

# 烧结方式对(K,Na,Li)(Nb,Sb,Ta)O<sub>3</sub> 压电陶瓷的 微观结构和物理性能的影响

张晓晨<sup>1</sup>, 王雪梅<sup>2</sup>, 王春雷<sup>2</sup>

(1. 四川大学 物理科学与技术学院, 成都 610065; 2. 山东大学 物理学院, 济南 250100)

**摘要:** (K,Na)NbO<sub>3</sub> 基陶瓷(KNLNST 陶瓷)是一类很有发展潜力的无铅压电材料, 目前对其进行两步烧结相关的研究还很少。本工作分别采用普通烧结(Conventional Sintering, CS)和两步烧结(Two-step Sintering, TSS)制备了(K<sub>0.4425</sub>Na<sub>0.52</sub>Li<sub>0.0375</sub>)(Nb<sub>0.8825</sub>Sb<sub>0.08</sub>Ta<sub>0.0375</sub>)O<sub>3</sub> 陶瓷, 并进行微观结构与物性的对比研究。TSS 可将(K,Na)NbO<sub>3</sub> 基陶瓷的相对密度 $\rho$ 由CS时的95.0%提高至97.0%, 压电系数 $d_{33}$ 由CS时的363 pC/N增大到387 pC/N。两种烧结方式制备的KNLNST陶瓷的微观组织结构和电畴结构有着很大的差异。KNLNST-CS陶瓷的晶粒尺寸较小而且分布较为均匀, 极化后多数晶粒的电畴图案为简单的平行条纹。KNLNST-TSS陶瓷的晶粒尺寸则大小分布不均匀, 极化后许多大晶粒中呈现带状条纹内部又存在着精细的平行条纹的电畴图案。

**关键词:** (K,Na)NbO<sub>3</sub> 基陶瓷; 两步烧结; 压电性能; 相变; 微观组织结构; 电畴结构

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Influences of Sintering Methods on Microstructure and Physical Property of (K,Na,Li)(Nb,Sb,Ta)O<sub>3</sub> Piezoelectric Ceramics

ZHANG Xiao-Chen<sup>1</sup>, WANG Xue-Mei<sup>2</sup>, WANG Chun-Lei<sup>2</sup>

(1. College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based ceramics (KNLNST ceramics) are a very promising type of lead-free piezoelectric materials. However, only limited studies were reported on them prepared by two-step sintering. Here, a comparison study was performed between two kinds of (K<sub>0.4425</sub>Na<sub>0.52</sub>Li<sub>0.0375</sub>)(Nb<sub>0.8825</sub>Sb<sub>0.08</sub>Ta<sub>0.0375</sub>)O<sub>3</sub> ceramics that were prepared by either conventional sintering (CS) or two-step sintering (TSS). It was found that TSS largely increases the relative density  $\rho$  and piezoelectric coefficient  $d_{33}$  from 95.0% and 363 pC/N of CS to 97.0% and 387 pC/N, respectively. KNLNST ceramics prepared by two kinds of sintering methods show significant differences between microstructure and domain structure. The KNLNST-CS ceramic has small grain sizes but distributed uniformly, and their domain patterns in most grains are simply a group or groups of parallel stripes. In contrast, the KNLNST-TSS ceramic has a non-uniform grain-size distribution, with many large grains displaying broad bands, and existing fine strips.

**Key words:** (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based ceramics; two-step sintering; piezoelectric property; phase transitions; microstructure; domain structure

收稿日期: 2018-09-20; 收到修改稿日期: 2018-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(51672159) National Natural Science Foundation of China (51672159)

作者简介: 张晓晨(1997-), 女, 本科生. E-mail: zhangxiaochen166@163.com

通讯作者: 王春雷, 教授. E-mail: wangcl@sdu.edu.cn

压电陶瓷是一类能够实现机械能与电能之间相互转换的重要功能材料,可用于制造超声换能器、滤波器、驱动器、传感器等电子元件和器件,在国民经济、科学技术、现代国防等各领域有着广泛的应用。随着社会对环境保护和可持续发展意识的日益增强,世界各国近年相继出台了各种相关的法规法令,目前广泛使用中的以  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  为代表的含铅氧化物陶瓷(统称为 PZT 陶瓷)因组分中含有大量的铅成分而被限制使用。因此,探索和发展可以替代 PZT 陶瓷的无铅压电陶瓷材料是一项现实且迫切的重要任务。

铌酸钾钠基陶瓷被认为是一类非常有希望可以部分替代 PZT 陶瓷的无铅压电材料。 $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  陶瓷(简称为 KNN 陶瓷)在室温下的晶体结构为正交晶相,压电性能较低,利用通常生产电子陶瓷材料的工艺方法制备的样品的压电系数  $d_{33}$  和平面机电耦合系数  $k_p$  分别为 125 pC/N 和 0.41 左右<sup>[1]</sup>。针对 KNN 陶瓷的压电性能偏低的问题,国内外研究者在过去十几年中从组分改性的角度付出了大量的努力,使得 KNN 基陶瓷目前终于达到了可与 PZT 陶瓷相媲美程度的  $d_{33}$  值。有关提高 KNN 陶瓷的压电性能的组分改性的研究大致可以分为两个阶段。在早期阶段,多数研究主要采取了以 Li 元素部分替代 K 元素和 Na 元素、以 Ta 元素和 Sb 元素部分替代 Nb 元素的方法,使正交-四方相变温度  $T_{\text{O-T}}$  降低至室温附近,从而利用各种物理量于相变点时呈现极值的特点在室温下获得较高的压电性能<sup>[1-6]</sup>。近年的许多研究则采取了向  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  或  $(\text{K},\text{Na})(\text{Nb},\text{Sb})\text{O}_3$  中添加  $\text{BaZrO}_3$ 、 $(\text{Bi},\text{Na})\text{ZrO}_3$  等氧化物的掺杂方法,使  $T_{\text{O-T}}$  降低至室温附近,同时使三角-正交相变温度  $T_{\text{R-O}}$  也提升至室温附近,从而在室温下获得更高的压电性能<sup>[7-12]</sup>。

研究者们曾对利用热压烧结制备的 KNN 陶瓷与普通烧结所制备的 KNN 陶瓷进行比较,认识到致密度对于压电性能有很大影响<sup>[13]</sup>。由于  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  等具有挥发性,为了避免烧结时这些碱金属氧化物成分的挥发,需要尽可能地降低烧结温度,因而利用普通烧结通常很难获得高致密度的 KNN 基陶瓷<sup>[14]</sup>。虽然利用热压烧结和放电等离子体火花烧结等方式可以提高 KNN 基陶瓷的致密度、得到良好的压电性能<sup>[13,15-16]</sup>,但烧结设备比较昂贵,不可避免地大幅度增加制备成本,因而不适合陶瓷材料的规模化生产。与前述的这些烧结方式相比较,两步烧结方式是一种获得晶粒尺寸小、致密度高的陶瓷的现实而且有效的手段,曾被用于制备  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  等氧化物陶瓷材料<sup>[17-19]</sup>。与普通烧结方式相比,两步烧结方式只是在温度随时间变化的程序设置方面有一些区别,不需要特殊的烧结装置。对于一种成功的两步烧结而言,第一步烧结程序应将温度设置于一个较高值,使拟烧结的成型体在第一步烧结程序结束时达到中等程度的相对密度;然

后,迅速地将烧结温度降低至一个较低值,在该温度下进行长时间的保温,使烧结体的粒径尺寸不发生明显的增大但相对密度得到显著的提高,最终获得晶粒尺寸小而致密度高的陶瓷材料。但是,如前所述,由于 KNN 基陶瓷的碱金属氧化物成分在高温下比较容易挥发,到目前为止,利用两步烧结制备 KNN 基陶瓷的研究报道还很少,而关于两步烧结制备的 KNN 基陶瓷的电畴结构的研究报道则更少<sup>[20-23]</sup>。

综上所述,探讨两步烧结方式制备高致密 KNN 基陶瓷对于进一步发展 KNN 基无铅压电陶瓷材料、认识相关的物理现象与规律,具有重要的技术价值和科学意义。本研究分别采用普通烧结方式和两步烧结方式制备了组分为  $(\text{K}_{0.4425}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.0375})(\text{Nb}_{0.8825}\text{Sb}_{0.08}\text{Ta}_{0.0375})\text{O}_3$  的陶瓷(以下简称为 KNLNST 陶瓷),从晶体结构、相变、微观组织结构、电畴结构和压电性能等方面进行了详细的对比,研究烧结方式对诸种物性的影响。

## 1 实验方法

实验采用了分析纯度的  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (上海国药,  $\geq 99.0\%$ )、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (上海国药,  $\geq 99.8\%$ )、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (北京中诺新材,  $\geq 99.99\%$ )、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (上海国药,  $\geq 99.5\%$ )、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (北京中诺新材,  $\geq 99.99\%$ )和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (北京中诺新材,  $\geq 99.9\%$ )的微粉为原料,通过固相反应制备 KNLNST 陶瓷样品。首先,将烘干处理的原料按化学计量比进行称量,装入球磨罐中并添加适量的无水乙醇进行 16 h 的球磨。将球磨后的浆料烘干并压制成直径为 30 mm 的块体,在 930 °C 下预烧 4 h 使原料之间发生固相反应。将预烧的块体粉碎并再次球磨 16 h,把浆料烘干得到所需的陶瓷粉。然后,在陶瓷粉中加入适量的聚乙烯醇粘合剂进行造粒,在 200 MPa 的压强下压制成直径 15 mm、厚度 1.5 mm 左右的小圆片。将小圆片在 650 °C 温度条件下进行 30 min 的排塑处理,最后分别选择普通烧结方式或两步烧结方式制备得到 KNLNST 陶瓷样品。普通烧结时,以 3.5 °C/min 的升温速率升至所需要的烧结温度,保温 5 h 后自然降温。两步烧结时,以 10 °C/min 的速率升温到  $T_1$  并保温 1 min,然后快速降至  $T_2$  进行 4 h 的保温,最后自然降温。

为了表征介电性质和压电性能,将烧结的陶瓷样品的上下表面涂布银浆,在 570 °C 下进行 30 min 的热处理得到被覆银电极的陶瓷样品。使用 Agilent 4294 阻抗分析仪测试电容值  $C_p$ ,由计算得出相对介电常数  $\epsilon'$ 。对于压电性能的测试,将陶瓷样品放置在 45 °C 的硅油中,施加 4 kV/mm 的直流电场进行 30 min 的极化处理。在室温下放置 24 h 后,用准静态压电系数测试仪 YE2730A 测试压电系数  $d_{33}$ 。使用 Agilent 4294 阻抗分析仪测试平面振动模式的谐振频率  $f_r$  和反谐振频

率  $f_a$ , 计算得到机电耦合系数  $k_p$ 。利用 D8 ADANCE X 射线衍射仪做物相分析, 研究 KNLNST 陶瓷的晶体结构。将表面镜面抛光的陶瓷样品在盐酸和氢氟酸的混合水溶液中进行大约 3 min 的酸腐蚀处理, 利用扫描电镜观察陶瓷表面的微观组织结构和电畴图案的形貌。

## 2 结果与讨论

表 1 给出了采用两种不同烧结方式制备的 KNLNST 陶瓷的密度  $\rho$ 、压电系数  $d_{33}$  和平面机电耦合系数  $k_p$ , 为了便于对实验结果进行描述, 在表 1 中分别用 CS、TSS-1 等符号对各种不同烧结条件所制备的 KNLNST 陶瓷样品进行了编号。对于普通烧结方式, 研究首先对烧结温度进行了摸索, 确定的最佳烧结温度为 1090 °C。此烧结条件下制备的 KNLNST 陶瓷的密度  $\rho$  为 4.40 g/cm<sup>3</sup>。利用 XRD 分析所得的晶格参数计算出相应的相对密度  $\rho'$  为 95.2%。室温下测试得到的  $d_{33}$  值为 363 pC/N、 $k_p$  值为 0.48。对于两步烧结方式, 研究将第一步程序的烧结温度  $T_1$  设置在 1130~1160 °C 范围、将第二步程序的烧结温度  $T_2$  设置在 1040~1060 °C 范围进行了实验探索。结果表明, 烧结温度条件对制备的 KNLNST 陶瓷的密度和压电性能有很大的影响。当将  $T_2$  设为 1050 °C、改变  $T_1$  时, 随着  $T_1$  的提高, 陶瓷密度呈现先增大后减小的变化(推测可能是  $T_1$  过高时碱金属元素的挥发所致), 压电性能也相应地呈现先增强后减弱的变化。如果将  $T_1$  设为 1150 °C、改变  $T_2$  进行实验,  $T_2$  为 1040 °C 时的烧结效果不好, 而  $T_2$  设为 1050 或 1060 °C 时所制备出的 KNLNST 陶瓷比普通烧结方式制备的 KNLNST 陶瓷有着更高的密度值。其中,  $T_2$  为 1050 °C 条件下制备的 KNLNST 陶瓷呈现最高的密度  $\rho=4.47$  g/cm<sup>3</sup>(对应于  $\rho'=97.0\%$ ) 和最好的压电性能:  $d_{33}=387$  pC/N、 $k_p=0.49$ 。总而言之, 在恰当的温度条件进行两步烧结可以有效地提高 KNLNST 陶瓷的相对密度和压电性能。从表 1 所示的实验结果也表明, 致密度对 KNN 基陶瓷的  $d_{33}$  值有很大的影响<sup>[13-14,23]</sup>。

表 1 不同烧结条件下制备的 KNLNST 陶瓷的物理性能  
Table 1 Physical property of KNLNST ceramics prepared under different sintering conditions

Sample	Sintering conditions	$\rho$ /(g·cm <sup>-3</sup> )	$d_{33}$ /(pC·N <sup>-1</sup> )	$k_p$
CS	1090 °C, 5 h	4.40	363	0.48
TSS-1	1130 °C/1050 °C, 4 h	4.43	369	0.47
TSS-2	1140 °C/1050 °C, 4 h	4.44	370	0.43
TSS-3	1150 °C/1040 °C, 4 h	4.36	358	0.44
TSS-4	1150 °C/1050 °C, 4 h	4.47	387	0.49
TSS-5	1150 °C/1060 °C, 4 h	4.42	378	0.48
TSS-6	1160 °C/1050 °C, 4 h	4.35	379	0.46

图 1 所示的是各种不同烧结条件下制备的 KNLNST 陶瓷在室温下的 X 射线衍射图谱。图谱中所有衍射峰均可以用钙钛矿型的赝立方晶体结构的一些晶面指数标定, 不存在其他杂相所产生的衍射峰。图 1(b)是图 1(a)于  $2\theta$  为 46.0°附近的衍射谱线的部分放大, 对应于赝立方晶体结构的 {200} 晶面的一组衍射峰。由该组衍射峰的谱线强度的比例关系可知, 所有的 KNLNST 陶瓷室温下均处于正交相-四方相的两相共存状态。

分别以普通烧结方式制备、编号为 CS 的 KNLNST 陶瓷(简称为 KNLNST-CS)和采用两步烧结方式在 1150 °C, 1 min-1050 °C, 4 h 烧结条件下制备、编号为 TSS-4 的 KNLNST 陶瓷(简称为 KNLNST-TSS)为代表, 对其介电温谱和电畴结构进行详细的对比研究。图 2 所示的是两种代表性 KNLNST 陶瓷在 2 °C/min 的升温过程中以 1 kHz 测试频率的条件下得到的  $\varepsilon'$  值随温度

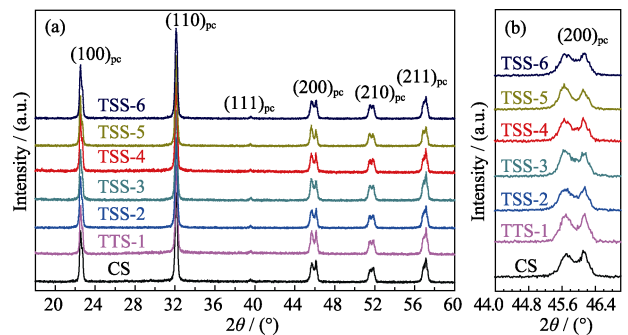


图 1 (a)各种未极化状态的 KNLNST 陶瓷于室温下的 XRD 图谱, (b)  $2\theta$  为 46.0°附近的部分放大图谱。

Fig. 1 (a) Room-temperature XRD patterns of the various unpoled KNN ceramics and (b) enlarged parts in (a)

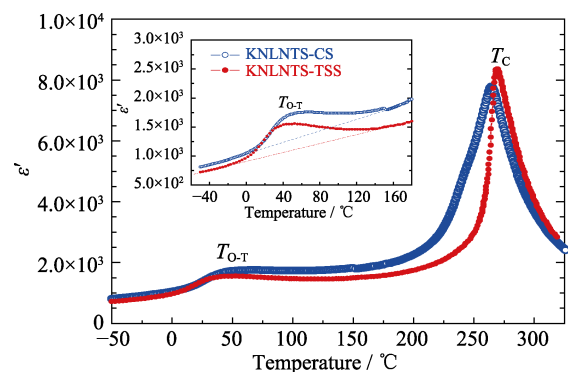


图 2 未极化状态的两种代表性 KNLNST 陶瓷在升温过程中测试得到的介电温谱, 插图为正交相至四方相的相变的介电温谱峰的部分放大图

Fig. 2 Temperature dependence of dielectric permittivity  $\varepsilon'$  of two representative unpoled KNLNST ceramics, prepared by conventional sintering and two-step sintering, respectively. Inset is partially enlarged curves of dielectric temperature peak of the phase transition from orthorhombic to tetragonal phase

变化的曲线。介电温谱在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的测试温度区间呈现两个峰,分别对应于正交晶相至四方相和四方相至立方相的相变。将峰值温度分别标记为 $T_{\text{O-T}}$ 和居里温度 $T_{\text{C}}$ ,KNLNST-CS陶瓷的 $T_{\text{O-T}}$ 和 $T_{\text{C}}$ 分别约为 $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而KNLNST-TSS陶瓷的 $T_{\text{O-T}}$ 和 $T_{\text{C}}$ 分别约为 $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $269\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可见,烧结方式对KNLNST陶瓷的 $T_{\text{O-T}}$ 值和 $T_{\text{C}}$ 值有着一定的影响。相比于KNLNST-CS陶瓷,KNLNST-TSS陶瓷的 $T_{\text{O-T}}$ 降低了大约 $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而 $T_{\text{C}}$ 则升高了 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由图2还可知,正交相至四方相的相变和四方相至立方相的相变均涉及到很宽的温度区域。其中,正交晶相至四方晶相的相变所对应的介电峰的峰宽温度区域达 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (如图2插图所示)。这一结果与上述XRD图谱所显示的两类KNLNST陶瓷室温下均处于正交相-四方相的两相共存状态的现象是一致的。

图3(a)是未极化状态的KNLNST-CS陶瓷的电畴图案的典型扫描电镜照片,(b)是(a)中的虚线框中的部分放大照片;图3(c)-(d)是未极化状态的KNLNST-TSS陶瓷的电畴图案的典型扫描电镜照片,分别对应着同一样品的不同位置。未极化状态的电畴图案乍看比较杂乱,晶界也不太容易辨别。通过仔细分析,可以发现其规律性,即大多数的电畴图案是由平行条纹与(无规则形状的)水痕状区域交叠而构成的。这些平行条纹在三维空间中所对应的是片状的非 $180^{\circ}$ 电畴的叠层结构,而水痕状区域则对应于 $180^{\circ}$ 电畴<sup>[24-25]</sup>。需要注意的是,水痕状区域的内部存在着一些平行条纹。

这些无规则形状水痕的界面对应的是 $180^{\circ}$ 畴界;水痕状区域内部所包含的非 $180^{\circ}$ 电畴的总体极化与水痕状区域外沿平行条纹方向的近邻区的总体极化的方向应该是相反的。为了便于更好地理解,在图3(b)和(d)中用白色小箭头符号指出了一些 $180^{\circ}$ 畴界或水痕状的 $180^{\circ}$ 电畴的位置。

此外,对于KNLNST-TSS陶瓷,如图3(c)所示,一些大晶粒内的部分电畴图案呈现微米级宽度的带状区域,其内部又包含着很多较短的平行条纹,相邻带状区域内的平行条纹间互成一定的角度。这种电畴图案在文献中被称为鱼骨状结构的电畴构型<sup>[24]</sup>。KNLNST-CS陶瓷的电畴图案的多数平行条纹宽度在 $170\text{ nm}$ 左右,KNLNST-TSS陶瓷的电畴图案的多数平行条纹宽度则小于 $100\text{ nm}$ 。换言之,未极化的KNLNST-TSS陶瓷比未极化的KNLNST-CS陶瓷有更高的电畴密度。

图4(a)是经过极化处理的KNLNST-CS陶瓷的微观组织结构和电畴图案的典型扫描电镜照片。对比图3可知,极化后的KNLNST-CS陶瓷的电畴图案相对简单,微观组织结构的晶界也变得清晰可辨。由图4可知,KNLNST-CS陶瓷的晶粒尺寸比较均一,平均尺寸大约为 $4\text{ }\mu\text{m}$ 。晶粒内部的电畴图案一般由一组或几组平行的条纹组成,很多平行条纹贯穿晶粒,平行条纹的宽度分布在 $180\text{ nm}$ 至 $310\text{ nm}$ 之间。极化使水痕状的 $180^{\circ}$ 电畴的极化取向发生翻转而消失,使得非 $180^{\circ}$ 电畴的宽度有所增大。

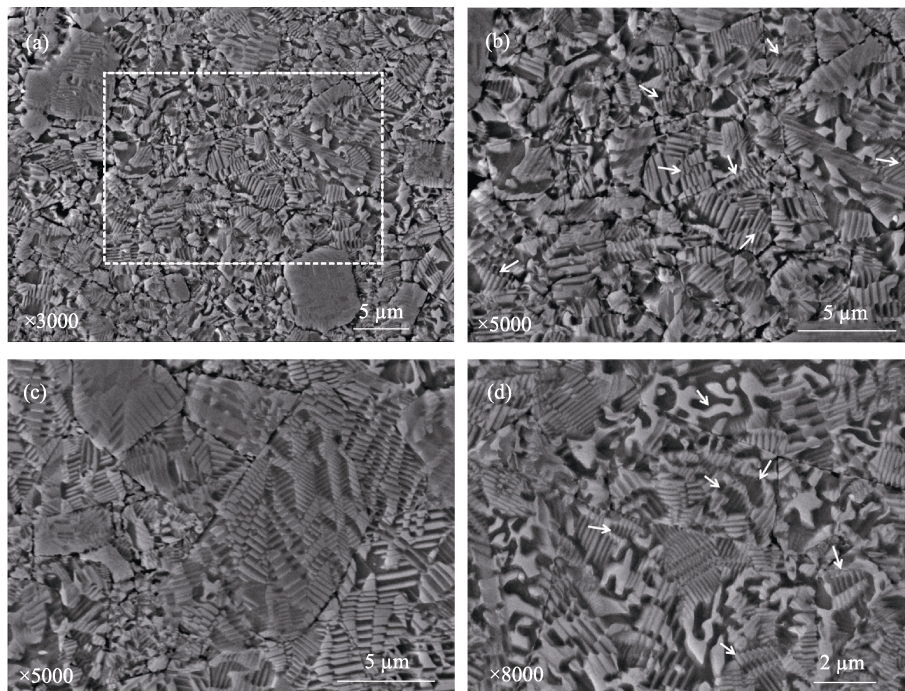


图 3 未极化状态的两类代表性 KNLNST 陶瓷的电畴图案的典型扫描电镜照片

Fig. 3 Typical SEM images of domain patterns observed in the two unpoled representative KNLNST ceramics (a) KNLNST-CS ceramic; (b) Partially enlarged view of (a); (c) and (d) KNLNST-TSS ceramic, corresponding to different locations of the same specimen

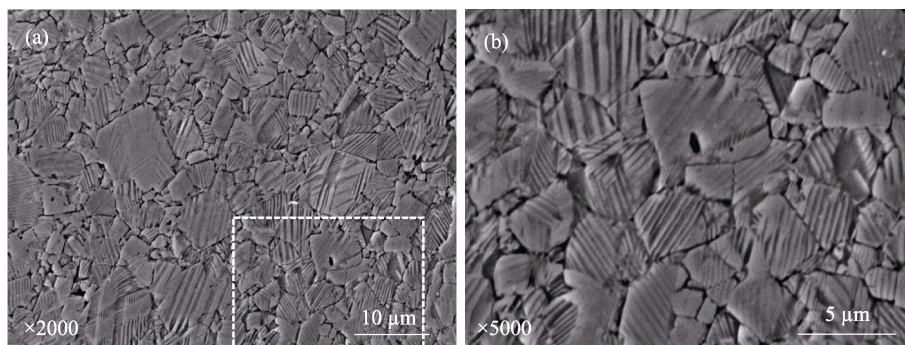


图 4 极化处理的 KNLNST-CS 陶瓷的微观组织结构和电畴图案的典型扫描电镜照片, (b)是(a)的部分放大照片

Fig. 4 (a) Typical SEM image of microstructure and domain pattern of a poled KNLNST-CS ceramic, (b) a partially enlarged image in (a)

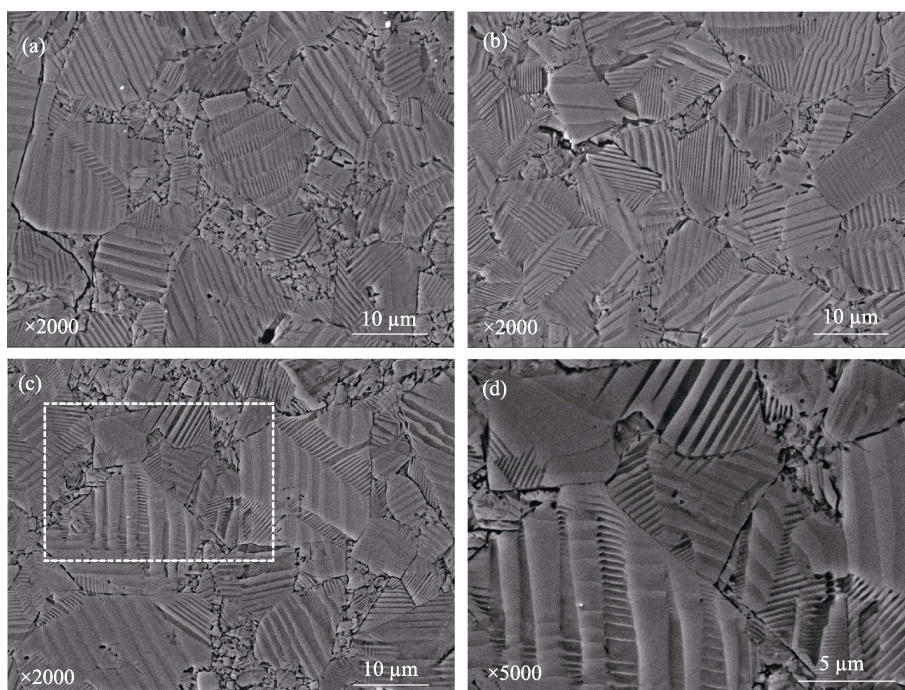


图 5 极化处理的 KNLNST-TSS 陶瓷的微观结构和电畴图案的典型扫描电镜照片

Fig. 5 Typical SEM images of microstructure and domain patterns observed in a poled KNLNST-TSS ceramic.

(a-c) Correspond to different positions of the same sample; (d) A partial enlarged image in (c)

图 5 是经过极化处理的 KNLNST-TSS 陶瓷的微观组织结构和电畴图案的典型扫描电镜照片。KNLNST-TSS 陶瓷的晶粒尺寸分布不均匀, 大晶粒之间镶嵌着许多小晶粒, 大晶粒尺寸可达 15 μm, 而小晶粒尺寸则在 2 μm 以下。从电畴图案中难以观察到水痕状的 180°电畴。除平行条纹的电畴图案之外, 很多大晶粒中还存在着带状条纹, 其内部又包含着精细的平行条纹结构。图 5(d)所示的高放大倍数的扫描电镜照片清晰地显示了这种复杂的电畴结构。多数平行条纹的宽度在 200 nm 以上, 而带状条纹的宽度则一般为数微米, 其内部的精细平行条纹的宽度一般在 140 nm 以上。显然, 与未极化状态的 KNLNST-TSS 陶瓷相比, 极化处理的 KNLNST-TSS 陶瓷的非 180°电畴的宽度增大了许多。

如上所述, KNLNST-CS 陶瓷和 KNLNST-TSS 陶

瓷在微观组织和电畴结构的两个方面有着很大的差异。前者的致密度较低、晶粒尺寸小但比较均匀, 后者的致密度较高、晶粒尺寸的大小分布不均匀。极化处理的 KNLNST-CS 陶瓷的大多数晶粒呈现简单的平行条纹的电畴图案, 而极化处理的 KNLNST-TSS 陶瓷的许多大晶粒则呈现带状条纹中又存在着精细的平行条纹的电畴图案。

### 3 结论

本研究分别采用普通烧结方式和两步烧结方式制备(K<sub>0.4425</sub>Na<sub>0.52</sub>Li<sub>0.0375</sub>)(Nb<sub>0.8825</sub>Sb<sub>0.08</sub>Ta<sub>0.0375</sub>)O<sub>3</sub> 陶瓷, 通过 XRD 分析确定了室温下的晶体结构, 进行介电温谱的测量考察了结构相变, 测试了压电系数  $d_{33}$  和机电耦合系数  $k_p$ , 利用抛光酸腐蚀方法观察了微观组织结构

和电畴结构。研究发现:

1) 采取恰当烧结温度条件的两步烧结可以有效地提高 KNLNST 陶瓷的致密度和压电性能。KNLNST-TSS 陶瓷的相对密度由 KNLNST-CS 陶瓷的 95.2% 增加至 97.0%,  $d_{33}$  值由 363 pC/N 增大到 387 pC/N。

2) 烧结方式对 KNLNST 陶瓷的微观组织结构和电畴结构有着很大的影响。KNLNST-CS 陶瓷的晶粒尺寸较小而且分布较为均匀, 极化处理后多数晶粒呈现简单的平行条纹的电畴图案。KNLNST-TSS 陶瓷的晶粒尺寸的大小分布不均匀, 极化处理后许多大晶粒中呈现微米级的带状条纹, 带状条纹内又存在着精细的平行条纹。

3) 两种烧结方式制备的 KNLNST 陶瓷室温下均处于正交相和四方相的共存状态, 但烧结方式对  $T_{O-T}$  值和  $T_C$  值有着一定的影响。KNLNST-TSS 陶瓷的  $T_{O-T}$  和  $T_C$  分别约为 39 和 269 °C。与 KNLNST-CS 陶瓷相比较, KNLNST-TSS 陶瓷的  $T_{O-T}$  降低了大约 7 °C, 而  $T_C$  则升高了 4 °C。

## 参考文献:

- [1] GAO Y, ZHANG J L, ZONG X J, *et al.* Extremely temperature-stable piezoelectric properties of orthorhombic phase in (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107(7)**: 074101-1-5.
- [2] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, **432(4)**: 84-87.
- [3] GUO Y P, KAKIMOTO K, OHSATO H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85(18)**: 4121-4123.
- [4] GUO Y P, KAKIMOTO K, OHSATO H. (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiTaO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Lett.*, 2005, **59(2/3)**: 241-244.
- [5] FU J, ZUO R Z, WANG X H, *et al.* Polymorphic phase transition and enhanced piezoelectric properties of LiTaO<sub>3</sub>-modified (Na<sub>0.52</sub>K<sub>0.48</sub>)(Nb<sub>0.93</sub>Sb<sub>0.07</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42(1)**: 012006-1-4.
- [6] GAO Y, ZHANG J L, QIN Y L, *et al.* Remarkably strong piezoelectricity of lead-free (K<sub>0.45</sub>Na<sub>0.55</sub>)<sub>0.98</sub>Li<sub>0.02</sub>(Nb<sub>0.77</sub>Ta<sub>0.18</sub>Sb<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94(9)**: 2968-2973.
- [7] ZHANG B Y, WU J G, CHENG X J, *et al.* Lead-free piezoelectrics based on potassium-sodium niobate with giant  $d_{33}$ . *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5(16)**: 7718-7725.
- [8] WANG X P, WU J G, XIAO D Q, *et al.* Giant piezoelectricity in potassium-sodium niobate lead-free ceramics. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136(7)**: 2905-2910.
- [9] ZHENG T, WU J G, CHEN Q, *et al.* Composition-driven phase boundary and piezoelectricity in potassium-sodium niobate-based ceramics. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7(36)**: 20332-20341.
- [10] WU B, WU H J, WU J G, *et al.* Giant piezoelectricity and high Curie temperature in nanostructured alkali niobate lead-free piezoceramics through phase coexistence. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138(47)**: 15459-15464.
- [11] XU K, LI J, LÜ X, *et al.* Superior piezoelectric properties in potassium-sodium niobate lead-free ceramics. *Adv. Mater.*, 2016, **28(38)**: 8519-8523.
- [12] ZHANG M H, WANG K, DU Y J, *et al.* High and temperature-insensitive piezoelectric strain in alkali niobate lead-free perovskite. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139(10)**: 3889-3895.
- [13] JAEGER E, EGERTON L. Hot pressing of potassium-sodium niobates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45(5)**: 209-213.
- [14] ZHANG S J, LEE H J, MA C, *et al.* Sintering effect on microstructure and properties of (K, Na)NbO<sub>3</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94(11)**: 3659-3665.
- [15] LI J F, WANG K, ZHANG B P, *et al.* Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(2)**: 706-709.
- [16] ERIKSON M, YAN H X, VIOLA G, *et al.* Ferroelectric domain structures and electrical properties of fine-grained lead-free sodium potassium niobate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94(10)**: 3391-3396.
- [17] CHEN I W, WANG H X. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*, 2000, **404(9)**: 168-71.
- [18] WANG X H, CHEN P L, CHEN I W. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(2)**: 431-437.
- [19] WANG X H, DENG X Y, BAI H L, *et al.* Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II: BaTiO<sub>3</sub> and Ni-Cu-Zn ferrite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(2)**: 438-443.
- [20] FANG J, WANG X H, TIAN Z B, *et al.* Two-step sintering: an approach to broaden the sintering temperature range of alkaline niobate-based lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93(11)**: 3552-3555.
- [21] PANG X M, QIU J H, ZHU K J, *et al.* (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering. *Ceram. Int.*, 2012, **38(3)**: 2521-2527.
- [22] WU J G, WANG Y M. Two-step sintering of new potassium sodium niobate ceramics: a high  $d_{33}$  and wide sintering temperature range. *Dalton Trans.*, 2014, **43(34)**: 12836-12841.
- [23] ZHANG J L, QIN Y L, GAO Y, *et al.* Improvement of physical properties for KNN-based ceramics by modified two-step sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97(3)**: 759-764.
- [24] ARLT G, SASKO P. Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51(9)**: 4956-496.
- [25] JUAREZ R L, PERALTA O N, GARCÍA F G, *et al.* Ferroelectric domain structure of lead-free potassium-sodium niobate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31(9)**: 1861-1864.