

# 「鈮酸鈉鉀-鈦酸鉍鈉鉀陶瓷系統」摻雜碳酸鋰其介電及壓電特性之影響

林書賢<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

壓電陶瓷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。銻鈦酸鉛  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 是壓電陶瓷最為重要的材料，但是材料組成中含鉛成分，製造過程中將對環境造成污染。為了解決這個問題，不含鉛的壓電陶瓷是未來研究的重點。本論文選用鈮酸鈉鉀-鈦酸鉍鈉鉀  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  為主體摻雜  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  0~0.4wt.% 在  $1100^\circ\text{C}$  燒結持溫 3 小時，以測量陶瓷體壓電及介電特性的變化。由 XRD 圖發現此陶瓷系統，存在斜方晶形相對稱 (orthorhombic phase) 晶體結構。 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  陶瓷沒摻雜  $k_p$  值約 0.29、 $k_t$  值約 0.57。 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  摻雜  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  0.1wt.% 時， $k_p$  值約 0.42、 $k_t$  值約 0.59。系統適當的摻雜有助於  $k_p$ 、 $k_t$  值提升。

**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

壓電陶瓷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。銻鈦酸鉛  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 是壓電最為重要的材料，但是材料組成中含鉛成分，製造過程中將對環境造成污染。為了解決這個問題，不含鉛的壓電陶瓷是未來研究的重點。許多科學家已針對壓電陶瓷無鉛替代材料這個問題，目前研究出以鈮酸鈉鉀  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$  [NKN] 為主的固溶系統，此系統有較佳的壓電性質。但是鈮酸鈉鉀陶瓷製程中採用熱壓燒結等，這些特殊技術不利於工廠大量製造。鈮酸鈉鉀陶瓷若是在一般空氣中燒結，由於相穩定度受限於  $1140^\circ\text{C}$  所以不能在較高溫度燒結，導致於陶瓷體密度較低相對的特性就較差，所以此類材料有不易合成、不易燒結緻密、潮解及導電等問題。最近文獻[1-5]發現鈮酸鈉鉀  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$  [NKN]，若添加屬於鐵電性鈣鈦礦  $\text{ABO}_3$  結構的化合物在一般空氣中燒結就可得到緻密性陶瓷，但電特性仍需改善。目前一些科學家已針對鈮酸鈉鉀  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  系統添加其他鈣鈦礦來改善其緻密性及電特性性質[5]，本研究採用  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  當作無鉛壓電陶瓷系統研發重點，摻雜  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  至系統中變化 0~0.4wt.% 成分來探討其壓電及介電特性。

## 二、實驗方法與量測

材料的合成製備是以固相反應法進行，主要的無鉛壓電陶瓷系統採用



0.97(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.03Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>，主系統原始粉末是採用純度99%以上的Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>，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°C持溫4小時。接著將這些磨碎後的粉末摻雜Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>摻雜比例為0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%。球磨均勻混合12小時後，經過烘乾及添加黏劑並經100mesh過篩後，在700kg/cm<sup>2</sup>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，燒結條件固定1100°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°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[6]，使用HP4194低頻阻抗分析儀。在1kHz時測量電容損失、介電常數，同時震盪頻率、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、一些異常行為。晶粒平均尺寸大小是利用線截距法(line intercept method) [7]來求得。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(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.03 Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>摻雜 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0~0.4 wt% 在1100°C / 3小時之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Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>摻雜後並不影響其結構。

圖2顯示0.97(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.03 Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>摻雜摻雜不同 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 成份(0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%)之SEM顯微照片，當摻雜 0.1wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>時可得到較高的密度。晶粒成長且孔洞較少緻密度較高，而摻雜百分比越高時，因孔洞較多，緻密度開始降低這可能是因為過份摻雜所造成的結果。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進行先行揮發，可減少燒結體本身內部粉末揮發的損失。燒結條件為1100°C持溫3小時，而燒結後每個成分其燒結密度情形。

圖3顯示0.97(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.03 Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>系統1100°C/3h摻雜不同Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>成份(0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%)對測量密度之曲線圖。當未摻雜時其密度較低，當摻雜0.1wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>其緻密度較高，摻雜比例越高時，因孔洞較多，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 $k_p$ 與 $k_t$ 也依序往上升因此選定3 kV/mm為極化電場。本實驗 $k_p$ 與 $k_t$ 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 $k_p$ 與 $k_t$ ，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fa(振盪)、fr(反振盪)將所得到的值帶入公式(1)中，所算出的值如圖.4與圖5之 $k_p$ 與 $k_t$ 值。

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

圖4 顯示0.97(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.03 Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>系統 1100°C / 3 小時摻雜 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 不同成份(0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%)對平面機電耦合因素曲線圖。當未摻雜Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 其  $k_p$  值明顯的偏低，當摻雜0.1wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 其 $k_p$  值比較高，而摻雜百分比越高時， $k_p$ 值開始降低，對照密度值有同樣情形。而對於0.97NKN-0.03BNKT 陶瓷在1100°C/3小時其 $k_p$  值為 0.29。當Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>摻雜0.1wt%， $k_p$  值為 0.42。

圖 5 顯示 0.97(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.03 Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 系統 1100°C / 3 小時摻雜 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 不同成份(0wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%)對厚度機電耦合因素曲線圖。當未摻雜 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 其  $k_t$  值明顯的偏低，當摻雜 0.1wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 其  $k_t$  值比較高隨著摻雜 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 重量百分比增加時  $k_t$  值開始降低，而對於 0.97NKN-0.03BNKT 陶瓷在 1100 °C/3 小時其  $k_t$  值為 0.57，當 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 摻雜 0.1 wt%， $k_t$  值為 0.59。

圖 6 顯示 0.97(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.03 Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 系統 1100°C / 3 小時摻雜 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 不同成份(0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%)對介電長數曲線圖。當未摻雜 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 其介電常數值明顯的偏低，當摻雜 0.1wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 其介電常數值較高而摻雜百分比越高時，因孔洞較多介電常數值開始降低，對照密度值有同樣情形。

圖 7 顯示 0.97(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.03Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 系統摻雜 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 不同成份(0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 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 0.1 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 時機械品質因素有最大值，而介電損失有最小值。

#### 四、結論

本研究選 0.97(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.03Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 系統 1100°C / 3 小時摻雜 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 不同的比例，摻雜量為 0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%，觀察陶瓷體特性的變化，並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，當Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>摻雜百分比為 0.1 wt%，其孔隙較小緻密度較高，並有較高的介電常數值約1400。
- (2) 0.97(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>- 0.03 Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>，當 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 摻雜百分比為 0.1 wt%時，有最大的  $k_p$  及  $k_t$  值約 0.42 及約 0.59；適當的摻雜有助於  $k_p$ 、 $k_t$  值提升。

#### 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] Tadashi Takenaka, Hajime Nagata, Yuji Hiruma, (2008), Current Developments and perspective 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.
- [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  $\text{ZnO}$  and  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  ceramics, J.Am.Ceram.Soc., **73**(1), 106-114

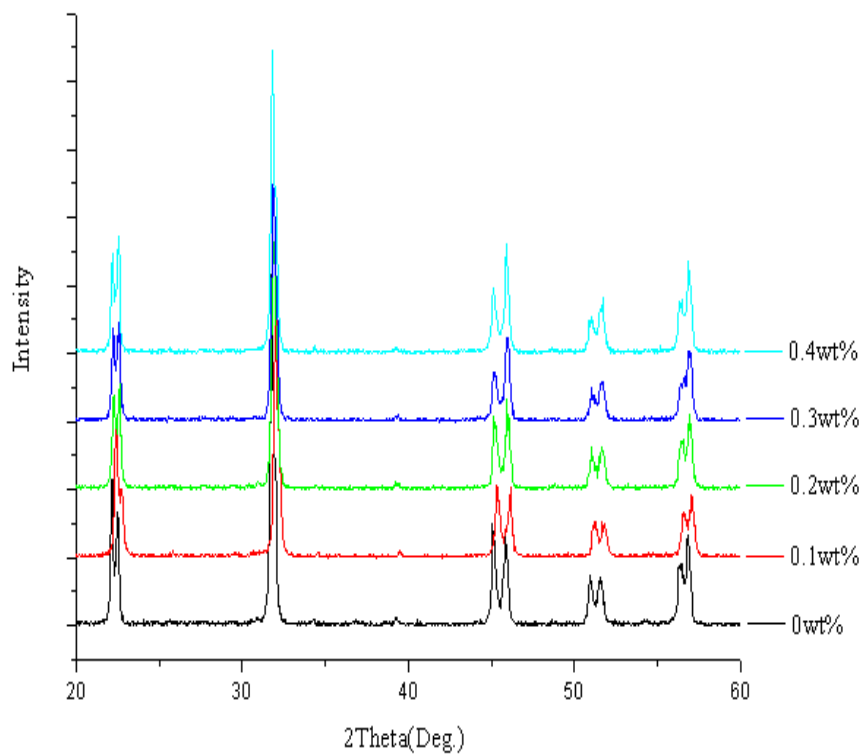
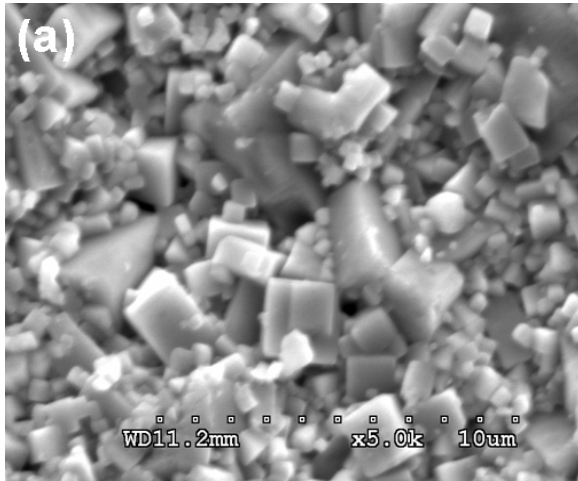
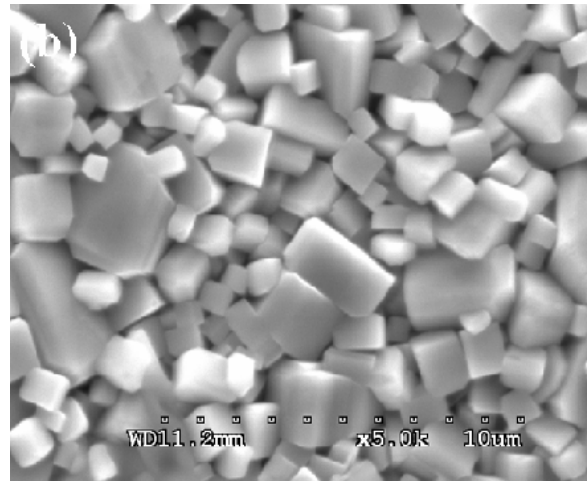


圖1：0.97(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.03Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>系統1100°C / 3 小時在摻雜不同Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>成分的XRD 圖

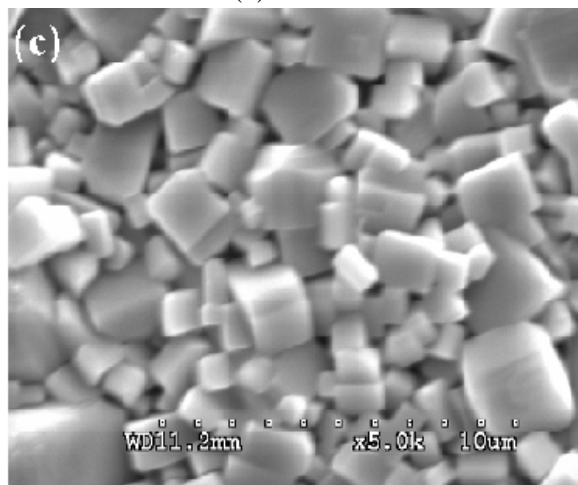




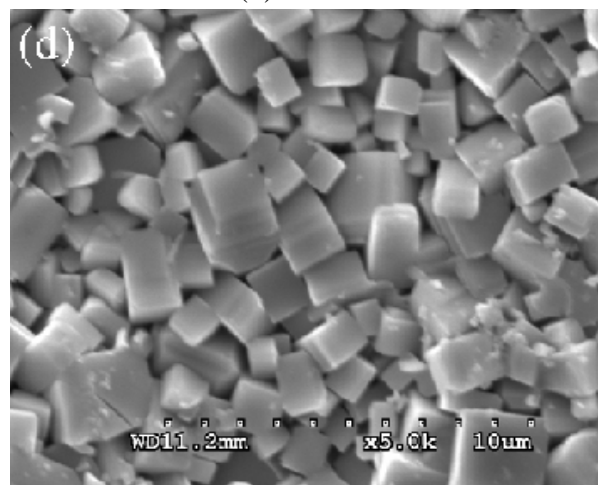
(a) 0 wt%



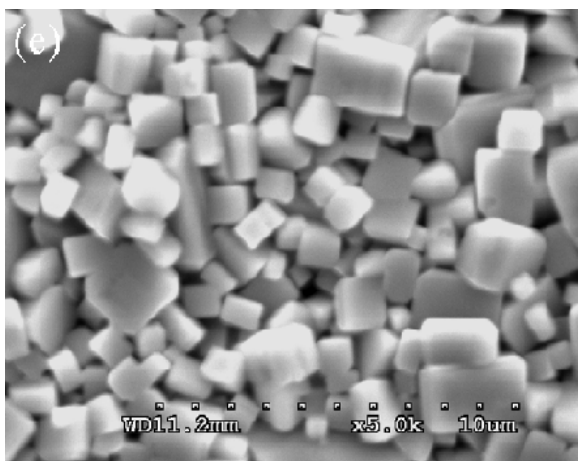
(b) 0.1 wt%



(c) 0.2 wt%



(d) 0.3 wt%



(e) 0.4 wt%

圖 2:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}$  系統  $1100^\circ\text{C}$  / 3 小時摻雜不同  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (a) 0 wt%、(b) 0.1 wt%、(c) 0.2 wt%、(d) 0.3 wt%、(e) 0.4 wt% 之 SEM 圖。

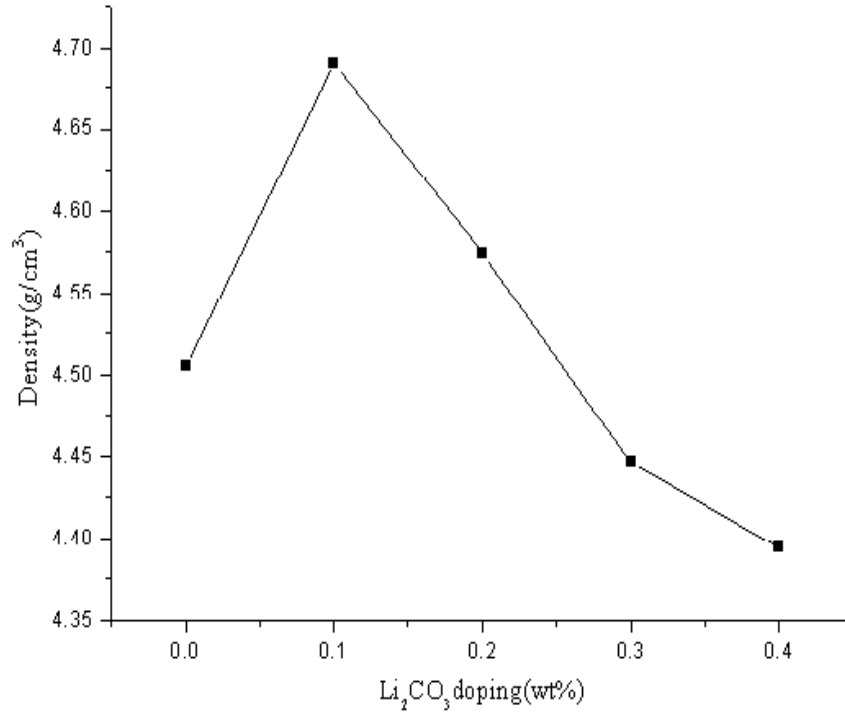


圖 3:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  系統  $1100^\circ\text{C}$  / 3 小時摻雜不同  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  對測量密度曲線圖。

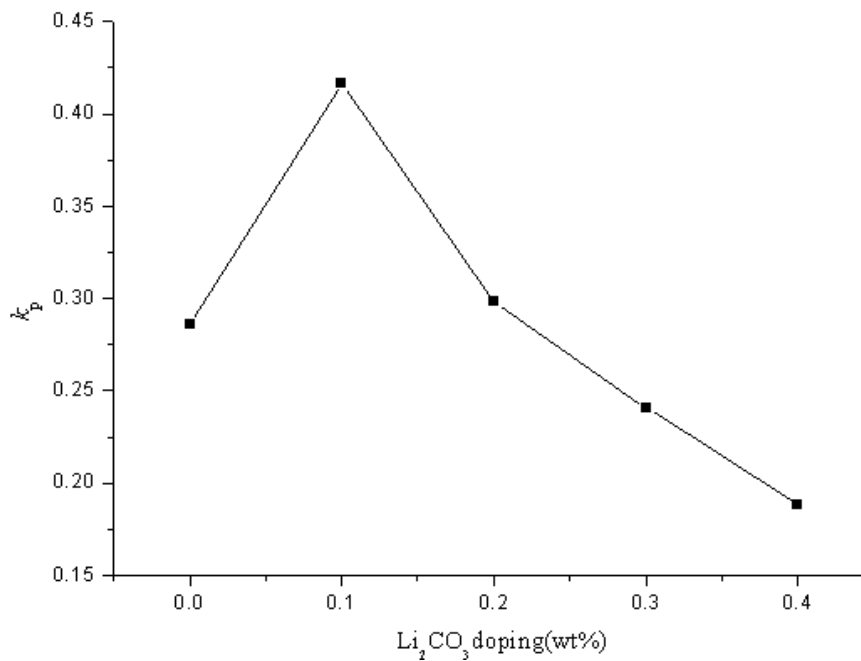


圖 4:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  系統  $1100^\circ\text{C}$  / 3 小時摻雜不同  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  對平面機電耦合因素曲線圖。



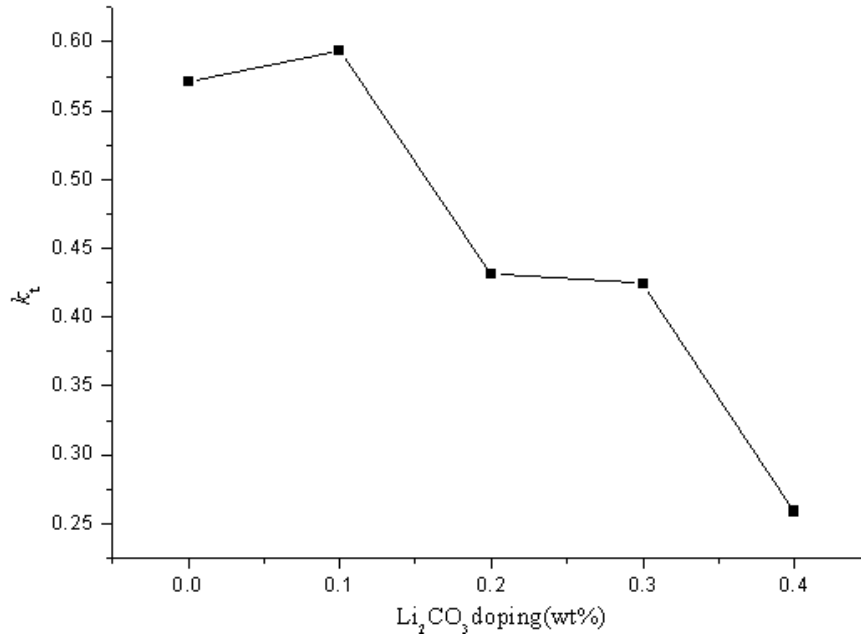


圖 5:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  系統  $1100^\circ\text{C}$  / 3 小時摻雜不同  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  對厚度機電耦合因素曲線圖。

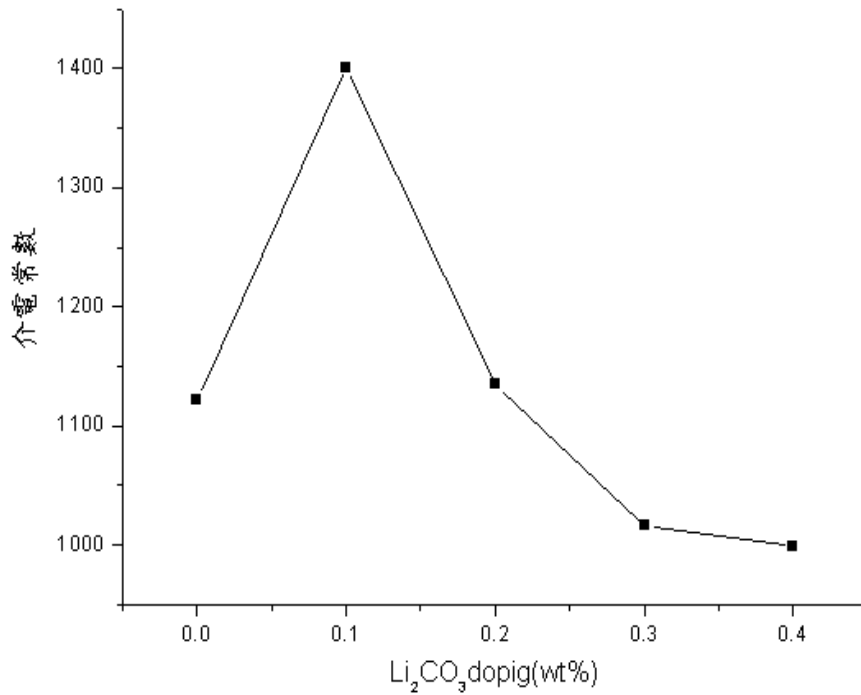


圖 6:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  系統  $1100^\circ\text{C}$  / 3 小時摻雜不同  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  對介電常數曲線圖。



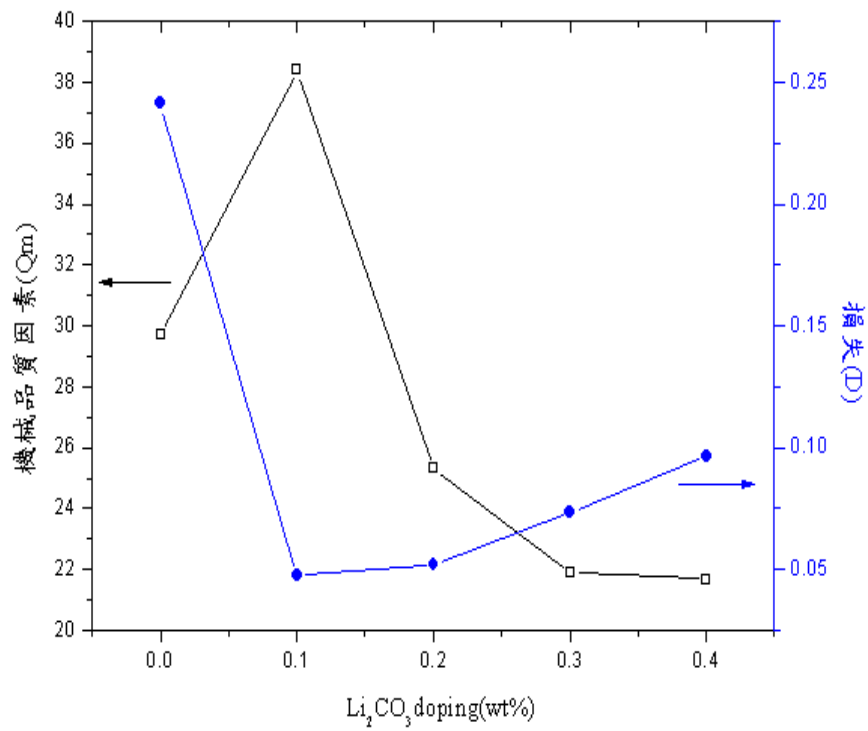


圖 7:  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$  系統  $1100^\circ\text{C}$  / 3 小時摻雜不同  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  對機械品質因素及介電損失曲線圖。

