

摻雜三氧化二錳對其「鉍酸鈉鉀-鈦酸鈹鈉鉀陶瓷系統」壓電及介電特性之影響

魏明秋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

研發無鉛的壓電材料為新的趨勢，本研究為利用固態反應法合成 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統，分別摻雜 0 wt.%、0.1 wt.%、0.2 wt.%、0.3 wt.%、0.4 wt.%、0.5 wt.% 之 Mn_2O_3 ，燒結 1100°C 持溫 5hrs。由 XRD 分析結果顯示系統及摻雜成份皆為鈣鈦礦結構，其晶體結構均為對稱性斜方晶相(Orthorhombic)。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 Mn_2O_3 系統時，其機械品質因素 Q_m 、平面機電耦合因素 k_p 分別為 42、0.30，經摻雜 0.1 wt.% 之 Mn_2O_3 其機械品質因素 Q_m 、平面機電耦合因素 k_p 獲得有效提升，分別為 86、0.38。系統 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 0.1 wt.% 之 Mn_2O_3 其介電損失 $\tan \delta$ ，由 0.235 有效降低至 0.036。所以摻雜少量之 Mn_2O_3 對其 0.97($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) $\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統提供改善其陶瓷製程及電特性的有效方法之一。

關鍵詞：鉍酸鈉鉀、鈦酸鈹鈉鉀、燒結、壓電性質、介電性質

一、緣由與目的

壓電陶瓷是一種機械能與電能互相轉換的功能性陶瓷可應用範圍相當廣泛。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]發表鋯鈦酸鉛(PZT)系列的壓電陶瓷，自此鋯鈦酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [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。最近文獻[2]中發現以鉍酸鈉鉀($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) 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 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ 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($k_p \sim 41\%$)。此外，以無鉛壓電陶瓷基材中加入第二種甚至第三種組成化合物，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[3-6]。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 Mn_2O_3 成份分別摻雜 0.1 wt.%~0.5 wt.%，來探討其壓電及介電特性。

二、實驗方法與量測

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 、



TiO₂，配置成 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ 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 12hrs 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 4hrs 後自然降溫，接著將煅燒後的粉末搗碎研磨，進行 Mn₂O₃ 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/cm² 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 24 hrs 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。

三、結果與討論

圖 1 為 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃，摻雜不同 Mn₂O₃ 成份(0 wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%)燒結 1100°C/5 小時的 XRD 圖。由圖中可看出這些燒結後的陶瓷並無影響到系統主體的結構，其晶格結構為斜方晶系。

圖 2 為 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃，摻雜不同 Mn₂O₃ 成份(0 wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%)燒結 1100°C/5 小時的 SEM 圖。由結果發現當 Mn₂O₃ 摻雜百分比為 0.1wt% 時其緻密度明顯的較高，晶粒有明顯的成長，且晶粒大小較一致，而摻雜百分比越高時，晶粒成長較不一致有孔隙，這可能是因為過份摻雜所造成的結果。

圖 3 為 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃，摻雜不同 Mn₂O₃ 成份(0 wt%、0.1 wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%)燒結 1100°C/5 小時的密度關係曲線圖。當 Mn₂O₃ 未摻雜時，晶粒較不一致且有孔洞，當 Mn₂O₃ 摻雜至 0.1 wt% 時可得到較高的密度，晶粒成長且孔洞較少緻密度較高，而當 Mn₂O₃ 摻雜百分比越高時，因晶粒成長較不一致有孔隙，密度開始降低對照 SEM 顯微照片有相同情形。

圖 4 為 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃，摻雜不同 Mn₂O₃ 成份(0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%、0.5 wt%)燒結 1100°C/5 小時的介電常數關係曲線圖。當 Mn₂O₃ 摻雜 0.1 wt% 其介電常數值比較高，而摻雜百分比越高時，因晶粒



成長較小介電常數值開始降低，對照密度值有同樣情形。

圖 5 為 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，摻雜不同 Mn_2O_3 成份(0 wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%)燒結 $1100^\circ\text{C}/5$ 小時的平面機電耦合因素關係曲線圖。由圖中可看出當 Mn_2O_3 摻雜 0.1wt% 時， k_p 值較高，而摻雜百分比越高時， k_p 值開始降低，對照密度有同樣情形。

圖 6 為 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，摻雜不同 Mn_2O_3 成份(0 wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%)燒結 $1100^\circ\text{C}/5$ 小時的厚度機電耦合因素關係曲線圖。由圖中可看出未摻雜 Mn_2O_3 時， k_t 值明顯較高，摻雜百分比越來越多時， k_t 越來越下降。

圖 7 為 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，摻雜不同 Mn_2O_3 成份(0 wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%)燒結 $1100^\circ\text{C}/5$ 小時的機械品質因素及介電損失關係曲線圖。當摻雜百分比為 0.1wt% 的 Mn_2O_3 損失比未摻雜來的低，所以機械品質因數也較高，因為 Mn_2O_3 發揮硬性摻雜的效應，而損失跟機械品質因數成反比關係。

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 Mn_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) 由密度曲線圖及 SEM 可發現 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ 當摻雜 0.1wt.% Mn_2O_3 時，晶粒成長較均勻且孔隙較小，緻密度較高，並有較高的介電常數值約 1196。
- (2) $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ 時平面機電耦合因素約為 0.30，當摻雜 0.1wt.% Mn_2O_3 時，有較佳的平面機電耦合因素約為 0.38。
- (3) $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ 未摻雜時，機械品質因素及損失約為 42、0.2349，當摻雜 0.1wt.% Mn_2O_3 時，有較佳的機械品質因素和損失約為 86、0.0359。

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),鋅鈦鈳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 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ceramics, *J.Am.Ceram.Soc.*, **73**(1), 106-114.

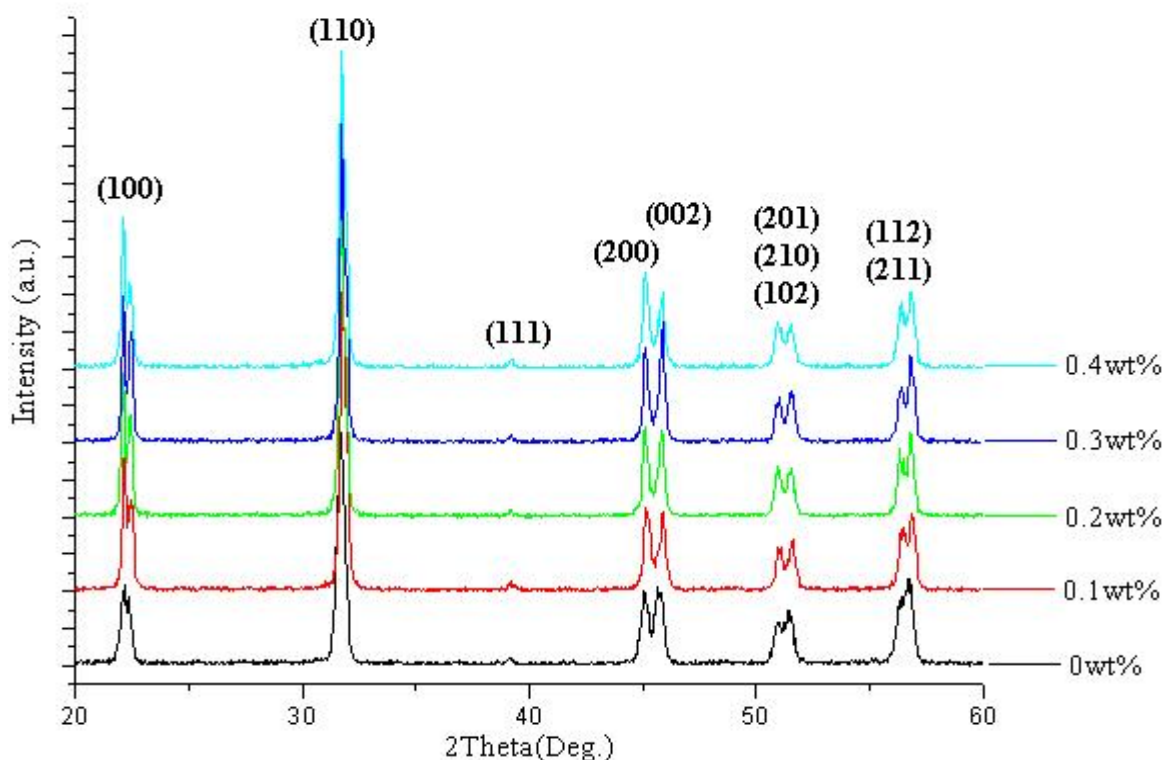


圖1. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統 $1100^\circ\text{C}/5$ 小時摻雜不同 Mn_2O_3 成份之XRD曲線圖。

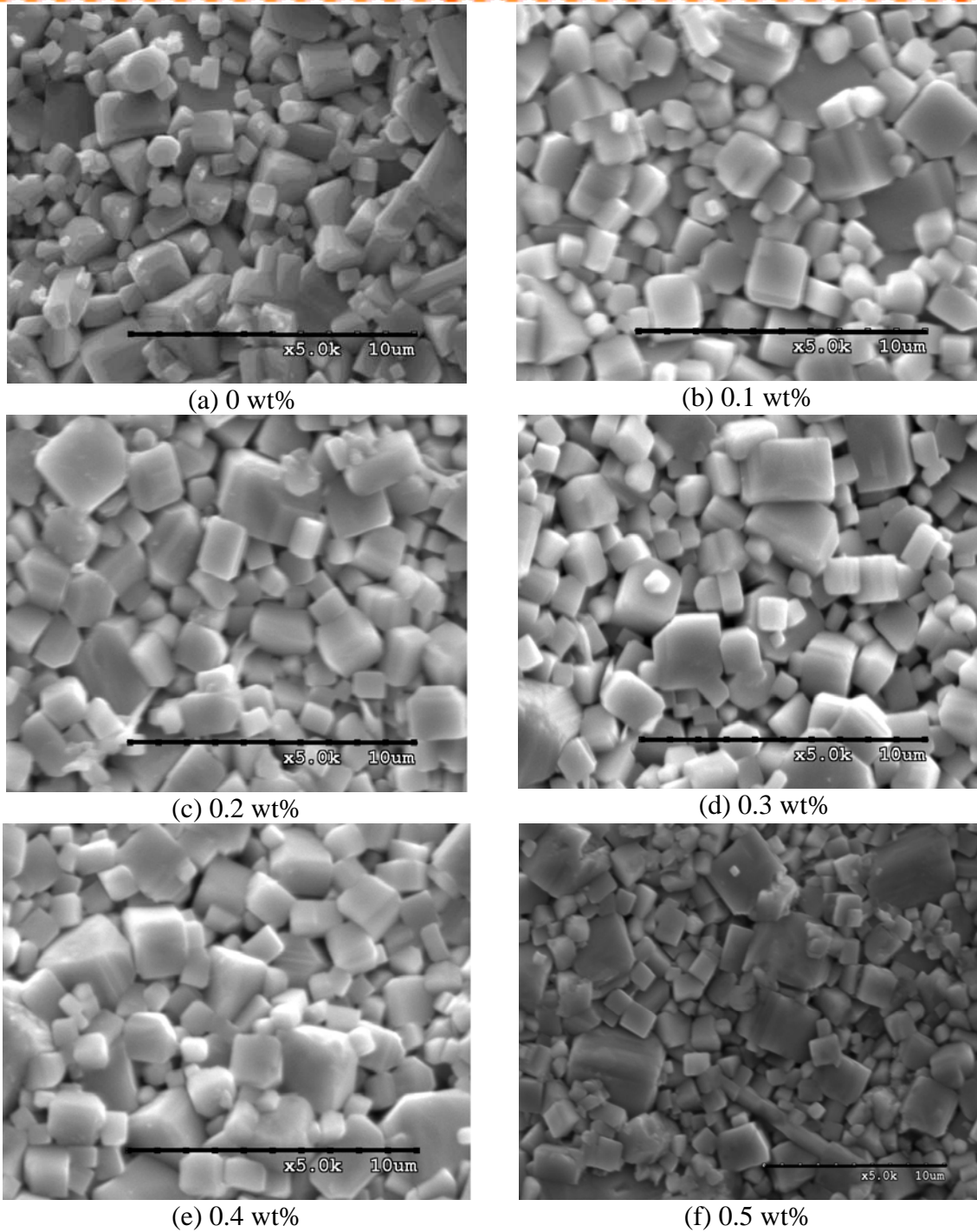


圖 2. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}$ 系統 1100°C / 5 小時摻雜不同成分 Mn_2O_3 之 SEM 圖 (a) 0 wt% (b) 0.1 wt% (c) 0.2 wt% (d) 0.3 wt% (e) 0.4 wt% (f) 0.5 wt%

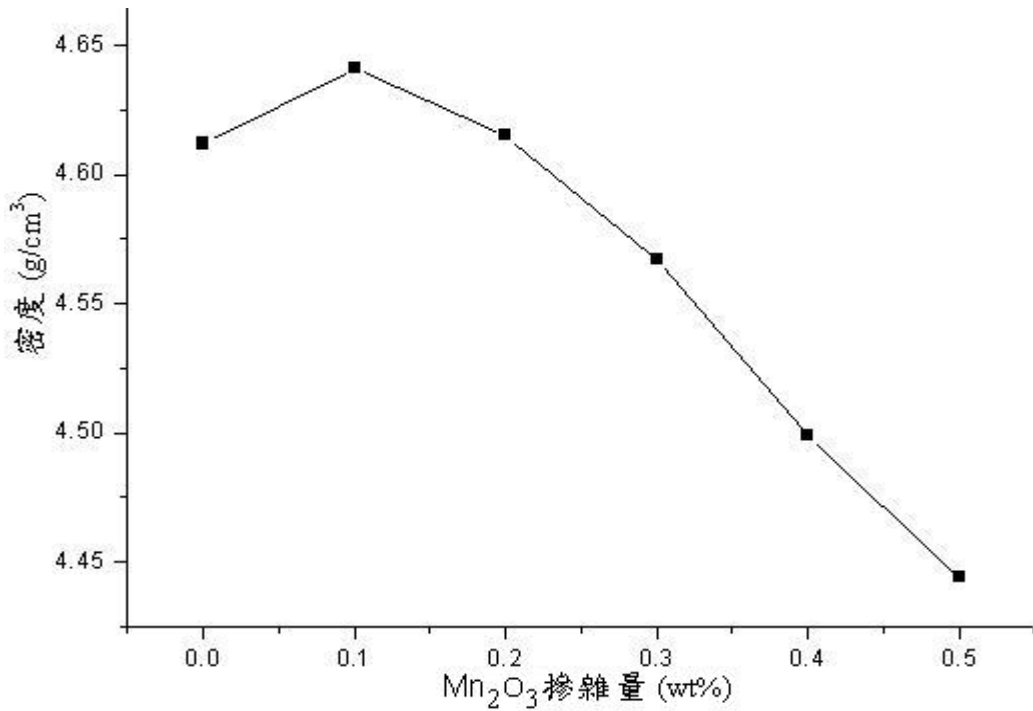


圖3. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，摻雜不同 Mn_2O_3 成份燒結 $1100^\circ\text{C}/5$ 小時之密度關係曲線圖。

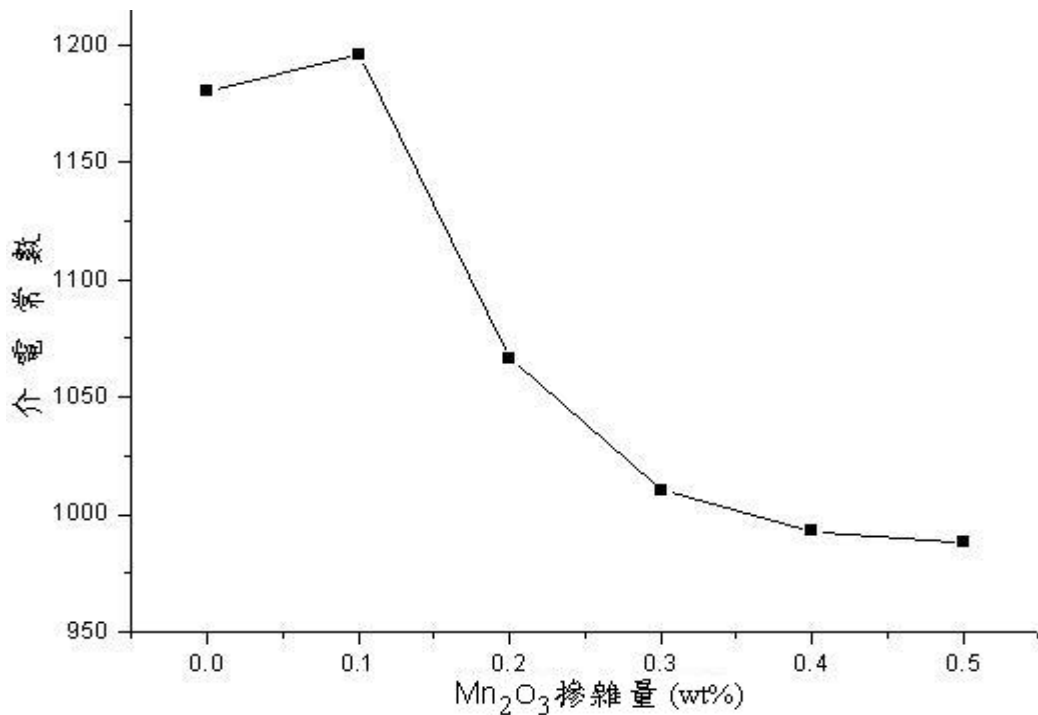


圖4. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，摻雜不同 Mn_2O_3 成份燒結 $1100^\circ\text{C}/5$ 小時之介電常數關係曲線圖。



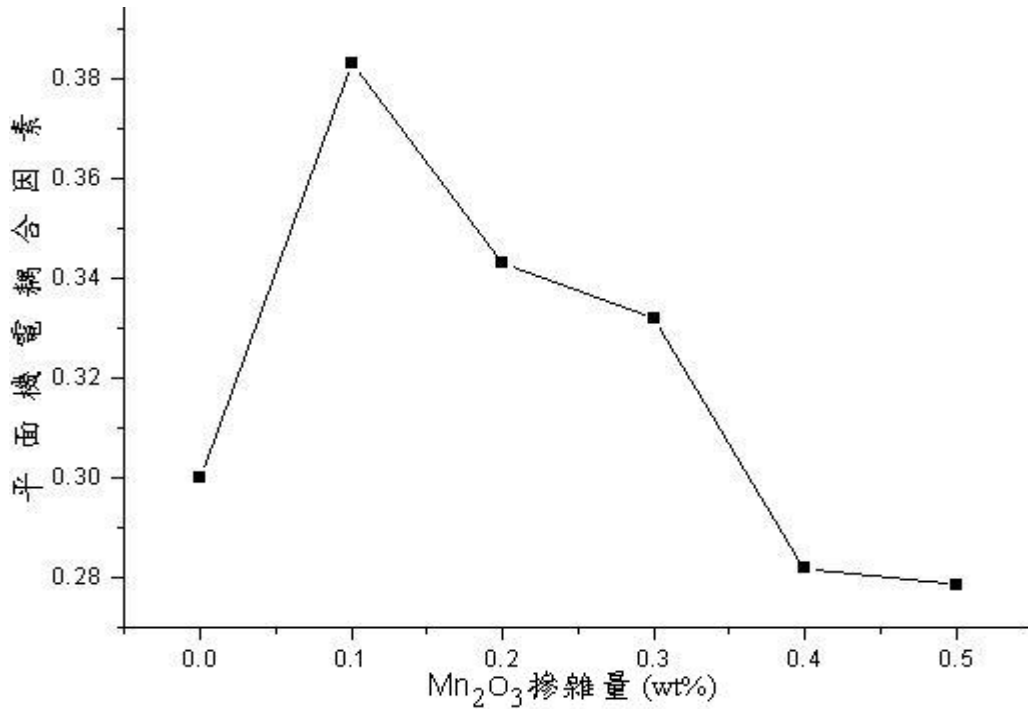


圖5. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，摻雜不同 Mn_2O_3 成份燒結 $1100^\circ\text{C}/5$ 小時之平面機電耦合因素(k_p)關係曲線圖。

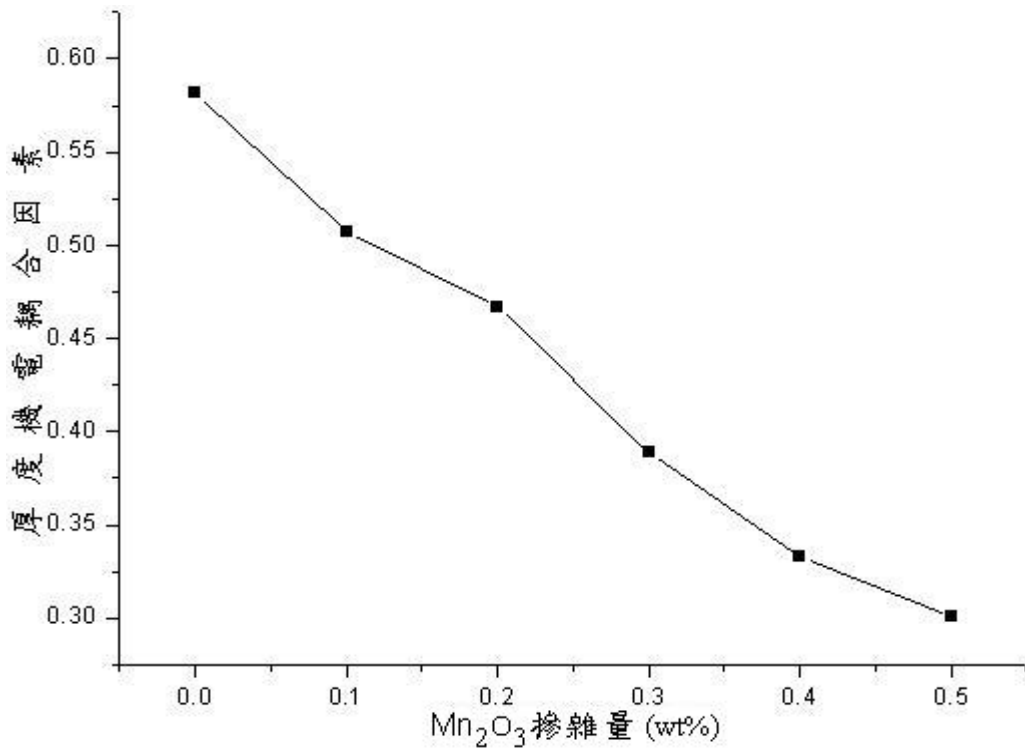


圖6. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，摻雜不同 Mn_2O_3 成份燒結 $1100^\circ\text{C}/5$ 小時之厚度機電耦合因素(k_t)關係曲線圖。



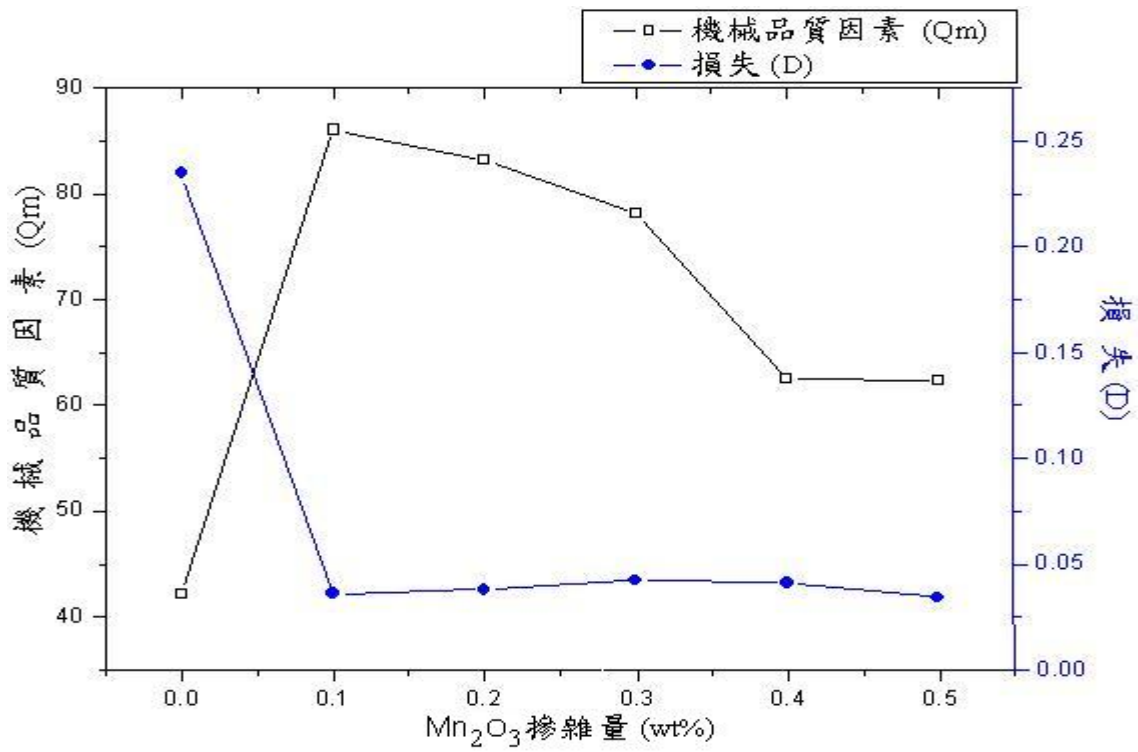


圖7. $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ ，摻雜不同 Mn_2O_3 成份燒結 $1100^\circ\text{C}/5$ 小時之機械品質因素(Qm)及介電損失(D)關係曲線圖。

