

摻雜氧化鉍對其「鈮酸鈉鉀-鈦酸鉍鈉鉀壓電陶瓷系統」微結構及電特性之影響

陳威志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

本實驗採用傳統的陶瓷製作方法配製 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 之無鉛壓電陶瓷系統，分別摻雜 0 wt.%、0.1 wt.%、0.2 wt.%、0.3 wt.%、0.4 wt.%、0.5 wt.% 之 Bi_2O_3 ，燒結 1100°C 持溫 5 hrs，利用 XRD、SEM 等分析儀器，探討其微結構、壓電性質與介電性質。由 XRD 圖發現此無鉛壓電陶瓷系統，存在斜方晶相之晶體結構。 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 壓電陶瓷沒摻雜 Bi_2O_3 系統時，其介電常數、平面機電耦合因素分別為 1180 (1 kHz)、0.30，經摻雜 0.1 wt.% 之 Bi_2O_3 後其介電常數與平面機電耦合因素獲得有效提升，分別為 1597 (1 kHz)、0.37。所以系統摻雜少量 Bi_2O_3 時，除晶粒成長且緻密性較高外，也有效提升介電常數及平面機電耦合因素。

關鍵詞：鈮酸鈉鉀、鈦酸鉍鈉鉀、燒結、壓電性質、介電性質

一、緣由與目的

壓電材料主要的功能可以使電能與機械能互相轉換的特殊材料，美國國家標準局的 B.Jaffe 等人[1]發表了鈦酸鉛(PZT)系列的壓電陶瓷，但是材料的組成中含鉛成分，製造過程中會對環境造成鉛污染，為了避免這危害人體的問題發生，不含鉛的壓電陶瓷是未來的研究重點。無鉛壓電陶瓷發展至今，主要分成 BaTiO_3 (簡稱:BT)、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (簡稱:BNT)、 NaNbO_3 三大類，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。近年來壓電材料取代了大部份的傳統的設計，除了優越的電特性外，還兼具著輕便、製程簡單、成本低、多元化的應用，故吸引了許多的研究學者參與研究[2]，自從鈦酸鉍被發現以後，具有相同的鈣鈦礦的化合物陸續被發現，部分研究指出鈮酸鈉 NaNbO_3 及鈮酸鉀 KNbO_3 有優良的電特性，而 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 為目前不含鉛的壓電材料中最有潛力的材料系統之一，其中又以 $x=50$ atom% $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ 成分的電特性表現最優良。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，相對的電特性也較低($k_p\sim 25\%$)，文獻[3]中發現鈮酸鈉鉀陶瓷以熱壓成型的製程方法可改善 NKN 系統的微結構並提高其電性質($k_p\sim 45\%$)，但此方法耗能大且不利於工業大量製造。近幾年來的文獻[4]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 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ 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($k_p\sim 41\%$)。近幾年來，人們對 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ 為基材的固溶系統做了大量研究以提高 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{TiO}_3$ [以下簡稱 BNT] 陶瓷的壓電特性，並利用摻雜來提高壓電特性[5,6]。然而研究結果發現，通過在無鉛壓



電陶瓷基材中加入第二種或者第三種組成物，使之與基體陶瓷形成固溶體也是一種經常用來改善壓電性質的方法。本論文試著採用以 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 為主系統添加 Bi_2O_3 成份，分別摻雜 0.1 wt.%~0.5 wt.%，來探討其電特性與微結構。

二、實驗方法與量測

本研究採納氧化物合成法進行實驗，分別投入的原料 Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 ，配置成 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 之粉末。配製完成的粉末和酒精放入氧化鋁球磨並均勻混合 12 hrs 後，經過烘乾再放入氧化鋁坩堝高溫煅燒，煅燒條件為 950°C 持溫 4 hrs 後自然降溫，接著將煅燒後的粉末搗碎研磨，進行 Bi_2O_3 的摻雜，分別摻雜 0 wt.%、0.1 wt.%、0.2 wt.%、0.3 wt.%、0.4 wt.%、0.5 wt.%，並球磨均勻混合 12 小時，再將粉末加入黏劑並經由 100mesh 篩網過篩後，再用 700 kg/cm^2 成型壓力進行壓模成型，最後可得到直徑 15 mm，厚度約為 1.0 mm 的圓板狀的陶瓷生胚片，再將此生胚片投入燒結，燒結條件為 1100°C ，持溫時間 5 hrs 進行燒結，燒結後的陶瓷片經過研磨和拋光，然後將陶瓷片的兩面塗上銀膠電極，經 500°C 的高溫熱處理後，接著做極化處理，然後再將陶瓷片放入水中冷卻靜置 24hrs 後，讓內部電偶極穩定方可測量其電特性。

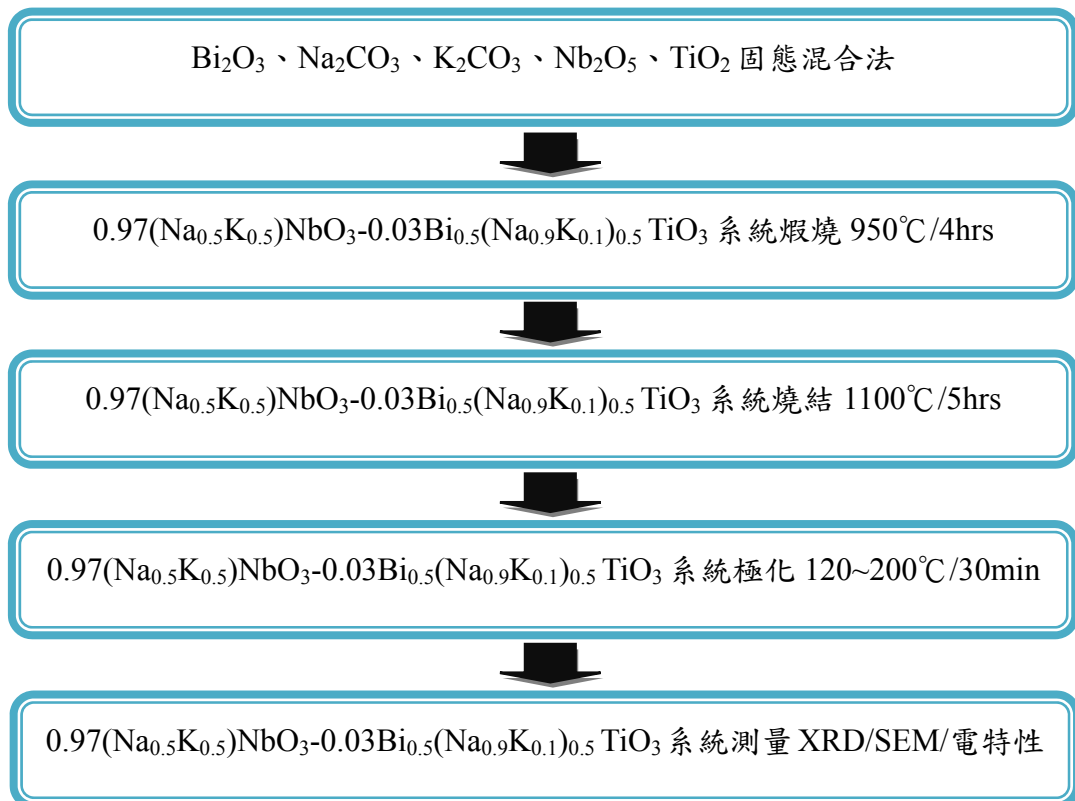


圖 1. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統之製程步驟圖



極化條件如下：固定極化時間為 30 分鐘，溫度為 120~200°C，電場強度為 3 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 [7]，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，以便計算重要的參數(平面機電耦合因素、機械品質)。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 (lineintercept method) [8]來求得。製程步驟流程流程圖，如圖 1 所示。

三、結果與討論

圖 2 顯示 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ 系統中，摻雜 0~0.4 wt% Bi₂O₃ 成分之 XRD (X-ray diffraction)圖。觀察系統 46-48°仍為斜方晶相 symmetry。也就是說系統在 Bi₂O₃ 摻雜後並不會影響其結構。

圖 3 顯示 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ 系統中，摻雜 0~0.5wt% Bi₂O₃ 成分之燒結體的 SEM 圖。由 SEM 圖可看出當系統摻雜 Bi₂O₃ 成份 0.1 wt%時，晶粒成長且緻密性較高，當摻雜比例逐漸增加至 0.2~0.5 wt.%時，孔洞較為繁多。

圖 4 顯示 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ 系統中，1100°C/5hrs 摻雜不同 Bi₂O₃ 成份(0~0.5 wt.%)對測量密度之曲線圖。系統摻雜 0.1wt%時晶粒成長其密度較高，當摻雜比例越高時，因孔洞較為繁多，密度開始降低。

至於平面機電耦合因素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，避免產生去極化處理的現象，因此本實驗以 120°C 為極化溫度。極化電場選取部份，太小的電場無法得到有效的極化，太大的電場容易使陶瓷內產生裂縫，電壓增加 k_p 也依序往上升因此選定 3 kV/mm 為極化電場。本實驗 k_p 的特殊變化，可能為燒結體的緻密程度、極化條件的控制均會影響所得到的平面機電耦合因素，因此難判定是何種因素主導 k_p ，及確實影響機制目的，目前仍未確定。將極化過之樣品，測量的 f_a (振盪)、 f_r (反振盪)將所得到的值帶入公式(1)中，所算出的值如圖.5 之 k_p 值。

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

圖 5 顯示 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ 系統中，1100°C /5hrs 摻雜不同 Bi₂O₃ 成份(0~0.5 wt.%)對平面機電耦合因素之曲線圖，當摻雜 0.1wt% Bi₂O₃ 其平面機電耦合因素值比較高，但隨著摻雜 Bi₂O₃ 重量百分比增加時平面機電耦合因素值開始降低。

圖 6 顯示 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ 系統中，1100°C /5hrs 摻雜不同 Bi₂O₃ 成份(0~0.5 wt.%)對介電常數之曲線圖。當未摻雜 Bi₂O₃ 其介電常數值明顯的偏低，但當摻雜 0.1wt% Bi₂O₃ 其介電常數值較高而摻雜 Bi₂O₃ 百分比越高時，因孔洞較為繁多，介電常數值開始降低。

圖 7 顯示 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ 系統中，1100°C /5hrs 摻雜



不同 Bi_2O_3 成份(0~0.5 wt.%)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,在摻雜 0.1wt% Bi_2O_3 時機械品質因素有最大值,而介電損失有最小值。

四、結論

本研究採用 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03 \text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 摻雜不同的比例 Bi_2O_3 , 摻雜量為 0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%、0.5 wt%, 觀察其陶瓷體電特性的變化, 並且找出適當的壓電及介電性質可得到以下結論:

- (1) 由 SEM 圖發現, 初期隨著 Bi_2O_3 摻雜, 有效提升緻密度以及晶粒尺寸。
- (2) 當摻雜 Bi_2O_3 超過 0.1wt%, 其緻密度下降, 孔洞變大且增加, 這些都是不利於壓電與介電性質。
- (3) 由實驗結果得知, 系統未摻雜 Bi_2O_3 時, 其介電常數、平面機電耦合因素分別為 1180 (1 kHz)、0.30; 當 Bi_2O_3 摻雜 0.1wt% 時, 其介電常數、平面機電耦合因素分別為 1596 (1 kHz)、0.37。所以系統少量摻雜 Bi_2O_3 時, 有效提升介電常數及平面機電耦合因素。

誌謝

本論文感謝國科會專題計劃 (NSC100-2221-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] 吳夏語,(2006),鋅鈦鉛鈦酸鉛材料系統應用於超音波元件之電性和疲勞研究, p.1.
- [3] 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.
- [4] Zhiwu Chen, Jianqiang Hu, Xinhua He, (2008), Piezoelectric and dielectric properties.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Anon., (1961), IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurement of Piezoelectric Ceramics, *Proc.IRE.*, **49**, 1161-1168.
- [8] Senda, T., and Bradt, R.C., (1990), Grain growth in sintered ZnO and ZnO- Bi_2O_3 ceramics, *J.Am.Ceram.Soc.*, **73**(1), 106-114.



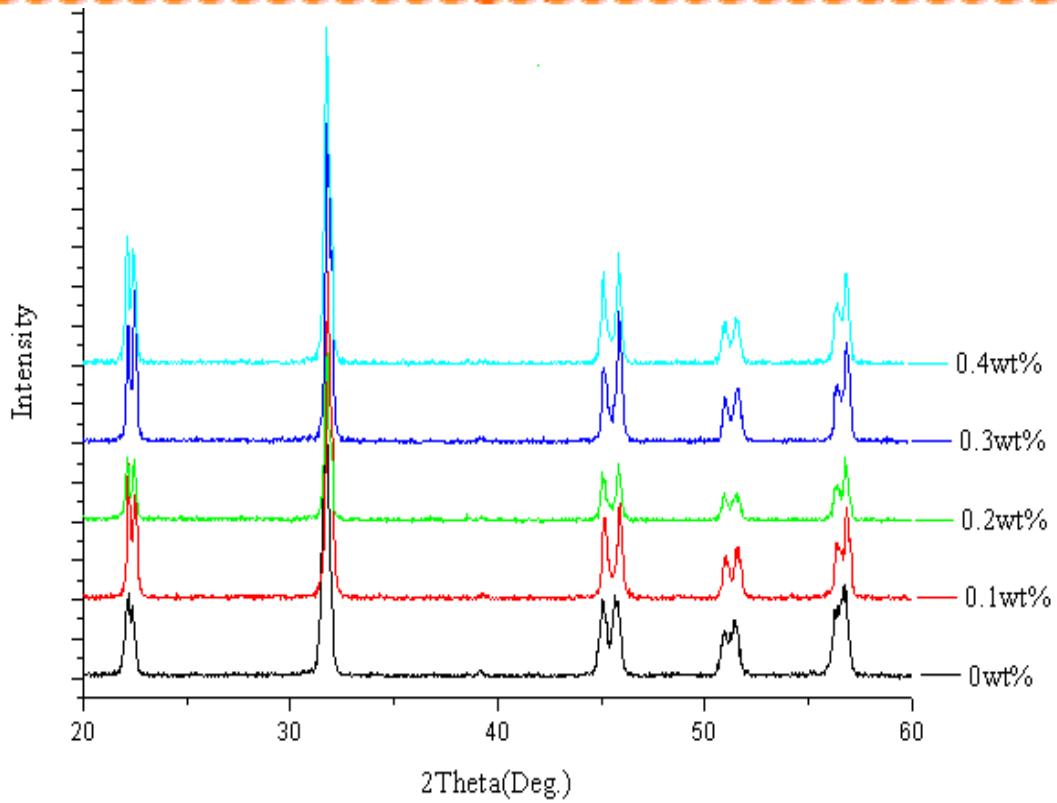
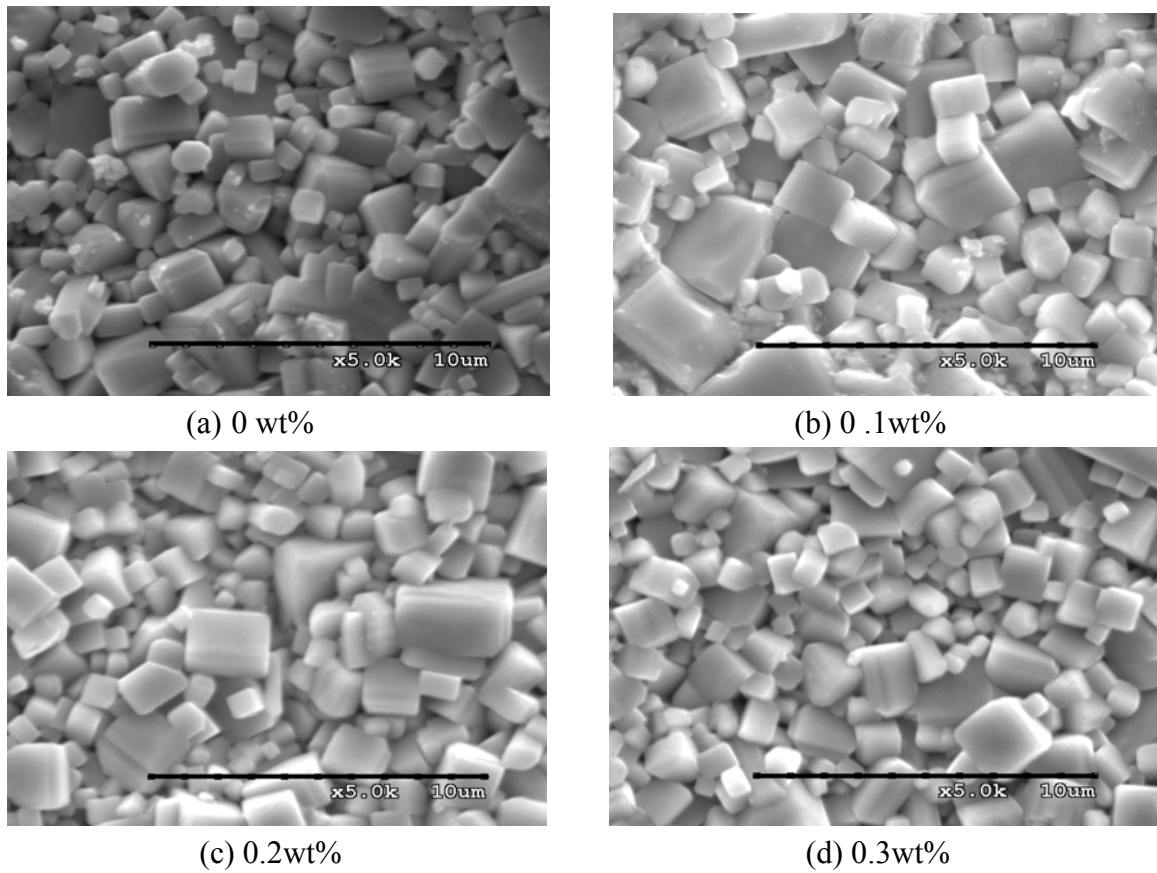
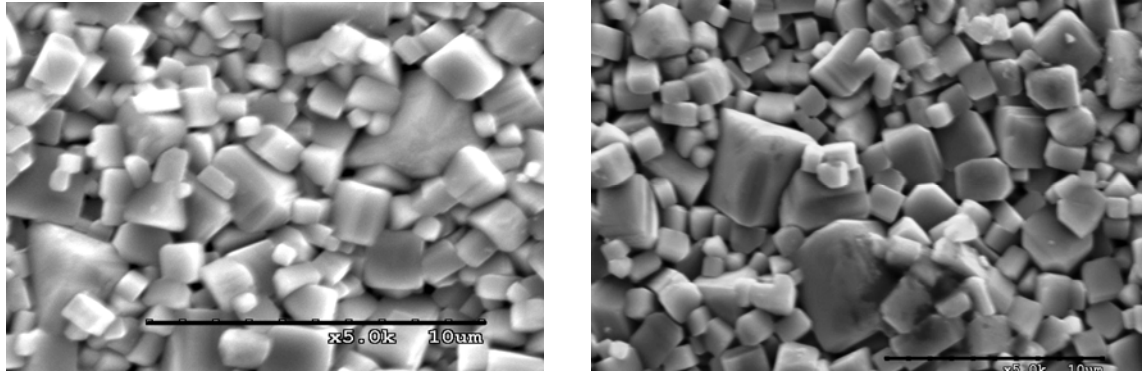


圖 2. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統之摻雜不同 Bi_2O_3 成份 XRD 圖。





(e) 0.4 wt%

(f) 0.5 wt%

圖 3. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統之各成分 SEM 圖：(a) 0 wt% (b) 0.1 wt% (c) 0.2 wt% (d) 0.3 wt% (e) 0.4 wt% (f) 0.5 wt%。Bar=10 μm

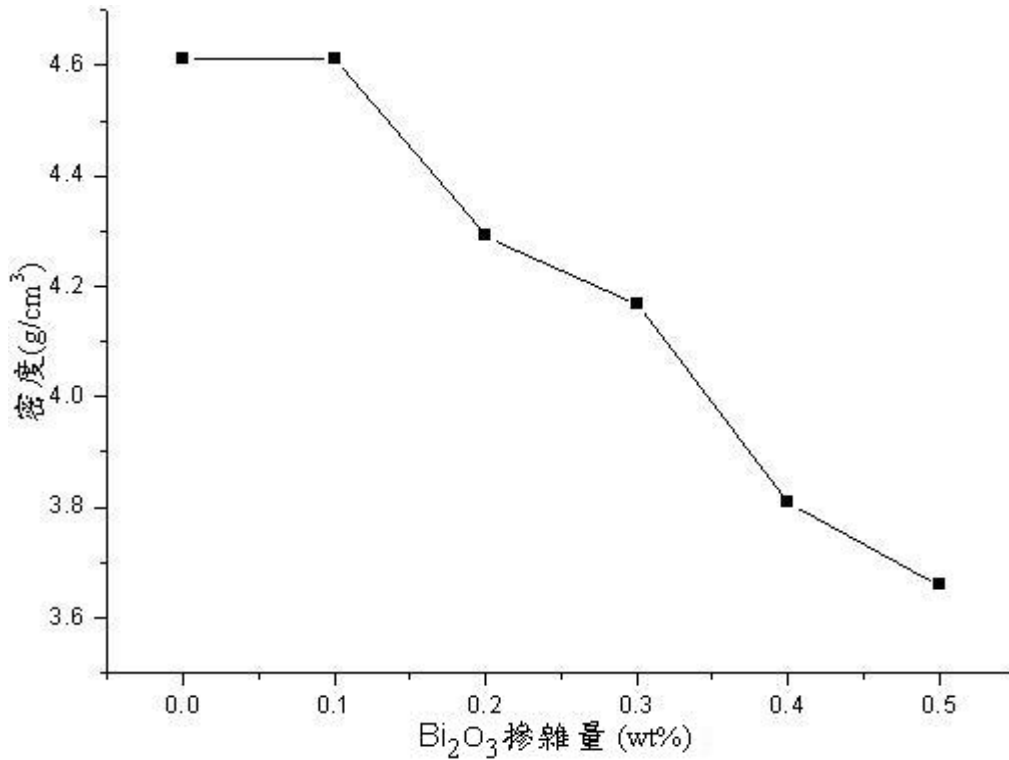


圖 4. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統 1100°C / 5hrs 小時摻雜不同 Bi₂O₃ 對測量密度曲線圖。

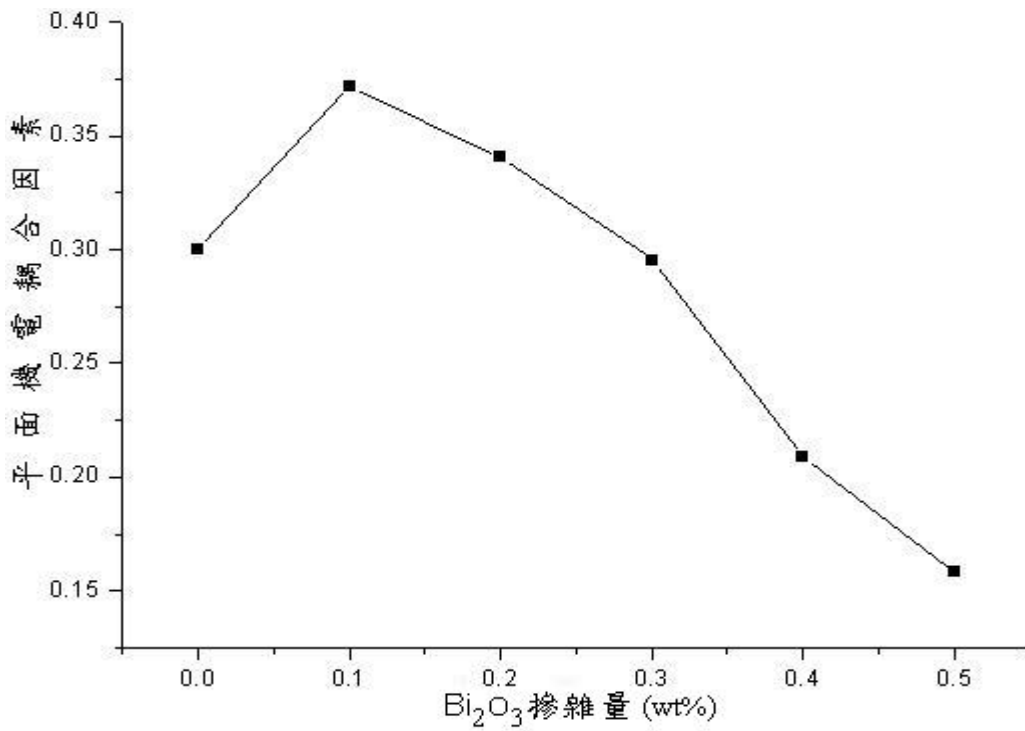


圖 5. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統 1100°C / 5hrs 小時摻雜不同 Bi_2O_3 對測量平面機電耦合因素之曲線圖。

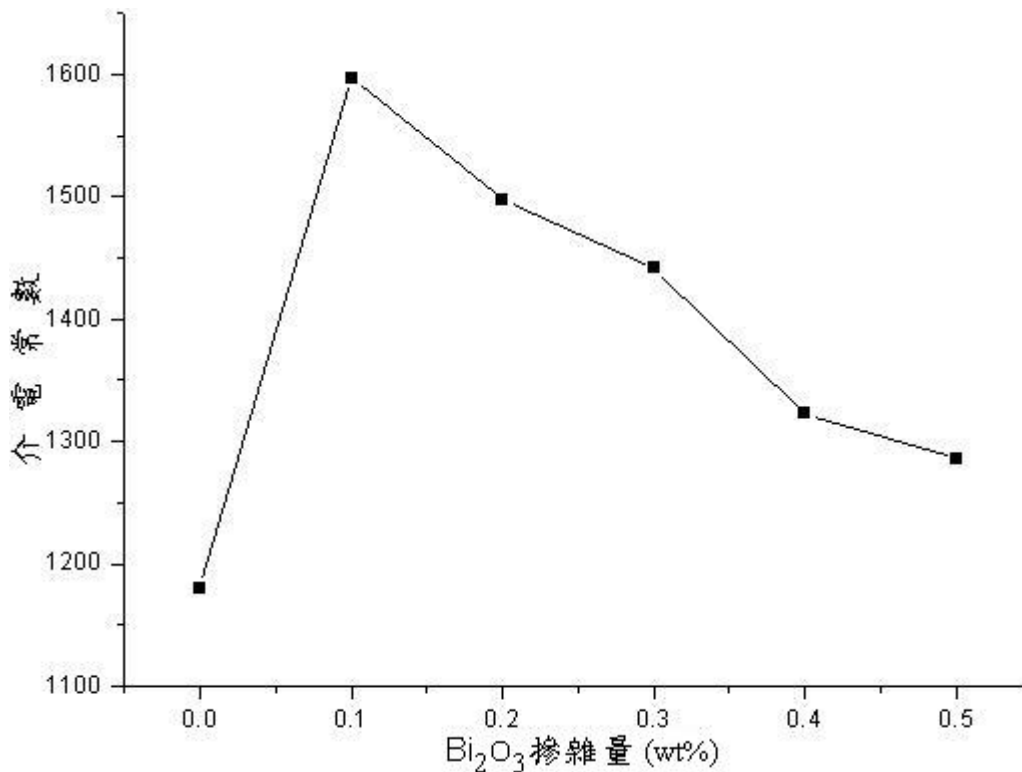


圖 6. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統 1100°C / 5hrs 小時摻雜不同 Bi_2O_3 對介電常數之曲線圖。



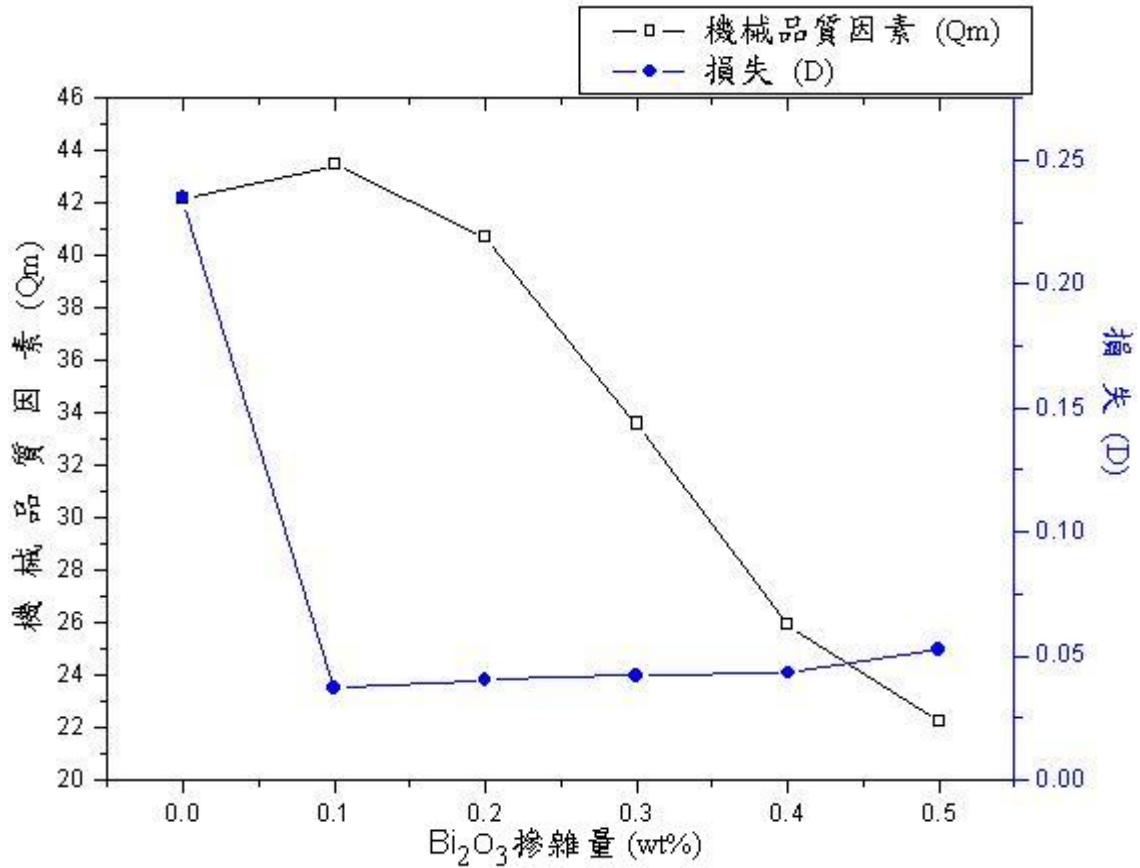


圖 7. 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ 系統 1100°C / 5hrs 小時摻雜不同 Bi₂O₃ 對機械品質因素及介電損失曲線圖。

