

# 钛酸铋钠基无铅铁电陶瓷场致应变性能研究

杨慧平<sup>1</sup>, 周学凡<sup>1</sup>, 方豪杰<sup>2</sup>, 张晓云<sup>2</sup>, 罗行<sup>1</sup>, 张斗<sup>1</sup>

(1. 中南大学粉末冶金研究院, 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 湖南省美程陶瓷科技有限公司, 娄底 417000)

**摘要:** 钛酸铋钠( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT))作为典型的钙钛矿型弛豫铁电体, 具有超高的场致应变, 是最有希望代替铅基体系的无铅压电体系之一。与铅基陶瓷相比, BNT 基陶瓷具有驱动电压较高、迟滞较大以及温度稳定性差等劣势。为了优化无铅驱动器的应变性能, 本研究采用固相反应法制备 $(1-x)\{0.76(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.24\text{SrTiO}_3\}-x\text{NaNbO}_3$ (BNT-ST- $x$ NN,  $x=0\sim 0.03$ )无铅铁电陶瓷。结果表明, 当 $x=0.01$ 时, 该陶瓷在较低电场( $E=4\text{ kV/mm}$ )下的应变值可达到 0.278%, 等效压电系数 $d_{33}^*$ 高达 695 pm/V。此时, 陶瓷处于非遍历/遍历弛豫相交界处, 电场诱导弛豫-铁电相变导致大场致应变。与 $x=0.01$ 相比,  $x=0.02$ 时应变值为 0.249%, 略微下降, 但迟滞却降低至 43%。此外, 该应变在 25~100 °C 温度范围内维持稳定。本研究表明, 在 BNT 基陶瓷中固溶  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{NaNbO}_3$  组元可以提高场致应变值, 同时维持较低的驱动电场和良好的温度稳定性, 可用于压电驱动器研制。

**关键词:** 钛酸铋钠; 无铅铁电陶瓷; 场致应变; 弛豫态

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Field-induced Strain Property of Lead-free Ferroelectric Ceramics Based on Sodium Bismuth Titanate

YANG Huiping<sup>1</sup>, ZHOU Xuefan<sup>1</sup>, FANG Haojie<sup>2</sup>, ZHANG Xiaoyun<sup>2</sup>, LUO Hang<sup>1</sup>, ZHANG Dou<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Hunan Meicheng Ceramic Technology Co., Ltd., Loudi 417000, China)

**Abstract:** Piezoelectric actuators have advantages of fast response, high positioning accuracy, small size, and have received widespread attention in the field of precision drives. Lead-based piezoelectric actuators occupy the main commercial market. To avoid the use of the harmful element lead, lead-free piezoelectric materials and actuators must be developed. Among them, bismuth sodium titanate ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT)), was reported but it has some disadvantages of higher driving voltage, larger hysteresis, and poor temperature stability. To optimize the strain performance of the lead-free actuator, this study adopted the solid-phase reaction method to prepare  $(1-x)\{0.76(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.24\text{SrTiO}_3\}-x\text{NaNbO}_3$  (BNT-ST- $x$ NN,  $x=0\sim 0.03$ ) lead-free ferroelectric ceramics and systematically studied its field-induced strain performance. The results show that when  $x=0.01$ , the strain value of the ceramic can reach 0.278% under a low electric field ( $E = 4\text{ kV/mm}$ ), and the piezoelectric coefficient  $d_{33}^*$  is as high as 695 pm/V. Meanwhile,

收稿日期: 2021-07-16; 收到修改稿日期: 2021-09-28; 网络出版日期: 2021-11-01

基金项目: 国家重点研发项目(2020YFA0711700); 国家自然科学基金(U19A2087); 湖南省创新型省份建设专项(2020GK2062); 博士后创新人才支持计划(BX2021377)

National Key Research and Development Project of China (2020YFA0711700); National Natural Science Foundation of China (U19A2087); Special Funding Support for the Construction of Innovative Provinces in Hunan Province of China (2020GK2062); China National Postdoctoral Program for Innovative Talents (BX2021377)

作者简介: 杨慧平(1994-), 女, 硕士研究生. E-mail: 3150289484@qq.com

YANG Huiping (1994-), female, Master candidate. E-mail: 3150289484@qq.com

通信作者: 张斗, 教授. E-mail: dzhang@csu.edu.cn

ZHANG Dou, professor. E-mail: dzhang@csu.edu.cn

the ceramic is at the non-ergodic/ergodic relaxation phase boundary, and the electric field induced relaxor-ferroelectric phase transition leads to large field-induced strain. Compared with  $x=0.01$ , the strain value at  $x=0.02$  is 0.249%, which is slightly reduced, but the hysteresis is significantly reduced to 43% of the comparator. In addition, the strain remains stable in the temperature range of 25–100 °C. This study shows that introduction of SrTiO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub> into BNT can increase the field-induced strain value while maintaining a low driving voltage and good temperature stability, indicating suitability for the development of piezoelectric actuators.

**Key words:** sodium bismuth titanate; lead-free ferroelectric ceramics; field-induced strain; relaxed state

作为一种实现电能和机械能相互转化的功能材料, 压电材料每年有近百亿元的市场, 主要用作驱动、传感和储能等电子器件<sup>[1]</sup>。其中, 压电驱动器可用作超声波清洗机、汽车喷油器以及镜头用超声波电机等, 具有广阔的市场前景, 已成为当前研究热点<sup>[1-2]</sup>。目前含铅压电驱动器材料锆钛酸铅Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>(PZT)在商业应用中占据主要市场, 但由于铅元素对人体健康和环境都具有极大危害, 已被多国限制使用。因此, 亟需开发高性能、环境友好的无铅铁电陶瓷材料以取代传统铅基压电陶瓷材料。目前, 关于无铅压电材料和应变性能研究主要集中于三类铁电材料: 钛酸铋钠(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> (BNT)、钛酸钡 BaTiO<sub>3</sub> (BT)和铌酸钾钠(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> (KNN)<sup>[3]</sup>。优化工艺与晶粒尺寸、陶瓷织构化以及通过化学掺杂构造准同型相界(MPB)等是提高陶瓷场致应变性能的有效方式<sup>[4]</sup>。

通常, KNN 基铁电陶瓷的压电系数  $d_{33}$  仅有 80 pC/N, 通过优化工艺可达 125 pC/N 左右, 进一步调控 K 和 Na 的化学计量比, 即 K/Na 为 48/52 时,  $d_{33}$  可达 160 pC/N<sup>[5]</sup>。其次, 通过化学掺杂构造 KNN 基陶瓷的 MPB, 也能提升陶瓷的压电性能。2018 年 LV 等<sup>[6]</sup>通过掺杂构造(0.99-x)KNNs-0.01SZ-xBNZ 陶瓷, 使其在 MPB 处压电系数  $d_{33}$  可达 450 pC/N 且应变值在 0.148%~0.16%范围内。此外, 多晶体陶瓷织构化也能显著优化陶瓷应变性能<sup>[7]</sup>。2004 年, Saito 等<sup>[8]</sup>通过掺杂 Li、Ta 和 Sb 等元素, 在 MPB 处得到<001>方向织构的 KNN 基铁电陶瓷, 该陶瓷的  $d_{33}$  高达 416 pC/N 且  $d_{33}^*$  为 750 pm/V。然而, 由于 K 元素极易挥发, 普通烧结很难得到致密陶瓷, 极大地阻碍了 KNN 基铁电陶瓷的实际应用<sup>[9]</sup>。BT 是最早发现的无铅铁电材料, 优化应变性能方法与 KNN 类似<sup>[10]</sup>。2018 年 Zhao 等<sup>[11]</sup>构造(1-x-y)BaTiO<sub>3</sub>-yCaTiO<sub>3</sub>-x(BaZr<sub>1-z</sub>Hf<sub>z</sub>)O<sub>3</sub>(BT-yCT-xBZHz)陶瓷, 在 MPB 处获得堪比铅基陶瓷的压电性能:  $d_{33}=500$  pC/N 与  $d_{33}^*=1100$  pm/V。再者, 优化晶粒尺寸和取向也是有效途径。Tan 等<sup>[12]</sup>对 BT 陶瓷晶粒尺寸与应变关

系研究发现, 在晶粒尺寸为 4.5 μm 时, 场致应变最佳。此外, Zhao 等<sup>[13]</sup>发现, BT 作为籽晶的 BZT-BCT 织构陶瓷, 可在极低电场  $E=20$  kV/cm 时, 得到 0.153%的应变值,  $d_{33}^*$  可达 767 pm/V。即便如此, 目前 BT 基陶瓷场致应变仍然较低(0.1%~0.2%), 且居里温度只有 120 °C, 用作压电驱动器并不具有显著优势。2007 年, 张善涛课题组<sup>[14]</sup>发现 0.92BNT-0.06BT-0.02KNN 陶瓷具有与商用 PZT 陶瓷相媲美的应变性能, 该陶瓷在  $E=80$  kV/cm 的电场下, 应变值高至 0.45%。该研究发表至今, BNT 基陶瓷的场致应变和驱动性能优化成为相关领域的研究热点。与前两类无铅陶瓷不同, BNT 基陶瓷除了常见的三方-四方准同型相界 MPB(I)以外, 还具有极性铁电相与非极性弛豫相的准同型相界 MPB(II)。这是由于 BNT 晶格的 A 位被 Bi 与 Na 两个异价阳离子同时占据, 造成 A 位化学无序, 铁电畴演变为极性纳米微区 PNRs, 呈现非极性弛豫相。BNT 基材料的弛豫态包括“非遍历弛豫态”与“遍历弛豫态”, 区别在于外场撤除后铁电相能否稳定存在。遍历弛豫态是可逆的, 因此也是不稳定的, 而非遍历弛豫态则不可逆。研究者们发现, 在 MPB(I)处, BNT 基陶瓷的压电性能  $d_{33}$  有效提高, 而处于 MPB(II)时, 陶瓷的场致应变性能显著升高<sup>[15]</sup>。通过对 0.92BNT-0.06BT-0.02KNN 陶瓷场致应变原理研究发现, 这主要源于室温下电场诱导非极性弛豫-极性铁电相转变<sup>[16]</sup>。基于上述研究, 降低 MPB(II)相界温度  $T_d$  至室温来优化应变性能不失为一种有效思路, 主要手段包括构造钙钛矿型多组元固溶体、离子掺杂以及调节非化学计量比等。如 2013 年, Hao 等<sup>[17]</sup>制备 BNT-BKT-KNN 陶瓷, 得到应变值  $S=0.48\%$ , 且  $d_{33}^*=600$  pm/V。Chen 等<sup>[18]</sup>将 LiNbO<sub>3</sub> 掺杂到 BNT-6BT 体系得到  $S=0.6\%$ 和  $d_{33}^*=857$  pm/V。然而, 与商用软 PZT 陶瓷相比, BNT 基陶瓷的驱动电场通常需要 60~80 kV/cm, 是 PZT 驱动电场的 2 倍多。同时, 大场致应变值常伴随着温度使用范围降低与迟滞升高的弊端。其中, 迟滞(Hysteresis,  $H$ )的计算公式为:

$$H = \frac{\Delta S}{S_{\max}}, \Delta S = S_{\max}^2 - S_{\min}^2 \quad (1)$$

式中,  $H$  代表迟滞,  $S_{\max}$  代表在驱动电场  $E$  下最大的应变值,  $S_{\max}^{E/2}$  与  $S_{\min}^{E/2}$  分别代表在二分之一电场  $E$  下最大与最小的应变值,  $\Delta S$  为上述两者之差。

1974 年, Sakata 等<sup>[17]</sup>首次发现(1-x)BNT-xST 陶瓷在低电场得到大场致应变。随后, Hiruma 等<sup>[19]</sup>对该陶瓷进行系统研究, 发现这是因为 ST 具有高度容纳系数  $t$ , 使  $x=0.26\sim 0.28$  时 BNT 基材料形成 MPB(II), 且当  $x=0.28$  时场致应变值最佳, 达 0.29%。这是由于 ST 能够有效地破坏长程有序的铁电相, 并且将相转变温度  $T_d$  降低到室温, 从而使其能在室温下得到低场-场致应变<sup>[19-20]</sup>。此外, 同样为钙钛矿结构的 NN 也能有效提高 BNT 基陶瓷的应变性能<sup>[21-22]</sup>。因此, 本研究采用固相反应法制备 BNT-ST-xNN 三元固溶体陶瓷片, 通过调控 NN 含量, 降低 MPB(II) 相转变温度  $T_d$  至室温以获得优异的场致应变, 同时降低驱动电场和应变迟滞。

## 1 实验方法

### 1.1 BNT-ST-xNN 陶瓷片制备

采用固相反应合成法制备(1-x){0.76(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.24SrTiO<sub>3</sub>}-xNaNbO<sub>3</sub>(BNT-ST-xNN,  $x=0\sim 0.03$ ) 陶瓷。按照化学计量比分别称取 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(纯度 99.8%)、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(纯度 99%)、SrCO<sub>3</sub>(纯度 99%)、TiO<sub>2</sub>(纯度 98%) 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(纯度 99.99%), 以上药品都为国药集团生产。将配好的粉末放入装有二氧化锆球的尼龙罐中, 加入乙醇精后装在行星球磨机上, 以 250 r/min 转速球磨 24 h。将球磨后的样品放入烘箱中干燥, 在坩埚中以 5 °C/min 从室温升温至 850 °C 保温 3 h, 随炉冷却。将煅烧后的粉末再次以相同条件球磨, 加入质量分数为 1% 的 PVA 黏接剂进行造粒、压片, 并在

1160 °C 下保温 2 h 烧结成陶瓷片。将烧成的陶瓷片用砂纸磨成厚度约为 0.6 mm 的圆片, 将其双面涂上铂电极, 并在 850 °C 保温 10 min 后随炉冷却, 随后可用于电学性能测试。

### 1.2 BNT-ST-xNN 陶瓷片相结构、表面形貌以及铁电性能表征

采用 X 射线衍射分析仪(XRD, D8 Advance, Bruker)检测样品晶相结构。用场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL-6360LV)对 BNT-ST-xNN 陶瓷的晶粒尺寸、微观形貌进行表征。材料的铁电和应变性能采用配备了高精度激光位移传感器的铁电分析仪(TF Analyzer2000, aixACCT)测试, 介电性能则是通过介电温谱仪(DMS-500, Partulab)测试得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BNT-ST-xNN 陶瓷相结构和微观形貌

图 1(a)给出了 BNT-ST-xNN( $x=0\sim 0.03$ )陶瓷的 XRD 图谱。结果表明所有组分陶瓷均为典型的钙钛矿结构, 呈现伪立方相, 没有明显第二相, 此现象说明 ST 与 NN 都完全固溶进 BNT 陶瓷晶格中, 形成均匀的三元固溶体陶瓷。图 1(b, c)分别为陶瓷 XRD 图谱的(111)和(200)衍射峰的放大图像。结果显示除  $\kappa_{02}$  的峰以外, 没有明显的分裂, 即不存在明显的三方和四方的晶格畸变。

图 2 为 BNT-ST-xNN( $x=0\sim 0.03$ )陶瓷的表面微观形貌图。从该 SEM 照片得知所有组分的陶瓷片表面都无明显缺陷, 结构紧密。再者, 晶粒尺寸呈现不均匀分布, 大晶粒与小晶粒相互嵌合构成致密结构。此外, NN 的加入量与陶瓷晶粒尺寸无明显相关性, 因此可忽略晶粒尺寸对材料宏观电学性能的影响, 可归因于加入 NN 并不会导致电荷不平衡, 陶瓷中氧空位含量没有明显变化。

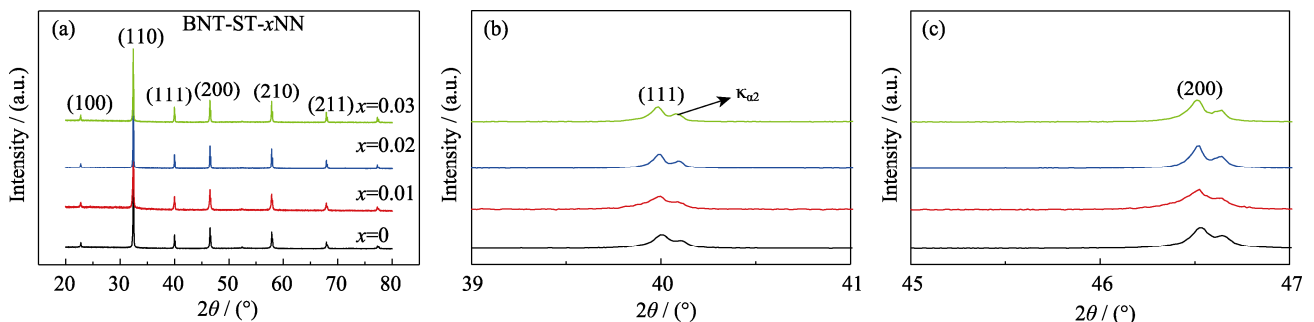


图 1 BNT-ST-xNN 陶瓷的 XRD 图谱和衍射峰放大图

Fig. 1 XRD patterns of BNT-ST-xNN ceramics and diffraction peak magnified patterns (a) XRD patterns of BNT-ST-xNN ceramics; (b) Magnified patterns of {111}; (c) Magnified patterns of {200}

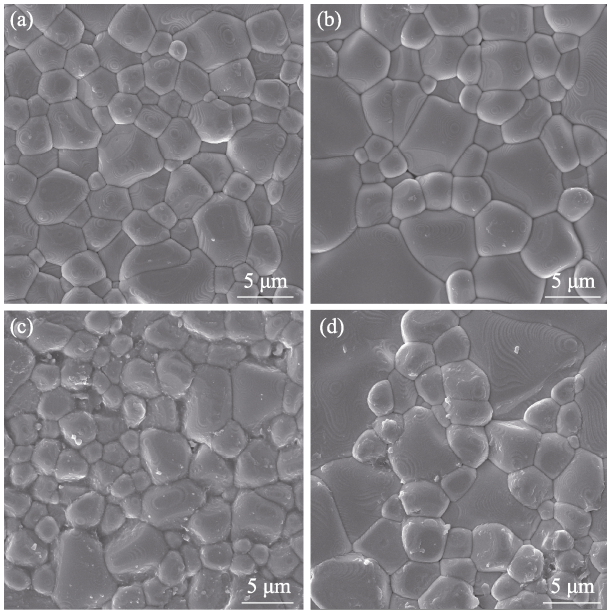


图 2 BNT-ST- $x$ NN 陶瓷的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of BNT-ST- $x$ NN ceramics  
(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.01$ ; (c)  $x=0.02$ ; (d)  $x=0.03$

## 2.2 BNT-ST- $x$ NN 陶瓷介电温谱图

图 3 为极化后 BNT-ST- $x$ NN( $x=0.01\sim 0.03$ )陶瓷的介电温谱图, 测试温区为  $25\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 测试频率范围  $100\text{ Hz}\sim 1\text{ MHz}$ 。从图中可以得知所有组分的陶瓷都存在频率色散和介电峰宽化现象, 且随着 NN

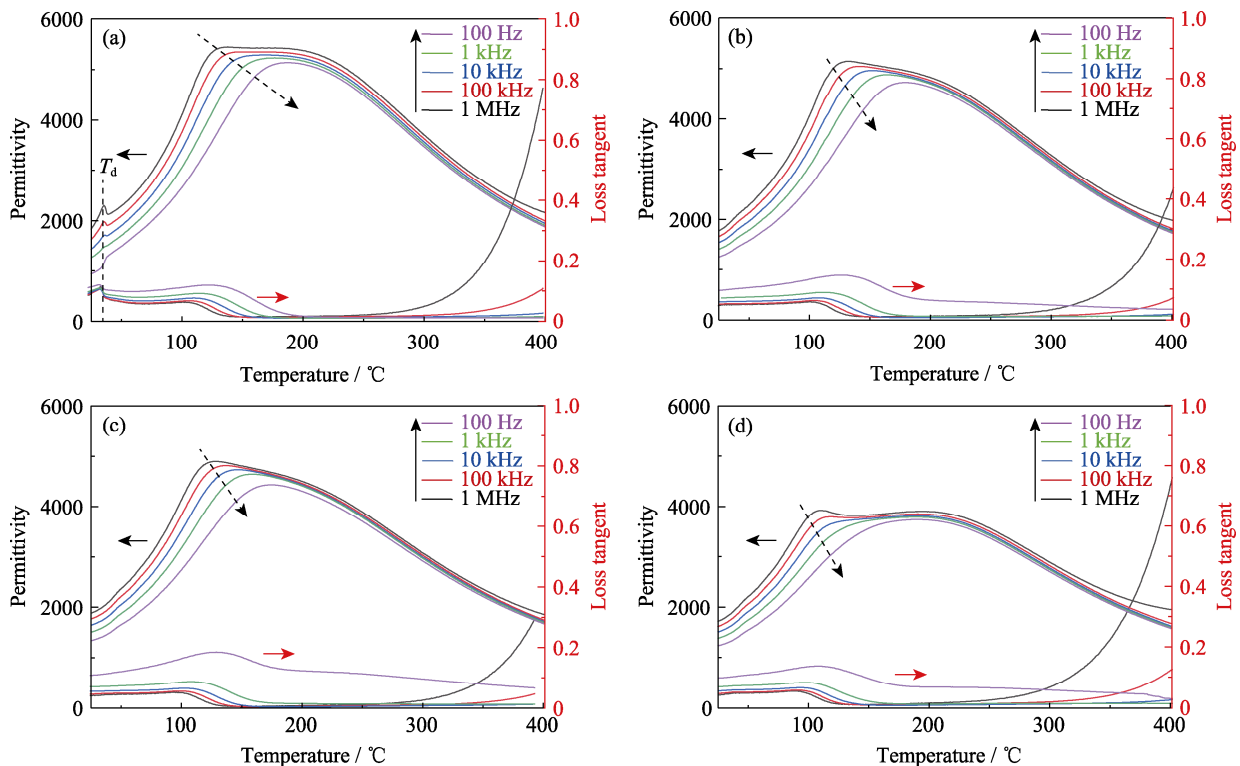


图 3 BNT-ST- $x$ NN 极化陶瓷的介电温谱图  
Fig. 3 Dielectric temperature spectra of poled BNT-ST- $x$ NN ceramics  
(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.01$ ; (c)  $x=0.02$ ; (d)  $x=0.03$   
Colorful figures are available on website

增加, 陶瓷的介电峰宽化逐渐增强, 而相应介电常数随之降低。BNT 基陶瓷中, 宽化的介电峰通常涉及三方与四方 PNRs 的局域热演化<sup>[23]</sup>。显然, 所有组分的陶瓷都为典型的弛豫铁电陶瓷, 且掺杂 NN 能强化陶瓷的介电弛豫性, 介电常数的热稳定性明显提升。值得注意的是, 除  $x=0$  陶瓷的宽化介电峰外, 在  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近出现低温介电异常现象, 如图 3(a) 所示, 此处介电损耗出现峰值, 介电常数发生突变, 对应于高温遍历弛豫态到低温非遍历弛豫态的转变, 一般可将此温度记为  $T_d$ 。显然,  $x=0$  陶瓷“非遍历弛豫态”转变为“遍历弛豫态”发生在室温, 而其余组分陶瓷( $x>0$ )在室温下主要呈现“遍历弛豫态”。

## 2.3 BNT-ST- $x$ NN 陶瓷室温铁电电滞回线和电流-电场曲线

BNT 基陶瓷的弛豫相演变过程可反映在图 4 的铁电电滞回线( $P-E$ )中,  $x=0$  时并非典型的正常铁电  $P-E$  曲线, 而呈现束腰状, 且随着  $x$  增大,  $P-E$  曲线逐渐收缩, 剩余极化值  $P_r$ 、矫顽场  $E_c$  以及最大极化值  $P_{max}$  均呈下降趋势, 说明 NN 强化了陶瓷的遍历弛豫态, 诱导更多铁电畴转变为可逆的 PNRs, 可在电场撤除后回到初始状态, 此结果与介电温谱图相互印证。此外, 在  $x=0.03$  时  $P_r$  与  $E_c$  都接近零, 表明室温下该组分陶瓷的遍历弛豫态已占据绝对主导地位。

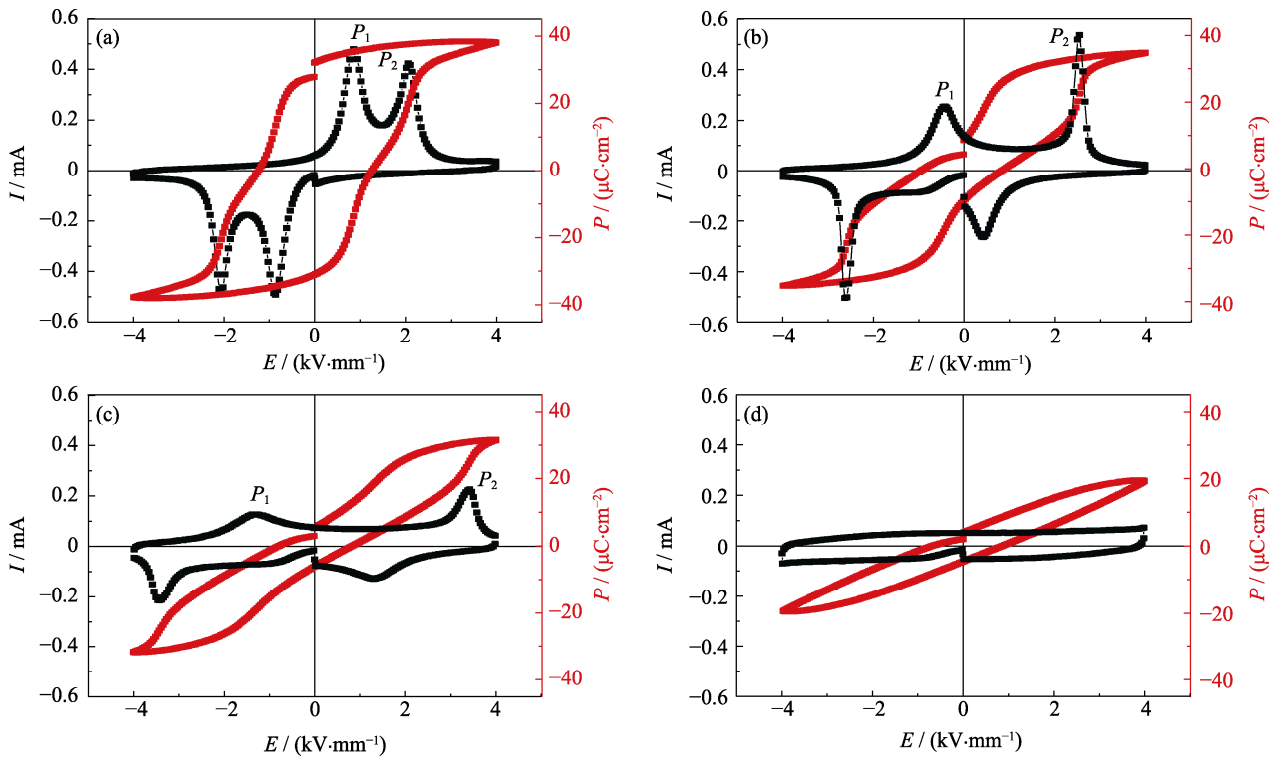


图 4 BNT-ST-xNN 陶瓷室温铁电电滞回线和电流-电场曲线

Fig. 4 Room-temperature  $P$ - $E$  loops and  $I$ - $E$  curves of BNT-ST- $x$ NN ceramics

(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.01$ ; (c)  $x=0.02$ ; (d)  $x=0.03$

Colorful figures are available on website

更精确的弛豫行为演变过程可在  $I$ - $E$  曲线上展现, 图 4(a)显示  $x=0$  陶瓷的电流曲线在第一、三象限都存在两个电流峰  $P_1$  和  $P_2$ , 这可归因于在外加电场下 PNRs 分两步转变为长程有序的铁电畴分两步转变为长程的铁电畴: 第一步为低电场下 PNRs 转变为亚稳态微米尺度铁电畴, 此时宏观对称性不改变; 第二步较高电场诱导亚稳态微米畴沿电场方向翻转, 此时宏观上为铁电相<sup>[24]</sup>。值得注意的是, 随着 NN 量增大( $x>0$ ), 电流峰  $P_1$  与  $P_2$  分别由一、三象限转变到四、二象限, 这表明此样品的部分铁电畴在电场逐渐撤除后已无法维持, 出现退极化现象, 遍历弛豫态逐渐占据主导。图 4(d)中电流峰已经难以观测, 剩余极化强度接近零, 说明  $x=0.03$  时, 4 kV/mm 的电场已难以克服随机场诱导弛豫态到铁电相的转变。

#### 2.4 BNT-ST- $x$ NN 陶瓷室温场致应变曲线

图 5 可观察到 NN 对 BNT-ST 陶瓷的场致应变性能影响。随着 NN 量增大, 场致应变( $S$ - $E$ )曲线逐渐由“蝴蝶状”变为“豆芽状”, 负向应变  $S_{\text{neg}}$  值逐渐减小, 在  $x=0.01$  时已接近零。其次, 正向应变  $S_{\text{pos}}$  值在  $x=0.01$  处最大, 在电场  $E=4$  kV/mm 时, 场致应变  $S_{\text{pos}}=0.278\%$ ,  $d_{33}^*$  可达 695 pm/V。与单纯的 BNT-ST 相比, 驱动电场更低但应变值却更高, 这证明掺杂适量 NN 有利于降低驱动电场, 同时保持良

好的场致应变。优异的场致应变性能可归于  $x=0.01$  陶瓷在室温下处于 MPB(II), 此时电场诱导弛豫-铁电相转变所需要克服的势垒降低, 且可逆的非 180°铁电畴增加<sup>[25]</sup>。此外,  $x=0.02$  时, 应变值也可达到 0.249%, 此组分场致应变值虽较  $x=0$  陶瓷略微降低, 但是应变迟滞却明显从~58%下降至~43%。此现象的主要原因在于,  $x>0.01$  时, 遍历弛豫态已占据主导地位, 在同一电场下难以转变为铁电相, 从而电畴翻转造成的迟滞降低。

#### 2.5 BNT-24ST- $x$ NN 陶瓷片在不同温度下的场致应变图

图 6 和图 7 分别为 BNT-ST-0.01NN 与 BNT-ST-0.02NN 陶瓷在 25~100 °C 下的场致应变图。可以观察到, 对这两种组分的陶瓷而言, 温度升高伴随着迟滞降低, 可归因于温度升高使 PNRs 活性增加。其次,  $x=0.02$  陶瓷的场致应变值随温度升高单调减少, 而  $x=0.01$  陶瓷的场致应变存在先升高再降低的过程。图 6(b)中可看到,  $x=0.01$  陶瓷在 50 °C 下, 应变值为 0.31%, 高于室温值, 这主要源于掺杂 NN 与升高温度对弛豫相的形成可造成叠加效应。当  $x=0.01$  时, 不可逆的非 180°铁电畴仍然少量残存, 在图 6(a)中反映为负向应变, 并非完全消失, 此时适度升高温度导致 PNRs 增多, 可逆的非 180°畴增多, 从而场致应变升高<sup>[24]</sup>。此外, 温度进一步升高

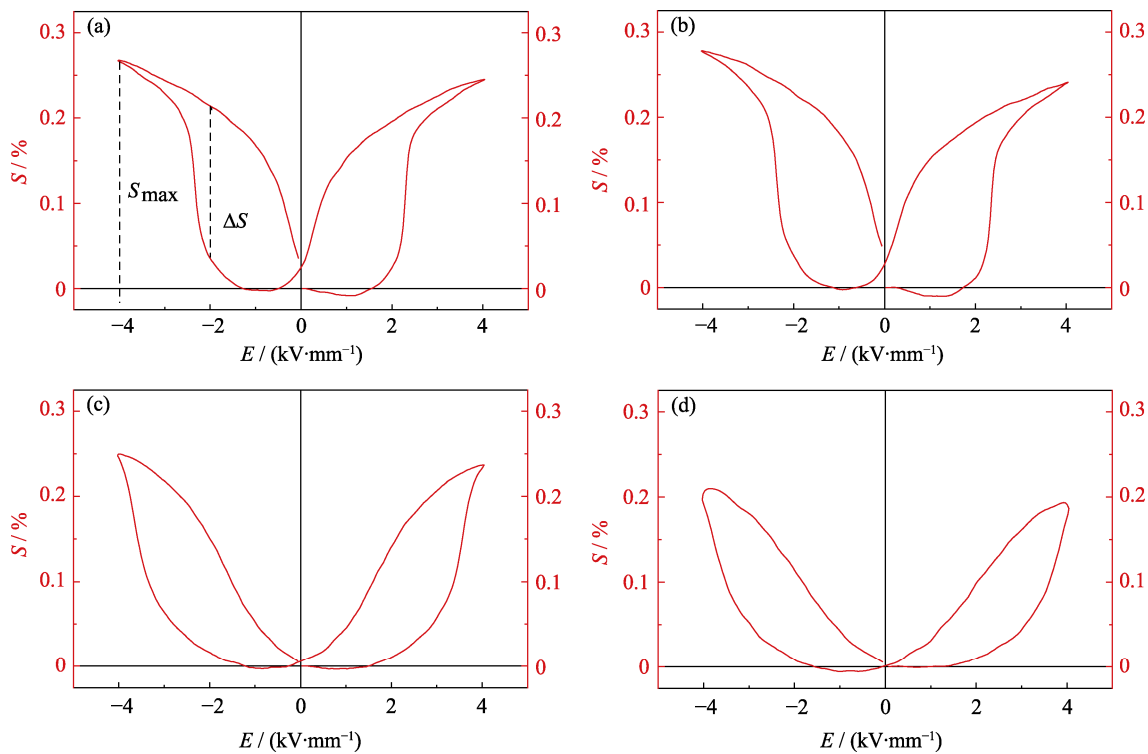
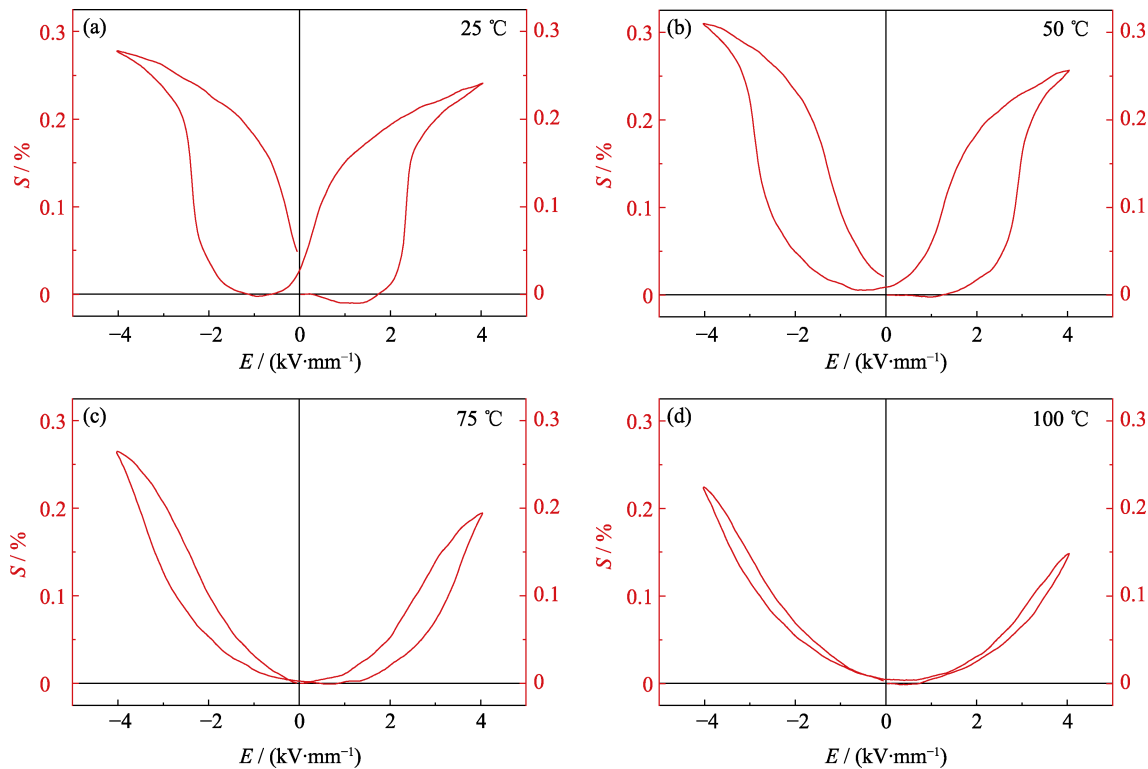
图 5 BNT-ST- $x$ NN 陶瓷室温场致应变图Fig. 5 Field-induced strain curves of BNT-ST- $x$ NN ceramics at room temperature(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.01$ ; (c)  $x=0.02$ ; (d)  $x=0.03$ 

图 6 BNT-ST-0.01NN 陶瓷在不同温度下的场致应变图

Fig. 6 Field-induced strain curves of BNT-ST-0.01NN ceramics at different temperatures

(a) 25 °C; (b) 50 °C; (c) 75 °C; (d) 100 °C

使得 PNRs 活性更高, 从而电场诱导弛豫-铁电相转变所需要克服的势垒也相应地升高, 导致相同电场下场致应变值下降<sup>[26]</sup>。最后,  $x=0.02$  时, 场致应变随

NN 增加单调递减源自此时遍历弛豫态已占据主导地位, 温度继续升高致使所需驱动电场增加。从上述讨论可得, 在较低驱动电场下, 可在  $x=0.01$  处适

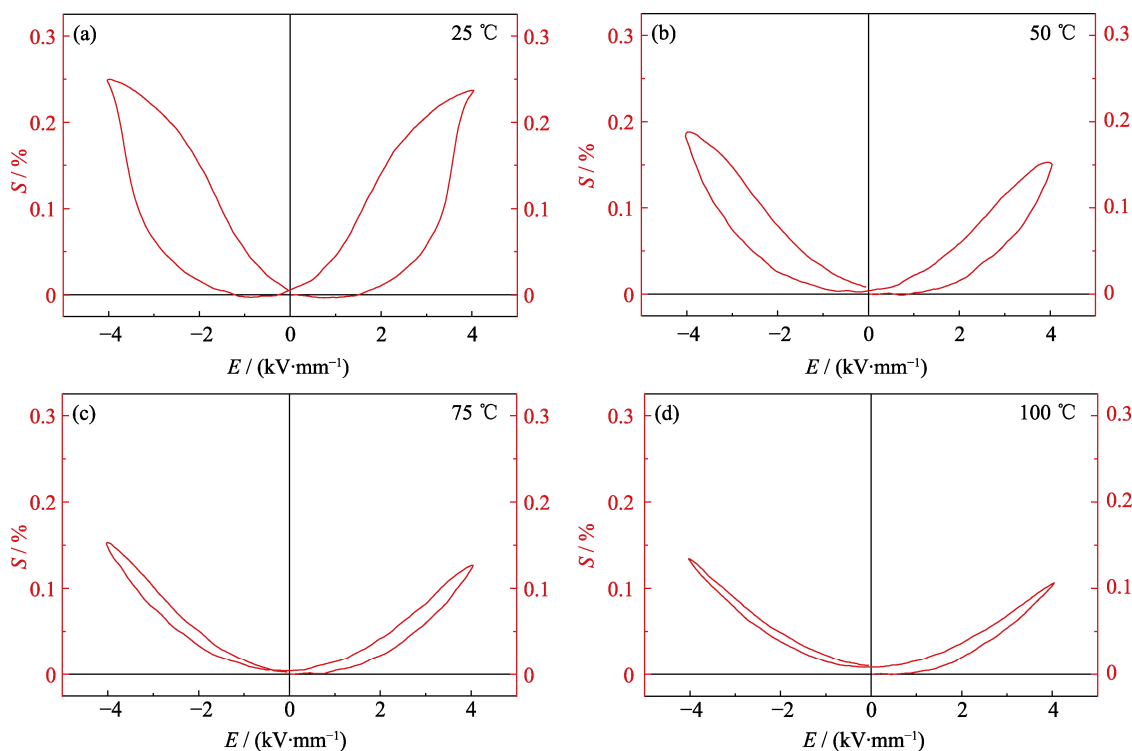


图7 BNT-ST-0.02NN 陶瓷在不同温度下的场致应变图

Fig. 7 Field-induced strain curves of BNT-ST-0.02NN ceramics at different temperatures

(a) 25 °C; (b) 50 °C; (c) 75 °C; (d) 100 °C

当升温或者进一步加入少量 NN( $0.01 < x < 0.02$ ) 来提高应变。同时, 在  $x=0.01 \sim 0.02$  时, 陶瓷场致应变的温度稳定性良好。

### 3 结论

1) BNT-ST- $x$ NN( $x=0 \sim 0.03$ ) 陶瓷均呈伪立方相, 且随着 NN 加入量增大, 遍历弛豫性逐渐增强, 铁电畴转变为 PNRs, 使得  $P_r$ 、 $E_c$  以及负应变都逐渐下降。

2) NN 诱导陶瓷从非遍历弛豫态向遍历弛豫态转变, 在  $x=0.01$  时临近相界处, 此时  $T_d$  已低于室温, 在驱动电场  $E=4$  kV/mm 下, 场致应变值  $S_{\text{pos}}=0.278\%$ ,  $d_{33}^*$  可达 695 pm/V, 场致应变过程发生铁电畴翻转, 因此应变迟滞较高~58%。

3) BNT-ST-0.01NN 陶瓷在温度为 50 °C 左右应变值  $S_{\text{pos}}=0.31\%$ ,  $d_{33}^*$  可达 775 pm/V。适当升温可以提升 PNRs 的活性, 可逆的非 180°畴增加。通过适当调控温度也可提升应变值, 降低迟滞。

4) BNT-ST-0.02NN 在驱动电场  $E=4$  kV/mm 下, 室温  $S_{\text{pos}}$  为 0.249%, 与 BNT-ST-0.01NN 相比略微下降, 但迟滞却降低至 43%。

### 参考文献:

[1] 范鹏元. 大电致应变钛酸铋钠基无铅陶瓷的制备及性能研究.

武汉: 华中科技大学博士学位论文, 2018.

- [2] HAUN M J, FURMAN E. Modeling of the electrostrictive, dielectric, and piezoelectric properties of ceramic  $\text{PbTiO}_3$ . *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics & Frequency Control*, 1989, **36(4)**: 393–401.
- [3] RÖDEL J, JO W, SEIFERT K T P, *et al.* Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92(6)**: 1153–1177.
- [4] JAFFE B. Antiferroelectric ceramics with field-enforced transitions: a new nonlinear circuit element. *Proceedings of the IRE*, 1961, **49(8)**: 1264–1267.
- [5] WU L, ZHANG J L, WANG C L, *et al.* Influence of compositional ratio K/Na on physical properties in  $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$  ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**: 084116.
- [6] LV X, WU J G, XIAO D Q, *et al.* Modifying temperature stability of  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  ceramics through phase boundary. *Advanced Electronic Materials*, 2018, **4(9)**: 1800205.
- [7] CHAO C, ZHAO X, WANG Y, *et al.* Giant strain and electric-field-induced phase transition in lead-free  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ - $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  single crystal. *Applied Physics Letters*, 2016, **108(2)**: 022903.
- [8] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, **432(7013)**: 84–87.
- [9] 黄宇. 钛酸铋钠基无铅陶瓷的储能性能研究. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2019.
- [10] ACOSTA M, NOVAK N, ROJAS V, *et al.*  $\text{BaTiO}_3$ -based piezoelectrics: fundamentals, current status, and perspectives. *Applied Physics Reviews*, 2017, **4(4)**: 041305.
- [11] ZHAO C L, WU B, THONG H C, *et al.* Improved temperature stability and high piezoelectricity in lead-free barium titanate-based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(16)**: 5411–5419.
- [12] TAN Y, ZHANG J, WANG C, *et al.* Enhancement of electric

- field-induced strain in BaTiO<sub>3</sub> ceramics through grain size optimization. *Physica Status Solidi*, 2015, **212(2)**: 433–438.
- [13] ZHAO Z H, LI X L, DAI Y J, *et al.* Texture development in Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub> lead-free ceramics prepared by reactive template grain growth with different Ba and Ca sources. *Ceramics International*, 2016, **42(16)**: 18756–18763.
- [14] ZHANG S T, KOUNGA A B, AULBACH E, *et al.* Giant strain in lead-free piezoceramics Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> system. *Applied Physics Letters*, 2007, **91(11)**: 112906.
- [15] ZHENG T, WU J, XIAO D, *et al.* Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials. *Progress in Materials Science*, 2018, **98(1)**: 552–624.
- [16] LI F, ZHANG S, YANG T, *et al.* The origin of ultrahigh piezoelectricity in relax-ferroelectric solid solution crystals. *Nature Communications*, 2016, **7(1)**: 13807.
- [17] HAO J, SHEN B, ZHAI J, *et al.* Switching of morphotropic phase boundary and large strain response in lead-free ternary (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-(K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> system. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113(11)**: 114106.
- [18] CHEN J, WANG Y, ZHANG Y, *et al.* Giant electric field-induced strain at room temperature in LiNbO<sub>3</sub>-doped 0.94(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.06BaTiO<sub>3</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(6)**: 2365–2371.
- [19] HIRUMA Y, IMAI Y, WATANABE Y, *et al.* Large electrostrain near the phase transition temperature of (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 2008, **92(26)**: 262904.
- [20] NGUYEN H, DUONG T A, ERKINOV F, *et al.* Large electric field-induced strain response under a low electric field in lead-free Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>-BiAlO<sub>3</sub> ternary piezoelectric ceramics. *Journal of Electronic Materials*, 2020, **49(11)**: 6677–6685.
- [21] TONG X Y, LI H L, ZHOU J J, *et al.* Giant electrostrain under low driving field in Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> ceramics for actuator applications. *Ceramics International*, 2016, **42(14)**: 16153–16159.
- [22] HIRUMA Y, NAGATA H, TAKENAKA T. Phase diagrams and electrical properties of (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-based solid solutions. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104(12)**: 124106.
- [23] ZHU Y, ZHANG Y, XIE B, *et al.* Large electric field-induced strain in AgNbO<sub>3</sub>-modified 0.76Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.24SrTiO<sub>3</sub> lead-free piezoceramic. *Ceramics International*, 2018, **44(7)**: 7851–7857.
- [24] HE H, LU X, LI M, *et al.* Thermal and compositional driven relaxor ferroelectric behaviours of lead-free Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8(7)**: 2411–2418.
- [25] BAI W, CHEN D, ZHENG P, *et al.* NaNbO<sub>3</sub> templates-induced phase evolution and enhancement of electromechanical properties in grain oriented lead-free BNT-based piezoelectric materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(7)**: 2591–2604.
- [26] MAURYA D, ZHOU Y, WANG Y, *et al.* Giant strain with ultra-low hysteresis and high temperature stability in grain oriented lead-free K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> piezoelectric materials. *Scientific Reports*, 2015, **5(1)**: 8595.