbO}_3]^-$ 结构基团的特征振动峰, 且均被指认为 Nb—O 键的对称伸缩振动峰.

图 3(b) 为 KNN 玻璃的 Raman 光谱, 由于玻璃是经 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 熔体淬火而成, 所以其结构与 KNN 高温熔体结构基本相似. 从图 3(a) 与 (b) 可知, 玻璃的 Raman 光谱中相关谱峰的红移、峰形、强度与晶体的 Raman 光谱表现出明显的差别, 玻璃 Raman 谱的半宽度要明显大于晶体 Raman 谱, 这主要是由玻璃的长程无序所致. 另外, 玻璃 Raman 谱中 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体的特征峰强度要低于 $[\text{NbO}_3]^-$ 基团的特征峰强度, 而晶体 Raman 谱中的情况恰好相反, 说明高温熔体中的 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体结构基团较少, 长程有序的晶格结构遭到破坏, 熔体中存在大量 $[\text{NbO}_3]^-$ 基团的生长基元^[13]. 随着温度的降低, KNN 熔体中的 $[\text{NbO}_3]^-$ 基团逐渐向 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体基团转化. 在生成的 KNN 晶体中, 只存在有序的 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体结构, 即 $[\text{NbO}_3]^-$ 基团的特征峰逐

渐消失, 如图 3(a) 所示.

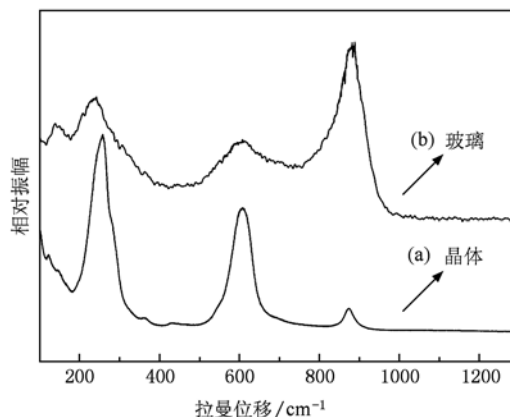


图 3 KNN (a) 晶体 (b) 玻璃的 Raman 光谱

3.3. 晶体生长形态分析

根据负离子配位多面体生长基元理论模型, 过渡金属化合物的配位多面体生长基元是遵照晶体场理论, 八面体以棱联结时稳定性最高, 八面体以顶角联结时稳定性最低. 联结的稳定性高, 沿该方向生长速率就快, 相应的面消失; 联结的稳定性差, 沿该方向的生长速率就慢, 相应的面容易显露^[15]. 据 XRD 分析结果可知 KNN 晶体的自然显露面为 $\langle 001 \rangle$ 面, 表明了 $[001]$ 方向正是 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体以顶角联结的方向, $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体的叠合过程如图 4 所示. 正是因为沿该方向生长时稳定性最低, 生长速率最慢, 从而使相应的 $\langle 001 \rangle$ 面自然显露.

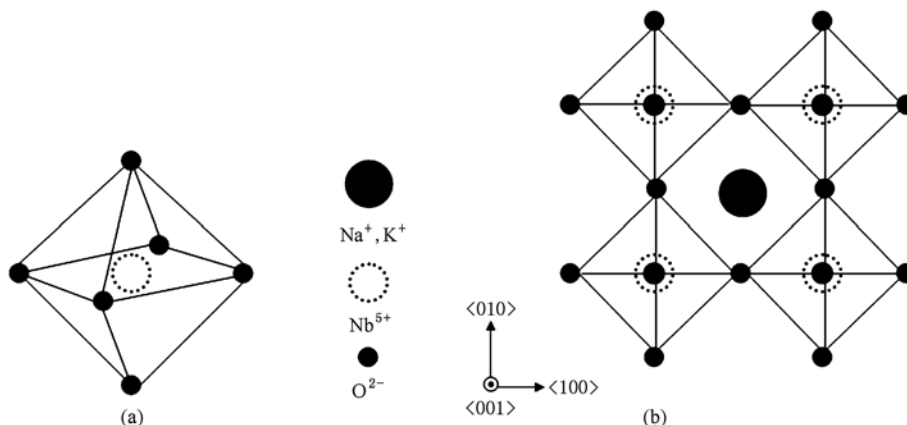


图 4 室温下 KNN 晶体的结构示意图 (a) $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体生长基元; (b) $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体以 Na^+ 或 K^+ 为中心沿 $[001]$ 方向的叠合过程

图 5(a) 示出了 KNN 晶体 $\langle 001 \rangle$ 显露面边缘的层状生长台阶, 类似的现象在 PZNT 铁电单晶的显露面上同样存在^[16], 表明该晶体的生长台阶沿 $[001]$ 方向, 揭示了 KNN 晶体的层状生长机理. 在钙钛矿型 KNN 晶体过程生长中, 当 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体向平坦面 $\langle 001 \rangle$ 面上叠合时, 以一个八面体的顶点与 $\langle 001 \rangle$ 面上的一个端点联结, 八面体的连接稳定性较差. 只有当数个配位八面体共顶点联结成较稳定的二维临界晶核时, 其与生长界面的叠合才比较稳定. 临界晶核与生长界面叠合即出现生长台阶, 见图 5(b) (图 5(a) 中箭头所指处). 在生长台阶的边侧及扭折位置, 联结八面体的自由端数增加, 晶体生长速率才会通过台阶的横向生长得以加快. 一般情况下, 台阶的横向生长速率比临界晶核的形成速率快得多, 因此 KNN 晶体 $\langle 001 \rangle$ 面的生长机理为层状生长. 沿 $[001]$ 方向晶体生长速率很慢, $\langle 001 \rangle$ 面得以顽强显露. Ye 等用高温溶液法自发成核生长钙钛矿型铌镁酸铅 (PMNT) 铁电单晶, 通过表面形貌的研究已证实了显露面 $\langle 001 \rangle$ 的二维成核生长机理^[17].

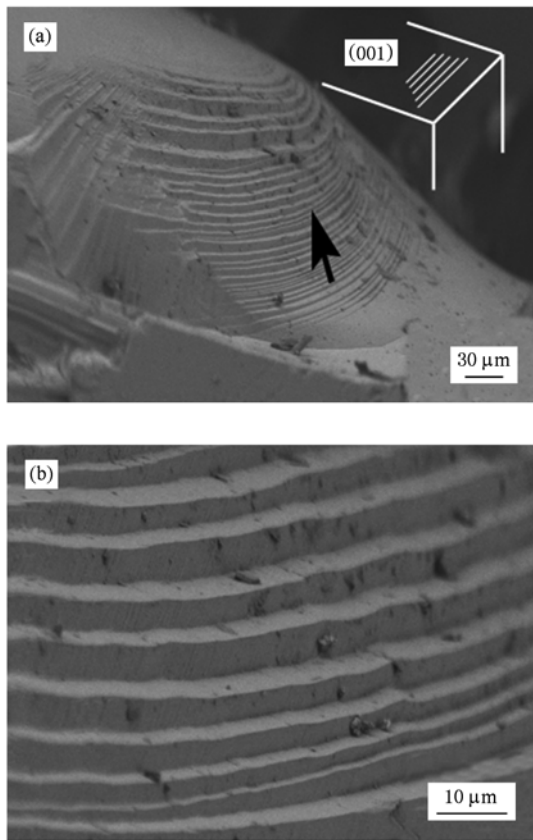


图 5 KNN 晶体样品的 SEM 照片

3.4. 晶体的电性能研究

图 6 为 KNN 晶体沿 $[001]$ 方向的介电常数随温度的变化关系, 在 1, 10, 100 K, 1 MHz 频率下均出现了两个介电异常峰对应的温度分别为 $T_{0-1} = 240$ °C 和 $T_m = 405$ °C, 其中第一个峰是由于发生了正交—四方相转变, 伴随着退极化现象; 而第二个峰则是由于发生了四方—立方相转变所致, 这一现象与 KNN 陶瓷相同^[18]. 另外, 在介电常数最大值对应的温度 T_m 处晶体的介电常数随着频率的增加而升高, 表现出了明显的弛豫现象. 然而, 它并没有表现出典型的弛豫铁电体的特征, 即 T_m 所对应峰的位置及其半高宽大小并未随频率而变化. 因此, KNN 铁电体可以认为是介于普通铁电体与典型弛豫铁电体之间. 为了准确表征其弛豫特性, 我们采用了修正的居里-外斯定律,

$$1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max} = C^{-n} (T - T_m)^n, \quad (1)$$

其中, ϵ_r 为相对介电常数; T 和 T_m 分别为温度变量与介电常数实部呈现峰值的温度; ϵ_{\max} 为 T_m 处的相

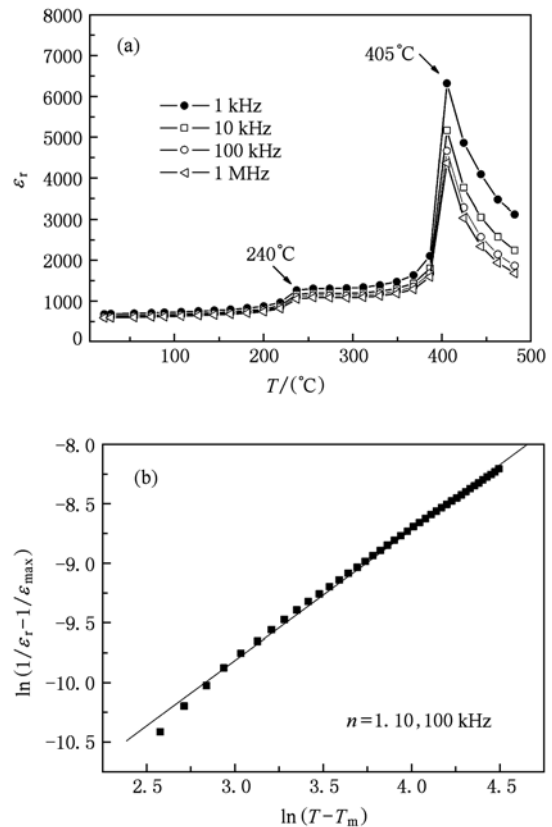


图 6 沿 $[001]$ 方向 KNN 晶体 (a) 介电温度性能; (b) 频率 10 kHz 下 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max})$ 与 $\ln(T - T_m)$ 的关系图

对介电常数; n 为弥散指数; C 为质 Courier 常数. 对于理想弛豫铁电体, n 的取值介于 1 和 2 之间, 当 $n = 1$ 时, 表示为普通铁电体材料; 当 $n = 2$ 时, 表示为弛豫铁电体. 以 $\ln(1/(\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max}))$ 为纵坐标, $\ln(T - T_m)$ 为横坐标作图, 结果如图 6 所示. KNN 晶体的弥散指数 n 值为 1.10, 这表明 KNN 晶体接近于普通铁电体特征.

图 7 为室温下 KNN 晶体的电滞回线, 晶体在频

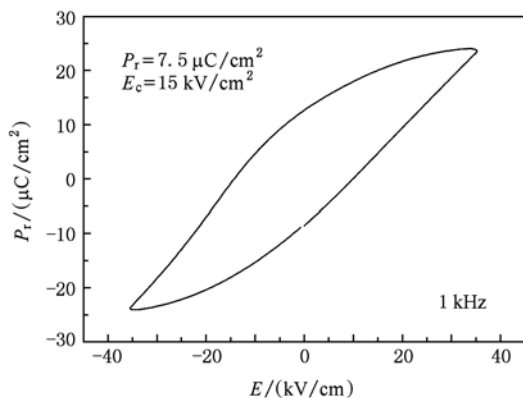


图 7 室温下沿[001]方向 KNN 晶体的电滞回线

率 1 Hz 下的剩余极化强度 (P_r) 为 $7.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 (E_c) 为 $15 \text{ kV}/\text{cm}^2$. 室温下 KNN 晶体的压电性能为 $83 \text{ pC}/\text{N}$. 相比于 KNN 陶瓷而言, 晶体的 P_r, d_{33} 均偏低, 这可能是晶体在高温生长过程中由于 Na, K 挥发从而形成氧空位等缺陷所致^[6].

4. 结 论

采用高温熔融法获得了显露面为 $\langle 001 \rangle$ 的 KNN 无铅压电晶体. 通过研究 KNN 晶体和玻璃的 Raman 光谱, 分析了生长基元从 $[\text{NbO}_3]^-$ 结构基团至 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体结构基团, 并最终联结到晶格上的结构变化过程. 采用负离子配位多面体生长基元模型合理解释了晶体的层状生长台阶的形成机理. 介电测试表明: 晶体在室温至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 经历了正交—四方—立方相变过程. 利用居里外斯定律拟合得到 KNN 晶体的弥散指数 $n = 1.10$.

- [1] Fu H, Cohen R E 2000 *Nature* **403** 281
- [2] Cheng Z Y, Yao X, Zhang L Y 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1026 (in Chinese) [程忠阳、姚 熹、张良莹 1996 物理学报 **45** 1026]
- [3] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M 2004 *Nature* **432** 84
- [4] Jaeger R E, Egerton L 1962 *J. Am. Ceram. Soc.* **45** 209
- [5] Haertling G H 1967 *J. Am. Ceram. Soc.* **50** 329
- [6] Chen K, Xu G S, Yang D F, Wang X F, Li J B 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 044103
- [7] Inagaki Y, Kakimoto K, Kagomiya I 2010 *J. European Ceramic. Soc* **30** 301
- [8] Lin D B, Li Z R, Zhuo X, Yao X 2009 *Ferroelectrics* **381** 1
- [9] Ming B Q, Wang J F, Zang G Z, Wang C M, Gai Z G, Du J, Zheng L M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5962 (in Chinese) [明保全、王矜奉、臧国忠、王春明、盖志刚、杜 鹏、郑立梅 2008 物理学报 **57** 5962]
- [10] Xia H R, Li L X, Wang J Y, Liu Y G, Wei J Q 2000 *Cryst. Res. Technol.* **35** 1209
- [11] Wang J Y, Li L X, Guan Q C, Wei J Q, Liu Y G 1993 *Appl. Laser* **13** 193 (in Chinese) [王继扬、李丽霞、管庆才、魏景谦、刘耀岗 1993 应用激光 **13** 193]
- [12] Inagaki Y, Kakimoto K, Kagomiya I 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 09KC09-1
- [13] Zhou W P, Wan S M, Zhang Q L, Yin S T, You J L, Wang Y Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5085 (in Chinese) [周文平、万松明、张庆礼、殷绍唐、尤静林、王媛媛 2010 物理学报 **59** 5085]
- [14] Kugel G E, Mesli H, Fontana M D 1988 *Phys. Rev. B* **37** 5619
- [15] Zhong W Z, Hua S K 1999 *Morphology of Crystal Growth* (Beijing: Science Press) p208 (in Chinese) [钟维卓、华素坤 1999 晶体生长形态学(北京: 科学出版社) 第 208 页]
- [16] Fang B J, Xu H Q, He T H, Luo H S, Yin Z W 2002 *J. Crystal Growth* **244** 318
- [17] Dong M, Ye Z G 2000 *J. Crystal Growth* **209** 81
- [18] Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, Setter N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 182905

Micro-morphology and dielectric properties for ($K_{0.45}Na_{0.55}$) NbO_3 lead-free piezoelectric crystal*

Chen Chao[†] Jiang Xiang-Ping[‡] Wei Wei Li Xiao-Hong Wei Hong-Bin Song Fu-Sheng

(Department of Material, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

(Received 20 January 2011; revised manuscript received 27 January 2011)

Abstract

Lead-free piezoelectric $\langle 001 \rangle$ -oriented KNN crystals each with a dimension of 5 mm \times 3 mm \times 1 mm are obtained by melt grown technique. The room temperature crystal structure of orthorhombic perovskite-type lattice is determined from XRD measurement. The SEM observation reveals the growth steps aligning approximately along the $[001]$ direction. Base on the model of negative ion coordination polyhedrons, it is explained that the layer growth mechanism is dominant for the $\langle 001 \rangle$ face. Two phase transition temperatures of orthorhombic-to-tetragonal (O-to-T) and tetragonal-to-cubic (T-to-C) are around 240 °C and 405 °C for KNN crystals according to the dielectric measurements, respectively. A linear fitting of the modified Curie-Weiss law to experimental data shows that the normal ferroelectric property is dominant for KNN crystal.

Keywords: ($K_{0.45}Na_{0.55}$) NbO_3 crystal, lead-free, crystal structure, dielectric property

PACS: 77.84.Dy

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50862005, 51062005, 91022027), the Colleges and Universities "advanced comatics" Scientific and Technological Innovation Team of Jiangxi, the Foundation of Training Academic and Technical Leaders for Main Majors of Jiangxi (Grant No. 2010DD00800), and the Foundation of Jiangxi Provincial Department of Edeucation, China (Grant No. GJJ11196).

[†] E-mail: cc2762@163.com

[‡] Corresponding author. E-mail: jiangxp64@163.com