

K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃系無鉛介電陶瓷之研究

蘇修賢¹ 鄭雲軒¹ * 鄭建民¹ 陳開煌²

¹南台科技大學電子系 ²東方技術學院電子與資訊工程系

在本研究中，將分別使用傳統固態反應法在(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃(簡稱 KNN)系介電陶瓷中摻雜不同量的 Li₂CO₃ 形成(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃+xLi₂CO₃ 介電陶瓷，並且使用 Ta₂O₅ 取代 Nb₂O₅ 來形成 K_{0.5}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Ta_x)O₃ 介電陶瓷，並藉由 XRD、SEM、介電常數、相對密度等的分析，來得到最佳組成與製程參數。由實驗結果可以很明顯的看出，摻雜 Li₂CO₃ 可提高居禮溫度(T_c)約 20~50 °C 至 465 °C，其中，由形變相界區(MPB)之分析可知此時 KNN 之晶相會由正方晶結構轉變成立方晶結構，且其介電常數也會隨著溫度之增加而明顯地增加；另一方面，在 KNN 系介電陶瓷中，使用 Ta₂O₅ 來取代部分的 Nb₂O₅ 將會使其燒結溫度由 1100 °C 增加至 1120 °C，其平均晶粒大小為 3 μm 且其相對密度可高達理論密度(4.51g/cm³)的 95.6 %。最後，Li 摻雜 KNN 系介電陶瓷以及 Ta 取代 KNN 系陶瓷之介電和燒結特性將在本研究中有詳盡的探討。

關鍵字：(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)、固態燒結法、介電陶瓷、介電常數、相對密度

1. 前言

隨著國際環保意識的提高，使得許多含有對於環境及人體健康有疑慮的元素及材料已被漸漸被禁止使用，像 PZT 系列之陶瓷材料，均含有大量的有毒物質氧化鉛(PbO)。這類陶瓷材料不論在生產、使用及廢棄處理過程中，都會對人體健康與生態環境造成嚴重性的危害。因此，這類陶瓷材料在燒結過程中(燒結溫度高於 1200 °C)，鉛會不斷的揮發，除了會對環境造成嚴重污染之外，也對人類健康帶來相當大的危害。另外，在製備過程當中需要採用密封燒結的方式來防止鉛的揮發，這樣一來反而增加生產的成本，同時也存在產品難以獲得均一性的品質控制。至今，含有鉛及大部份含鉛的化合物已從 2002 年開始實施階段性廢止。而針對目前仍以含鉛的 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)為主的壓電陶瓷材料來說，持續尋找可替代的材料仍為現今刻不容緩之議題。

在 1955 年 NBS 發展了一種高壓電應變常數 d₃₁ 的鉍鈦酸鉛壓電陶瓷(PZT)，從此鉍鈦酸鉛這種材料就普遍被應用於壓電致動器的領域範疇。在 1956 年 Rosen 研發了一種結合正逆壓電效應的壓電元件應用於能量轉換的壓電製品，並應用其偏極性與機械振動為媒介傳遞電能，稱之為壓電變壓器 (Piezoelectric Transformer) [3-4]。在 1959 年日本學者 Eiichi Fukada 在超音波的期刊上發表一些具有焦電、壓電與介電效應的聚合物為論文，例如：聚偏二氟乙烯、乙烯基氟化物等非晶系聚合物，而這些多被應用在留聲機讀取頭、超音波傳感器或麥克風等商品上[3]。在 1960~1970 年間，科學家們開始往材質方面的軟硬做開發，在鉍鈦酸鉛中加入錳、鐵、鈷、鎳、鋅、鎘、鎂等離子可增加硬度，加入釧、鈮、鎢、鎘、鎂、鋇、鈾、鈾等離子可增加軟度。1971 年，美國 Sandia National Lab. 開發出具有電光效應的壓電陶瓷(PLZT)，利用其獨特的電光效應與記憶效應應用於光開關、光學調變器、快門元件等等產品[1-5]。

壓電材料按其化學組成和形態分為壓電單晶、壓電陶瓷、壓電聚合物及複合壓電材料 4 類。其中壓電陶瓷系列品種眾多，應用廣泛，特別是用它製作的濾波器、微位移器、驅動器和感測器等，被廣泛應用到航空航太等高新技術領域及國民的日常生活中，成為不可缺少的現代化關鍵材料和結構。與其他種類的壓電材料比較，它具有了化學性質安定，容易加工成各類形狀、尺寸及任意控制極化方向的产品。摻雜是實現材料特性改良的有效方法之一，通過摻雜調節材料組成，可以達到調節或改變功能材料性能的目的，同時還可以有效降低陶瓷的燒結溫度，因而適量摻雜是新型材料開發

的一個重要方向。

目前許多相關的研究報告認 KNbO₃ 系統為較有可能取代 PZT 的材料系統，但這類材料有著不易合成、不易燒結緻密、潮解及導電的問題。而在介電性的 KNbO₃ 與反介電性的 NaNbO₃ 的固溶系統方面 (K_{1-x}Na_x)NbO₃，其為一具有 perovskite structure 的材料，且擁有優良的性質，如高的相轉換溫度(T_c ≈ 420 °C)、高的殘留極化量(Pr ≈ 33 μC/cm²)、高的機電耦合因數(kp ≈ 48%)，因此其固溶系統亦有機會具有良好的壓電性質，是以將針對 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ 之固溶系統進行後續之研究。

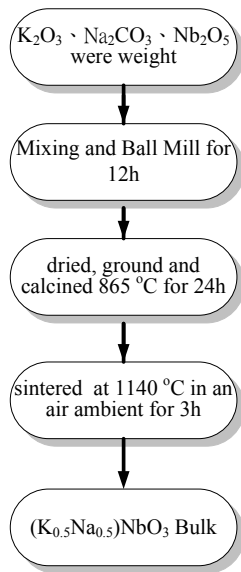
本研究為了進一步開發出新的介電性質優良之 K_xNa_{1-x}NbO₃ 材料，首先以材料晶體結構(XRD)的觀點著手進行探究，並選定在 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ 主要是因為 NaNbO₃ 添加在 0.01~0.3 mol% 時，會產生太多晶相不匹配的情形，進而發生 KNN 材料本身均一性的問題，根據 KNN 相圖以及前人文獻探討過鈣鈦礦(ABO₃)材料之情形，其最佳特性選用在 0.5 mol% 為 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (簡稱 KNN)，希望藉此實驗的結果建立出材料之晶體結構和介電性之間的關係。最後選定前人尚未探討且較有可能擁有介電性與壓電性的添加物系統進行研究，並選定摻雜 Li²⁺ 及 Ta²⁺ 作為取代物，各別加入 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ 中，一是以摻雜 Li²⁺ 合成 (1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃+xLi₂CO₃ 陶瓷，二是以 Ta²⁺ 取代 Nb²⁺ 的位置合成 K_{0.5}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Ta_x)O₃ 陶瓷，分析以上各種陶瓷樣品且進一步利用此關係進行後續之材料開發。故本研究將針對本系統做詳盡的晶體結構以及介電特性分析，並藉由實驗結果探討其材料的應用性。

2. 實驗步驟

本實驗採傳統的陶瓷粉末製程，其流程如圖 1 所示。自製塊材以傳統固態燒結製程技術採用 K₂CO₃、Na₂CO₃、Nb₂O₅ (>99.5% 純度)作為原始粉末，。首先計算與調配粉末所需要的重量與莫數將粉末之後，加入乙醇球磨 12 小時，使其混合均勻，再放入烘箱中烘乾，使其凝結成固狀，之後再研磨 60 分鐘後，進行 865 °C 4 小時的煅燒，以油式壓模機製出所需要的塊材。然後將靶材放入高溫爐持溫去除黏劑，再將去完黏劑的靶材以 1060 °C 到 1140 °C 來進行燒結，以形成本實驗所需的塊材。

物性量測方面以 X 光繞射分析儀(X-ray diffraction, XRD)來分析粉末之晶向排列與排向。另外從掃描式電子顯微鏡

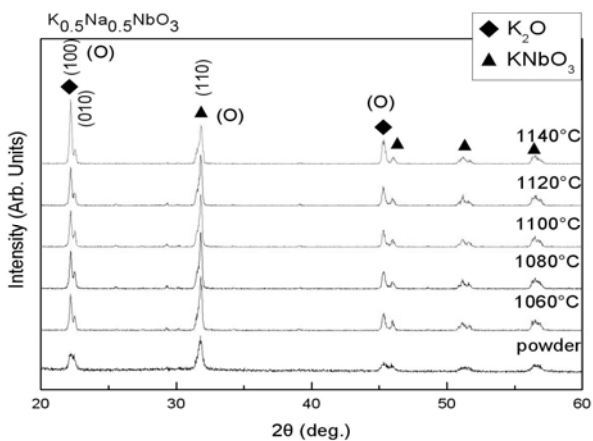
(Scanning electron microscopy, SEM) 觀察薄膜表面型態。電性量測方面以 HP4194A 阻抗分析儀量測塊材的介電常數及相轉換點。



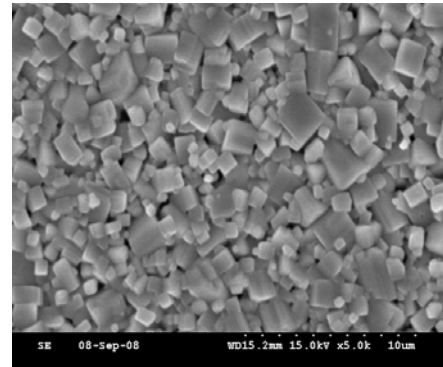
圖一、(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)塊材製作流程結構

3. 結果與討論

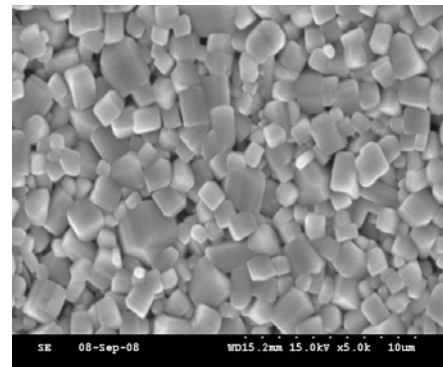
圖 2 所示為 KNN 塊材在 1060~1140 °C 溫度下所呈現之 X-ray 繞射圖。隨著燒結溫度的增加，(100)與(110)晶向強度愈強而(010)晶像反而會隨著燒結溫度增加其繞射峰會隨之減少，這主要是 KNN 陶瓷在高溫時會造成一些氧化鉀 (K₂O) 的揮發，隨著燒結溫度增加，則往 K₂O(100) 晶格(a,b,c) 方向開始成長其晶相，直至形成為斜方晶結構。



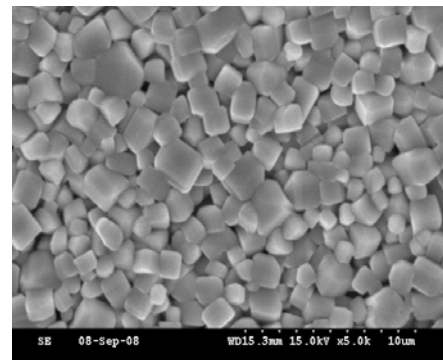
圖二、(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)粉末的 XRD 圖。



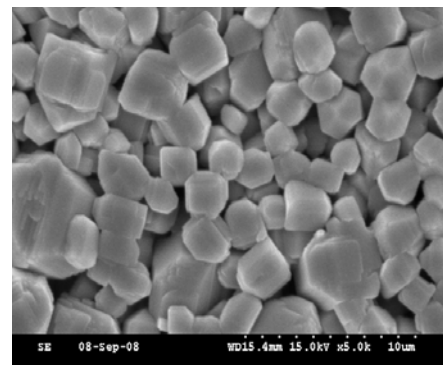
圖三(a)、(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)在 1060°C 燒結中 SEM 圖。



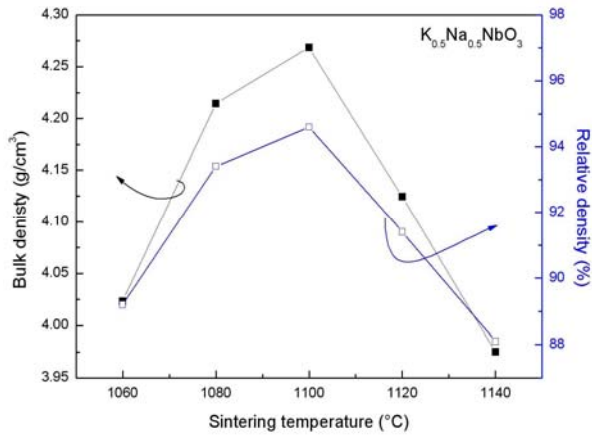
圖三(b)、(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)在 1100°C 燒結中 SEM 圖。



圖三(c)、(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)在 1120°C 燒結中 SEM 圖。

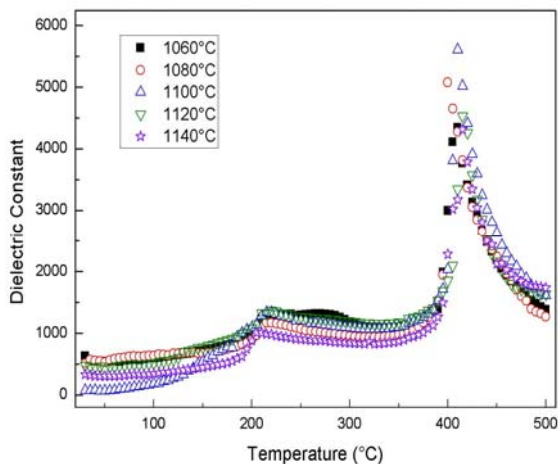


圖三(d)、(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)在 1140°C 燒結中的 SEM 圖。



圖四、(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)塊材密度、密度比率與燒結溫度關係圖。

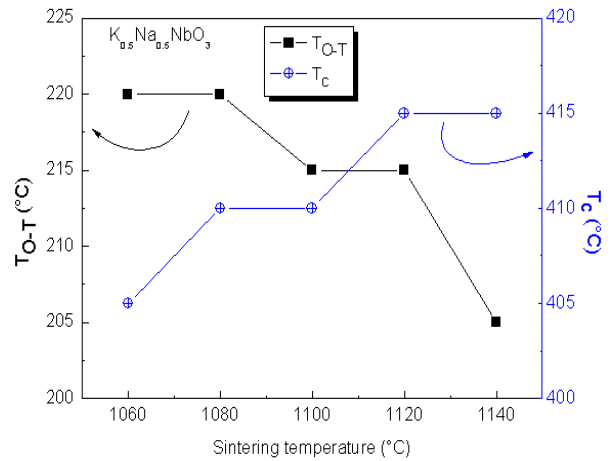
圖 4 所示為 KNN 塊材密度、密度比率與燒結溫度關係圖。在 1060 °C 時其晶粒大小為 4.02 g/cm³ 相對密度比率為 89%，1080 °C 時其晶粒大小為 4.22 g/cm³ 相對密度比率為 93%，1100 °C 時其晶粒大小為 4.27 g/cm³ 相對密度比率為 94%，1120 °C 時其晶粒大小為 4.12 g/cm³ 相對密度比率為 91%，1140 °C 時其晶粒大小為 3.97 g/cm³ 相對密度比率為 88%。



圖五、(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)塊材介電常數與溫度關係圖。

由此圖可發現 KNN 密度會隨著溫度增加至 1100 °C，此時晶體結構為立方晶結構，其緻密度在 1100 °C 時為最佳，當溫度上升至 1120~1140 °C 時晶粒逐漸增大，因為此時的晶粒大小空洞化的增加，導致燒結溫度再 1120 °C 至 1140 °C 則開始下降。

圖 5 為 KNN 在不同燒結溫度下所量測之介電特性圖(1 MHz)。由量測結果發現隨著燒結溫度增加其相對介電常數 ϵ_r 也隨之先升後降兩次；在溫度 200~225 °C 與 400~420 °C 之間，此時相轉換由斜方晶轉變成正方晶結構(簡稱為 T_{O-T})。T_{O-T} 會隨著燒結溫度的上升而下降，當溫度上升至 400~420 °C 時。晶體結構再次轉變成立方晶體結構簡稱 T_C，而在燒結 1100 °C 時有著最佳的介電常數為 5609。



圖六、(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)塊材相轉換, T_{O-T}、T_C 與燒結溫度關係圖。

圖 6 為 KNN 相轉換, T_{O-T}、T_C 與燒結溫度關係圖。由此圖可發現在燒結溫度 ≤ 1080 °C 時 T_{O-T} 都是在 220 °C，而大於 1080 °C 時 T_{O-T} 會有明顯的下降，燒結溫度再 1140 °C 時 T_{O-T} 則下降為 205 °C。而在 T_C 方面則是與 T_{O-T} 相反，會隨著燒結溫度增加而增加，直到 ≥ 1120 °C。

4. 結論

由 XRD 繞射圖得知，純 KNN 陶瓷最強繞射峰值在 K₂O (100) 之晶相，當 Ta²⁺ 取代 Nb²⁺ 在 x=7.5, 10 mol% 時其主繞射峰已轉變為 K₂O(100) 與 (110) 之晶相，此時 KNbO₃ (110) 的晶體結構慢慢成長，因應力的梯度，進行固溶與擴散而鍵結出新的聚合物，其晶相為立方晶結構。從 SEM 圖中顯示出 K_{0.5}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Ta_x)O₃ (x=5 mol%) 之晶粒大小由 0.05 μ m 均勻成長至 1.5 μ m，晶體結構的緻密度在 1120 °C 時為最佳，此時密度達 4.31 g/cm³，其相對密度可高達理論密度(4.51g/cm³)的 95.6%；相較於純 KNN 陶瓷 x=0 mol%，密度在 4.26 g/cm³。介電特性方面，所添加的 Ta²⁺ 的量越多，可由實驗結果得知燒結溫度增加而增加至 1120 °C，對應其介電特性會比純 KNN(x=0 mol%) 陶瓷來得高。

KNbO₃、NaNbO₃、Li₂CO₃、Ta₂O₅ 四種材料可再組合而成多元系統更可改善其特性，加上此材料無污染性之優點，若是能將此種特性良好的陶瓷體作為基材來製作壓電薄膜或是壓電基板，相信在元件上的應用會有較大的發揮空間。

誌謝

感謝國科會(NSC97-2221-E-272-001)經費補助，提供本研究得以順利完成。

參考文獻

- [1] Y. J. Dai, X. W. Zhang, and K. P. Chen, *App. Phys. Lett.*, Vol.94, 042905, 2009.
- [2] J. F. Scott, C. A. P. de Araujo, L. D. McMillan, H. Yoshimori, H. Watanabe, T. Mihara, M. Azuma, T. Ueda, T. Ueda, D. Ueda, and G. Kano, *Ferroelectrics*, vol. 133, 47, 1992.
- [3] G. H. Haerting, *J. Vac. Sci. Tec., A* vol.9, Issue 3, pp. 414-420, 1991.
- [4] L. M. Sheppard, *Ceramic Bulletin*, vol.71, 85, 1992.
- [5] M. Sayer and K. Sreenivas, "Ceramic Thin Film: Fabrication and Applications," *Science*, vol. 247, pp. 1056-1060, 1990.
- [6] H. Birol et al. , *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 861–866.
- [7] Y. J. Dai, X. W. Zhang, and K. P. Chen, *App. Phys. Lett.*, (2009) Vol.94, 042905
- [8] L. M. Sheppard, *Ceramic Bulletin*, (1992), Vol. 71, 99.85-89
- [9] R. C. Chang et al. , *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 4453–4460
- [10] T. S. Shrout and S. J. Zhang, *J. Electroceram.*, 19 (2007) 111-24.
- [11] B. Malic, J. Bernard, A. Bencan, and M. Kosec, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2007), 28, 1191-6.
- [12] M. Kosec and D. Kolar, *Mater. Res. Bull.*, 10 (1975) 335-40.
- [13] Y. Sal., *Nature (Lond)*, 432 (2004) 84-87.
- [14] L. Egerton and D. M. Dillon, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 438-42.
- [15] T. Abraham, *Am. Ceram. Bull.* 9 (2000), 45-47.
- [16] T. Tani, T. Kimura, *Adv. Appl. Ceram.* 105 (2006) 55-65.
- [17] E. Cross, *Nature*, 432 (2004) 24-25.
- [18] M. D. Maeder, D. Damjanovic, N. Setter, *J. Electroceram.* 13 (2004) 385-392.
- [19] Y. Li, K. Moon, C. P. Wong, *Science*, 308 (2005), 1419.
- [20] 劉文貴, (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-SrZrO₃ 系統之合成分析及介電性質, 國立成功大學資源工程研究所碩士論文, 2005.
- [21] L. E. Cross, *Nature*, 181, pp. (1958) 178-179.
- [22] B. Jaffe, *Academic Press*, pp. (1971) 214-217 .
- [23] E. Ringgaard, T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2701-2706.
- [24] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004), 6662–6666.
- [25] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 7159-7163.
- [26] Z. P. Yang, Y. F. Chang, H. Li, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 2110-2119.
- [27] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, S. Hirano, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1190–1194.
- [28] Z. S. Ahn, W. A. Schulze, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 18–21.
- [29] C. Ang, Z. Jing, Z. Yu, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 8901–8912.