



# 變化燒結時間對「鉬酸鈉鉀-鈦酸鈹鈉鉀陶瓷系統」其壓電及介電特性之影響

張智傑<sup>1</sup> 王俊惠<sup>1,2</sup>

南榮技術學院工程科技研究所<sup>1</sup> 南榮技術學院電子工程系<sup>2</sup>

## 摘要

鉬鈦酸鉛(PZT)系列陶瓷是最常用的壓電材料，隨著近年來環保意識的提高，許多化學物質被禁止使用，例如、汞、鎘、鉛等材料，所以發展無鉛的材料為新的趨勢。近年來以鈦酸鈹鈉鉀( $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ )、及鉬酸鈉鉀( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ )為主的固溶液系統系列，但是鉬酸鈉鉀等材料由一般陶瓷製程較無法得到緻密性結構。本研究主要以  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  在一般空氣中進行不同溫度的燒結，尋找較佳的介電常數及壓電性質，研究中發現  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  的固溶系統，燒結溫度在  $1100^\circ\text{C}$  持溫 5 小時有較好的平面機電耦合因數 0.3 厚度機電耦合因數 0.58。

**關鍵詞：**鉬酸鈉鉀、鈦酸鈹鈉鉀、燒結、壓電性質、介電性質

## 一、緣由與目的

自從  $\text{BaTiO}_3$  被發現以後，具有相同的鈣鈦礦的  $\text{ABO}_3$  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 年發表了鉬鈦酸鉛(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。許多研究[2-3]指出鉬酸鈉  $\text{NaNbO}_3$  及鉬酸鉀  $\text{KNbO}_3$  有優良的電性質，但鉬酸鈉鉀陶瓷在一般空氣中不易燒結，陶瓷體的密度較低，相對的電性質也較低( $k_p \sim 25\%$ )，文獻[4-5]中發現鉬酸鈉鉀陶瓷以熱壓的製程方法可改善 NKN 系統的微結構並提高其電性質( $k_p \sim 45\%$ )。文獻[6-7]中發現以鉬酸鈉鉀( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ )為基材的固溶系統，添加屬於鐵電性鈣鈦礦  $\text{ABO}_3$  結構的  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  化合物在一般空氣燒結可得到相對較好的密度及平面機電耦合因數( $k_p \sim 41\%$ )。 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$  為目前無鉛壓電材料中最有潛力的材料系統之一，其中以  $x=50\text{atom}\%$  ( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) 成分的電特性表現最為優良。故本研究選定以  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  為主系統，在一般空氣中進行燒結，尋找良好的壓電及介電性質，並作微結構的觀察。

表1為  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$   $x=0.01\sim 0.04$  在  $1100^\circ\text{C}$  燒結時間3小時的各項參數值。研究發現  $x=0.03$  時，即  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，有較佳的壓電及介電性質。故本研究選定以  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  為主系統，在一般空氣中進行燒結，藉由變化燒結時間尋找良好的壓電及介電性質，並作微結構的觀察。



## 二、實驗方法與量測

主要的無鉛壓電陶瓷系統採用 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，主系統原始粉末是採用純度99%以上的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ ，然後根據化學公式進行調配。將粉末配好後，將配好粉末和純水放入氧化鋁球磨均勻混合12小時後，經過烘乾再放入氧化鋁鍋，煨燒過程為 $1100^\circ\text{C}$ 持溫4小時。接著將這些磨碎後的粉末添加黏劑並經100mesh過篩後，在 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 壓力進行壓模，最後可得直徑15mm厚度約為1.0mm的圓板狀的陶瓷胚片，燒結條件固定 $1100^\circ\text{C}$ ，持溫時間3、5、7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 $500^\circ\text{C}$ 熱處理後，接著做極化處理然後在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 $120^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ 、電場強度為 $3\text{ kV}/\text{mm}$ 。在做介電及壓電測量時，是根據參考文獻IREStandard [8]，使用HP4192低頻阻抗分析儀。在1 kHz時其介電損失、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。將燒結後已磨平陶瓷片，以Siemens D5000型X光繞射分析儀來觀察X-ray繞射圖，藉此可觀察晶體結構。

## 三、結果與討論

圖1顯示 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 在 $1100^\circ\text{C}$ 不同燒結時間(3、5、7小時)的XRD圖，由圖中可看出燒結時間越久並無影響到NKN主體的結構，針對 $2\theta$ 在 $44-47^\circ$ ，其晶相結構為斜方晶(Orthorhombic)相。

圖2及圖3顯示 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 在 $1100^\circ\text{C}$ 不同燒結時間(3、5、7小時)的SEM圖及密度曲線圖，由SEM圖可看出當燒結溫度為 $1100^\circ\text{C}/3$ 小時其實密度較低，晶粒較小且孔洞較多，當溫度為 $1100^\circ\text{C}/5$ 小時其實密度明顯增加，晶粒成長且孔洞較少，在 $1100^\circ\text{C}/7$ 小時在材料內部之孔洞再度增加造成胚體產生膨脹，形成燒結體緻密度下降，產生過燒的現象。

在進行機電耦合因數量測前必須先進行極化處理，至於極化條件選取方面，極化溫度不能過高，避免產生去極化現象，本實驗以 $120\sim 160^\circ\text{C}$ 為極化溫度。實驗中發現當極化溫度為 $100^\circ\text{C}$ 時壓電性質表現呈現較低的值，可能的原因為此系統材料可能要在更高的溫度或高電場下比較容易達到極化的效果，故本實驗以 $150^\circ\text{C}$ 為極化溫度，太小的電場無法得到有效的極化，太大的電場則會導致陶瓷內場產生裂痕，所以以極化電場以 $3\text{ KV}/\text{mm}$ 為極化電場。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。

$$\frac{1}{k_p^2} = 0.395 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.574$$
$$\frac{k_t^2}{k_p^2} = 0.81 \frac{f_a - f_r}{f_a - f_r} + 0.405 \quad \text{公式(1)}$$

圖4及圖5顯示當 $1100^\circ\text{C}$ 不同的燒結時間(3、5、7小時)觀察其對 $k_p$ 及 $k_t$ 值的影響，由圖可看出當燒結溫度 $1100^\circ\text{C}$ 持溫3小時 $k_p$ 及 $k_t$ 值如同密度明顯的較低，當燒結溫度





持溫到 5 小時因密度增加，所以  $k_p$  及  $k_t$  值較高，當燒結時間拉長到 7 小時，因過分燒結， $k_p$  及  $k_t$  開始降低。

圖 6 顯示  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，當燒結溫度  $1100^\circ\text{C}$  在不同燒結時間(3、5、7 小時) 觀察對其 1 kHz 所量測到的介電常數曲線圖。由圖中可看出當燒結時間為 3 小時介電常數值較低，當燒結時間拉長至 5 小時其介電常數值較高，而當燒結時間拉長到 7 小時，因過分燒結，介電常數又開始降低。

圖 7 顯示  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，當  $1100^\circ\text{C}$  在不同燒結時間(3、5、7 小時)觀察對其 1 kHz 所量測到的介電損失及機械品質因素曲線圖，機械品質因數表示壓電陶瓷體在共振時機械損耗的大小，當壓電陶瓷作機械振動時，由於晶格形變產生內部磨擦造成能量損失。由表中可看出當燒結時間為 5 小時機械品質因素較高及介電常數值較低。

#### 四、結論

本論文研究主要以  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  對燒結時間之討論，主要針對本體密度、成分的均勻性、孔洞分佈情形及基本的性質分析對於陶瓷體之性質影響。

1. 由 SEM 圖發現、當燒結  $1100^\circ\text{C}$  持溫時間為 5 小時，晶粒成長、孔洞較少、緻密度較高。
2.  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  燒結條件為  $1100^\circ\text{C}$  持溫 5 小時有最大的  $k_p$  值約為 0.30、最大的  $k_t$  值約為 0.58，適度的燒結時間有助於  $k_p$  及  $k_t$  值的提升。
3.  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  燒結條件為  $1100^\circ\text{C}$  持溫 5 小時有最大的介電常數值約為 1175 及  $Q_m$  值約為 42，而介電損失有較低值 0.235，適度的燒結時間有助於介電常數、 $Q_m$ 、介電損失的改善。

#### 誌謝

本論文感謝國科會專題計劃 (NSC99-2221-E-232-002) 經費支助，在此表示感謝之意。

#### 參考文獻

- [1]. B.Jaffe et.al., (1971), "Piezoelectric Ceramics", p.50
- [2]. Yiping Guo, Ken-ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato, (2004), Ferroelectric-relaxor behavior of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based ceramics, J.Phys.Chem.Solids, **65**, 1831-1835.
- [3]. Yiping Guo, Ken-ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato, (2004), Structure and Electrical Properties of Lead-Free  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-BaTiO}_3$  Ceramics, Jap.J.Applied Phys., **43**, 6662-6666.
- [4]. Yiping Guo, Ken-ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato, (2004),  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, Mater. Letter, **59**, 241-244.
- [5]. Yiping Guo, Ken-ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato, (2004), Phase transition behavior and



piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  ceramics, Applied Phys. Letter, **85**, 4121-4123.

- [6]. Tadashi Takenaka, Hajime Nagata, Yuji Hiruma, (2008) , Current Developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics, Japan Society of Applied Physics **47**[5], 3787-3801 .
- [7]. Zhiwu Chen, Jianqiang Hu, Xinhua He, (2008) , Piezoelectric and dielectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics, Journal of the ceramic Society of Japan, **116**(5) , 661-663.
- [8]. Anon., (1961), IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurement of Piezoelectric Ceramics, Proc.IRE., **49**, 1161-1168.

表1:  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-xBi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$   $x=0.01\sim 0.04$  在  $1100^\circ\text{C}$  燒結時間3小時的

參數	燒結時間	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	平面機電耦合因素	厚度機電耦合因素	機械品質因素	介電常數
0.99NKN-0.01BNKT		4.284	0.21	0.32	23	828
0.98NaKN-0.02BNKT		4.401	0.23	0.42	25	1090
0.97NKN-0.03BNKT		4.505	0.29	0.57	29	1122
0.96NaKN-0.04BNKT		4.262	0.17	0.29	21	974

各項參數值。

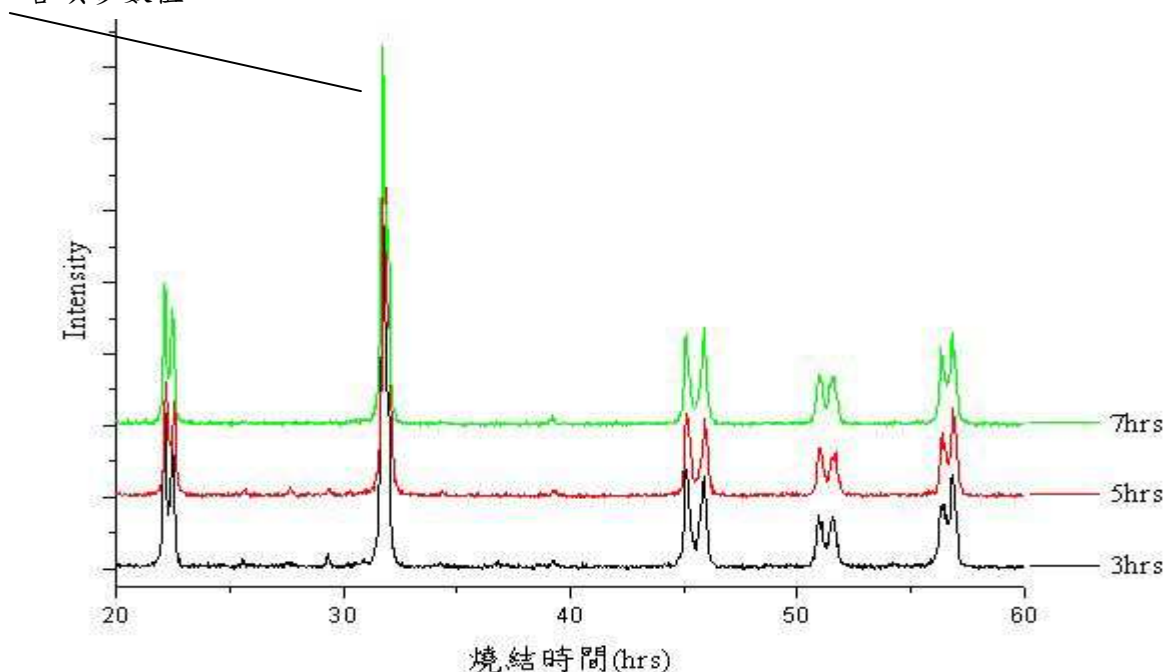
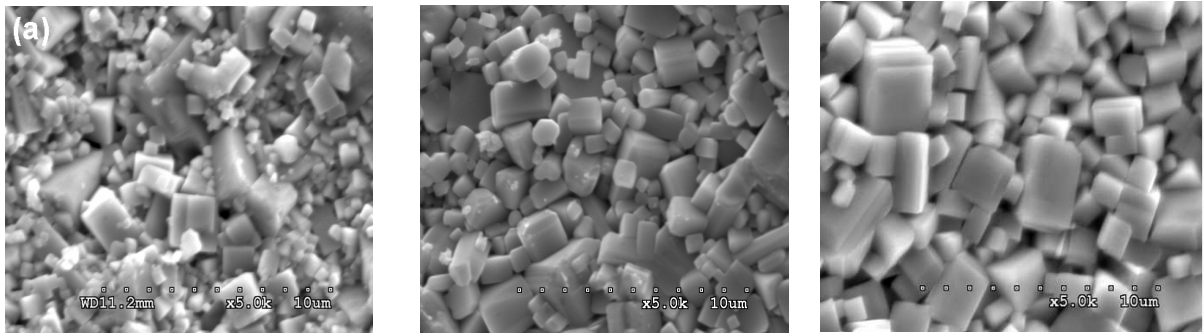


圖 1:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.03\text{Bi}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  在  $1100^\circ\text{C}$  不同燒結時間之 XRD 圖。





(a) 3 小時

(b) 5 小時

(c) 7 小時

圖.2:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  1100°C 不同燒結時間 (a) 3 小時 (b) 5 小時 (c) 7 小時之 SEM 圖

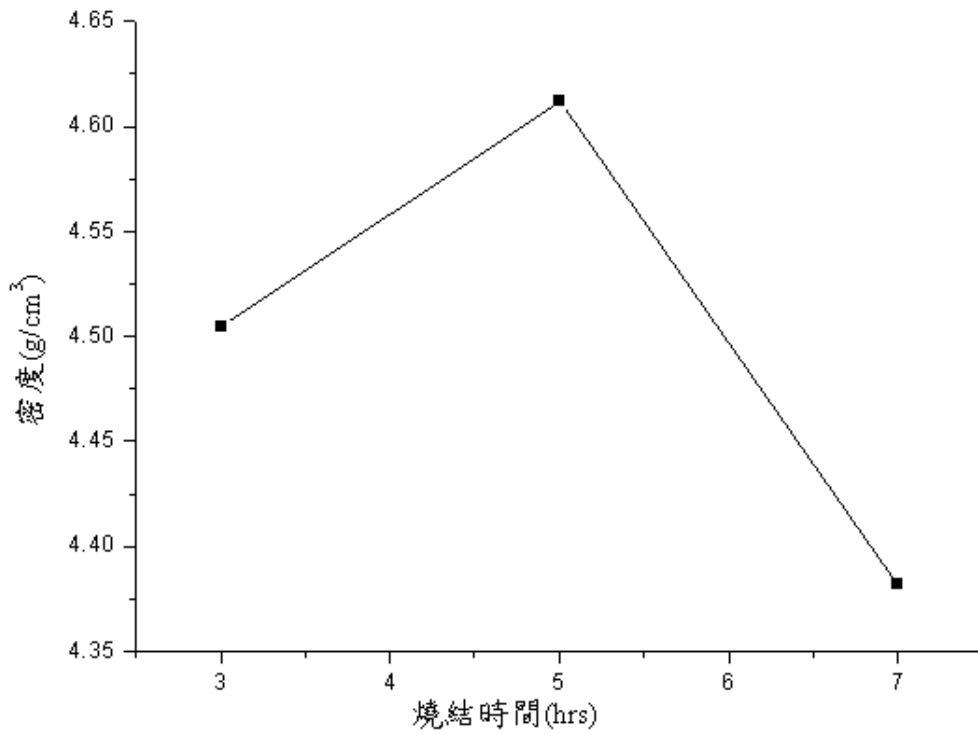


圖 3:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  1100°C 不同燒結時間的密度曲線圖。





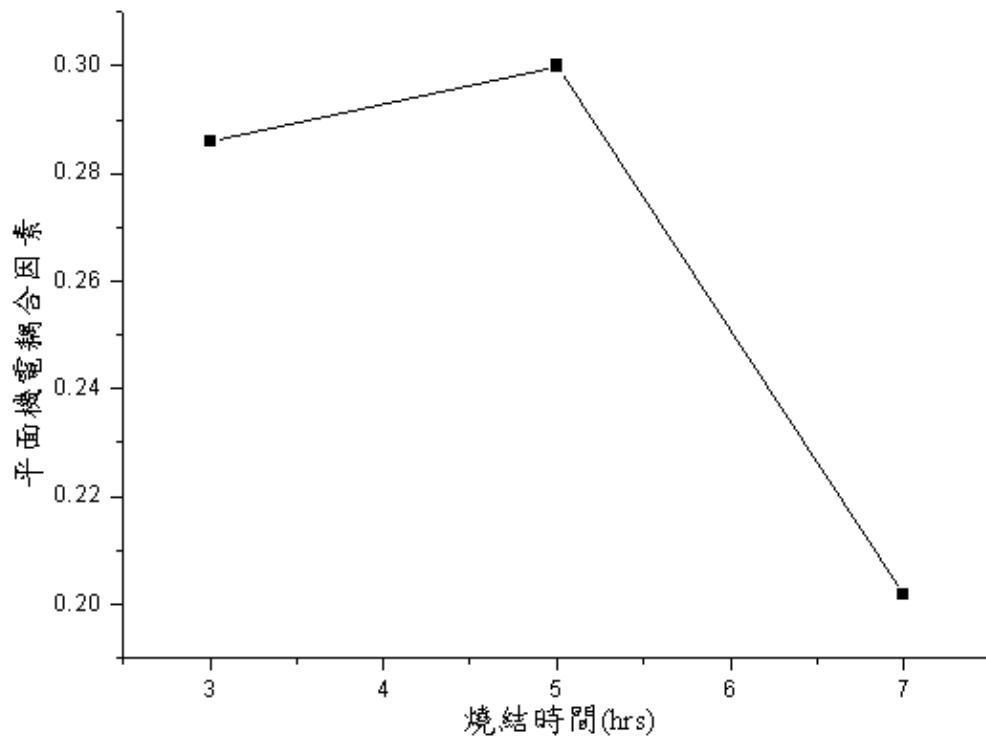


圖 4:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  1100°C 不同燒結時間的平面機電耦合因素曲線圖。

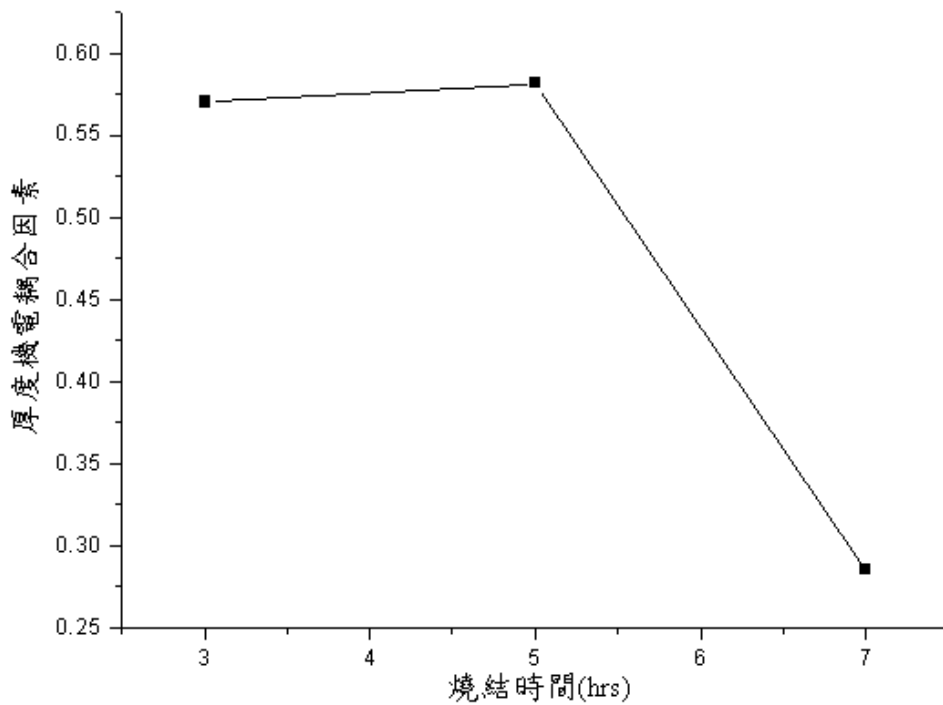


圖 5:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  1100°C 不同燒結時間的厚度機電耦合因素曲線圖。



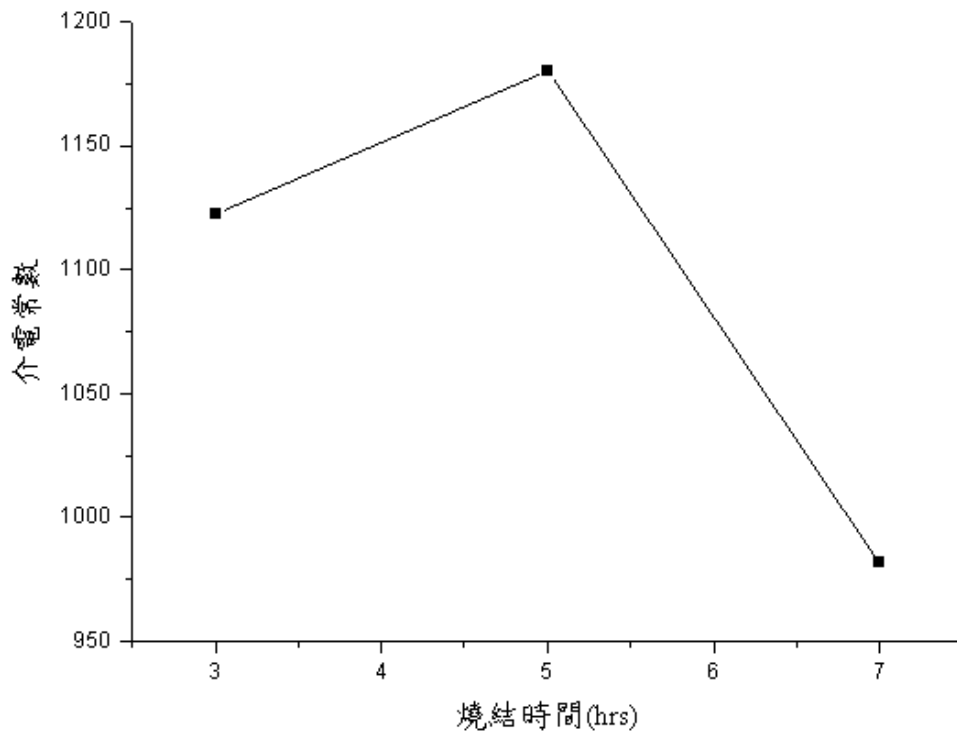


圖 6:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  1100°C 不同燒結時間的介電常數曲線圖。

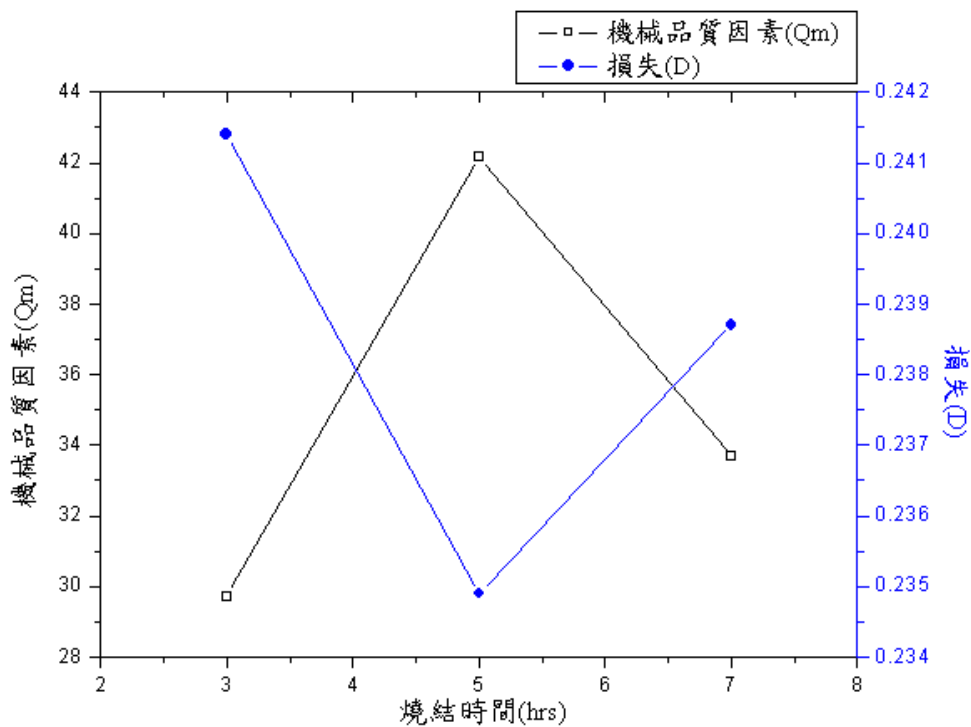


圖 7:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  1100°C 不同燒結時間的機械品質及介電損失曲線圖。

