



無鉛壓電陶瓷「 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-LiNbO}_3$ 」摻雜 Li_2CO_3

對其微結構及電特性之研究

李聖雄² 王俊惠^{1,2}

南榮技術學院電子工程系¹ 南榮技術學院工程科技研究所²

摘要

本論文選用以 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 為主體摻雜 0~0.4 wt.% Li_2CO_3 ，以測量無鉛壓電陶瓷的壓電及介電性質的探討。對於 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 陶瓷沒摻雜， k_p 值約 0.19、 k_t 值約 0.18。 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 摻雜 0.2 wt.% Li_2CO_3 ， k_t 值提升至 0.28、 k_p 值約為 0.31。

關鍵詞：鈦酸鉍鉀、鈦酸鉍鈉、燒結、壓電性質、介電性質。

一、前言

自從 BaTiO_3 被發現以後，具有相同的鈣鈦礦的 ABO_3 化合物陸續被發現，美國國家標準局的 B.Jaffe 等人[1]在西元 1955 年發表了銦鈦酸鉛(PZT)系列的壓電陶瓷，自此 PZT 就成了壓電陶瓷的主流材料。

壓電陶瓷主要是壓電效應所造成可應用的範圍相當廣泛。如感測器、驅動器、非揮發性記憶體、共振器、濾波器、轉換器等。銦鈦酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 是壓電最為重要的材料，但是材料組成中含鉛成分，製造過程中對環境污染，為了解決這個問題，不含鉛的壓電陶瓷是未來的研究重點。

目前研究較多的無鉛壓電陶瓷材料是鈣鈦礦結構鈦酸鉍鈉(BNT)壓電陶瓷，純BNT陶瓷居禮溫度為 320°C ，室溫下為鐵電性，此系統具有較低的燒結溫度、鐵電性強及介電常數小等優點。所以被認為是最有可能取代傳統的 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 壓電材料，然而該材料與 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 壓電陶瓷相比壓電性質較低，且在室溫下，殘留極化量 P_r (remnant polarization) = $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、頑固電場 E_c (coercive field) = $73 \text{ kV}/\text{cm}$ 及高導電率，使得極化不易，因此一般會添加其他化合物或元素，使之形成固溶體，降低極化的困難度。



近年來，人們做了大量研究以提高 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{TiO}_3$ [BNT]陶瓷的壓電特性，利用摻雜來提高壓電特性[4,5]，然而研究結果指出，採用摻雜的方法對無鉛壓電陶瓷性質的改善作用有限。此外，通過在無鉛壓電陶瓷基材中加入第二種甚至第三種組成物，使之與基體陶瓷組元形成固溶體也是一種常用的改善壓電性質的方法，採用該方法可獲得成分在形變相界 MPB (Morphotropic Phase Boundary)附近具有較佳壓電性質的陶瓷。鈦酸鉍鉀 ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (簡稱 BKT)) 也是一種鈣鈦礦 (ABO_3) 的 A 位置，同時存在 Bi^{+3} 和 K^{+1} 離子，其居禮溫度為 380°C ，室溫下為正立方晶相(Tetragonal)，與 BNT 能在整個組成範圍形成固溶體。同時鈣鈦礦型鐵電 LiNbO_3 具有良好的鐵電性能和較高的居禮溫度 ($T_c=1210^\circ\text{C}$)。考量組成若選擇在 MPB 處， T_d 較低不利高溫壓電應用，因此本文以接近形變相界處的組成份 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 為陶瓷系統，選擇 LiNbO_3 作為第三組元，研究鈣鈦礦型 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xLiNbO}_3$ (簡稱 BNKT-LN $_x$) 無鉛陶瓷系統。而在先前研究團隊已研發 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 有較佳壓電及介電性質[6]。

在本論文試著採用以形變相界組成 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 為主系統，添加 Li_2CO_3 成份，以探討及介電與壓電特性。

二、實驗方法

材料的合成製備是以固相反應法進行，起始原料為 Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 TiO_2 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 ，然後根據化學公式 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 進行調配。將粉末配好後，將配好粉末和酒精放入氧化鋁球磨均勻混合24小時後，經過烘乾再放入氧化鋁鍋煨燒，煨燒條件為 900°C 持溫4小時。接著將煨燒後的粉末搗磨，並將煨燒後的粉末，以重量百分比添加 Li_2CO_3 (0~0.4 wt.%) 球磨24 小時，之後流出烘乾，再將粉末加入黏劑並經100 mesh過篩後，在 700 kg/cm^2 壓力進行壓模，最後可得直徑15 mm厚度約為1.0 mm的圓板狀的陶瓷胚片，燒結條件為 1125°C ，持溫時間3小時。把



燒結後的陶瓷片經磨平和拋光，然後在陶瓷片兩面塗上銀膠電極，經500°C熱處理後，接著做極化處理然後再將陶瓷片放入水中冷卻靜置24小時後，讓內部電偶極穩定方可測量其電特性。極化條件如下：固定時間為30分鐘、溫度為80~120°C、電場強度為3 kV/mm。在做介電及壓電測量時，是根據參考文獻IREStandard [7]，使用HP4192低頻阻抗分析儀。在1 kHz 時測量其電容損失、介電常數，同時震盪頻率、反震盪頻率，以便計算一些重要參數(k_p 、 k_t 、 Q_m)。另外藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察陶瓷表面微結構，晶粒大小及一些異常型態。

三、結果與討論

本實驗燒結時採用燒結體具有相同成份煨燒過的粉末，平鋪在坩堝底層以及覆蓋在燒結體上層，一樣置於密封坩堝裡。當燒結反應在較高溫進行時，讓煨燒過的粉末能先行揮發，可減少燒結體本身內部粉末揮發的損失。圖 1 顯示 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.02\text{LiNbO}_3$ 摻雜不同 Li_2CO_3 重量百分比之 SEM 顯微照片，由結果發現當摻雜比例為 0.2wt% 時，晶粒成長且孔隙較少，緻密性較高，當摻雜比例增加到 0.3 wt% 時，晶粒成長，且晶粒和晶粒之間產生較多，且緻密性較低；當摻雜比例提高到 0.4 wt%，晶粒不增反減，且緻密性較低這可能是因為過份摻雜所造成的結果。圖.2 顯示 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.02\text{LiNbO}_3$ 摻雜不同 Li_2CO_3 重量百分比對測量密度之曲線圖。當摻雜 0.1 wt% Li_2CO_3 其密度明顯比沒摻雜的來的高， Li_2CO_3 摻雜超過 0.2wt% 密度隨之下降，對照圖 1 可驗證此結果。

將平面機電耦合因數(k_p)及厚度機電耦合因數(k_t)之量測結果，利用阻抗分析儀來量測其振盪頻率(f_r)和反振盪頻率(f_a)得到之值帶入公式(1)即可得到 k_p 及 k_t 值，公式(1)如下：

$$\frac{1}{k_p^2} = 0.395 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.574$$



$$\frac{1}{k_t^2} = 0.81 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.405 \quad (1)$$

圖 3 顯示 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 摻雜不同 Li_2CO_3 重量百分比對平面機電耦合因素曲線圖。當摻雜 0.1wt% Li_2CO_3 其 k_p 值沒有明顯的改變，當 Li_2CO_3 摻雜 0 wt%， k_p 值為 0.19，摻雜百分比在 0.2 wt% 之後， k_p 值開始降低，在 0.2wt% 有其最大 k_p 值為 0.28。圖 4 顯示 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 摻雜不同 Li_2CO_3 重量百分比對厚度機電耦合因素曲線圖。當 Li_2CO_3 摻雜 0 wt%， k_t 值為 0.18，摻雜 0.2 wt% Li_2CO_3 有其最大 k_t 值，其值為 0.31。

圖 5 顯示 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 摻雜不同 Li_2CO_3 重量百分比對介電常數曲線圖。當摻雜 0.2wt% Li_2CO_3 之後，介電常數下降。圖 6 顯示 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 摻雜不同 Li_2CO_3 重量百分比對機械品質因數曲線圖，當 Li_2CO_3 摻雜 0wt%， Q_m 值為 80，隨著摻雜比例增加到 0.2 wt% 時 Q_m 值為 136。圖 7 顯示 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 摻雜不同 Li_2CO_3 重量百分比對極化後介電損失曲線圖，當 Li_2CO_3 摻雜 0 wt%，介電損失值為 0.069，隨著摻雜比例增加到 0.2 wt% 時，介電損失值為 0.0456，介電損失有效被降低。

本論文選用 $0.98\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{LiNbO}_3$ 為主體，添加不同的 LiNbO_3 重量百分比，以了解對陶瓷體微結構的變化，並探討其壓電及介電性質，由於 Li^+ 的離子半徑為 1.20 Å，分別與 Na^{1+} (1.39 Å)、 K^{1+} (1.64 Å)、 Bi^{3+} (1.4 Å) 的離子半徑 (1.28Å) 相近。所以在鈣鈦礦八位體位置(octahedral site)， Li^+ 進入 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶格的 A 位取代 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}$ ，由於電價不相等，會產生氧空位。這些空位有利於陶瓷在燒結時原子擴散，因而促進燒結，使陶瓷晶粒長大。當系統加入 Li_2CO_3 成份，這如同在 PZT 系統硬摻雜效應(hard doping effect) 產生氧空位，將造成 k_p 、介電常數與 k_t 值減少，但 Li_2CO_3 低摻雜，其液相造成晶粒成長效應，使得介電及壓電性質獲得改善，這可解釋為何其 k_p 與 k_t 及介電常數值不減反增加的原因。

四、結論

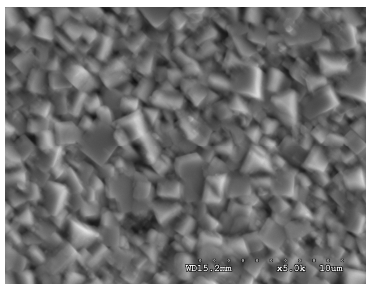


0.98Bi_{0.5}(Na_{0.85} K_{0.15})_{0.5}TiO₃-0.02LiNbO₃系統為主體並摻雜Li₂CO₃，摻雜量為0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%，並固定燒結溫度1125°C/3h，測量陶瓷體壓電及介電特性的變化，並可得以下的結論：

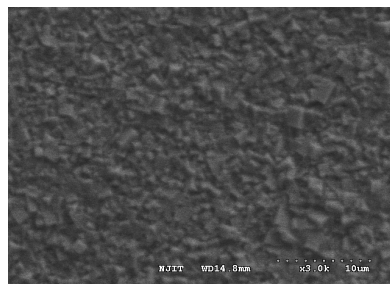
1. 0.98Bi_{0.5}(Na_{0.85} K_{0.15})_{0.5}TiO₃-0.02LiNbO₃ 沒摻雜， k_t 值約0.18、 k_p 值約0.19。經摻雜 0.2 wt%Li₂CO₃， k_t 值提升至0.31、 k_p 值約為0.28，適度的摻雜 Li₂CO₃ 有助於 k_p 及 k_t 值的提升。
2. 當系統加入 Li₂CO₃ 成份，這如同在 PZT 系統硬摻雜效應(hard doping effect) 產生氧空位，有效的增加機械品質因數及降低介電損失。

參考文獻

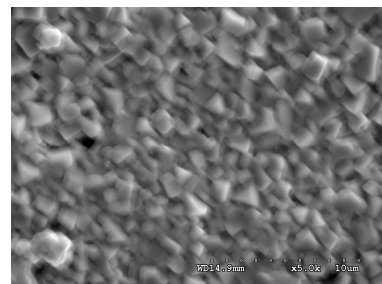
1. B.Jaffe et.al.,Piezoelectric Ceramics, p.50,(1971)
2. T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Jap. J. Applied Phys. (2008)47[5], 3787-3801
3. Z. Chen, J. Hu, X. He ,Journal of the Ceramic Society of Japan , (2008) 116 (5) 661-663.
4. R. E. Jaeger and L. Egerton, J. Am. Ceram.Soc., (1962) 45, 209-213.
5. M. D. Maeder, D.Damjanovic and N.Setter, J. Electroceram., (2004) 13, 385-392.
6. 郭文進, 王俊惠, J. Nan Neon, (2011) 14, B3 1-8.
7. Anon, Proc. IRE.49, 1161-1168. ,(1961)
8. T. Senda, and R.C Bradt,J. Am. Ceram. Soc., (1990) 73(1), 106-114.



(a)x=0wt%



(b) x=0.1wt%



(c)x=0.2wt%

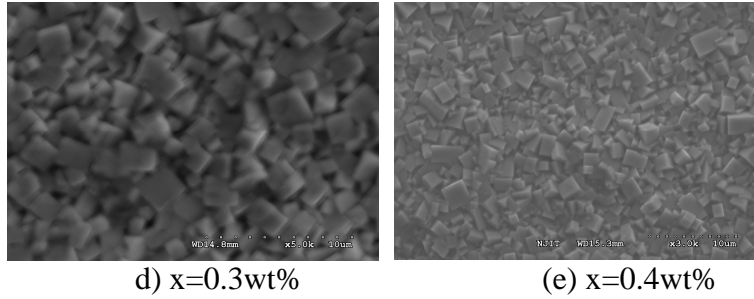


圖 1: $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xLiNbO}_3$ 系統摻雜不同 Li_2CO_3 SEM 圖:(a)x=0wt% (b) x=0.1wt% (c) x=0.2wt% (d) x=0.3wt% (e) x=0.4wt%。

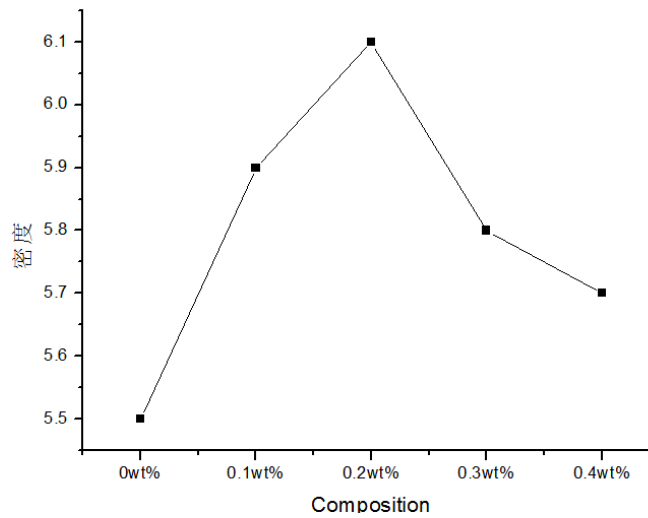


圖 2: $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-LiNbO}_3$ 系統 $1125^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ 摻雜不同 Li_2CO_3 對密度曲線圖。

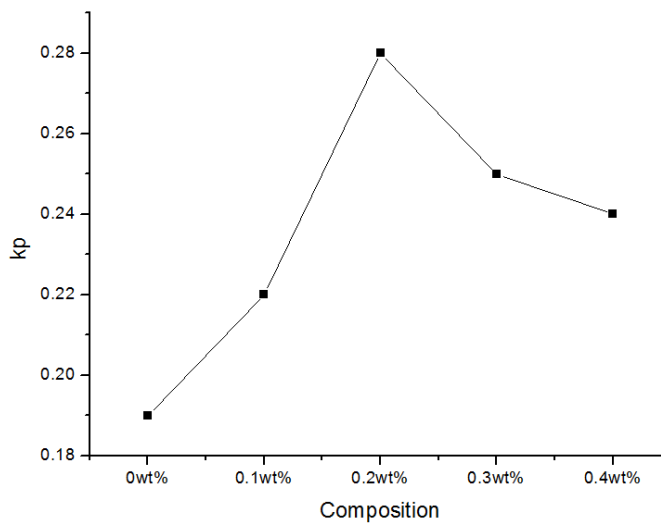


圖 3: $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-LiNbO}_3$ 系統 $1125^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ 摻雜不同 Li_2CO_3 對 k_p 曲線圖。

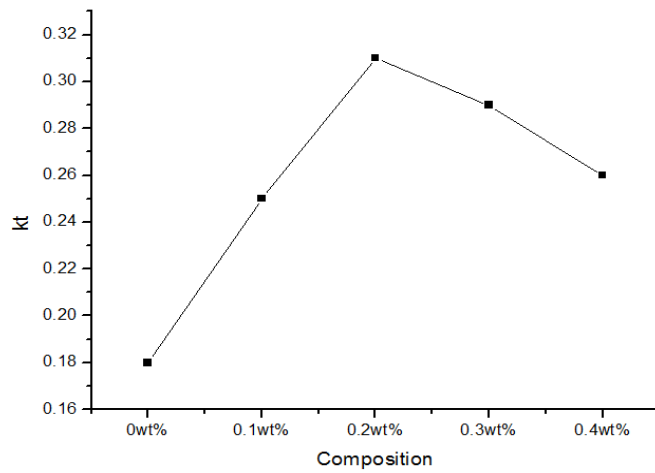


圖4: $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-LiNbO}_3$ 系統 $1125^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ 摻雜不同 Li_2CO_3 對 kt 曲線圖。

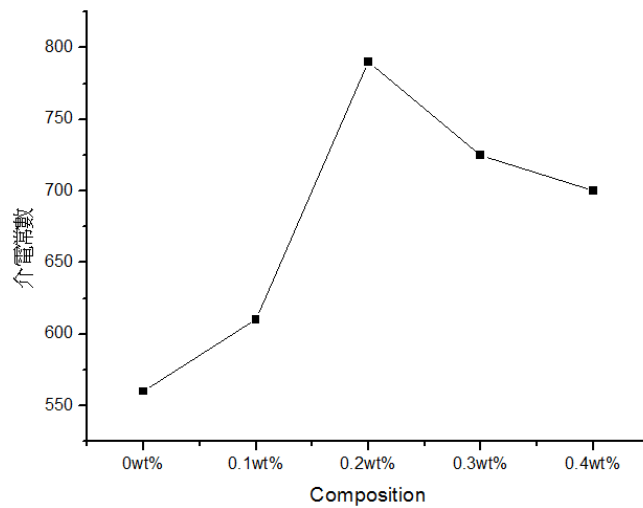


圖5: $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-LiNbO}_3$ 系統 $1125^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ 摻雜不同 Li_2CO_3 介電常數曲線圖。

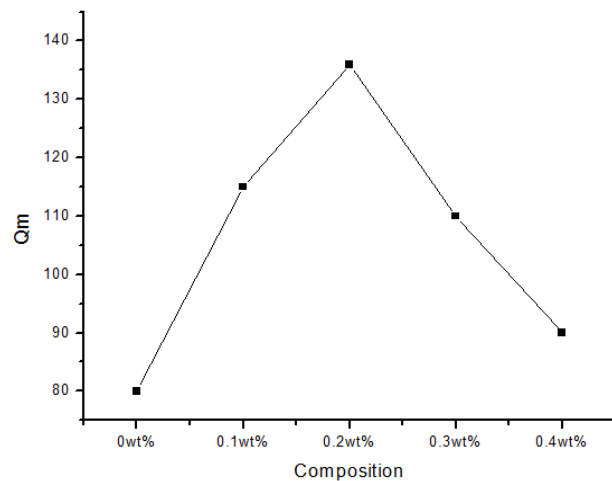


圖6: $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-LiNbO}_3$ 系統 $1125^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ 摻雜不同 Li_2CO_3 機械品質因素 Q_m 曲線圖。



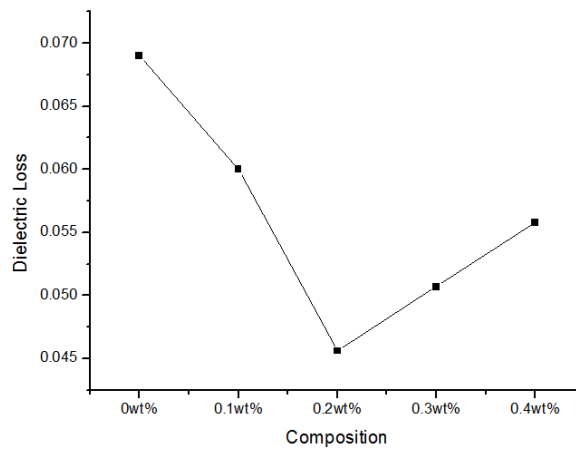


圖7: $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-LiNbO}_3$ 系統 $1125^\circ\text{C}/3\text{ h}$ 摻雜不同 Li_2CO_3 極化後介電損失曲線圖。