

Effects of Doping BiFeO₃ on Microstructure and Piezoelectric Properties of [(K_{0.458}Na_{0.542})_{0.96}Li_{0.04}]- (Nb_{0.85}Ta_{0.15})O₃ Ceramics

Zhao Li¹, Zu-pei Yang*

School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Shaanxi Xi'an, China
Email: yangzp@snnu.edu.cn

Abstract: Piezoelectric ceramics (1-x) [(K_{0.458}Na_{0.542})_{0.96}Li_{0.04}](Nb_{0.85}Ta_{0.15})O₃-xBiFeO₃ are prepared by traditional ceramic process. The phase structure is analyzed. Effects of Doping BF on Microstructure and Piezoelectric Properties of KNLNT Ceramics were investigated. The result reveal that the pure perovskite structures and piezoelectric properties of KNLNT ceramics by BF content addition. The piezoelectric constant of d₃₃ increased firstly and decreased subsequently with the increase in content of BF. The properties were best when the content of BiFeO₃ x=0.004: d₃₃=261 pC/N, K_p=0.6, Q_m=42, T_c=337.86.

Keywords: Piezoelectric ceramics; KNLNT; BiFeO₃; Piezoelectric properties

压电陶瓷结构和性能的影响

李 照¹, 杨祖培*

陕西师范大学 化学与材料科学学院, 陕西西安, 中国, 710062
Email: yangzp@snnu.edu.cn

摘要: 用传统固相反应法制备了结构致密的 (1-x) [(K_{0.458}Na_{0.542})_{0.96}Li_{0.04}](Nb_{0.85}Ta_{0.15})-O₃-x BiFeO₃ 压电陶瓷, 研究了掺 BiFeO₃ 对陶瓷晶体结构和压电性能的影响。结果表明随 BiFeO₃ 的加入, 均能得到具有纯钙钛矿结构的陶瓷, 另外, BiFeO₃ 的掺杂量陶瓷的压电性能影响很大: 随着 BiFeO₃ 含量的增加其压电常数 d₃₃ 先升高后降低, 陶瓷致密性变好, 各项性能都有提高。x=0.004 时: d₃₃=261 pC/N, K_p=0.60, Q_m=42, T_c=337.86

关键词: 压电陶瓷; KNLNT; BiFeO₃; 压电性能

1 引言

铌酸钾钠 (KNaO₃, 简称 KNN) 基无铅压电陶瓷以其压电性高、介电常数小、频率常数大和密度小等特点而具有较好的应用前景, KNN 体系陶瓷被认为是最具有吸引力的无铅压电陶瓷体系之一, 受到人们的广泛关注。纯的 KNN 具有较高的居里温度 (T_c = 420°C) 和较强的铁电性 (P_r ≈ 33 × 10⁻⁶ C / cm²) [1-3]。Egerton 和 Dillon 最先报道了 KNN 压电陶瓷的压电性能, 特别是 Na / K=1 时 KNN 陶瓷的机电耦合系数达到峰值, 压电性能良好。[4] 但是, KNN 压电陶瓷有一个很大的缺点, 采用传统固相反应法难以获得致密性良好的陶瓷体。原因有两个: (1) KNN 的相稳定性被限在 1140°C, 大于 1140°C KNN

将不能以固态形式存在。所以更高的烧结温度不能达到, 这就阻碍了 KNN 陶瓷体的致密化。(2) 由于在烧结过程中 Na₂O 和 K₂O 的挥发, 使化学计量比发生偏离, 导致产生另外一种 K₄Nb₆O₇, 当物质遇到潮湿的环境时, 非常容易潮解。这些极大地限制了该材料的应用[5]。

为了改善 KNN 压电陶瓷的性能, 目前国内外学者从添加第二组元、添加烧结助剂、离子取代改性和改变制备技术四个方面对 KNN 无铅压电陶瓷做了大量的研究。Zuo 等人研究了 BiFeO₃(BF) 掺杂量对 KNN 陶瓷的压电性能的影响。认为 KNN—BF 体系陶瓷的准同型性相界 (MPB) 在 BF 的掺杂量为 1% 左右, BF 的掺杂量大于 1% 后其压电性能陡降 [6]。由于 KNN 陶瓷对烧结温度非常敏感, 其烧成温度通常较窄。到目前为止, 针对 KNN—BF 体系的烧结

基金项目: 自然科学基金基础研究计划基金资助项目 (2009JZ003)

特性的研究还没有文献报道。但是 BiFeO_3 在室温下是一个斜方六面体的钙钛矿结构的铁电强耦合体。 BiFeO_3 具有很高的居里温度 ($T_c = 836^\circ\text{C}$)，较好的铁电性能^[7]， BiFeO_3 熔点较低 (930°C)， Bi^{3+} 和 Fe^{3+} 均能与钙钛矿晶格固溶，可对压电性能起到掺杂改性作用。有研究表明，加有 BF 的 PbTiO_3 陶瓷的烧结温度可从 1250°C 降低到 1100°C ，可见 BiFeO_3 是一种非常有效的低烧结助剂^[8]。

2 实验

本实验组分为 (1-x) $[(\text{K}_{0.458}\text{Na}_{0.542})_{0.96}\text{Li}_{0.04}](\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})\text{O}_3$ -x BiFeO_3 采用原料： Nb_2O_5 (99.9%)、 Na_2CO_3 (99.8%)、 K_2CO_3 (99%)、 Li_2CO_3 (98%)、 Ta_2O_5 (99.99%)、 TiO_2 (99.99%)、 Bi_2O_3 (99%)、 Fe_2O_3 (99%) 按照 (1-x) KNLNT-xBF (x=0、0.002、0.004、0.006、0.008) 进行配料。将预烧粉体用玛瑙研钵研细，加入 PVA (5%) 进行造粒，过筛，300MPa 下干压成型 (模具内径 1.5cm)，排胶温度 500°C 保温 2h。将排胶后的试样在 1130°C 下烧结 3.5h 得到陶瓷片^[9-10]。用细纱纸将圆片试样上下表面打磨抛光后，在两面涂覆银浆， 880°C 烧渗银电极保温 30 分钟，炉冷，得到镀银样品。采用日本理学 D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪 (Cu α 射线) 对陶瓷样品进行进行相结构分析，采用 FEI 公司的 Quanta200 型扫描电子显微镜 (SEM) 对微观结构进行观察分析。将烧好的银电极，采用 AgilentE4980A 测试频率为 (10、100 和 1000 kHz) 的 ϵ_m 和 T_c ，采用 TH2818 型自动 LCR 测试仪测试 1k Hz 下各组分试样的介电常数 ϵ_r 及介电损耗 $\tan\delta$ ，在 80°C 的硅油中加直流电压 3.5kV/mm 极化 30min，再带电冷却至室温自然老化 24h 后测试压电性能，根据谐振 2 反谐振法采用由 HP4294A 型测试谐振频率和反谐振频率，计算出 k_p 。

3 结果与讨论

3.1 BiFeO_3 不同含量 KNLNT 陶瓷微观组织结构的影响

图 1 为不同 BiFeO_3 含量的 KNLNT 陶瓷的 XRD 图谱。由图可知，所有组分均为四方相结构。说明 BiFeO_3 可以完全进入 KNLNT 晶格中形成共熔体，使样品保持纯的钙钛矿结构。

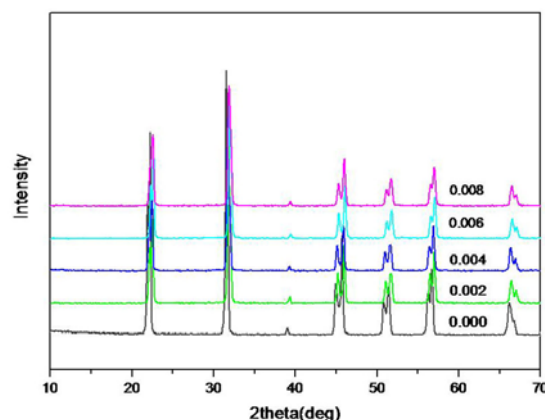


Fig 1. XRD patterns of KNLNT ceramics with different content of BiFeO_3

图 1. 不同 BiFeO_3 含量的 KNLNT 陶瓷的 XRD 图谱

3.2 BiFeO_3 不同含量对陶瓷显微结构的影响

图 2 为不同含量 BiFeO_3 的陶瓷样品的表面 SEM 照片。从图可知，随着 BiFeO_3 含量的增大，晶粒尺寸逐渐减小，同时伴随有液相出现。

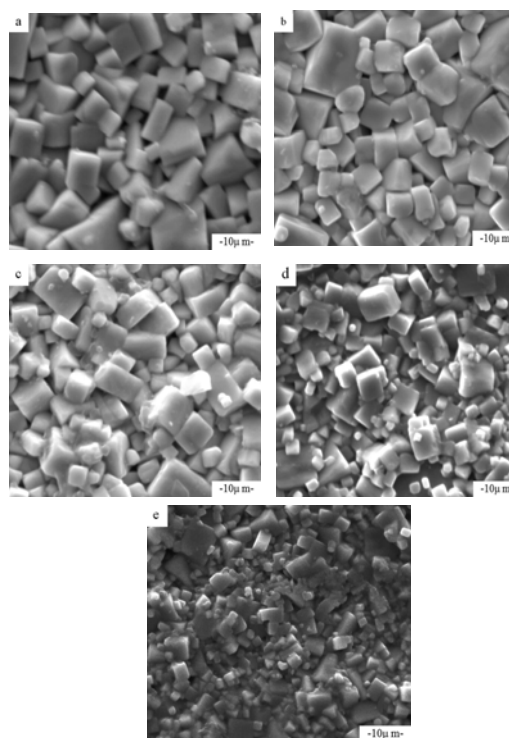


Fig 2. SEM photographs of KNLNT ceramics with different BF content

图 2. (1-x) KNLNT-xBF 陶瓷的 SEM 照片

3.3 BiFeO_3 不同含量对陶瓷的密度的影响

图 3 为不同 BiFeO₃ 含量陶瓷的密度，从图中看出掺入 BiFeO₃ 后陶瓷密度先增大后减小。当 x=0.004 时其密度最大。图 3 的密度曲线与图 2 的变化结构相一致。

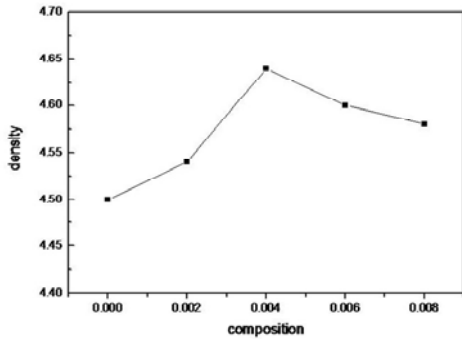


Fig 3. Density of KNLNT ceramics vs composition

图 3. BF 含量与 KNLNT 陶瓷密度的关系

3.4 BiFeO₃ 不同含量对陶瓷压电性能的影响

图 4 为 BiFeO₃ 含量对陶瓷样品压电常数 d_{33} 、机电耦合系数 K_p 的影响。从图中可以看出，随着 BF 含量的增加，陶瓷的 d_{33} 和 K_p 先变大后变小，但加入 BF 后的 d_{33} 和 K_p 都比基体的大。当 x=0.004 时，陶瓷压电性能最佳 $d_{33}=261\text{pC/N}$ ， $K_p=0.6$ 。

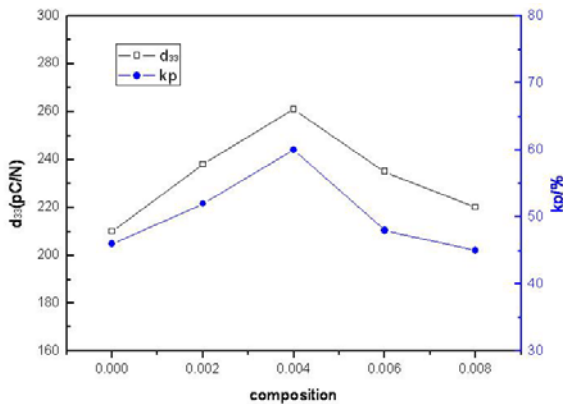


Fig 4. d_{33} and K_p of KNLNT ceramics with different BF content

图 4 不同 BF 含量对 KNLNT 陶瓷 d_{33} 和 K_p 的影响

3.5 BiFeO₃ 不同含量对陶瓷铁电性能的影响

图 5 为不同 BiFeO₃ 含量时的电滞回线，随 BiFeO₃ 含量增加，陶瓷电滞回线的饱和程度越来越大。与基体比较剩余极化率 P_r 降低，矫顽场变大。

3.6 BiFeO₃ 含量对陶瓷铁电性能的影响

图 6 为不同 BiFeO₃ 含量时，在 1KHz 时的介温图谱。从图中可看出，其 T_c 在 350°C 左右能够满足实际应用要求。但与基体不同的是，掺入 BiFeO₃ 后常温区 ppt 消失。这说明掺入 BF 会提高陶瓷的热稳定性。图 7 是居里温度和介电常数随 BiFeO₃ 含量的变化，从图 7 可以看出随着 BiFeO₃ 含量的增加，KNLNT 陶瓷样品的居里温度 T_c 逐渐减小，陶瓷的最大介电常数 ϵ_m 先增大后减小，当 x=0.004 时， ϵ_m 最高。

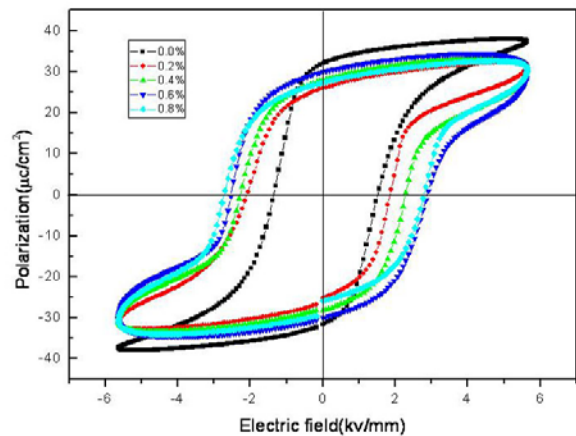


Fig 5. P-E hysteresis loops of KNLNT ceramics with different BF content

图 5 不同 BF 含量的 KNLNT 陶瓷的电滞回线

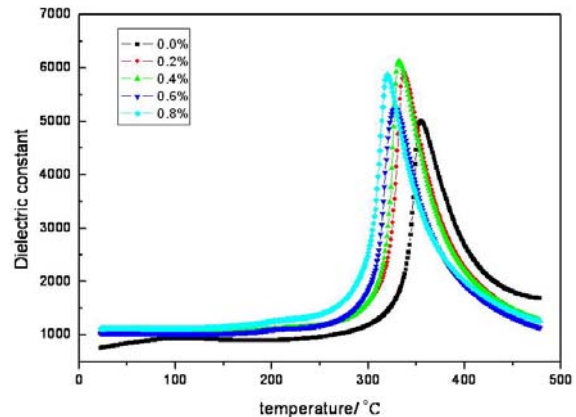


Fig 6. Temperature dependence of dielectric constant of KNLNT ceramics with different BF content

图 6 不同 BF 含量的陶瓷在 1KHz 时的介温图谱

4 结束语

本论文采用了传统固相法制备了 (1-x) KNLNT-xBF 无铅压电陶瓷，通过加入不同量的 BiFeO₃ 获得

了高的电学性能,良好的温度稳定性并降低了烧结温度(1150°C降到 1130°C)。

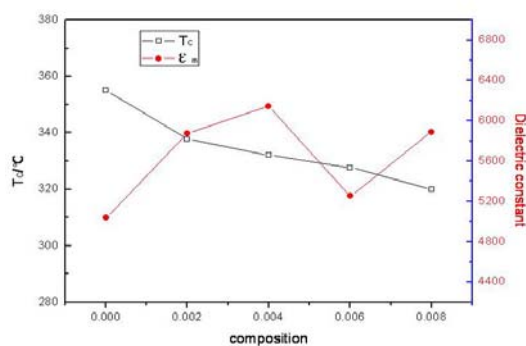


Fig7. T_c and ϵ_m as different BF content
图 7. T_c 和 ϵ_m 随 BF 含量的变化曲线

BiFeO_3 的加入有助于 KNN 基压电陶瓷的致密化,以提高陶瓷的各项电学性能。当 $x=0.004$ 时,可获得致密性最好,晶粒发育良好,晶粒生长饱满且均匀,晶界清晰及气孔小,电学性能良好的陶瓷样

品。其电性能: $d_{33}=261$ pC/N, $K_p=0.6$, $T_c=337$ 、 $Q_m=42$ 、 $\epsilon_m=6346$ 。

References (参考文献)

- [1] Egerton L, Dillon D M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium sodium niobate [J]. J Am Ceram Soc, 1959, 42(9): 438-440.
- [2] Haertling G H. Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1967, 50(6): 329-331.
- [3] Jaeger R E, Egerton L. Hot pressing of potassium-sodium niobates [J]. J Am Ceram Soc, 1962, 45(5): 09-211.
- [4] Egerton L, Dillon D M. J. Am. Ceram. Soc. 1959. 42: 438.
- [5] Kakimoto K, Masuda I, Ohsato H, Europ. Ceram. Soc. 2004. 13: 2719-2722.
- [6] Zuo R Z, Ye C, Fang X S. J. Phys. Chem. Solids, 2008, 69 (1): 230-235.
- [7] Cheng J, Li N, Cross L E. J. Appl. Phys., 2003, 94 (8) : 5153-5157.
- [8] LU Peng-xian, WANG Gai-min, MA Qiu-hua. China Ceramics. 2006, 42(6): 18-20.
路朋献, 王改民, 马秋花. 中国陶瓷, 2006, 42 (6) : 18-20.
- [9] Yunfei Chang, Zu-pei Yang, Difei Ma, Zonghuai Liu, and Zenglin Wang. Journal of Applied Physics 104, 024109, (2008).
- [10] Minhong Jiang, Xinyu Liu and Guohua Chen. Scripta Materialia 60 (2009) 909-912.