

「鈮酸鈉鉀-鈦酸鉍鈉鉀壓電陶瓷系統」摻雜五氧化二鈮其 物理及電特性之影響

王俊惠^{1,2} 林書賢¹

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

本論文提出最新無鉛壓電陶瓷系統『 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 』摻雜 Nb_2O_5 ，藉由不同的摻雜比例，研究無鉛壓電陶瓷相對較佳的壓電及介電特性。由 XRD 圖發現主系統晶格結構為斜方晶相，摻雜 Nb_2O_5 (0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%) 並無影響到系統的晶相結構。在主系統摻雜 Nb_2O_5 重量百分比達 0.2 wt%，由 SEM 觀察其孔隙較小、緻密度較高；因為屬於軟摻雜效應，所以有效提高機電耦合因素及介電常數值，平面機電耦合因素可達約 0.41，厚度機電耦合因素可達約 0.55，並且有較高的介電常數值約 1289。

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

鋇鈦酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (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°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。文獻[1-5]發現鈮酸鈉鉀 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ [NKN]，若添加屬於鈣鈦礦 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[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 Nb_2O_5 至系統中變化 0~0.4 wt.% 成分來探討其介電及壓電特性。

二、實驗方法與量測

以固相反應進行製作，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 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 進行調配。將配好粉末和酒精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坩堝高溫煅燒，煅燒條件為 950°C 持溫 4 小時，接著將這些磨碎後的粉末摻雜 Nb_2O_5 摻雜比例為 0 wt% ~ 0.4 wt



%。球磨均勻混合12小時後，經過烘乾添加黏劑並經100 mesh 過篩後，在700 kg/cm² 壓力進行壓模，最後可得直徑15 mm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120~200 °C、電場強度為3~4 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[7]。

三、結果與討論

圖1 顯示 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃摻雜 Nb₂O₅ (0 ~ 0.4 wt%) 在1100°C/5小時之XRD(X-ray diffraction)圖。觀察系統46°~48°仍為斜方晶相，也就是說系統在Nb₂O₅摻雜後並不影響其結構。

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 摻雜不同 Nb₂O₅ 成份(0 wt%~0.4 wt%)之SEM照片。系統未摻雜時晶粒較小且孔洞較多、緻密度較低，當摻雜 Nb₂O₅ 0.2wt% 時可得到較高的密度，因晶粒成長且孔洞較少緻密度較高，而摻雜 Nb₂O₅ 超過0.2 wt%時，隨著摻雜百分比越高時，因晶粒反而變小，且密度降低，這可能是因為過份摻雜所造成的結果。

圖3 顯示 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03 Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ 摻雜不同 Nb₂O₅ 成份(0 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Nb₂O₅ 0.2 wt%其緻密度較高，摻雜比例越高時，因晶粒成長較小，密度開始降低。

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[6]，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)即可得到平面機電耦合因素及平面機電厚度因素值，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 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03 Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ 摻雜不同 Nb₂O₅ 成份(0 wt%~0.4 wt%)對 k_p 之曲線圖。當摻雜 Nb₂O₅ 0.2 wt% 其 k_p 值比較高，而摻雜百分比越高時， k_p 值開始降低，

圖5 顯示 0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03 Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ 摻雜不同 Nb₂O₅ 成份(0wt%~0.4wt%)對 k_t 之曲線圖。當摻雜 0.2 wt% Nb₂O₅ 時比起其他較高摻雜，有較高之 k_t 值，當摻雜 Nb₂O₅ 越高時， k_t 值越低。



圖 6 顯示摻雜不同 Nb_2O_5 成份(0 wt%~0.4 wt%)對介電常數曲線圖。當未摻雜 Nb_2O_5 其介電常數值明顯的偏低，當摻雜 Nb_2O_5 0.2 wt% 其介電常數值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 7 顯示 $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 摻雜不同 Nb_2O_5 成份(0 wt%~0.4 wt%)對機械品質因素和損失曲線圖。由圖中可看出不摻雜 Nb_2O_5 時，機械品質因素較高，損失較低，而 Nb_2O_5 摻雜比例增加時，機械品質因素隨之降低，介電損失也隨之升高，這是因軟性摻雜造成晶域容易轉動，使得機械品質因數降低，介電損失增加。

四、結論

$0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ [0.97NKN-0.03BNKT] 系統摻雜 Nb_2O_5 (0~ 0.4 wt%) 在 $1100^\circ\text{C}/5$ 小時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 0.97NKN-0.03BNKT 系統摻雜 0.2 wt% Nb_2O_5 時，孔隙較小緻密度較高，並有較高的介電常數值約 1289。
- (2) 0.97NKN-0.03BNKT 系統摻雜 0.2 wt% Nb_2O_5 時有最高的 k_p 值約 0.41、 k_t 值約 0.55。
- (3) 0.97NKN-0.03BNKT 系統摻雜 Nb_2O_5 ，機械品質因素隨之降低，介電損失也隨之升高，這是因軟性摻雜造成晶域容易轉動。

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 prospective of lead-free piezoelectric ceramics, Japan Society of Applied Physics **47**[5], 3787-380.
- [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 ZnO and $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ceramics, *J.Am.Ceram.Soc.*, **73**(1), 106-114.



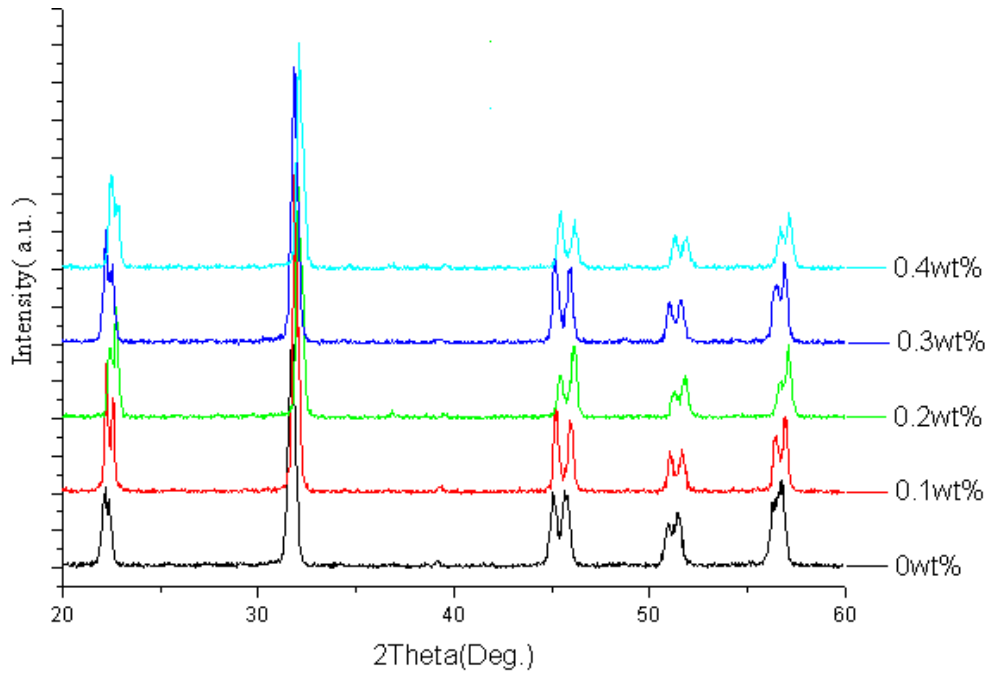
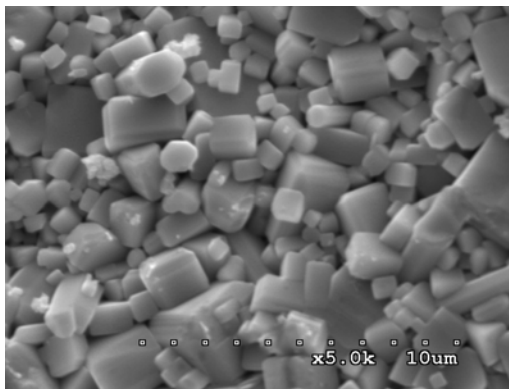
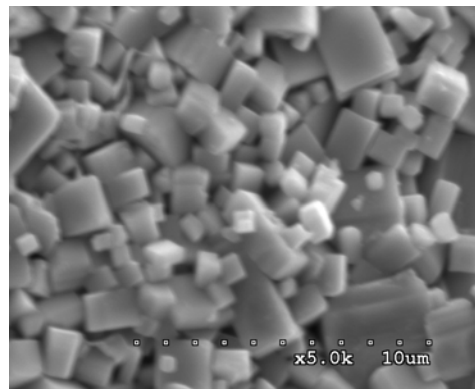


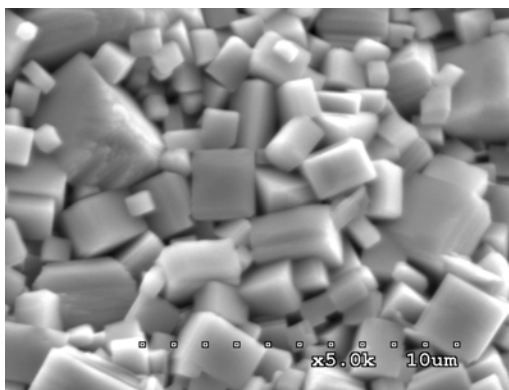
圖 1: $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統摻雜不同 Nb_2O_5 成分的 XRD 圖。



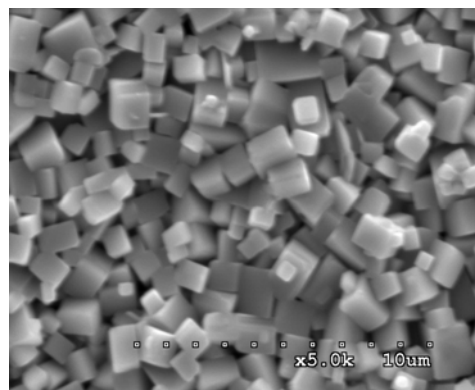
(a) 0 wt%



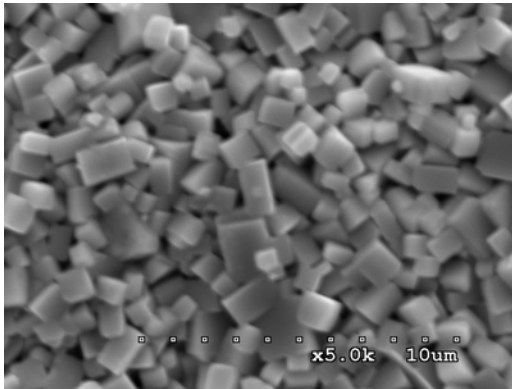
(b) 0.1 wt%



(c) 0.2 wt%



(d) 0.3 wt%



(e) 0.4 wt%

圖 2: $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統 1100°C / 3 小時摻雜不同 Nb_2O_5 (a) 0 wt%、(b) 0.1 wt%、(c) 0.2 wt%、(d) 0.3 wt%、(e) 0.4 wt% 之 SEM 圖。

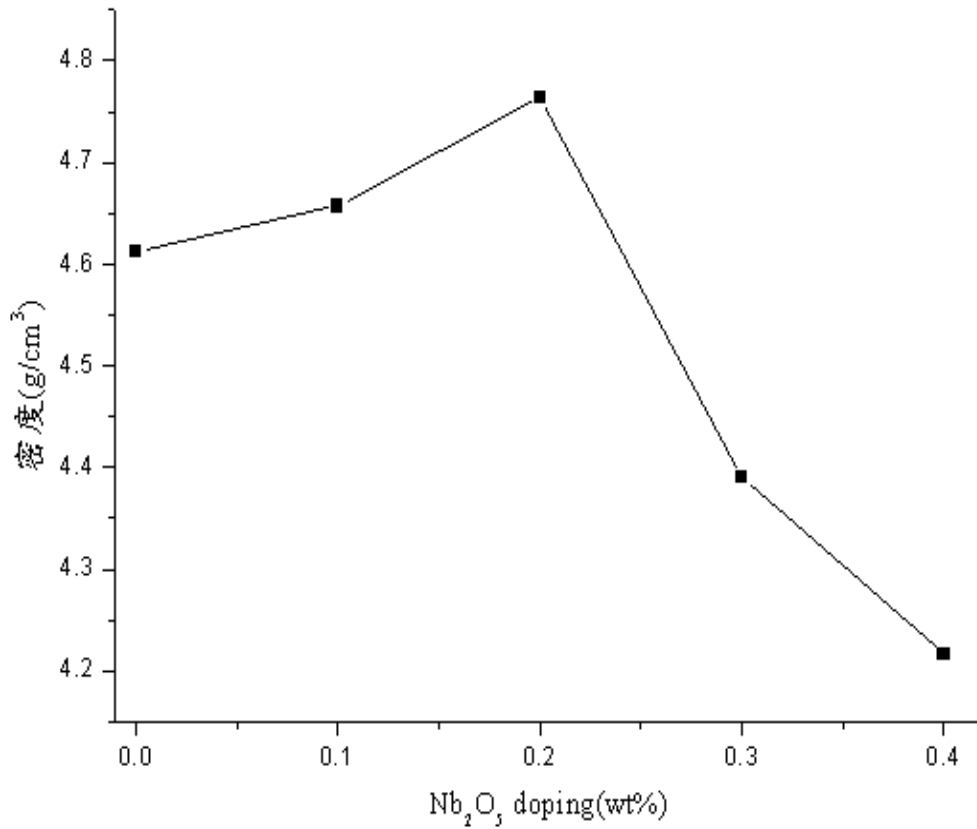


圖 3: $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統摻雜不同 Nb_2O_5 之密度曲線圖。



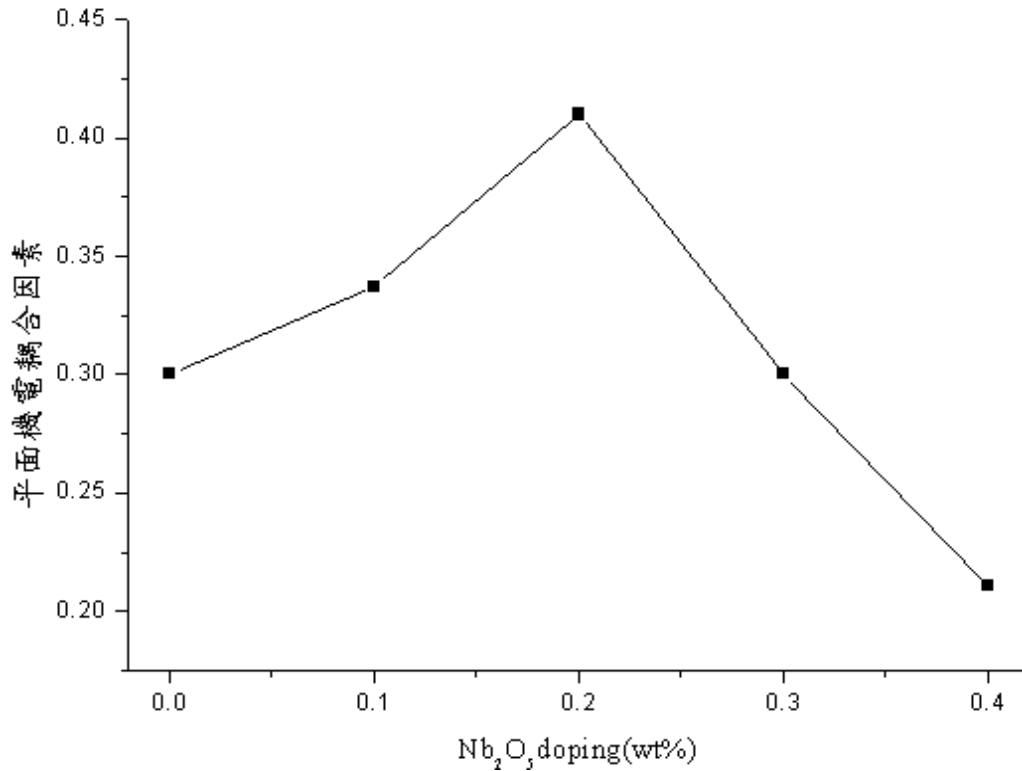


圖4：0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃系統摻雜不同Nb₂O₅之平面機電耦合因素曲線圖。

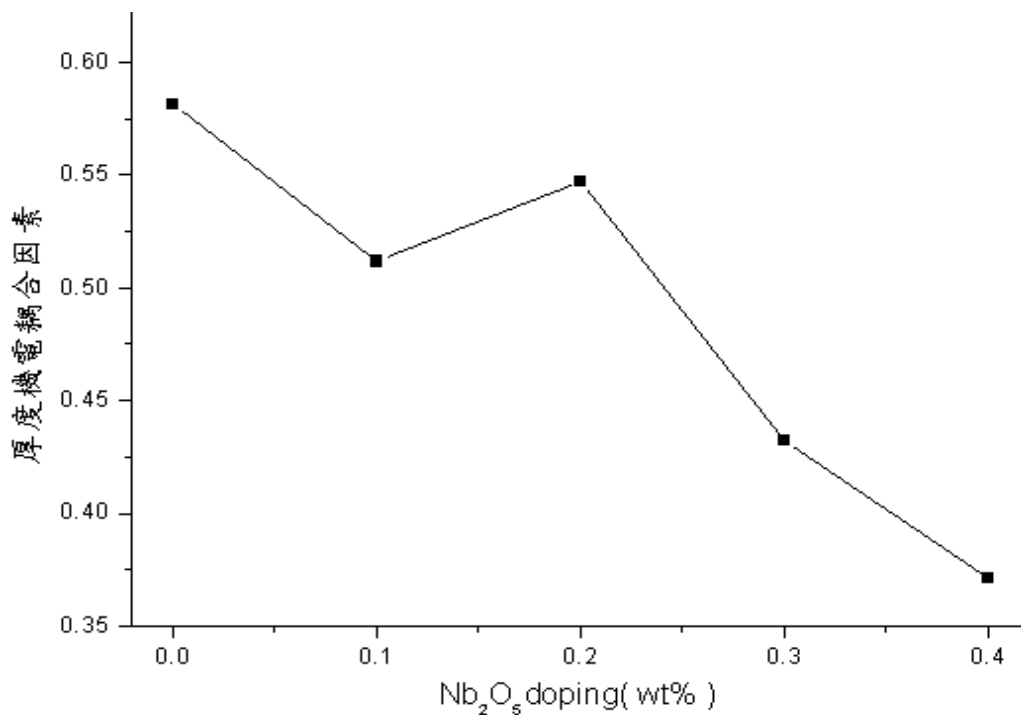


圖5：0.97(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃系統摻雜不同Nb₂O₅之厚度機電耦合因素曲線圖。



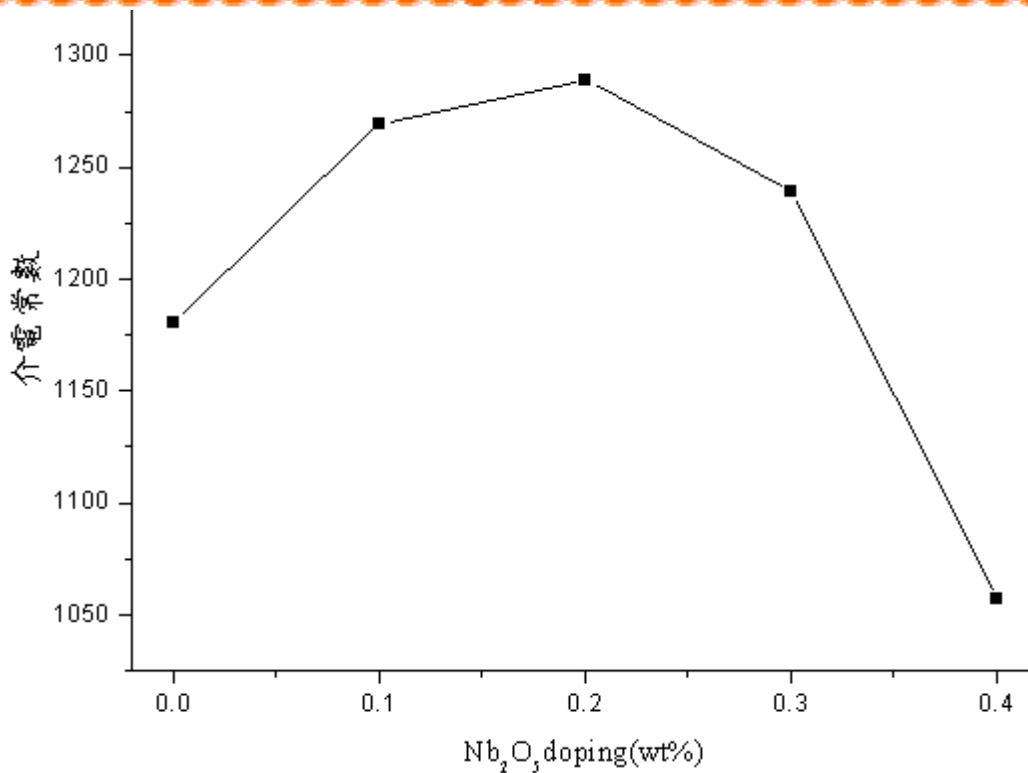


圖 6：0.97($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 -0.03 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統摻雜不同 Nb_2O_5 之介電常數曲線圖。

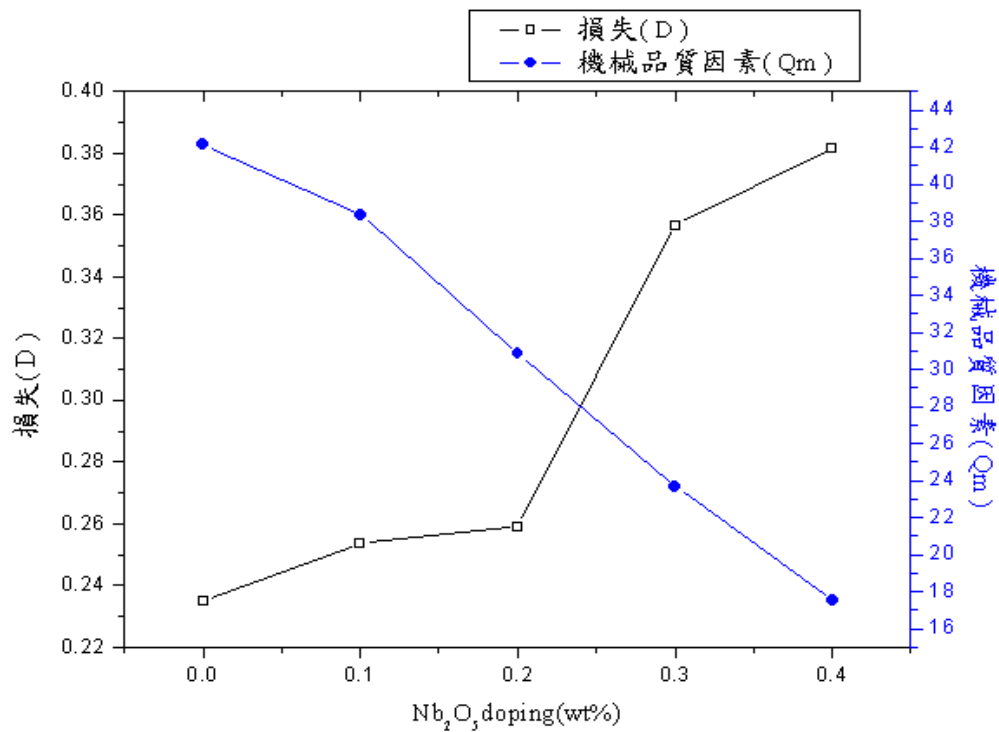


圖 7：0.97($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 -0.03 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ 系統摻雜不同 Nb_2O_5 之機械品質因素及介電損失曲線圖。

