



「鈮酸鈉鉀-鈦酸鈹鈉鉀」無鉛壓電陶瓷其物理及電特性之研究

林書賢¹ 王俊惠^{1,2}

南榮技術學院工程科技研究所¹ 南榮技術學院電子工程系²

摘要

目前最常用的壓電材料是銦鈦酸鉛(PZT)系列陶瓷，隨著近年來環保意識逐漸提升，許多化學物質是被禁止使用，例如、汞、鎘、鉛等材料，所以發展無鉛的壓電材料為現階段最新趨勢。本研究使用固態反應法合成 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 固溶系統，並分析 $x=0.01\sim 0.05$ 壓電性質及介電性質。由 SEM 及電特性分析結果顯示，成份隨著 x 上升，其結構對稱性均由斜方晶(Orthorhombic)。而 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統 MPB 成分位於 $x=0.02$ ，其 ϵ_r 、 k_p 及 k_t 分別為 1103 (1 kHz)、28.6%、43.9%。

關鍵詞：鈦酸鈹鈉鉀、鈮酸鈉鉀、燒結、壓電性質、介電性質

一、緣由與目的

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。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，自此銦鈦酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [PZT] 就成了壓電陶瓷的主流材料，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。許多研究指出鈮酸鈉 NaNbO_3 及鈮酸鉀 KNbO_3 有優良的電性質，而 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 為目前無鉛壓電材料中最有潛力的材料系統之一，其中以 $x=50$ atom% $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ 成分的電性值表現最為優良。但鈮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[2]中發現鈮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($k_p\sim 45\%$)，但此方法耗能高且不利工業大量製造。最近文獻[3]中發現以鈮酸鈉鉀 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ 為基材的固溶系



統，添加屬於鐵電性鈣鈦礦 ABO_3 結構的 $Bi_{0.5}(Na_{0.95}K_{0.05})_{0.5}TiO_3$ 的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($k_p \sim 41\%$)。

近年來，人們做了大量研究以提高 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}TiO_3$ [簡稱 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，使之與基體陶瓷形成固溶體也是一種常用的改善壓電性質的方法。本論文試著採用以 $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ 為主系統添加 $Bi_{0.5}(Na_{0.95}K_{0.05})_{0.5}TiO_3$ [簡稱 BNKT]成份，探討其物理性質與電特性。

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 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 ，然後根據化學公式 $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-xBi_{0.5}(Na_{0.95}K_{0.05})_{0.5}TiO_3$ ($x=0.01\sim 0.05$)進行調配。將配好粉末和酒精放入氧化鋯球磨均勻混合12小時後，經過烘乾再放入氧化鋁坩鍋煅燒，煅燒條件為 $950^\circ C$ 持溫4小時。接著將煅燒後的粉末搗磨，並將煅燒後的粉末球磨12小時以去除軟凝聚，之後流出烘乾，再將粉末加入黏劑並經100mesh篩網過篩後，在 700 kg/cm^2 成型壓力進行壓模，最後可得直徑15mm，厚度約為1.0 mm的圓板狀的陶瓷胚片，燒結條件 $1100^\circ C$ ，持溫時間3小時，尋找最佳特性。把燒結後的陶瓷片經磨平和拋光，然後再陶瓷片兩面塗上銀膠電極，經 $500^\circ C$ 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 $120\sim 150^\circ C$ 、電場強度為 4 kV/mm 。在做介電及壓電測量時，使用HP4192低頻阻抗分析儀，並根據參考文獻IREStandard [6]，在1 kHz 時其電容損失、介電常數，另外震盪頻率、反震盪頻率、共振電阻將被測量，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表面型態。晶粒平均尺寸大小是利用線截距法 (line intercept method) [7]來求得。





三、結果與討論

圖 1 顯示 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統中，變化 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3[\text{BNKT}]$ 成份之燒結體的 XRD 圖，燒結條件為 $1080\sim 1180^\circ\text{C}$ 持溫 3 小時，由圖中可確定此兩成份為完全固溶系統，並無影響到 NKN 主體的結構，並無第二相的產生，針對 2θ 在 $44\sim 47^\circ$ 對稱峰時為斜方晶(Orthorhombic)相。

圖 2 顯示 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 變化 BNKT 成份之燒結體的 SEM 圖。由 SEM 圖可看出當 $x=0.01$ 時緻密性較差，當 x 逐漸增加至 0.02 時，晶粒較大且孔洞較少，當 $x=0.03\sim 0.05$ 時其晶粒反而明顯變小且孔洞較多。圖 3 顯示 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ 變化 BNKT 成份相對應測量密度的曲線圖。當 x 由 0.01 增加至 0.02 時，密度有較大值，當 $x=0.03\sim 0.05$ 時其密度變小，這可由圖 1 之 SEM 圖來驗證。

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[8]，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 4 顯示 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 變化 BNKT 成份相對應 k_p 的曲線圖。圖 5 顯示 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 變化 BNKT 成份相對應 k_t 的曲線圖。圖 4 及圖 5 所示可看出在 $x=0.02$ 所得到的 k_p 以及 k_t 值比其他組成來的好，這是因為於此成份時，緻密度提升且晶粒成長，原子較易擴散，故壓電性質之表現比較好[8]。

圖 6 顯示 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 變化 BNKT 成份相對應介電常數的曲線圖。可以發現到隨 BNKT 添加量增加先升後降，而在 $x=0.02$ 時達到最大。

圖 7 顯示 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統之 x 組成對機械品質因素



及介電損失曲線圖。可發現機械品質因素及介電損失曲線圖幾乎成反向趨勢，在 $x=0.02$ 時機械品質因素有最大值，而介電損失有最小值。

四、結論

$(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 固溶系統其物理特性以及電性質歸納出下列幾點：

- (1) 藉由 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 加入 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ 中形成固溶體，初期隨著 BNKT 的增加，有效的提升系統緻密度及晶粒尺寸，當密度增加，介電及壓電性質也獲得改善。
- (2) 當 BNKT 的加入 NKN 系統其量超過 0.02 mole，其緻密度變差及晶粒尺寸變小，這都不利壓電及介電性質。
- (3) 由實驗結果顯示， $x=0.02$ 其 ϵ_r 、 k_p 及 k_t 分別為 1103 (1 kHz)、28.6%，43.9%。

參考文獻

- [1]. B.Jaffe et.al., (1971), "Piezoelectric Ceramics", p.50
- [2]. 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 .
- [3]. 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.
- [4]. Takenaka, T., Sakata, K. and Toda, K., (1990), Piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based ceramics. Ferroelectrics, **106**, 375-380.
- [5]. Takenaka, T., Okuda, T. and Takegahara, K., (1997), Lead-free piezoelectric ceramics based on $(\text{BiNa})_{1/2}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$, Ferroelectrics, **196**, 175-178
- [6]. Anon., (1961), IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurement of Piezoelectric Ceramics, Proc.IRE., **49**, 1161-1168
- [7]. Senda, T., and Bradt, R.C., (1990), Grain growth in sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃



ceramics, J.Am.Ceram.Soc., **73**(1), 106-114

- [8]. 王玟傑, (2011), 摻雜對鈮酸鈉鉀-鈦酸鈹鈉鉀陶瓷在微結構及煨電特性之研究.30-39

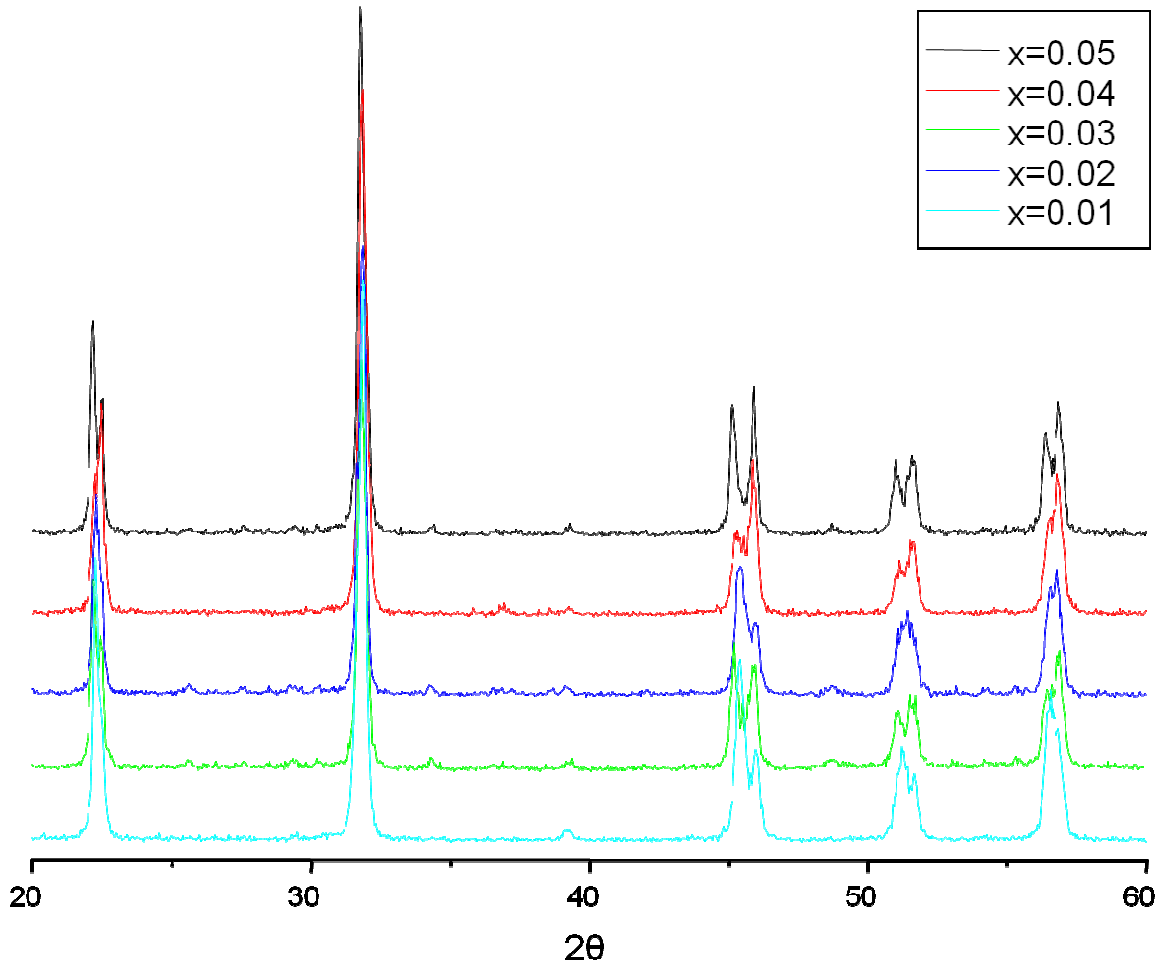


圖1: $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統之各成分XRD圖：

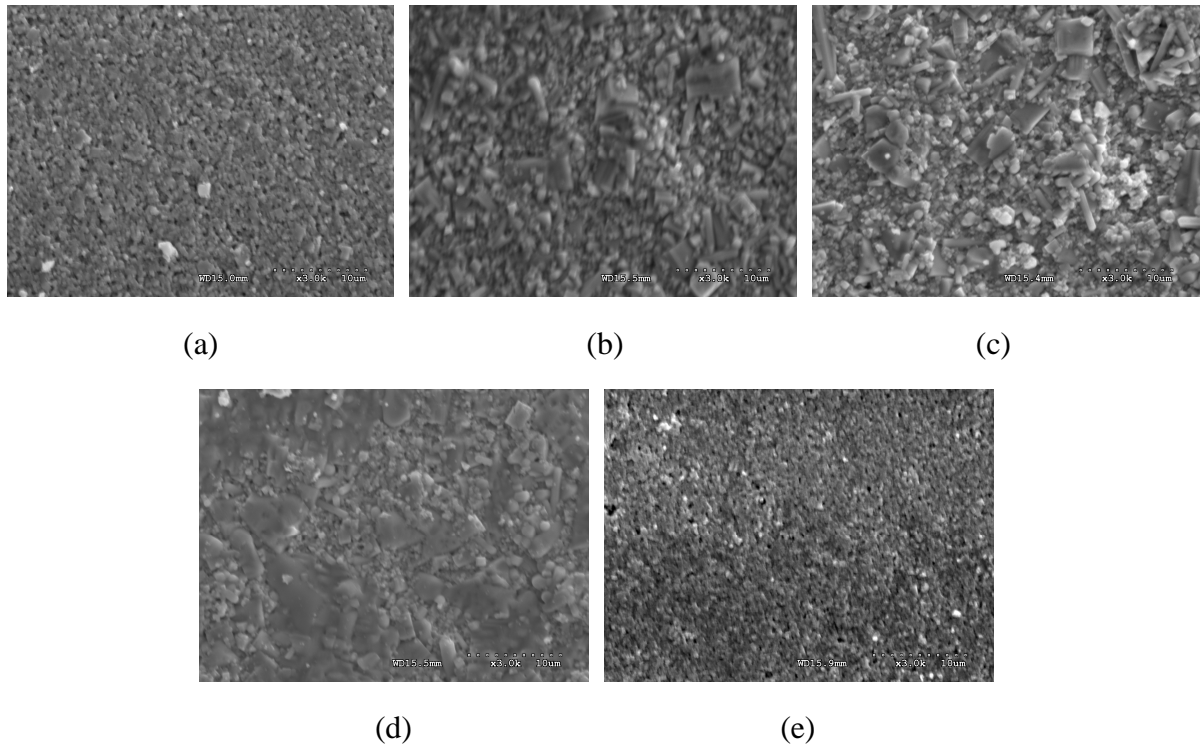


圖 2: $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統之各成分 SEM 圖：
 (a) $x=0.01$ (b) $x=0.02$ (c) $x=0.03$ (d) $x=0.04$ (e) $x=0.05$ 。

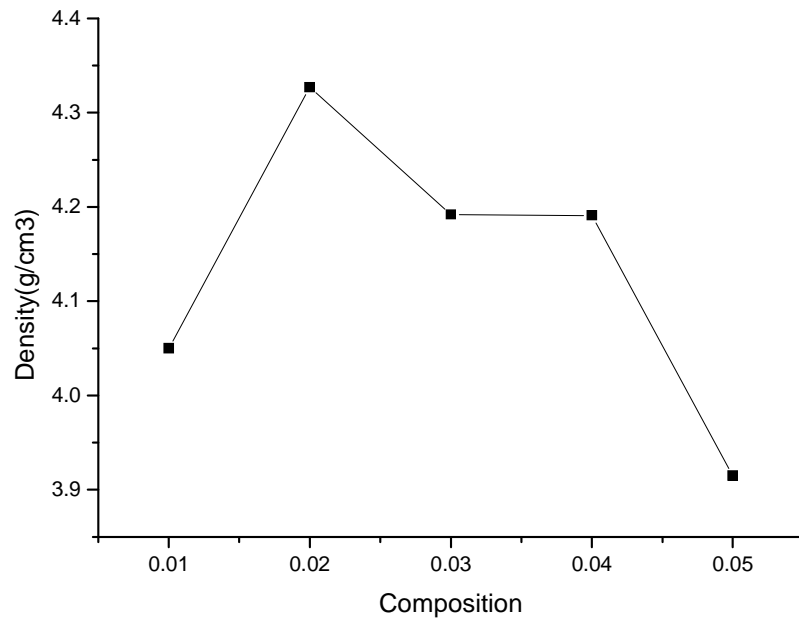


圖 3: $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統之 x 組成對密度曲線圖。



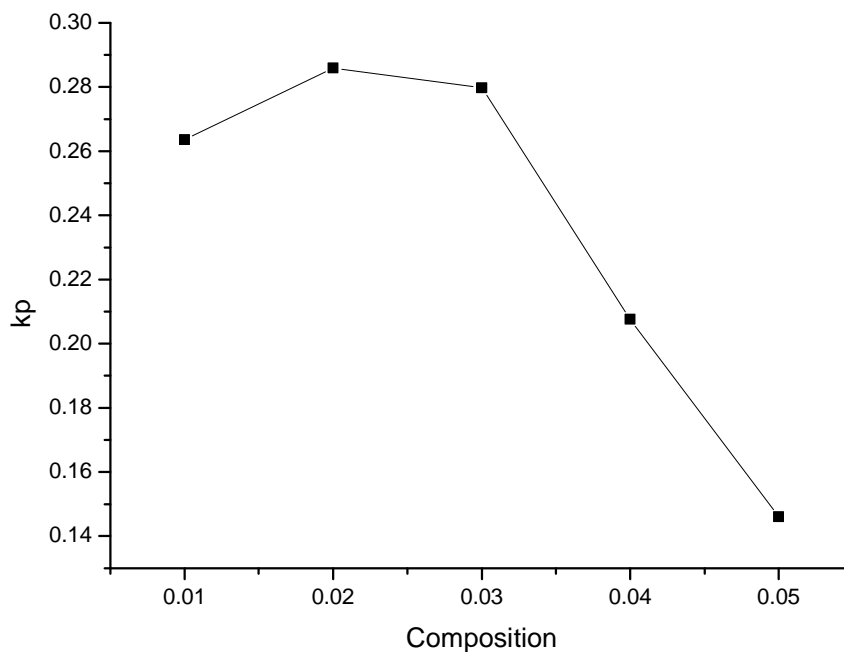


圖4: $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統之 x 組成對 k_p 曲線圖。

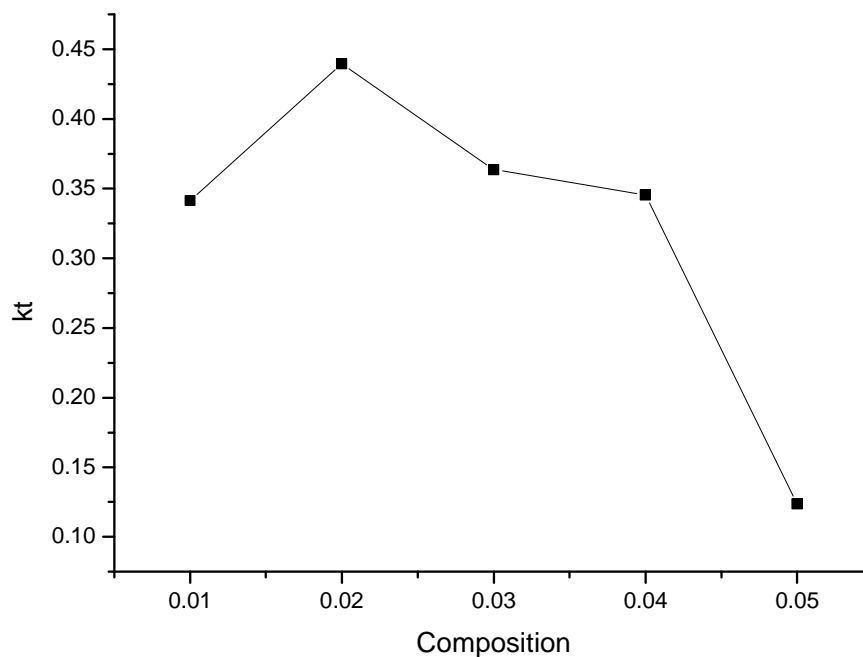


圖5: $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統之 x 組成對 k_t 曲線圖。



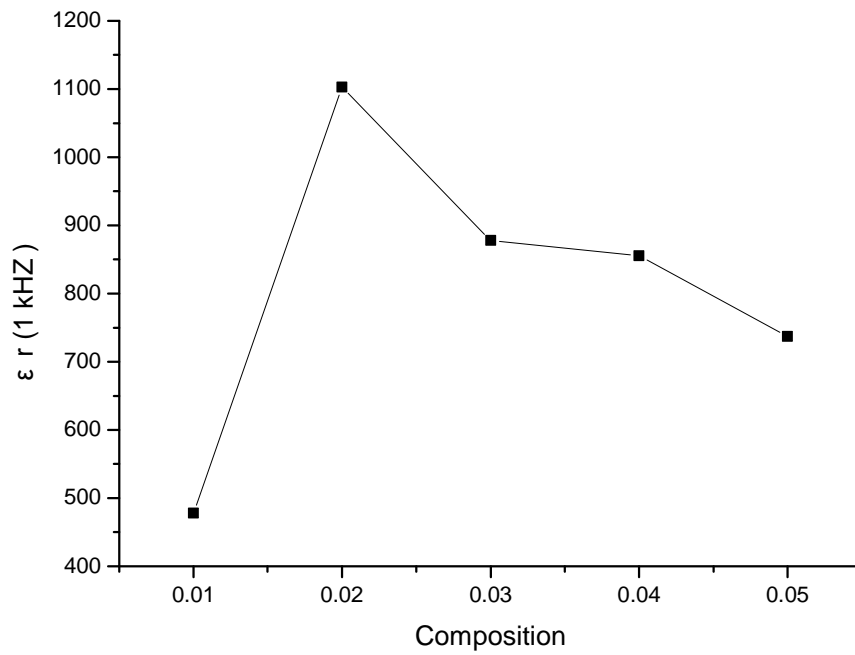


圖6: $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統之x組成對介電常數曲線圖。

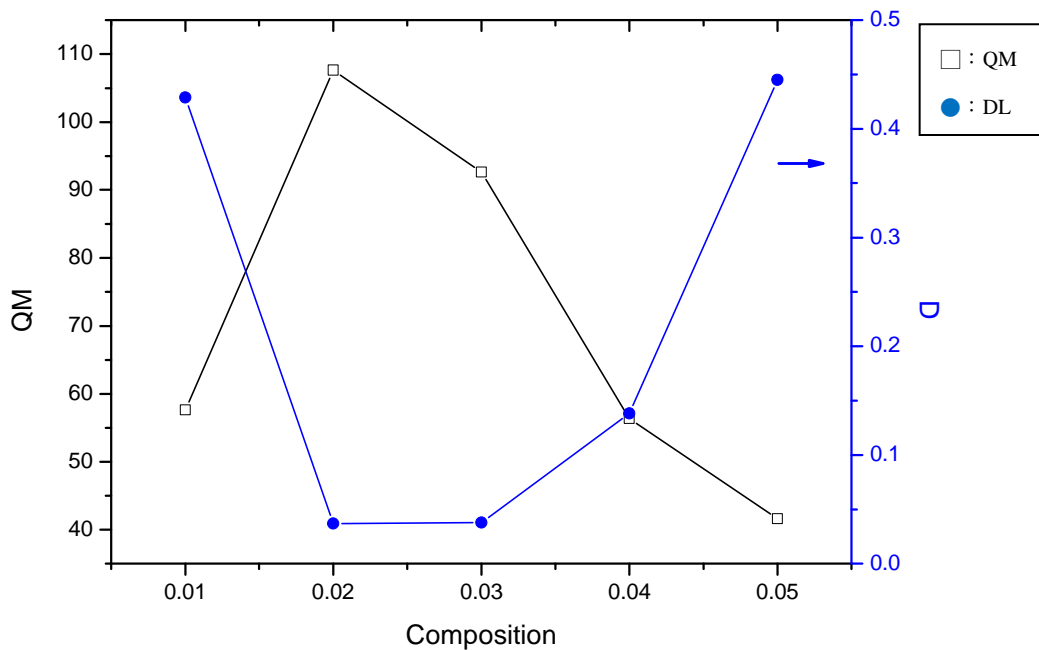


圖7: $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統之x組成對機械品質因素及介電損失曲線圖。

