

专题：电介质材料和物理

## 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的高压电活性研究进展\*

邢洁# 谭智# 郑婷 吴家刚 肖定全 朱建国†

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

(2020年2月25日收到; 2020年3月20日收到修改稿)

以  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) 为代表的铅基压电陶瓷因为具有良好的压电性能和机电耦合性能已被广泛应用于科技、工业、军事以及日常生活中. 但是, PZT 基陶瓷中 Pb 的含量超过了 60% (质量比), 在生产、使用及废弃处理过程中都会给人类生态环境造成严重损害. 因此, 发展无铅压电陶瓷已成为世界压电陶瓷研究的热点之一. 铌酸钾钠 ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ ) $\text{NbO}_3$  (KNN) 无铅压电陶瓷因为具有较为优异的压电性能以及较高的居里温度, 被认为是最可能取代铅基压电陶瓷的材料体系之一. 经过研究者们努力工作, 改性后的 KNN 基无铅压电陶瓷压电性能已经接近或超过了某些铅基压电陶瓷的性能. 本文综合介绍了具有高压电活性的 KNN 基无铅压电陶瓷国内外的研究进展, 重点阐述了高性能铌酸钾钠基无铅压电陶瓷制备工艺及相关理论基础的研究进展, 并就今后铌酸钾钠基无铅压电陶瓷研究发展的方向及前景提出建议.

关键词: 无铅压电陶瓷, 铌酸钾钠, 起源, 高压电性能

PACS: 77.84.-s, 77.80.B-, 77.80.Dj, 77.84.Ek

DOI: 10.7498/aps.69.20200288

## 1 引言

压电材料能够将机械能和电能互相转换, 已经在各种电子器件中得到应用<sup>[1,2]</sup>. 常见的压电材料有压电单晶、压电陶瓷、压电高分子材料以及压电复合材料等. 其中, 压电陶瓷因为具有制备工艺简单、成本低廉、性能优异、性能可控性强等特点, 已经被广泛应用于科技、工业、军事以及日常生活中, 对整个国民经济的发展有着深刻的影响.

随着现代科学技术的进步和发展, 压电陶瓷从最初的  $\text{BaTiO}_3$  (BT) 体系发展到以  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) 为代表的铅基压电陶瓷体系. 由于在准同型相界 (MPB) 附近的 PZT 基陶瓷具有非常优异的综合电学性能, 因此目前应用最为广泛. 但是, PZT 基陶瓷中 Pb 的含量约为原料总量的 60%, 而 Pb 的毒性以及易挥发性使铅基压电陶瓷在生

产、使用及废弃后处理过程中都会给生态环境和人类自身健康造成严重损害<sup>[3,4]</sup>. 近年来, 世界各国都立法禁止使用含铅的电子材料, 如欧盟颁布执行的《关于限制在电子电器设备中使用某些有害成分的指令》(Restriction on the Use of Hazardous Substances), 日本通过的《家用电子产品回收法案》, 我国信息产业部出台的《电子信息产品污染防治管理办理》等. 因此, 发展环境友好的无铅压电陶瓷成为当前国际压电材料研究的热点之一<sup>[3,5-8]</sup>.

目前, 主要的无铅压电陶瓷可分为以下几种结构: 钙钛矿结构、钨青铜结构、铋层状结构. 因为钙钛矿结构压电陶瓷的压电性能优异, 制备工艺与传统铅基陶瓷工艺兼容, 是目前研究最广泛的一大类无铅压电陶瓷. 常见的钙钛矿结构无铅压电陶瓷主要包括 BT 基、钛酸铋钠 ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , BNT) 基和铌酸钾钠 ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ , KNN) 基等.

作为最早发现的 BT 压电陶瓷, 具有介电常数

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51932010, 51722208, 51332003) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: nic0400@scu.edu.cn

高、机电耦合系数大、介电损耗较小等特点, 但是因为该类陶瓷的居里温度较低 ( $T_C \approx 120\text{ }^\circ\text{C}$ ), 其物理性能的温度稳定性差, 并且烧结温度高 (大于  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ), 因此, 需要大幅度提升其压电性能来满足实际应用的需求. 目前, 更多地是利用 BT 陶瓷具有高介电性能的特点而作为介质材料进行应用.

BNT 陶瓷具有较高居里温度 ( $T_C \approx 320\text{ }^\circ\text{C}$ )、高剩余极化强度 ( $P_r \approx 38\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )、较好的压电性能以及较低的烧结温度<sup>[9]</sup>, 但 BNT 陶瓷室温下矫顽场很大 ( $E_c \approx 73\text{ kV}/\text{cm}$ )、去极化温度较低 (约为  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) 等, 从而限制了该类陶瓷的进一步应用.

KNN 基陶瓷具有高居里温度 ( $T_C \approx 420\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和较好的压电性能, 但是纯的 KNN 陶瓷存在高温下 K, Na 等元素易挥发、工艺敏感性强、难以通过传统陶瓷工艺实现致密化等问题, 长期以来研究进展缓慢. 2004 年, Saito 等<sup>[10]</sup> 通过化学掺杂改性, 利用反应模板晶粒生长 (RTGG) 法制备的 KNN 基织构陶瓷性能达到  $d_{33} \approx 416\text{ pC}/\text{N}$ , 机电耦合系数  $k_p \approx 0.61$ ,  $T_C \approx 253\text{ }^\circ\text{C}$ . 2018 年, Li 等<sup>[11]</sup> 采用织构化工艺, 加入 3 mol% 的  $\text{NaNbO}_3$  作为模板制备的  $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.965}\text{Sb}_{0.035})\text{O}_3-0.01\text{CaZrO}_3-0.03(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{HfO}_3$  织构陶瓷体系, 其  $d_{33}$  高达  $700\text{ pC}/\text{N}$ ,  $k_p \approx 0.76$ ,  $T_C \approx 242\text{ }^\circ\text{C}$ . 2019 年, Tao 等<sup>[12]</sup> 采用固相合成法, 制备的  $(0.96-x)\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-0.04\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{HfO}_3-0.4\%\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{AgSbO}_3$  非织构陶瓷, 其  $d_{33}$  可达到  $(650 \pm 20)\text{ pC}/\text{N}$ ,  $T_C \approx 180\text{ }^\circ\text{C}$ . 这些陶瓷的性能接近甚至超过了 PZT4 的性能, 表明 KNN 基陶瓷是最有可能取代铅基压电陶瓷的无铅压电材料体系之一.

本文基于国际最新研究结果和研究工作, 综合分析并简要介绍了 KNN 基无铅压电陶瓷高压电活性的国内外的研究, 特别是高性能 KNN 基无铅压电陶瓷、制备工艺优化与相关理论基础的研究进展, 并对今后的研究方向进行了展望.

## 2 高性能 KNN 基无铅压电陶瓷

采用固相烧结法制备的 KNN 陶瓷的  $d_{33}$  大约是  $80\text{ pC}/\text{N}$ <sup>[13]</sup>, 与实际应用的铅基陶瓷压电性能差距较大. 为了进一步提升 KNN 基无铅压电陶瓷的压电性能, 研究者们对 KNN 基陶瓷进行了详细的研究, 研究的重点主要集中在相界调控、提升陶

瓷体系压电性能以及综合性能的优化与温度稳定性等方面.

### 2.1 高压电性能

#### 2.1.1 相界构建

与 PZT 基压电陶瓷类似,  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  陶瓷是由铁电体  $\text{KNbO}_3$  和反铁电体  $\text{NaNbO}_3$  形成的二元固溶体. 随着温度的变化, KNN 陶瓷会在  $-123\text{ }^\circ\text{C}$  时经历三方相 (R)-正交相 (O) 转变, 在  $210\text{ }^\circ\text{C}$  时发生正交相-四方相 (T) 转变, 在  $410\text{ }^\circ\text{C}$  下发生四方相-立方相 (C) 转变<sup>[8]</sup>. 利用离子掺杂或取代、添加第二组元或多组元化合物等方法, 可将 KNN 基无铅压电陶瓷的相转变温度移动到室温附近, 构建室温下的新型相界. 在新型相界区域, 因为多相共存, 有更多可能的极化状态, 不同相之间的各向异性减小, 电畴更易偏转, 从而使 KNN 基无铅压电陶瓷的性能得到提高<sup>[8,14]</sup>.

在 KNN 基中添加一定的离子 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ) 或  $\text{Bi}_{0.5}(\text{K}/\text{Na}/\text{Li})_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Ba}/\text{Ca}/\text{Sr})\text{TiO}_3$  等钙钛矿结构化合物, 可以提升 KNN 基陶瓷中四方相的比例, 把  $T_{\text{O-T}}$  由  $200\text{ }^\circ\text{C}$  左右调节至室温附近, 使 KNN 基陶瓷在室温下从单一的正交相结构转变为 O-T 相共存, 构建出室温下的 O-T 相界, 提升 KNN 基陶瓷的压电性能. 表 1 归纳了一些构建室温下 O-T 相界的 KNN 基陶瓷体系的研究进展<sup>[15-23]</sup>.

表 1 室温下具有 O-T 相界的 KNN 压电陶瓷性能  
Table 1. Properties of KNN ceramics with O-T phase boundary at room temperature.

Material system	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$k_p$	$T_C/^\circ\text{C}$
KNLANT <sup>[15]</sup>	252	0.454	438
KNLN-BCZT <sup>[16]</sup>	180	0.34	425
KNN-KLN <sup>[17]</sup>	121	0.39	—
KNLN-AS <sup>[18]</sup>	230	0.39	430
KNLN-BNCT <sup>[19]</sup>	262	0.36	$\sim 400$
KNN-BC <sup>[20]</sup>	165	0.40	$\sim 390$
KNN-LS <sup>[21]</sup>	280	0.494	364
KNN-BLZ <sup>[22]</sup>	265	0.365	364
KNN-BC-BNH <sup>[23]</sup>	272	0.47	333

从表 1 可以看出, 可以通过一定的离子掺杂或者多组元复合, 提升 KNN 基陶瓷的压电性能, 尤其是添加了  $\text{Li}^+$  的陶瓷体系, 能够在获得较高压电性能的同时保持较高的居里温度.

通过构建室温下的 O-T 相界, 可以提升 KNN 基陶瓷的压电活性, 但是相对于铅基陶瓷仍有一定的差距. 在 KNN 基陶瓷中降低  $T_{O-T}$  的同时, 添加一定的离子 ( $Sb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ) 或  $Bi_{0.5}(K/Na/Li/Ag)_{0.5}(Zr/Hf)O_3$ ,  $(Ba/Ca/Mg)ZrO_3$ ,  $Bi(Sc/Co/Fe)O_3$  等化合物, 可以提升 KNN 基陶瓷中三方相的比例, 把  $T_{R-O}$  由  $-123\text{ }^\circ\text{C}$  左右调节至室温附近, 在室温下构建出三方-正交-四方 (R-O-T) 或三方-四方 (R-T) 新型相界. 其中 R-O-T 新型相界是同时调控  $T_{O-T}$  和  $T_{R-O}$  至室温附近, 使其室温下同时存在 R, O, T 三相. R-T 新型相界是进一步压缩陶瓷体系的  $T_{O-T}$  和  $T_{R-O}$  之间的温区, 使其在室温附近重叠, 形成新的相界, 室温下存在 R 相和 T 相. 多相共存时, 相与相之间存在较低的能量势垒, 促进极化翻转, 优化 KNN 基陶瓷的电学性能. 表 2 和表 3 分别列出了室温下构建 R-O-T<sup>[12,24-34]</sup> 和 R-T<sup>[35-47]</sup> 相界的部分研究成果.

表 2 室温下具有 R-O-T 相界的 KNN 压电陶瓷的性能  
Table 2. Properties of KNN ceramics with R-O-T phase boundary at room temperature.

Material system	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$k_p$	$T_C/^\circ\text{C}$
KNN-BNZ-BG <sup>[24]</sup>	312	0.44	341
KNN-BZ-BNZ <sup>[25]</sup>	345	0.50	~260
KNN-NS-BNKZH <sup>[26]</sup>	452	0.63	~270
KNNS-BNCZ <sup>[27]</sup>	415	0.46	245
KNNTS-BNKZ <sup>[28]</sup>	400	0.46	240
KNN-BNZN <sup>[29]</sup>	$318 \pm 10$	—	360
KNNS-BKZH <sup>[30]</sup>	451	0.52	258
KNNS-BLKZ <sup>[31]</sup>	385	—	245
KNNS-SZ-BNH <sup>[32]</sup>	$470 \pm 5$	$0.51 \pm 0.02$	244
KNNS-BS-BNZ <sup>[33]</sup>	~480	—	~225
KNNS-BNZ-BZ <sup>[34]</sup>	610	0.58	241
KNNS-BNKZ-Fe-AS <sup>[12]</sup>	650	—	~180

从表 1—3 可以看出, 相较于 O-T 相界, 具有 R-O-T/R-T 相界的 KNN 基无铅压电陶瓷的电学性能提升程度更大, 表明相界类型对其压电活性影响很大. 相较于只降低  $T_{O-T}$  构建室温下 O-T 相界, 在 KNN 陶瓷中构建 R-O-T/R-T 相界则更加复杂, 需要引入多种添加离子或者化合物才能实现. 值得注意的是, 由于 KNN 陶瓷对组分和工艺的敏感性以及掺杂离子的相互影响, 在 KNN 基陶瓷中构建新型相界需要进行组分和工艺的精细调控.

表 3 室温下具有 R-T 相界的 KNN 压电陶瓷的性能  
Table 3. Properties of KNN ceramics with R-T phase boundary at room temperature.

Material system	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$k_p$	$T_C/^\circ\text{C}$
KNNS-BNZSn <sup>[35]</sup>	465	0.51	240
KNNS-BZH <sup>[36]</sup>	410	—	255
KNNS-BNKZ <sup>[37]</sup>	490	0.46	227
KNNTS-BNKZ <sup>[38]</sup>	460	0.40	~220
KNNS-BNH <sup>[39]</sup>	419	0.45	242
KNNS-BKZS <sup>[40]</sup>	430	—	243
KNNS-BNLCZ <sup>[41]</sup>	485	0.48	227
KNNS-BNKH <sup>[42]</sup>	525	—	~210
KNNS-BF-BNZ <sup>[43]</sup>	550	—	237
KNNS-CZ-BKHT-MnO <sub>2</sub> <sup>[44]</sup>	425	0.49	215
KNNS-BZ-BKH <sup>[45]</sup>	$570 \pm 10$	—	~190
KNNS-BNZ-BF <sup>[46]</sup>	511	0.515	269
KNANS-BNZ <sup>[47]</sup>	440	0.50	250

图 1(a) 给出了 KNN 基无铅压电陶瓷的压电常数  $d_{33}$  的历史演变图. 2014 年 Wang 等<sup>[37]</sup> 利用固相烧结法合成的  $(1-x)(K_{1-y}Na_y)(Nb_{1-z}Sb_z)O_3-xBi_{0.5}(Na_{1-w}K_w)_{0.5}ZrO_3$  非织构陶瓷, 室温下具有 R-T 相界, 陶瓷的  $d_{33} \approx 490\text{ pC/N}$ ,  $T_C \approx 190\text{ }^\circ\text{C}$ . 随后该团队合成的 KNNS-BZ-BKH 非织构陶瓷, 其  $d_{33}$  高达  $(570 \pm 10)\text{ pC/N}$ ,  $T_C \approx 190\text{ }^\circ\text{C}$ ; KNNS-BF-BNZ 非织构陶瓷<sup>[43]</sup>, 其  $d_{33} \approx 550\text{ pC/N}$ ,  $T_C \approx 237\text{ }^\circ\text{C}$ . 2018 年, Li 等<sup>[11]</sup> 采用织构化工艺制备的 KNNS-CZ-BKH 织构陶瓷, 其  $d_{33} \approx 700\text{ pC/N}$ ,  $k_p \approx 0.76$ . Liu 等<sup>[48]</sup> 报道了具有高压电性能兼具优异的温度稳定性的 KNN-BZ-BNH-MnO<sub>2</sub> 非织构陶瓷, 其  $d_{33}^* > 600\text{ pm/V}$ . 2019 年 Tao 等<sup>[12]</sup> 报道了 KNNS-BNKH-0.4%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xAgSbO<sub>3</sub> 非织构陶瓷, 具有 R-O-T 相界, 其  $d_{33} \approx (650 \pm 20)\text{ pC/N}$ ,  $T_C \approx 180\text{ }^\circ\text{C}$ . Zhou 等<sup>[34]</sup> 通过两步烧结法制备了 (K,Na)(Nb,Sb)O<sub>3</sub>-(Bi,Na)ZrO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> 非织构陶瓷, 并获得了  $d_{33} \approx 610\text{ pC/N}$ ,  $k_p \approx 0.58$ ,  $k_{33} \approx 0.69$  的高压电性能. 经过改性后的 KNN 基无铅压电陶瓷压电性能与铅基压电陶瓷的性能差距逐渐缩小, 如图 1(b) 所示. 总的来说, 通过新型相界的构建, KNN 基陶瓷体系的压电性能已经可以接近甚至超过部分铅基陶瓷的水平, 在部分压电器件和应用中具有取代 PZT 基陶瓷体系的潜力.

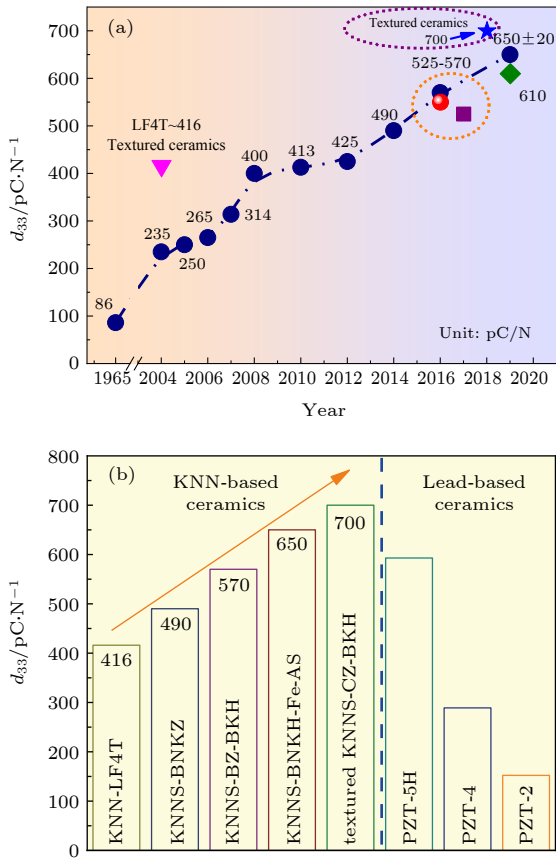


图 1 (a) KNN 基无铅压电陶瓷  $d_{33}$  的历史演变图; (b) KNN 基无铅压电陶瓷与铅基陶瓷  $d_{33}$  对比图 [11,12,34,37,43,45].  
Fig. 1. (a) Historical evolution in  $d_{33}$  values of KNN-based ceramics as a function of time; (b) comparison of  $d_{33}$  values among KNN-based ceramics and PZT materials [11,12,34,37,43,45].

### 2.1.2 畴结构调控

铁电材料在降温过程中, 在低于居里温度时, 铁电体从顺电相转变为铁电相, 其晶体结构从高对称性转变为低对称性. 晶体的正负中心不再重合而形成自发极化, 并且在同一个铁电相中, 自发极化存在多个等效的自发极化方向. 对于铁电晶体来说, 由于自发极化使其正负两端产生束缚电荷, 束缚电荷产生的电场与极化方向相反, 会在铁电晶体中产生退极化场. 为了降低退极化场形成的静电能以及晶格畸变产生的应变能, 在铁电单晶或者陶瓷中会出现许多小的区域, 每个区域内的晶胞自发极化方向相同, 而相邻区域内自发极化方向取向不同. 自发极化方向一致的小区域称为电畴. T 相中的自发极化方向为  $\langle 001 \rangle$  方向, 存在 6 个等效的自发极化方向, O 相的自发极化方向沿  $\langle 110 \rangle$  方向, 有 12 个自发极化方向, R 相的自发极化方向沿  $\langle 111 \rangle$  方向, 有 8 个等效自发极化方向. 未加外场时,

各电畴的自发极化方向不同, 相互抵消, 使其宏观极化强度为零. 在外场作用下, 电畴的自发极化矢量发生翻转. 电畴和电畴之间的边界称为畴壁. 根据畴壁两侧的极化方向夹角不同, KNN 基压电陶瓷 T 相含有  $90^\circ$  畴和  $180^\circ$  畴, O 相晶体为  $90^\circ$  畴、 $180^\circ$  畴、 $60^\circ$  畴和  $120^\circ$  畴, R 相则具有  $71^\circ$  畴、 $109^\circ$  畴以及  $180^\circ$  畴.

压电陶瓷的压电响应分为本征与非本征贡献两部分, 其中本征贡献主要取决于晶格畸变, 而非本征贡献与电畴运动有关, 包括畴壁振动、电畴翻转、畴壁运动. 因此, 除了构建相界外, 畴结构调控对于提升 KNN 基无铅压电陶瓷的压电性能至关重要.

电子显微技术是常用的电畴观测方法, 包括透射扫描电子显微镜 (TEM)、压电力显微镜 (PFM) 以及扫描电子显微镜 (SEM) 等. 将合成后的 KNN 基无铅压电陶瓷样品进行减薄处理后可以通 TEM 进行电畴结构的观测 [49–51], 在测量畴结构尺寸的同时还可以利用选区电子衍射进行特定区域的结构分析 [49]. 使用原位透射电镜观测, 则能够观察外电场作用下电畴结构的变化 [52]. 因为不同极性电畴被酸腐蚀的程度不同, 通过该特点可以采用 SEM 直接观察腐蚀后的 KNN 基陶瓷电畴结构. 文献 [53–55] 利用混合酸溶液 (浓度为 37% 的盐酸与 40% 氢氟酸溶液体系比 1:1) 对 KNN 基陶瓷进行腐蚀, 并通过 SEM 观测了其相应的畴结构. López-Juárez 等 [56] 使用 48 vol.% 的氢氟酸腐蚀 ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  陶瓷体系后, 观测到正交相的陶瓷中  $90^\circ$  畴和  $180^\circ$  畴结构. 压电力显微镜 (PFM) 因为分辨率高、对样品要求低, 是一种研究畴结构的重要检测方法, 被广泛应用在 KNN 基无铅压电陶瓷中 [57,58]. 其中, 利用原位 PFM 中电场、温度场的变化可以判断 KNN 基无铅压电陶瓷中畴的翻转难易程度以及温度稳定性 [59,60].

通过电子显微技术可以在高压电性能、多相共存的 KNN 基陶瓷中同时观察到条纹畴以及亚微米级不规则的畴结构. 图 2(a)–(c) 给出了在室温下不含相界, O-T, R-O-T, R-T 相界的 KNN 基陶瓷的畴结构. 未掺杂的  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  陶瓷, 其畴结构多为鱼骨状、水痕状, 其中鱼骨状畴结构对应  $90^\circ$  畴, 水痕状畴结构对应  $180^\circ$  畴 [61].  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  陶瓷在室温下为正交相, 其  $90^\circ$  畴结构尺寸为  $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$  宽以及  $3\text{--}7\ \mu\text{m}$  长,  $180^\circ$  畴的尺寸

为 3—10  $\mu\text{m}$  宽, 20—40  $\mu\text{m}$  长<sup>[56]</sup>. 通过构建室温下的新型相界, KNN 陶瓷体系中的畴结构形状或者尺寸发生改变. 如图 2(b) 和图 2(c) 所示, 对于 KNN 基陶瓷中构建了室温下的 O-T/R-O-T/R-T 相界时<sup>[34,43,62,63]</sup>, 可以利用 TEM 或者 SEM 观察到条纹畴或者不规则形状的复杂畴结构, 并且畴结构的尺寸下降到亚微米级或者纳米级. 构建室温下新型相界可以使 KNN 陶瓷具有更多极化方向. 相

对于室温下为 O 相的 KNN 陶瓷, 位于多相共存区域的 KNN 陶瓷含有更多的极化状态和晶体取向度, 不同相之间的各向异性减小, 因此畴的翻转和移动比单相陶瓷更容易<sup>[8,14]</sup>. 有研究表明, 新型相界施加一定的外加电场后, 除了发生电畴翻转外还会产生电诱导相变, 诱导相为单斜相 (M), 极化矢量通过中间诱导相更易翻转, 从而增强陶瓷的压电性能<sup>[49,64]</sup>.

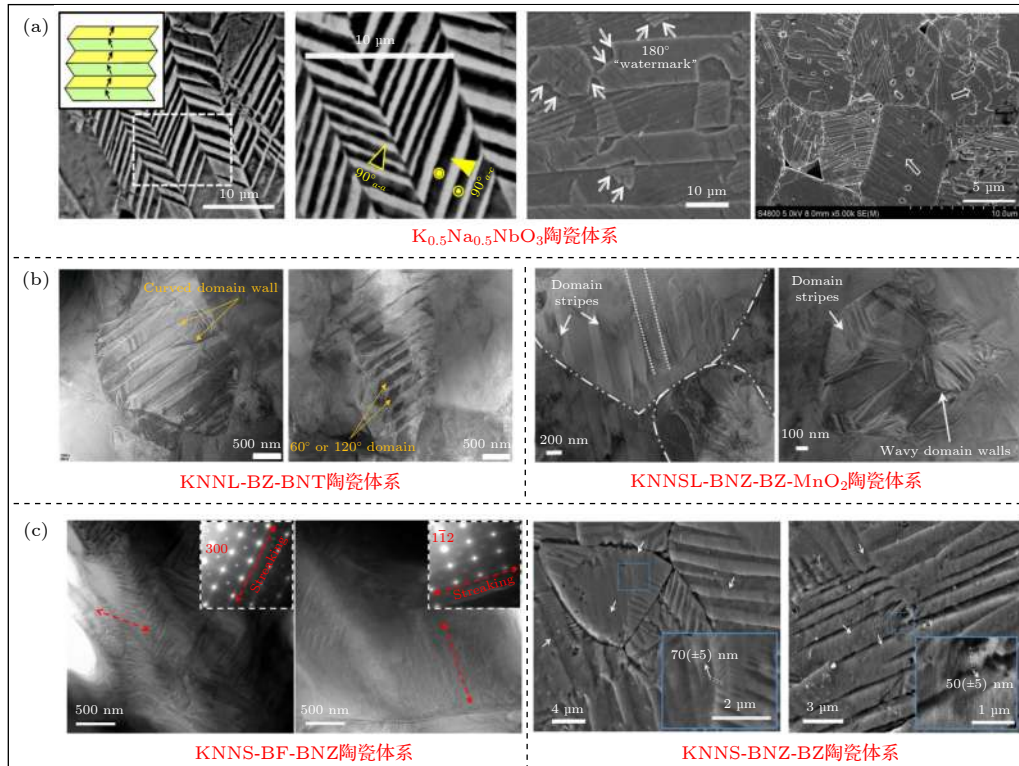


图 2 (a) 正交相 ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  陶瓷<sup>[56,61]</sup>); (b) 室温下 O-T 相界 (KNNL-BZ-BNT 陶瓷体系<sup>[62]</sup>, KNNSL-BNZ-BZ- $\text{MnO}_2$  陶瓷体系<sup>[63]</sup>); (c) 室温下 R-T/R-O-T 相界 KNN 基陶瓷的畴结构 (KNNS-BF-BNZ 陶瓷体系<sup>[43]</sup>, KNNS-BNZ-BZ 陶瓷体系<sup>[34]</sup>)  
 Fig. 2. Domain structures of KNN-based ceramics with different phase boundaries at room temperature: (a) Orthorhombic ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  ceramics<sup>[56,61]</sup>); (b) O-T phase boundaries (KNNL-BZ-BNT ceramics<sup>[62]</sup>, KNNSL-BNZ-BZ- $\text{MnO}_2$  ceramics<sup>[63]</sup>); (c) R-T/R-O-T phase boundaries (KNNS-BF-BNZ ceramics<sup>[43]</sup>, KNNS-BNZ-BZ ceramics<sup>[34]</sup>).

在 KNN 基无铅压电陶瓷中进行多组元掺杂, 可以显著地降低各元素的扩散速率, 破坏晶体的长程有序, 从而容易形成纳米级尺寸的电畴. 例如, Sun 等<sup>[52]</sup> 发现 ( $\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}$ )( $\text{Nb}_{0.955}\text{Sb}_{0.045}$ ) $\text{O}_3$ -0.01 $\text{SrZrO}_3$  陶瓷体系未掺入 ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ ) $\text{ZrO}_3$  前的畴结构尺寸为 0.2—1  $\mu\text{m}$ , 在掺入 ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ ) $\text{ZrO}_3$  后的陶瓷体系中同时观察到了 30—65 nm, 65—160 nm 的条状畴以及 30—45 nm 尺寸的纳米畴. 该陶瓷体系掺杂后的  $d_{33} \approx 487$  pC/N. Liu 等<sup>[48]</sup> 构建的 KNNS-BZ-BNH- $\text{MnO}_2$  体系具有 10—100 nm 尺寸的畴结构, 其压电系数为 600 pm/V. Zheng

等<sup>[42]</sup> 通过 TEM 研究发现在 KNN 陶瓷中掺入 Sb 和  $\text{Bi}(\text{Na}, \text{K})\text{HfO}_3$  可以使陶瓷具有宽度为 10—30 nm, 长度为 100—300 nm 尺寸的纳米畴, 从而提高该陶瓷的压电性能 ( $d_{33} \approx 525$  pC/N). Tao 等<sup>[12]</sup> 制成的高压电性能 ( $d_{33} \approx (650 \pm 20)$  pC/N) 的 KNN 基陶瓷体系的畴结构约为 2 nm 的纳米畴. Zhou 等<sup>[34]</sup> 获得的 KNN 基陶瓷压电性能  $d_{33} \approx 610$  pC/N, 畴结构尺寸为 50—70 nm. 表 4 列举了一些高性能 KNN 基无铅压电陶瓷压电常数与畴结构尺寸<sup>[12,34,42,46,48,51,52,54,57,65-70]</sup>. 从表 4 可以看出, 畴结构尺寸与陶瓷压电性能的优异密切相关, 尤其

是纳米尺寸的畴结构对陶瓷的高压电性能起着重要的作用. 这是因为畴壁能与畴尺寸的平方根成正比<sup>[56]</sup>, 纳米尺度的畴结构在外电场作用下更容易翻转, 从而对 KNN 陶瓷的电学性能起到增强作用. 因此, 对畴结构进行调控可以提升 KNN 基体系的压电性能.

表 4 KNN 基无铅压电陶瓷压电常数与畴结构尺寸  
Table 4. Piezoelectric constant of KNN ceramics with domain size.

Material system	$d_{33}$ or $d_{33}^*$	Domain size
KNNS-SZ-BAZ <sup>[52]</sup>	487 pC/N	30—65 nm, 65—160 nm, 30—45 nm
KNNS-BZ-BNH <sup>[48]</sup>	600 pm/V	10—100 nm
KNNS-BNKH <sup>[42]</sup>	525 pC/N	10—30 nm
KNNS-BNKZ-Fe-AS <sup>[12]</sup>	(650 ± 20) pC/N	2 nm
KNNS-BNZ-BZ <sup>[34]</sup>	610 pC/N	50—70 nm
KNNT-BNKZ-CZ <sup>[51]</sup>	482 pm/V	60 nm
KNNS-BZ-BNZ <sup>[65]</sup>	300 pC/N	150 nm—1.0 μm
KNNS-CZ-BKH <sup>[66]</sup>	550 pC/N	30—230 nm
KNNS-BNH <sup>[67]</sup>	512 pC/N	100 nm
KNNS-SZ-BNZ <sup>[68]</sup>	450 pC/N	50—200 nm
KNLNTS <sup>[54]</sup>	455 pC/N	110—310 nm
KNNS-BNZ-BF <sup>[46]</sup>	510 pC/N	<1 μm
KNN-BNZ-MnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[69]</sup>	318 pC/N	<1 μm
KNN-BI-BNZ <sup>[57]</sup>	317 pC/N	~200 nm
KNNdNS-BNZ <sup>[70]</sup>	400 pC/N	~1 μm

## 2.2 温度稳定性

在 KNN 基无铅压电陶瓷中添加三方或四方诱导物构建室温下新型相界, 其本质是将 KNN 基陶瓷的相变点移动至室温附近, 获得高的压电性能. 目前, KNN 基无铅压电陶瓷的压电性能已经可以满足一部分压电器件及应用的性能要求. 但是, 与 PZT 铅基陶瓷材料中的准同型相界不同, KNN 基陶瓷中构建的新型相界为多晶型相界 (PPB), 不仅有组分依赖性, 还有温度依赖性. 当温度上升或者下降时, KNN 基无铅压电陶瓷会发生相变恢复至单相结构, 从而导致该陶瓷体系压电性能下降, 因此, 在小于  $T_C$  的温度范围内存在另一个多晶型相变是 KNN 压电陶瓷温度稳定性差的本质原因. 因此, 为了能够解决无铅压电陶瓷的应用问题, 还需要考虑 KNN 基无铅压电陶瓷的高居里温度以及良好的温度稳定性.

### 2.2.1 居里温度

压电陶瓷中压电性能的提升往往伴随着该体系居里温度的下降, 如图 3 所示<sup>[12,15–47]</sup>. 压电材料可以在大约  $1/2 T_C$ — $2/3 T_C$  的温度范围内安全使用. 因此, 在构建室温下新型相界的同时, 应该考虑其实际应用的温度范围, 调控压电性能与居里温度之间的关系, 发展同时具有高压电性能以及高居里温度的 KNN 基无铅压电陶瓷体系, 这将对无铅压电陶瓷的发展具有极大的推动作用.

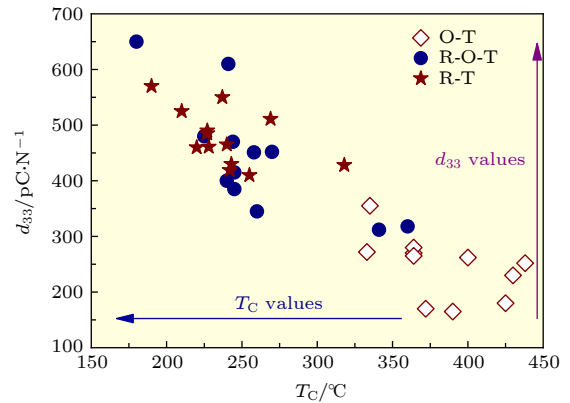


图 3 KNN 基无铅压电陶瓷  $d_{33}$  与  $T_C$  对比图<sup>[12,15–47]</sup>  
Fig. 3. Comparison of  $d_{33}$  and  $T_C$  values of KNN-based ceramics<sup>[12,15–47]</sup>.

表 5 列举了部分兼具高压电性能高居里温度的 KNN 陶瓷体系<sup>[24,57,71–81]</sup>. 其中 Jiang 等<sup>[74]</sup>通过在 KNN 基陶瓷中添加 BiAlO<sub>3</sub> 组元, 可以有效提升陶瓷的电学性能, 保持高居里温度, 该陶瓷体系  $d_{33} \approx 355$  pC/N,  $T_C \approx 335$  °C. 另外, 在 KNN 基陶瓷中添加 BiGaO<sub>3</sub><sup>[24]</sup>, BiInO<sub>3</sub><sup>[57]</sup> 等组元也可以使陶瓷同时具有高  $d_{33}$  和高  $T_C$ .

在 KNN 中如果设计陶瓷体系的 A 位碱金属为非化学计量比, 可以通过弥补高温下的碱金属挥发提高陶瓷体系的致密度, 从而提升 KNN 基压电陶瓷的压电性能<sup>[82–84]</sup>, 而非化学计量比的 Nb<sup>5+</sup> 对 KNN 基压电陶瓷的影响研究报道较少. 本课题组通过调节 B 位 Nb<sup>5+</sup> 非化学计量比的量来对 KNNS-BNZ 陶瓷相界进行调控<sup>[70]</sup>. 通过该陶瓷体系的微观形貌表征以及致密度的测试发现, 适量的过量 Nb<sup>5+</sup> 能够形成 A 位空位, 加速原子的扩散, 从而使陶瓷致密度增加, 最终提高陶瓷的  $T_C$ . 并且在降低  $T_C$  的前提下, 构建室温下的 R-T 相界提升 KNN 陶瓷的压电性能, 从而获得既具有压电性能又具有高  $T_C$  的 KNN 基压电陶瓷, 该陶瓷体系获

得的综合性能如下:  $d_{33} = 421 \text{ pC/N}$ ,  $k_p = 0.48$ ,  $T_C = 256 \text{ }^\circ\text{C}$ .

表 5 同时具有高压电性能和高居里温度的 KNN 陶瓷体系

Table 5. The KNN-based ceramics with high piezoelectric constant and high Curie temperature.

Material system	$d_{33} / \text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$T_C / \text{ }^\circ\text{C}$
KNN-BNH <sup>[71]</sup>	385	315
KNN-BNZ-LF <sup>[72]</sup>	345	314
KNN-BNZ-MnO <sub>2</sub> <sup>[73]</sup>	300	345
KNN-BNZ-BG <sup>[24]</sup>	312	341
KNN-BNZ-BA <sup>[74]</sup>	355	335
KNN-BAZ <sup>[75]</sup>	347	318
KNN-BNZ <sup>[76]</sup>	360	329
KNN-BKZ-BZ <sup>[77]</sup>	305	~300
KNLNS-BS <sup>[78]</sup>	325	358
KNN-BNZS <sup>[79]</sup>	350	315
KNN-BS-BNKLZ <sup>[80]</sup>	366	335
KNN-BNT-BNZ <sup>[81]</sup>	318	326
KNN-BNZ-BI <sup>[57]</sup>	317	336

### 2.2.2 温度稳定性

陶瓷的温度稳定性对 KNN 基陶瓷能否规模化应用至关重要. 研究者们通过多种方法增加 KNN 基无铅压电陶瓷的温度稳定性. 将相变温度移动至室温以下能够有效地改善 KNN 基陶瓷的温度稳定性. Zhang 等<sup>[85]</sup>在 KNN-LS 陶瓷体系中添加 CaTiO<sub>3</sub>, 将  $T_{O-T}$  移动到室温以下, 使其温度稳定性增强, 但压电性能大幅度下降.

构建弥散的新型相界, 在室温附近形成一个温度变化范围比较大的新型相界, 能够在增加陶瓷体系压电性能的同时增加陶瓷体系的温度稳定性. Yao 等<sup>[86]</sup>通过在 KNN 基陶瓷中添加 CaZrO<sub>3</sub> 组元, 使 KNN 基陶瓷的 O-T 相变变得弥散, 延长相变的温度范围, 从而提升陶瓷的温度稳定性, 使得该陶瓷体系的  $d_{33}^*$  从室温到 140  $^\circ\text{C}$  的温度范围内基本保持不变. 在 KNN-BNZ 陶瓷中添加 LaFeO<sub>3</sub> 移动  $T_{O-T}$ , 使其 O-T 相界变得弥散, 在一定掺杂范围内, 该陶瓷体系在室温下为 O-T 两相共存, 随着 LaFeO<sub>3</sub> 掺杂量的增加, T 相含量逐渐增加, 该陶瓷体系的  $d_{33}^*$  在 20—100  $^\circ\text{C}$  温度范围内的变化量小于 8%<sup>[72]</sup>. Zhou 等<sup>[65]</sup>通过在 KNN 中添加可以同时提升  $T_{R-O}$  和  $T_{O-T}$  的 BaZrO<sub>3</sub>, (Bi, Na)ZrO<sub>3</sub> 组元, 该陶瓷具有  $d_{33} \approx 300 \text{ pC/N}$ ,  $k_p \approx 0.56$ ,

$k_{33} \approx 0.69$  的高压电性能, 该陶瓷体系因为弥散的 R-O 相变而在 -30—100  $^\circ\text{C}$  温度范围内具有优异的温度稳定性. Yao 等<sup>[86]</sup>通过原位变温变电场同步辐射 XRD, 变化外加电场强度, 发现了 CaZrO<sub>3</sub> 掺杂的 KNN 基无铅压电陶瓷体系中存在高电场诱导弥散型相变, 该陶瓷体系在高电场下获得了更为优异的温度稳定性.

与非织构化的 KNN 基陶瓷相比, KNN 基陶瓷的织构化也可以有效地改善陶瓷的温度稳定性. 相对于非织构化的 LF4 陶瓷在 160  $^\circ\text{C}$  的应变变化量为 30%, 织构化的 LF4T 陶瓷在 160  $^\circ\text{C}$  时的应变变化量为 6.5%<sup>[10]</sup>. Li 等<sup>[66]</sup>制备的织构化 KNNS-CZ-BKH 陶瓷体系, 通过加入 NaNbO<sub>3</sub> 模板, 获得了纳米尺寸的电畴结构, 因此在温度为 200  $^\circ\text{C}$  时,  $d_{33}$  值仍有室温  $d_{33}$  的 70%, 同时,  $x = 0.03$  和 0.04 组分在室温到 150  $^\circ\text{C}$  温度范围内应变的变化值小于 20%.

KNN 基无铅压电陶瓷中构建的新型相界类型是与陶瓷的温度稳定性有关. Zhao 等<sup>[60]</sup>通过对 KNN 基陶瓷构建不同相界, 并对比各种相界的温度稳定性. 对比 R-O, O-T, R-O-T 相界, 发现具有 R-T 相界的 KNN 陶瓷体系具有优异的电学性能以及最好的温度稳定性.

研究者们还发现调控晶粒尺寸或者畴结构也可以增加 KNN 基陶瓷体系的温度稳定性. Cen 等<sup>[51]</sup>认为 KNN 陶瓷体系的晶粒尺寸可以影响陶瓷的压电性能以及温度稳定性, 通过探讨不同烧结温度下制备的 KNN 基陶瓷体系的相结构以及晶粒尺寸, 发现在 1180  $^\circ\text{C}$  烧结温度下的陶瓷具有适宜的晶粒尺寸. 晶粒尺寸的适当增长不仅能够改变该陶瓷体系的相结构, 并增加了畴结构的尺寸, 从而降低了铁电相到顺电相转变温度的弛豫性, 以此增加了该陶瓷体系的温度稳定性. 1180  $^\circ\text{C}$  烧结温度下制备的陶瓷具有优异的压电性能, 其  $d_{33}^* = 482 \text{ pm/V}$ , 在 120  $^\circ\text{C}$  时仍具有良好的温度稳定性. Feng 等<sup>[49]</sup>通过在 KNN 基陶瓷引入 SrZrO<sub>3</sub> 设计并制备了 KNNT-BNZ-SZ 体系. 该陶瓷体系通过在 A 位中掺入 Sr<sup>2+</sup>, B 位掺入 Ta<sup>5+</sup>和 Zr<sup>4+</sup>, 破坏了铁电相的长程有序, 从而得到小尺寸的畴结构, 增强温度稳定性. 该陶瓷体系在  $x = 1.0\%$  时获得了  $d_{33}^* = 400 \text{ pm/V}$ ,  $T_C = 335 \text{ }^\circ\text{C}$  的优异综合性能, 该组分陶瓷在 180  $^\circ\text{C}$  以及 190  $^\circ\text{C}$  时压电性能仍可以保持室温下压电性能的 90% 和 85%. 表 6

表 6 温度稳定性高的 KNN 陶瓷体系的压电常数以及变化量  
Table 6. Comparison of piezoelectric constant and variation among KNN-based ceramics.

	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$d_{33}$ variation/%	$d_{33}^*/\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$	$d_{33}^*$ variation/%
KNLNT-CZ <sup>[86]</sup>	—	—	—	almost unchanged @140 °C
KNN-BNZ-LF <sup>[72]</sup>	345	—	420	8%@100 °C
KNNT-BNKZ-SZ-MnO <sub>2</sub> <sup>[49]</sup>	—	—	400	10%@180 °C
KNNT-BNKZ-CZ-MnO <sub>2</sub> <sup>[51]</sup>	—	—	482	10%@120 °C
KNNS-BNZ-SZ <sup>[87]</sup>	390	—	—	13%@180 °C
KNN-BLT-BZ-MnO <sub>2</sub> <sup>[88]</sup>	—	—	470	8.5%@100 °C, 21.2%@170 °C
KNNS-BZ-BNZ <sup>[65]</sup>	300	10@100 °C	—	—
KNNS-(BHo)NHf <sup>[89]</sup>	—	—	~386	almost unchanged @140 °C
KNNT-BNZ-CZ <sup>[90]</sup>	—	—	502	10%@135 °C
KNNS-BNKH <sup>[42]</sup>	525	—	460	10%@80 °C
KNN-BZ-BNH-MnO <sub>2</sub> <sup>[91]</sup>	300	15@120 °C	540 ± 10	5%@100 °C
KNN-BNH-BF-MnO <sub>2</sub> <sup>[92]</sup>	450	—	—	28%@160 °C
KNN-BNZ-MnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[69]</sup>	318	—	—	9%@170 °C
KNNS-BZH-BNZ <sup>[36]</sup>	410	—	441	2.5%@100 °C, 16.1%@180 °C

注: 16.1%@180 °C表示到180 °C性能下降16.1%.

中列举了一些具有良好温度稳定性的 KNN 基陶瓷 [36,42,49,51,65,69,72,86–92].

虽然通过掺杂改性或者结构优化可以在一定程度上提升 KNN 基无铅压电陶瓷的温度稳定性,然而与 PZT 基铅基压电陶瓷相比还有一定的差距,并且如何从结构上解决 KNN 基无铅压电陶瓷的温度敏感性还需要进一步的研究.

### 3 制备方法

考虑到陶瓷的制备成本,在陶瓷实际工程应用过程中常采取固相烧结法.因为 KNN 基无铅压电陶瓷的烧结温区较为狭窄,高温烧结过程中碱金属元素易挥发等问题,制备的 KNN 基陶瓷致密性较差,从而影响陶瓷体系的电学性能.改善粉体制备、烧结工艺、发展新的 KNN 基无铅压电陶瓷制备方法获得了广泛的关注.

#### 3.1 粉体制备

尽管传统固相法合成陶瓷粉体具有成本低、制备工艺简单的优点,但是该方法制备的粉体容易出现成分不均匀,颗粒尺寸大,不利于后续烧结工艺.除了固相法之外,合成 KNN 粉体的主要方法有水热合成法 [93–96]、熔盐法 [97,98]、共沉淀法 [99]、喷雾热解法 [100] 等.

水热合成法可以在处于低温及高压的水热釜

中一次性合成相应的超细粉体,该方法对环境友好,能够精确控制粉体形貌及化学组成,因此可以通过优化粉体微观结构而改善 KNN 基陶瓷的性能 [101]. Takeshi 等 [102] 通过水热法合成了尺寸小于 1 μm 的 KNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub> 粉体,制备了相应的 KNN 陶瓷体系. Liu 等 [94] 通过水热法分别合成 KNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub> 以及 LiSbO<sub>3</sub> 粉体,通过优化粉体配比,制备了 (1-x)K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3-x</sub>LiSbO<sub>3</sub> 陶瓷体系,获得了  $d_{33} = 183 \text{ pC/N}$ , 机械品质因数  $Q_m = 99.83$  以及  $k_p = 0.33$  的陶瓷体系.

熔盐法制备工艺简单,能够通过调控原料与盐的比例,精确控制合成纳米粉体的形貌,改善陶瓷的性能 [97]. Li 等 [98] 采用熔盐法制备了  $K_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  粉体,通过调控原料与盐的比例为 1:3 以及合成温度,获得了平均尺寸为 1.5 μm 的立方晶粒 KNN 粉体,并在获得的粉体中添加 1 mol% ZnO 为烧结助剂,制备了性能为  $d_{33} = 120 \text{ pC/N}$ ,  $T_C = 406 \text{ °C}$ ,  $Q_m = 126$  以及  $k_p = 0.302$  的 KNN 陶瓷体系.

共沉淀法可以直接通过化学反应获得所需粉体,并且制备的粉体颗粒尺寸均匀. Kumar 等 [99] 采用共沉淀方法制备了  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  陶瓷,该陶瓷具有高致密度以及增强的电学性能.

喷雾热解法制备的粉体纯度高,分布均匀,同时工艺简单,能够连续化生产,并且该方法所使用的水溶液前驱体成本低,对环境友好,有广阔的工业应用前景 [100]. Haugen 等 [100] 通过喷雾热解法制



备了平均粒径为 130 nm 的 KNN 粉体, 将该粉体进行常规烧结后制备出 95% 密度的 KNN 陶瓷, 该陶瓷体系具有  $d_{33}^* = 180 \text{ pm/V}$  的性能.

### 3.2 烧结工艺

烧结是陶瓷坯体致密化的重要工艺, 传统固相烧结具有工艺简单、成本低等优点, 但是因为高温烧结时 K, Na 元素易挥发, 该烧结工艺制备的陶瓷样品难以致密. 优化烧结工艺对获得高性能 KNN 陶瓷体系是十分重要的. 目前, KNN 陶瓷的烧结工艺除了传统固相烧结外, 还有二步烧结法 [34,67,103]、热压烧结 [104]、放电等离子体烧结 [105]、微波辅助烧结 [106]、冷烧结辅助烧结法 [107,108] 等.

两步烧结法是先升温至一个较高的温度, 保温一定时间后, 降低到一个较低的烧结温度长时间进行保温后随炉冷却, 这种方法能够充分有效地提升 KNN 陶瓷的致密度, 从而增强陶瓷的电学性能 [8]. Liu 等 [67] 通过两步烧结法 (快速升温至 1180 °C, 保温 1 min 后, 快速降温至 1075 °C, 在该温度下保温 7 h, 并随炉冷却), 制备的  $0.963(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})(\text{Nb}_{0.955}\text{Sb}_{0.045})\text{O}_3-0.037(\text{Bi}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{HfO}_3$  陶瓷的  $d_{33} \approx 512 \text{ pC/N}$ ,  $k_p \approx 0.54$ . 该课题组还通过两步烧结法制备了  $(0.96-x)(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3-0.04(\text{Bi}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{ZrO}_3-x\text{BaZrO}_3$  陶瓷体系, 获得了  $d_{33} \approx 610 \text{ pC/N}$ ,  $k_p \approx 0.58$ ,  $k_{33} \approx 0.69$  的高压电性能 [34].

热压烧结法是在高温烧结的同时对样品进行加压, 从而提高陶瓷致密度. Yu 等 [109] 通过热压法制备的  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-0.5 \text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷体系, 其  $d_{33}$  为 137 pC/N,  $d_{33}^*$  为 212 pm/V. 尽管该方法能够提升陶瓷电学性能, 但该方法设备昂贵、成本较高, 不利于大规模生产.

放电等离子体烧结法是一种低温快速烧结方法. 该方法因为烧结温度低, 能够快速完成烧结过程, 抑制碱金属元素的挥发, 从而提高陶瓷致密度, 提高陶瓷压电性能. Li 等 [110] 采用该方法制备了  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  陶瓷, 该陶瓷的密度为  $4.47 \text{ g/cm}^3$ , 为理论密度的 99%, 压电性能为 148 pC/N. 但是该方法同样存在烧结设备昂贵、不利于工业化生产的缺点.

微波烧结法是利用微波加热进行陶瓷烧结的方法. 该方法具有加热时间短、能量利用率高 (80%—90%)、安全清洁无污染等优点 [106]. Feizpour

等 [106] 利用微波烧结在短时间内制备的 KNN 陶瓷与传统烧结法制备的陶瓷性能相匹配. 但是该方法存在升温速率难以精确控制的弱点.

冷烧结辅助烧结法是一种将陶瓷粉体与去离子水、酒精或者溶液充分混合, 将混合后粉体在一定压力下进行热处理, 之后再行烧结或者热处理的一种方法. 该方法有助于提高陶瓷致密度, 降低陶瓷烧结温度. Ma 等 [107] 采用该方法制备了  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  陶瓷, 将  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  陶瓷粉体与不同质量百分比的去离子水进行混合, 在 350 MPa, 120 °C 下保温 30 min 压制成型, 在 120 °C 下继续保温 6 h 去除残余水后在 1070—1145 °C 烧结 4 h, 最终获得  $d_{33} \approx 131 \text{ pC/N}$  的 KNN 陶瓷. Chi 等 [108] 将  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  陶瓷粉体与 NaCl 水溶液进行混合, 在 450 MPa 下压制成型, 在 120 °C 下烘干后 8 h 后, 900—1100 °C 下烧结 3 h. 该陶瓷的压电常数为  $d_{33} \approx 115 \text{ pC/N}$ ,  $k_p \approx 0.32$ ,  $T_C \approx 448 \text{ °C}$ . 但是该方法在提升压电性能方面还需要进一步研究.

烧结气氛对陶瓷性能的影响也十分重要. Cen 等 [111] 在还原气氛下 ( $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-11} \text{ MPa}$ ) 烧结制备的  $\text{CaZrO}_3$  掺杂 KNN 基无铅压电陶瓷, 具有  $d_{33} \approx 270 \text{ pC/N}$ ,  $d_{33}^* \approx 490 \text{ pm/V}$ , 同时该陶瓷体系在室温至 125 °C 温度变化范围内, 其变化量  $d_{33}^* < 10\%$ .

另外, 在 KNN 无铅压电陶瓷中进行不同金属氧化物的掺杂在一定程度上都能够有效地改善陶瓷的烧结特性, 提高陶瓷的致密度, 改善 KNN 基压电陶瓷的相关性能, 而金属氟化物掺杂的研究报道甚少. 2012 年, Li 等 [112] 通过在  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_3$  陶瓷中添加 1.0 wt% NaF 作为烧结助剂, 降低烧结温度, 促进晶粒生长, 提高陶瓷致密度, 相对于未添加 NaF 时陶瓷体系的  $d_{33} \approx 110 \text{ pC/N}$ , 添加 NaF 后陶瓷体系的  $d_{33}$  提升了 40% 左右, 达到 153 pC/N.  $\text{CuF}_2$  也是一种能够有效降低 KNN 陶瓷烧结温度, 提升陶瓷压电性能的烧结助剂 [113]. Wu 等 [114] 通过在 KNN 基陶瓷中掺杂  $\text{ZnF}_2$ , 探讨  $\text{ZnF}_2$  对陶瓷微观结构、电学性能以及温度稳定性的影响. Liao 等 [115] 通过合成  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.996}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$  陶瓷体系, 探讨了 F-O 取代对氧空位以及缺陷复合体的抑制作用, 通过进行 F 取代 O, 陶瓷的  $d_{33} \approx 103 \text{ pC/N}$ ,  $k_p \approx 0.42$ 、机械品质因子  $Q_m \approx 1031$ .

### 3.3 制备工艺

陶瓷的织构化可以使陶瓷内部晶粒沿一定方向排列取向生长, 陶瓷在该方向上具有类似单晶的性能. 模板晶粒生长 (TGG) 法是在 KNN 粉料中按照一定比例加入片状模板晶粒、黏结剂、增塑剂, 配制成流延浆料后, 通过流延成型制备织构化的 KNN 基陶瓷. Li 等<sup>[11]</sup> 采用该方法制备了一系列 KNN 基陶瓷, 利用传统固相法制备出 KNN 基陶瓷粉体, 并采用熔盐法制备了  $\text{NaNbO}_3$  模板, 坯体在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  下预热处理 5 h 后, 再采用两步烧结法  $1190\text{ }^\circ\text{C}$  以及  $1090\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 10 h 制备, 制备出  $d_{33} \approx 700\text{ pC/N}$ ,  $k_p \approx 0.76$ ,  $T_C \approx 242\text{ }^\circ\text{C}$  的 KNN 基织构陶瓷<sup>[11]</sup>. 研究发现, KNN 基织构化压电陶瓷的优异压电性主要来源于三方面: 1) 对于  $\langle 001 \rangle$  取向的织构陶瓷, 在  $\langle 001 \rangle$  极化电场下具有最优的工程畴结构; 2) 原位同步辐射 X 射线衍射分析结果表明, 织构化陶瓷在外加电场下具有较大的晶格畸变且出现中间相, 这是压电性能提高的本征贡献; 3) 通过 TEM 和 PFM 的分析发现, 织构化陶瓷相比于同组分的随机取向的陶瓷具有尺寸更小的电畴结构, 有利于电畴在外电场下的翻转和畴壁的移动. 因此, 与普通陶瓷相比, 织构陶瓷的性能更为优异.

相较于传统固相烧结法, 其他烧结方法或者工艺制备的 KNN 陶瓷能够有效降低相应的粉体烧结温度, 并且晶粒生长更为均匀, 从而较好地提高陶瓷的致密度. 但是这些方法工艺过程复杂, 生产成本较高, 难以实现大规模生产. 因此, 通过离子掺杂或组元取代方法提升 KNN 基陶瓷压电性能仍然是目前研究的重点和主要方向.

## 4 理论基础

通过研究相变的本质、相界构建机制、高压电活性起源等, 可以为 KNN 基陶瓷的实验制备以及器件应用提供理论依据.

### 4.1 铁电相变

在相界处压电陶瓷的介电和压电系数等都会出现异常的增大, 目前绝大多数的高压电材料都是在材料的相界处获得的, 比如目前最常见的 PZT 陶瓷, 其性能最优的配方就处于三方-四方的准同

型相界 (MPB).

根据钙钛矿铁电体的位移型相变理论, 钙钛矿铁电体中的电极化形成主要来自于离子位移, 当温度高于  $T_C$  时, 材料处于顺电相, 此时  $\text{ABO}_3$  结构中  $A$  位离子位于晶胞顶角,  $B$  位离子位于体心, 而  $O$  离子在面心, 正负离子中心相互重合, 由此宏观上不存在电极化. 而当温度低于  $T_C$  时, 离子相对于中心位置发生偏移, 正负电荷中心分离, 在晶胞内形成电偶极子, 由此造成了晶格结构的改变. 电极化的形成引起晶格结构发生畸变, 并改变晶格的对称性, 晶格会沿极化方向明显拉伸, 其余方向则相对压缩, 铁电相变因而形成. 位移型相变显示出铁电相中, 正负离子总是沿极化方向进行拉伸, 整体的晶体结构显示出长程有序性.

铁电相变的成因主要归因于  $B$  位离子与  $O$  离子之间的强共价作用, 例如  $\text{BaTiO}_3$  中, 按照位移型相变理论, 立方相的  $\text{BaTiO}_3$  结构中  $Ti$  原子应该位于  $\text{TiO}_6$  八面体的中心位置, 而当温度低于  $T_C$  时,  $T$  点的横光学支振动模软化,  $Ti$  因此偏离中心位置产生位移, 并形成电极化. 而通过 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 在  $10^{-15}\text{ s}$  时间测得的结果显示<sup>[116]</sup>,  $Ti$  总是倾向于与最之靠近的 3 个  $O$  原子成键, 从而偏离中心位置, 形成  $\text{TiO}_3$  的配合体, 这种情况即使在高于  $T_C$  的情况下仍旧存在. 但是由于  $Ti$  的这种偏离较小, 因而其势垒较低, 在高温下可以通过较强热振动在附近 8 个靠近  $O_3$  构型的位置频繁移动. 这种行为在长程过程下即显示出  $Ti$  原子的平均位置位于晶胞的体心. 第一性原理计算也证实,  $Ti-O$  键的强共价成分来源于  $Ti\ 3d$  轨道和  $O\ 2p$  轨道的杂化耦合, 是诱发  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{PbTiO}_3$  之间铁电相的成因<sup>[117]</sup>. 因此,  $Ti$  总是靠近同一平面的 3 个  $O$  原子, 形成  $\text{TiO}_3$  配合体, 在高温立方相时,  $Ti$  在统计上平均地与周围邻近的 6 个  $O$  原子形成配位; 而四方相时,  $Ti$  则只与邻近的 5 个  $O$  原子配位; 正交相  $Ti$  与 4 个  $O$  原子配位; 直到三方相结构,  $Ti$  只稳定与其中 3 个  $O$  原子配位, 不再移动.

Atern 和 Yacoby<sup>[118]</sup> 对  $\text{KTaO}_3:9\%\text{Nb}$  使用 XAFS 直接测得的  $O$  原子相对于近邻  $Nb$  分布概率显示更直接的证据. 由于纯的  $\text{KTaO}_3$  为先兆铁电体<sup>[119]</sup>, 高于  $0\text{ K}$  下显示为立方顺电结构, 而引入  $Nb$  可以提高其铁电相转变温度  $T_C$ .  $9\%$  的  $Nb$  掺杂的  $\text{KTaO}_3$  显示的  $T_C$  为  $86\text{ K}$ , 但实验测得结

果显示当温度达到 300 K 时, Nb 原子在立方相结构下仍然有很大的离子位移, 这说明晶体宏观畸变的变化并不是通过降低离子位移来实现, 而是通过打乱位移方向来降低畸变程度. 这个结果显示钙钛矿晶格的相变存在很强的有序-无序型机制.

Shuvaeva 等 [120] 通过 XAFS 研究了  $\text{KNbO}_3$  的相变, 发现该晶体的相变同时受位移型和有序-无序型机制的作用. 低温下的三方相为完全的位移型结构, 而在高温下其有序-无序型机制则明显增强. 图 4 给出了  $\text{KNbO}_3$  中不同相结构下 Nb 原子的实际位置, 该示意图所示模型来自于 XAFS 测量所得结果 [120]. 其中八位模型 (eight-site model) 对应为理论的有序-无序机制下 Nb 所在位置, Nb 总是沿  $\langle 111 \rangle$  八个晶向发生位移, 三方相中

Nb 原子只占据 8 个中某一位置, 正交相等概率占据沿非极化方向的两个位置, 四方相占据非极化方向的 4 个位置, 而顺电的立方相中 Nb 等概率占据所有 8 个位置. 图 4 中显示, 正交相中 Nb 的实际位置仅仅略微偏离位移型模型中的位置, 相反在立方相中, Nb 原子的实际位置沿  $a$  和  $b$  方向都大幅偏离位移型模型给出的位置, 更加靠近八位模型的位置. 从图 4 可以看出, Nb 原子的实际位置与这两种模型都略有差别, 这说明在 Nb 原子在局域结构中同时受位移型机制和有序-无序型机制的影响, 而在室温下的正交相中, 这种无序机制相对显得十分微弱, 难以被探测. 因此, 可以得出结论, 在低温下  $\text{KNbO}_3$  主要受位移型机制影响, 随着温度的上升, 则受有序-无序行为的影响更强.

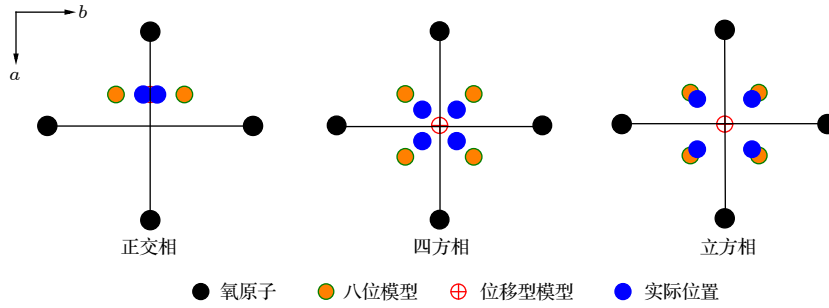


图 4 根据文献 [120] 重画的  $\text{KNbO}_3$  中 Nb 原子位置在 (001) 平面的投影示意图

Fig. 4. Projections of real Nb off-center displacements on the (001) plane redrawn from the Ref. [120].

根据 Landau-Ginsburg-Devonshire 热力学唯象理论 [121,122], 铁电相变实际上是中心对称顺电相的自发对称破缺行为, 产生的铁电相可以电极化  $P$  为序参量去描述系统状态. Devonshire [121,122] 将立方相作为原型, 认为铁电相仅仅是顺电相下的微扰, 因此可以将立方相附近的自由能  $F$  以电极化  $P$  的形式进行展开, 并用以描述铁电相的畸变程度. 而因为立方相的中心对称性,  $\partial F/\partial P = E$ , 因此展开相中不包含奇次项. 在考虑四方相极化强度和施加电场均沿  $[001]$  方向的情况下, 其立方相附近的自由能可以写为

$$F = F_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6 + \text{高阶项}, \quad (1)$$

其中  $F_0$  是  $P = 0$  时立方相的自由能;  $g_2$ ,  $g_4$  和  $g_6$  称为 Landau 系数, 其值与通常温度有关. 此时, 该系统在无外加电场出现极小值的情况为

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)_T > 0, \quad (2)$$

因此,

$$E = \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = g_2P + g_4P^3 + g_6P^5 + \text{高阶项}, \quad (3)$$

该项等于 0 时存在两个解, 一个解是  $P = 0$ , 对应于立方的中心对称相, 另一个解为  $(g_2 + g_4P^2 + g_6P^4 + \dots) = 0$ , 其中  $P \neq 0$ , 对应于低于居里温度时的铁电相解.

由于  $\partial P/\partial E = \epsilon$ , 可以看出  $g_2$  实际上是零场下介电常数的倒数. 在 Devonshire 的唯象理论中, 居里温度附近的  $g_2$  与温度呈现线性关系

$$g_2 = \gamma(T - T_0), \quad (4)$$

此时,  $\gamma$  是一个正数,  $T_0$  为小于或等于相变温度的一个温度. 若  $g_4$  为正值, 将高阶  $g_6$  项及以上忽略, 此时材料的自发极化强度  $P_s$  对应与零场的关系可通过 (3) 式写为,

$$\gamma(T - T_0)P_s + g_4P_s^3 = 0. \quad (5)$$

因而通过 (5) 式可以得到两个解,  $P_s = 0$  和  $P_s^2 =$

$\lambda/g_4(T_0 - T)$ . 对于  $T \geq T_0$  时, 由于  $\gamma$  和  $g_4$  均为正值, 则只有唯一解  $P_s = 0$ ; 此时,  $T_0$  即为居里温度,  $T_0 = T_C$ . 而当  $T < T_0$  时, 可以解得

$$P_s = (\gamma/g_4)^{1/2} (T_0 - T)^{1/2}. \quad (6)$$

从 (6) 式可以看出,  $P_s$  在居里温度附近连续地下降为零, 表明该相变为二阶相变.

而对于  $g_4$  为负值的情况, 自由能必须重新包含  $g_6$  项, 且  $g_6$  为正值. 因此, 对于  $E = 0$  的平衡条件, 可以写为

$$\gamma(T - T_0)P_s - |g_4|P_s^3 + g_6P_s^5 = 0. \quad (7)$$

此时即使在等于或略高于相变温度时, 同样可以解得两个值, 一个为  $P_s = 0$ , 另一个则是方程

$$\gamma(T - T_0) - |g_4|P_s^2 + g_6P_s^4 = 0 \quad (8)$$

的解, 表明此时顺电相和铁电相的自由能完全相等, 两相共存,  $P_s$  存在等于零和不等零两个可以共存的解, 说明该相变为一阶相变.

Cochran<sup>[123]</sup> 等通过对 Landau-Ginsburg-Devonshire 自由能进行八阶展开, 仅考虑二阶系数为温度相关系数, 其余高阶系数为常数, 利用  $\text{KNbO}_3$  和  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  实验数据计算出总共十个高阶项的 Landau 系数, 成功构建出了  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$  的自由能函数, 然后对其相图进行了预测, 其预测值与实验结果十分符合.

### 4.2 铁电材料中的压电行为

压电材料的压电系数的表达式为

$$d_{iv} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial \sigma_v} \right)_E, \quad (9)$$

其中  $d$  为压电系数,  $E$  为电场强度,  $P$  为极化强度,

$\sigma$  为应力强度;  $i$  取值范围为 1—3,  $v$  取值范围为 1—6. 从 (9) 式可以看出, 材料的压电系数实际上是电极化随应力的梯度, 因此压电系数实际上表示的是应力作用下电极化的变化幅度. 这种在铁电材料中的电极化改变实际上可以分为两类: 一类是应力作用下, 晶格产生形变, 为了使晶格能量处于最低值, 其晶格内部的离子需要重新排列, 从而发生移动, 导致了电极化改变, 这类可以叫做本征压电效应; 而由于铁电材料中具有众多的具有取向的铁电畴, 并且相互间呈一些特定角度进行排列, 应力作用下, 比如纵向应力  $\sigma_3$ , 材料此时沿  $c$  方向压缩, 晶格在  $ab$  平面拉伸, 导致电畴方向转向沿  $ab$  平面内的方向, 这种转向的电畴多来自于非  $180^\circ$  畴, 其畴壁在应力下相对容易发生移动<sup>[124]</sup>, 从而导致宏观电极化分量发生改变, 这称为非本征压电效应.

铁电材料的压电性最显著的特点是, 在铁电-铁电相交界处具有极高的压电系数. 这一现象发生的原因在于, 对于非本征压电效应来说, 在铁电-铁电相交界处, 两个或几个铁电相的自由能相等, 比如 KNN 中的三方-正交-四方相界, 电畴可能沿  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  总共 26 个方向进行取向, 这些极化态之间的能量是相等的, 电畴因而可以很容易地在外场作用下推动畴壁移动来实现转向, 从而让极化强度  $P$  发生大幅度改变. 对本征压电效应而言, 多相共存也在实际上降低了不同极化态之间的势垒, 能量曲线沿各个不同相的极化态之间更加平滑, 因此晶格受同样外力作用下的离子产生的可逆位移也相对更大, 如图 5 所示的正交与三方共存时的能量曲线示意图<sup>[125]</sup>. 因此, 铁电相界的存在可以同时大幅度提升本征与非本征压电系数, 这也是钙钛矿压电材料的高压电活性最重要的来源.

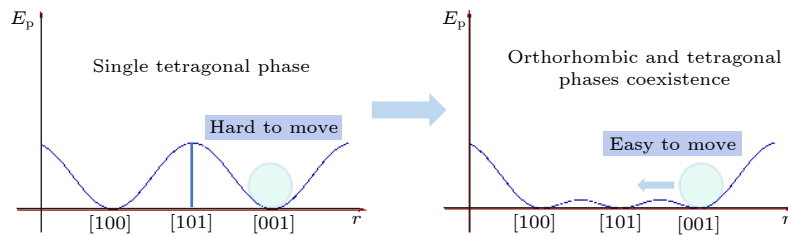


图 5 B 位原子在单四方相与两相共存时沿  $[101]$  方向的能量分布示意图<sup>[125]</sup>

Fig. 5. Energy distribution for B-site atom in single tetragonal phase and two-phase coexistence along  $[101]$  direction<sup>[125]</sup>.

### 4.3 相界构建机制

传统的 Pb 基陶瓷中, PZT 由三方相的反铁电

体  $\text{PbZrO}_3$  和四方相铁电体  $\text{PbTiO}_3$  按照一定比例混合构建出准同型相界 MPB, 并由此获得极高的压电性能. 而在无铅压电陶瓷, 比如 KNN 中,

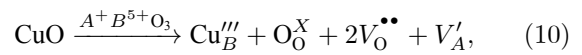
KNbO<sub>3</sub> 和 NaNbO<sub>3</sub> 的等量混合并没有造成大的结构变化, 仅仅是其 β 角出现一点改变, K 含量增加而 β 角下降 [126]. 进一步的研究揭示, 室温下的 KNN 在 Na 含量偏高时是空间群为 *Pm* 的单斜结构, 而在 K 偏高的部分一侧为 *Amm2* 的正交相结构, 但总体来说两者在极化方向上差别不大, 用 Glazer 符号 [127] 表示两相分别为  $a_+^0 b_0^0 c_+^0$  和  $a_+^0 a_+^0 c_0^0$ . 考虑到 KNN 中 *Pm* 结构的 *a* 和 *c* 本身差距很小, 以致于实验中都难以被探测到, 而两者的极化方向都是沿 (101) 方向, 因此尽管在 K/Na = 1 附近存在这样一个相界, 但其对压电性的贡献也相当有限, 普遍未掺杂的 KNN 陶瓷压电特性都仅在 80 pC/N 左右.

目前, 提高 KNN 基陶瓷压电性最普遍的做法是通过离子掺杂取代, 提升三方-正交相变温度或降低正交-四方相变温度, 诱导在室温下形成多个铁电相的共存态. 例如, Li 取代 A 位离子, 诱导正交-四方相变温度降低至室温, 形成室温下的铁电相界, 该方法可以将 KNN 陶瓷的  $d_{33}$  提升至 235 pC/N, 并将  $T_C$  提升约 470 °C [128]. 第一性原理研究表明, Li 掺杂可能大幅提高了 A 位离子 p 轨道与 O 2p 的轨道杂化 [129]. 这与 PbTiO<sub>3</sub> 的形成原因类似, Pb 与 O 的轨道杂化诱导了四方相的形成, 并提高极化强度, 增加  $T_C$ . 但这仍有疑问, 由于以上研究均是结合虚晶近似 (virtual crystal approximation, VCA) 进行的, 难以区分到底是 Li, Na 和 K 中的具体哪一种元素造成的 A 位离子与 O 的强杂化, 且 Li 的电子轨道中不包含 p 轨道. 更关键的是无论 Li, Na 还是 K 的电负性都明显低于 Pb, 最高的 Li 也仅仅与 Ca 的电负性类似, 但 CaTiO<sub>3</sub> 中 A 位不存在强共价作用, 且其是典型的立方相结构, 因此关于 Li 掺杂 KNN 诱导四方相的起源尚有待进一步研究.

从 B 位离子取代的角度来看, 通常来说, 认为大尺寸的 B 位可以给 O<sub>6</sub> 八面体内部更高的化学压力, 从而驱动晶体结构向三方相转变. 这在 PbTiO<sub>3</sub> 的计算中也有所证实, 四方相的 PbTiO<sub>3</sub> 可以在高静水压下转变为三方相结构 [130]. 因此,

Zr 和 Hf 等容易驱动 KNN 向三方相转变, 并且由于掺入的 B 位离子半径较大, 其在氧八面体内的离子位移受限降低, 因而正交-四方转变温度和居里温度随之降低. 半径与 Nb 相似的 Ta 则对 KNN 的相变温度影响十分微弱, 平均每 0.01 mol 降低正交-四方转变温度  $T_{O-T}$  约 4 °C, 提升三方-正交相变温度  $T_{R-O}$  约 2.3 °C [8]. 值得注意的是, Sb 的取代对提升 KNN 材料的压电性质十分明显, Sb 可以迅速地提高  $T_{R-O}$ , 同时降低  $T_{O-T}$ , 由于这个特性, Sb 已经成为 KNN 基材料掺杂过程中最重要的取代元素, 绝大部分高压电的 KNN 材料都含有 Sb. 实际上 Sb 的取代行为与 Zr 和 Hf 十分类似, 但是由于其名义上的化合价为 +5 价, 与 Nb 相同, 因而其不容易破坏晶格的长程有序性, 相对容易进入晶格. 而 Zr 和 Hf 的化合价都是 +4 价, 研究显示过量的 Zr 很容易聚集在晶界处, 影响晶粒生长, 因此 Zr 和 Hf 的取代通常都伴随着 Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 或者 (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sup>2+</sup> 等 +2 价离子. 但是, 根据 Shannon [131] 给出的离子半径 (见表 7), Sb<sup>5+</sup> 的离子半径比 Nb<sup>5+</sup> 要更小, 在 KNN 中取代时不会对 O<sub>6</sub> 八面体提供内生的化学压力, 导致  $T_{R-O}$  上升和  $T_{O-T}$  下降. 本课题组研究 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对 KNN 的影响时发现 [132], 小半径的 Ga<sup>3+</sup> 进入 KNN 晶格 B 位反而会提升  $T_{O-T}$ , 与大尺寸离子对相界的作用基本相反. 在考虑到 Sb 在高温下容易被还原为三价离子, 怀疑 KNN 陶瓷中可能是 +3 价态的 Sb 在推动 KNN 相变温度的改变, 这需要进一步的研究去证实. 总之, 根据以上提及的掺杂机制, 通过调整不同掺杂物的比例, 控制各个铁电相之间的相变温度, 就可以在 KNN 基材料中设计出室温下三方-正交共存、正交-四方共存甚至三方-四方共存的铁电相界, 从而获取高压电性的无铅材料.

另外, 需要注意的是, 不同价态的离子在掺杂过程中容易造成晶格点缺陷, 常见的如 CuO 掺杂, 六配位的 Cu<sup>2+</sup> 离子半径为 0.73 Å, 容易进入晶格 B 位, 此时的化学反应为



其中 Cu<sub>B</sub>''' 与 V<sub>O</sub><sup>••</sup> 因为分别带负电荷与正电荷, 容易

表 7 处于 6 配位时的离子半径表 [131]

Table 7. The ionic radii in six-fold coordination [131].

	Nb <sup>5+</sup>	Ta <sup>5+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Hf <sup>4+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>
离子半径/Å	0.64	0.64	0.72	0.71	0.69	0.605	0.60	0.76	0.62

形成电偶极子对  $(Cu_{Nb}''' - V_O^{**})'$ , 这种缺陷偶极子容易“钉扎”在电畴的畴壁之上, 让电畴转向更加困难, 在宏观的  $P-E$  回线中出现类似于反铁电的双电滞回线<sup>[133]</sup>. 实际上, 缺陷偶极子的存在限制了晶格中离子的取向位移, 从而降低了晶格中因离子移动造成的内摩擦损耗, 因此通常会让材料的机械品质因子  $Q_m$  和力学性能有所提升, 但压电系数会下降, 材料相对更“硬”, 这种材料可适用于高能及高频率器件应用. 同样的情况也出现在  $MnO_2$ ,  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  和  $K_4CuNb_8O_{23}$  等掺杂的 KNN 之中.

#### 4.4 第一性原理计算

第一性原理计算基于密度泛函理论 (DFT), DFT 理论将晶格内部的多电子薛定谔方程转化成为一个求解电子气密度函数, 在形式上近似于单电子薛定谔方程的 Kohn-Sham 方程来求解体系基态能量. 然后通过静态晶格来实现对材料力学、声子频率、有效电荷、介电常数、压电常数、弹性常数和极化强度等宏观性质的计算. 在这个过程中, 由于第一性原理计算本质上是直接求解材料本身的多电子薛定谔方程, 因此不需要提供任何实验收集的经验参数. 目前许多对钙钛矿压电材料的重要机理解释都来自于第一性原理计算, 比如 Ti-O 键的轨道杂化, 这直接证明了铁电性起源于长程库仑力之间的竞争, 并导致了离子位移; 相反, 短程排斥力则容易促使形成高对称的顺电相.

第一性原理计算在 Pb 基材料之中研究相对广泛, 比如证明了弛豫铁电体中的高压电应变来自于极化方向的偏转<sup>[134]</sup>, 预测了高压下纯  $PbTiO_3$  存在一个 MPB 相界, 并存在高压电活性等<sup>[130]</sup>. 而在无铅压电材料中, 相关研究仍然相对较少, 尤其是近些年热门的 KNN 材料. 在此, 本文对第一性原理计算在 KNN 中的研究进行简要介绍.

长久以来, Ta 通常被用作 KNN 压电材料的掺杂取代元素之一, 并通过和 Li, Sb 等元素共同掺杂诱导室温下形成铁电相界, 获得了具有高压电活性的 KNN 基陶瓷, 但 Ta 取代 Nb 占据 B 位是如何对晶格产生影响的却缺少研究. Suewattana 和 Singh<sup>[135]</sup> 使用第一性原理计算研究了纯的 KNN 合金与 Ta 掺杂的 KNN (KNNT) 合金的局域结构和动力学. 研究发现 Ta 取代后的局域结构具有比 Nb 更小的离子位移. 尽管 Nb 与 O 的距离

相对 Ta 更近, 但 Nb 的力常数反而比 Ta 更小. 另外, 通过获得的谐性径向分布函数 (PDF) 发现, 纯的 KNN 和 KNNT 在高温下的第 3 个分布峰即 Nb-Nb 或 Ta-Ta 的分布峰仍然保持尖锐, 说明 Nb 和 Ta 的分布仍然保持相对有序的结构, 但 KNNT 中 Ta 全部的峰形都相对 Nb 更加尖锐, 显示出 Ta 具有更大的力常数, 这被认为是导致实验中出现 Ta 掺杂后居里温度降低和介电常数增加的主要原因.

Voas 等<sup>[136]</sup> 使用第一性原理结合准随机结构 (SQS) 研究了  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  在  $R3c$  和  $Pm$  结构下的 A 位离子分布. 通过与中子衍射测试的数据进行对比, SQS 能够准确给出钙钛矿结构中 A 位离子的局域分布形式. 通过结构计算显示, Na 更倾向于向靠近 K 远离 Na 的方向产生位移, 而又同时尽可能与整体极化方向保持一致. 而在基态相  $R3c$  和室温相  $Pm$  之间, Na-O 的交互作用变化最为明显, 这显示 Na-O 的交互作用是导致从  $R3c$  到  $Pm$  相变的驱动力.

室温下的 KNN 陶瓷具有比  $KNbO_3$  (KN) 更高的压电系数<sup>[137]</sup>, 但两者都为正交相结构, 铁电相变在室温下未对两者的压电性能产生贡献. 本课题组通过第一性原理计算结合取向平均的方法<sup>[138,139]</sup>, 直接比较计算了正交相 KN 和 KNN 的单晶与陶瓷的压电性能, 研究发现 KNN 陶瓷明显具有比 KN 更高的压电性能, 其  $d_{33}$  相较 KN 增加了约 70%, 这是与实验观察所得一致, 计算结果显示两者正交相陶瓷的  $d_{33}$  都主要来源于单晶中  $d_{15}$  和  $d_{33}$  的贡献. 进一步研究发现, KNN 与 KN 的 Born 有效电荷相差不大, 说明电子部分的贡献两者几乎没有差别. 在该研究中, KNN 中的 K 和 Na 按照沿钙钛矿  $(001)_c$  方向交替进行排列, Na 较小的半径会引起自身相对大的离子位移, 在 KNN 中产生增强的铁电性; 同时, Na 会广泛引起自身及邻近的 O 产生明显增强的离子位移随应变的响应, 如表 8 所示, 沿  $a$  方向靠近 Na 的  $O_{1,2}$  在应变  $\eta_5$  下的响应是靠近 K 的  $O_{1,2}$  的几乎五倍, KNN 中 Na 自身的响应更是 K 的九倍. 因此, 正是引入较小半径的 Na 导致的 Na 自身和邻近 O 的移动空间增加, 进而增强了应变作用下的离子位移响应, 导致室温下的 KNN 比 KN 具有更高压电性.

Yang 等<sup>[129]</sup> 则利用 DFT 加上虚拟晶胞近似

表 8 不同结构下原子内坐标随应变的梯度, 注意  $O_1$  位于  $Bmm2$  不包含 Nb 原子的 (010) 平面, KNN 中  $O_{1,1}$  和  $O_{1,2}$  沿  $a$  方向分别靠近 K 和 Na 原子<sup>[138]</sup>

Table 8. Internal atomic coordinate gradients as a function of strains in different structure, noted that  $O_1$  is located at the (010) plane without Nb atoms in  $Bmm2$ ,  $O_{1,1}$  and  $O_{1,2}$  are close to K and Na along  $a$  axis, respectively<sup>[139]</sup>.

		K	Nb		$O_{II}$	$O_I$	
KN	$\partial u_3/\partial \eta_3$	0.108	0.166		-0.092	-0.091	
	$\partial u_1/\partial \eta_5$	0.115	0.210		-0.151	-0.024	
		K	Na	Nb	$O_{II}$	$O_{1,1}$	$O_{1,2}$
KNN	$\partial u_3/\partial \eta_3$	0.103	0.542	0.125	-0.158	-0.125	-0.135
	$\partial u_1/\partial \eta_5$	0.094	0.828	0.194	-0.235	-0.061	-0.309

(VCA) 方法调查了 Li 掺杂的 KNN 材料, 对比了其电子态密度分布及压电应力常数  $e_{33}$ , 验证了 Li 掺杂后增强的压电性能. 其结果显示 Li 掺杂增强了 O 2p 轨道和 Nb 4d 轨道的杂化, 减小了 Nb-O 键距离并增强其畸变程度. 这些结果被认为是 Li 掺杂后压电性能增强的主要原因.

Li 等<sup>[140]</sup>对  $CaZrO_3$  掺杂的 KNN 的电子结构进行了计算. 研究发现 Ca 在 A 位相对更容易取代 Na, 并且 Ca 掺杂会导致 KNN 的费米面向高能量的导带移动, 从而降低带隙; 而 Zr 的掺杂则会让费米面向价带移动, 提高带隙宽度. 此外, Ca 取代 A 位具有更大的电负性, 从而诱导 KNN 沿  $c$  方向拉伸, 因此 KNN 逐渐从 O 相转变为 T 相, 这是导致  $CaZrO_3$  取代让 KNN 具有更高性能的主要原因. 关于  $K/Na = 1$  附近 KNN 的相变问题一直争论已久, Liu 等<sup>[141]</sup>研究  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  体系的相变, 发现随 Na 组分的增加, 该体系可能经历 O-M-O 的相变过程, 显示出该类材料在  $0.3 < x < 0.8$  所具有的并不是严格意义上的正交相 O, 反而是一个低对称性的单斜相 M, 并推测该单斜相可在常规 R, O 和 T 三相中扮演中间相的角色, 让各个极化态之间相互转向更容易, 从而提高材料的压电活性. 哈尔滨工业大学的 Li 等<sup>[142]</sup>利用第一性原理计算结合 VCA 的方法详细研究了  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  体系的压电系数, 并预测其 MPB 出现在  $x = 0.52$  附近. 该研究同时计算了体系的结构参数、体积模量和禁带宽度, 并指出极化强度在  $x = 0.5$  时从 [011] 到 [001] 转向具有比纯  $KNbO_3$  更低的能量壁垒, 这是导致其具有增强压电的主要原因. Yang 等<sup>[143]</sup>使用第一性原理计算了不同 Na 浓度下的 KNN 结构与体系总能, 发现当 Na 浓度逐渐增加时, 出现一个 O-T 相转变, 并导致了增强的压电特性, 该结果证明了高  $d_{33}$  来源于相变. 计算结

果还表明  $NbO_6$  八面体的形变与材料整体的相变起源于氧八面体内 Nb-O 键长度的变化. 此外, 在计算中, KNN 在 Na 含量为 0.55 时出现一个最高的压电常数  $e_{33} = 6.77 \text{ C/m}^2$ , 而通过与实验进行对比, 实验中陶瓷的  $d_{33}$  也在该组分展现了最高的压电性  $d_{33} = 203 \text{ pC/N}$ , 与计算结果的趋势一致, Yang 等<sup>[143]</sup>认为 KNN 陶瓷中压电性能的这些变化可能来源于组分波动与相结构的转变.

## 5 结论与展望

通过添加一定的离子或者化合物调节 KNN 基无铅压电陶瓷的  $T_{R-O}$  和  $T_{O-T}$  相变温度至室温附近, 构建室温附近的新相, 是获得高性能的 KNN 压电陶瓷最为有效的手段之一. 通过织构化工艺, 可以有效地提升 KNN 基压电陶瓷的性能, 是未来最为值得关注的制备方法之一. 近年来, 国内外研究者们针对不断提升 KNN 基无铅压电陶瓷的压电性能, 取得了较大的突破, 但是 KNN 基压电陶瓷的综合性能与铅基压电陶瓷相比仍存在一定的差距, 因此, 还需要在组分设计、工艺优化等方向继续探索.

对于 KNN 基无铅压电陶瓷, 压电性能的提升会伴随着陶瓷体系  $T_C$  的下降; 当 KNN 陶瓷在小于居里温度的温度范围内存在另一个多晶型相变时会导致陶瓷热稳定性下降. 这是 KNN 基陶瓷与 PZT 陶瓷相比最大的不足之处, 这将影响 KNN 陶瓷的实际应用. 如何获得同时具有高压电性与高温稳定性的 KNN 基无铅压电陶瓷仍然是未来研究的难点与重点之一.

另外, KNN 基无铅压电陶瓷因为性能对成分的敏感性, 烧结温区较窄以及工艺重复性差, 不利于 KNN 基无铅压电陶瓷的大规模生产. 以实际应

用为前提, 如何解决 KNN 基无铅压电陶瓷的组分、温度敏感性是关系到该体系规模化应用的关键.

而在理论方面, 一方面 KNN 中 K/Na 的分布结构仍值得进一步研究, 因为尽管 K 和 Na 的价电荷较低, 离子位移对极化强度贡献相对较 Nb 和 O 更小, 但 K/Na 的分布结构对压电性也具有一定影响<sup>[138,139]</sup>, 尤其是对邻近的 O 影响最为明显. 另一方面, 有限温度下的压电活性在 KNN 中仍然值得探讨, 关于该方面的论述可能可以从理论上对 PPB 相界的低热稳定性进行解释. 此外, 离子掺杂、多组元复合对晶格的作用需要深入研究, 尤其是 Li 和 Sb 的掺杂, CaZrO<sub>3</sub>, Bi(Zr, Hf)O<sub>3</sub> 与 KNN 的复合, 以便更好地理解相变的驱动力来源和高压电活性的起源.

## 参考文献

- [1] Xiao D Q 2011 *J. Adv. Dielectr.* **01** 33
- [2] Aksel E, Jones J L 2010 *Sensors* **10** 1935
- [3] Rödel J, Webber K G, Dittmer R, Jo W, Kimura M, Damjanovic D 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 1659
- [4] Vats G, Vaish R 2014 *Int. J. Appl. Ceram. Tec.* **11** 883
- [5] Thong H C, Zhao C L, Zhou Z, Wu C F, Liu Y X, Du Z Z, Li J F, Gong W, Wang K 2019 *Mater. Today* **29** 37
- [6] Wang K, Malič B, Wu J G 2018 *MRS Bull.* **43** 607
- [7] Lv X., Zhu J G, Xiao D Q, Zhang X X, Wu J G 2020 *Chem. Soc. Rev.* **49** 671
- [8] Wu J G, Xiao D Q, Zhu J G 2015 *Chem. Rev.* **115** 2559
- [9] Gou Q, Wu J G, Li A Q, Wu B, Xiao D Q, Zhu J G 2012 *J. Alloy. Comp.* **521** 4
- [10] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M 2004 *Nature* **432** 84
- [11] Li P, Zhai J W, Shen Bo, Zhang S J, Li X L, Zhu F Y, Zhang X M 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705171
- [12] Tao H, Wu H J, Liu Y, Zhang Y, Wu J G, Li F, Lyu X, Zhao C L, Xiao D Q, Zhu J G, Pennycook S J 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 13987
- [13] Egerton L, Dillond D M 1959 *J. Am. Chem. Soc.* **42** 5
- [14] Qin Y L, Zhang J L, Yao W Z, Lu C J, Zhang S J 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 7257
- [15] Wang Y Y, Wu J G, Xiao D Q, Wu W J, Zhang B, Wu L, Zhu J G 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2772
- [16] Tan C K I, Shannigrahi S, Yao K, Ma J 2015 *J. Electroceram.* **35** 19
- [17] Pang X M, Qiu J H, Zhu K J 2014 *J. Adv. Ceram.* **3** 147
- [18] Wang Y Y, Wu J G, Xiao D Q, Zhu J M, Jin Y, Zhu J G, Yu P, Wu L, Li X 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 054101
- [19] Wu W J, Wang Z, Xiao D Q, Ma J, Wu J G, Li J, Liang W F, Zhu J G 2013 *Integr. Ferroelectr.* **141** 82
- [20] Wu W J, Xiao D Q, Wu J G, Liang W F, Li J, Zhu J G 2011 *J. Alloy. Comp.* **509** L284
- [21] Wu J G, Xiao D Q, Wang Y Y, Zhu J G, Yu P 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 024102
- [22] Wu B, Ma J, Wu W J, Chen M, Ding Y C 2018 *Ceram. Inter.* **44** 1172
- [23] Wen Y, Fan G F, Hao M M, Wang Y J, Chen X, Zhang Q W, Lv W Z 2019 *J. Electron. Mater.* **49** 931
- [24] Xing J, Tan Z, Yuan J, Jiang L M, Chen Q, Wu J G, Zhang W, Xiao D Q, Zhu J G 2016 *RSC Adv.* **6** 57210
- [25] Tang X, Chen T, Liu Y H, Zhang J W, Zhang T, Wang G C, Zhou J F 2016 *J. Alloy. Comp.* **672** 277
- [26] Yang Y, Wang H, Li Y, Zheng Q J, Liao J, Jie W J, Lin D M 2019 *Dalton Trans.* **48** 10676
- [27] Wu W J, Chen M, Wu B, Ding Y C, Liu C Q 2017 *J. Alloy. Comp.* **695** 1175
- [28] Lv X, Wu J G, Xiao D Q, Tao H, Yuan Y, Zhu J G, Wang X J, Lou X J 2015 *Dalton Trans.* **44** 4440
- [29] Zhong H Y, Xiao HNY, Jiao N, Guo Y P 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 6422
- [30] Li F L, Tan Z, Xing J, Jiang L M, Wu B, Wu J G, Xiao D Q, Zhu J G 2017 *J. Mater. Sci.- Mater. El.* **28** 8803
- [31] Li F L, Gou Q, Xing J, Tan Z, Jiang L M, Xie L X, Wu J G, Zhang W, Xiao D Q, Zhu J G 2017 *J. Mater. Sci.- Mater. El.* **28** 18090
- [32] Lv X, Li Z Y, Wu J G, Xi J W, Gong M, Xiao D Q, Zhu J G 2016 *Mater. Design* **109** 609
- [33] Lv X, Wu J G, Yang S, Xiao D Q, Zhu J G 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 18943
- [34] Zhou C M, Zhang J L, Yao W Z, Liu D K, He G H 2020 *J. Alloy. Comp.* **820** 153411
- [35] Wu B, Ma J, Gou Q, Wu W J, Chen M 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **103** 1698
- [36] Shi C Y, Ma J, Wu J, Chen K, Wu B 2020 *Ceram. Inter.* **46** 7
- [37] Wang X P, Wu J G, Xiao D Q, Zhu J G, Cheng X J, Zheng T, Zhang B Y, Lou X J, Wang X J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 2905
- [38] Wang X P, Wu J G, Xiao D Q, Cheng X J, Zheng T, Zhang B Y, Lou X J, Zhu J G 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 4122
- [39] Tao H, Wu J G, Zheng T, Wang X J, Lou X J 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 044102
- [40] Zhou J S, Wang K, Yao F Z, Zheng T, Wu J G, Xiao D Q, Zhu J G, Li J F 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 8780
- [41] Xing J, Tan Z, Jiang L M, Chen Q, Wu J G, Zhang W, Xiao D Q, Zhu J G 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 034101
- [42] Zheng T, Wu H J, Yuan Y, Lv X, Li Q, Men T L, Zhao C L, Xiao D Q, Wu J G, Wang K, Li J F, Gu Y L, Zhu J G, Pennycook S J 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 528
- [43] Wu B, Wu H J, Wu J G, Xiao D Q, Zhu J G, Pennycook S J 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 15459
- [44] Yang W W, Li P, Li F, Liu X, Shen B, Zhai J W 2019 *Ceram. Inter.* **45** 2275
- [45] Xu K, Li J, Lv X, Wu J G, Zhang X X, Xiao D Q, Zhu J G 2016 *Adv. Mater.* **28** 8519
- [46] Wu B, Ma J, Wu W J, Chen M 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 2838
- [47] Yang W W, Li P, Wu S H, Li F, Shen B, Zhai J W 2020 *Ceram. Inter.* **46** 6
- [48] Liu Q, Zhang Y C, Gao J, Zhou Z, Wang H, Wang K, Zhang X W, Li L T, Li J F 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 3531
- [49] Feng W, Cen Z Y, Liang S Y, Luo B C, Zhang Y, Zhen Y C, Wang X H, Li L T 2019 *J. Alloy. Comp.* **786** 498
- [50] Hreščak J, Dražić G, Deluca M, Arčon I, Kodre A, Dapiaggi M, Rojac T, Malič B, Bencan A 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 2073
- [51] Cen Z Y, Yu Y, Zhao P Y, Chen L L, Zhu C Q, Li L T, Wang X H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 1379



- [52] Sun X X, Zhang J W, Lv X, Zhang X X, Liu Y, Li F, Wu J G 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 16803
- [53] Qin Y L, Zhang J L, Tan Y Q, Yao W Z, Wang C L, Zhang S J 2014 *J. Eur Ceram. Soc.* **34** 4177
- [54] Yao W Z, Zhang J L, Wang X M, Zhou C M, Sun X, Zhan J 2019 *J. Eur Ceram. Soc.* **39** 287
- [55] Zhou C M, Zhang J L, Yao W Z, Wang X M, Liu D K, Sun X 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 164101
- [56] López-Juárez R, Novelo-Peralta O, González-García F, Rubio-Marcos F, Villafuerte-Castrejón M-E 2011 *J. Eur Ceram. Soc.* **31** 1861
- [57] Xing J, Tan Z, Chen X Y, Jiang L M, Wang W W, Deng X, Wu B, Wu J G, Xiao D Q, Zhu J G 2019 *Inorg. Chem.* **58** 428
- [58] Huan Y, Wei T, Wang Z X, Lei Y C, Chen F L, Wang X H 2019 *J. Eur Ceram. Soc.* **39** 1002
- [59] Ding Y, Zheng T, Zhao C L, Wu J G 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 124101
- [60] Zhao C L, Wu B, Wang K, Li J F, Xiao D Q, Zhu J G, Wu J G 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 23736
- [61] Qin Y L, Zhang J L, Gao Y, Tan Y Q, Wang C L 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 204107
- [62] Liu Q, Zhang Y C, Zhao L, Gao J, Zhou Z, Wang K, Zhang X W, Li L T, Li J F 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 10618
- [63] Liu Q, Li J F, Zhao L, Zhang Y C, Gao J, Sun W, Wang K, Li L T 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 1116
- [64] Fu J, Zuo R Z, Qi H, Zhang C, Li J F, Li L T 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 242903
- [65] Zhou C M, Zhang J L, Yao W Z, Liu D K, Su W B 2019 *Scripta Mater.* **162** 86
- [66] Li P, Huan Y, Yang W W, Zhu F Y, Li X L, Zhang X M, Shen B, Zhai J W 2019 *Acta Mater.* **165** 486
- [67] Liu D K, Zhang X C, Su W B, Wang X M, Yao W Z, Zhou C M, Zhang J L 2019 *J. Alloy. Compd.* **779** 800
- [68] Lv X, Wu J G 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 2037
- [69] Zhang N, Zhao C, Wu J G 2019 *Ceram. Inter.* **45** 24827
- [70] Xing J, Tan Z, Xie L X, Jiang L M, Yuan J, Chen Q, Wu J G, Zhang W, Xiao D Q, Zhu J G 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 1632
- [71] Tao H, Wu J G, Wang H 2016 *J. Alloy. Compd.* **684** 217
- [72] Wang T, Wu C, Xing J, Wu J G, Li Chen B W, Xu X Y, Wang K, Zhu J G 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 6126
- [73] Cen Z Y, Wang X H, Huan Y, Li L T 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 2391
- [74] Jiang L M, Tan Z, Xing J, Wu J G, Chen Q, Zhang W, Xiao D Q, Zhu J G 2016 *J. Mater. Sci.- Mater. El.* **27** 9812
- [75] Wang X P, Wu J G, Lv X, Tao H, Cheng X J, Zheng T, Zhang B Y, Xiao D Q, Zhu J G 2014 *J. Mater. Sci.- Mater. El.* **25** 3219
- [76] Wang Z, Xiao D Q, Wu J G, Xiao M, Li F X, Zhu J G, Damjanovic D 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 688
- [77] Feng S S, Xiao D Q, Wu J G, Xiao M, Zhu J G 2015 *J. Alloy. Compd.* **619** 560
- [78] Cheng X J, Wu J G, Wang X P, Zhang B Y, Lou X J, Wang X J, Xiao D Q, Zhu J G 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 10409
- [79] Gou Q, Zhu J G, Wu J G, Li F L, Jiang L M, Xiao D Q 2018 *J. Alloy. Compd.* **730** 311
- [80] Cheng X J, Wu J G, Lou X J, Wang X J, Wang X P, Xiao D Q, Zhu J G 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 750
- [81] Gou Q, Xiao D Q, Wu B, Xiao M, Feng S S, Ma Zhao D D, Wu J G, Zhu J G 2015 *RSC Adv.* **5** 30660
- [82] Ma Q, Wan B B, Cheng L J, Liu S J, Liu F S 2016 *J. Electroceram.* **36** 30
- [83] Kim J H, Kim J S, Han S H, Kang H W, Lee H G, Cheon C I 2016 *Ceram. Inter.* **42** 5226
- [84] Sumang R, Wichanrat C, Bongkarn T, Maensiri S 2015 *Ceram. Inter.* **41** S136
- [85] Zhang S J, Xia R, Hao H, Liu H X, Shrout T R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 152904
- [86] Yao F Z, Wang K, Jo W, Webber K G, Comyn T P, Ding J X, Xu B, Cheng L Q, Zheng M P, Hou Y D, Li J F 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 1217
- [87] Lv X, Wu J G, Zhu J G, Xiao D Q 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 20149
- [88] Zhang M H, Wang K, Du Y J, Dai G, Sun W, Li G, Hu D, Thong H C, Zhao C L, Xi X Q, Yue Z X, Li J F 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 3889
- [89] Tao H, Zhao C L, Zhang R, Wu J G 2019 *J. Alloy. Compd.* **795** 401
- [90] Cen Z Y, Feng W, Zhao P Y, Chen L L, Zhu C Q, Yu Y, Li L T, Wang X H 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 2675
- [91] Huang Y L, Zhao C L, Wu B, Wu J G 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 2648
- [92] Zheng T, Wu J G 2020 *Acta Mater.* **182** 1
- [93] Ramajo L, Rubio-Marcos F, Del Campo A, Fernández J F, Castro M S, Parra R 2015 *J. Mater. Sci.- Mater. El.* **26** 9402
- [94] Liu W L, Tan G Q, Xiong P, Xue X, Hao H F, Ren H J 2014 *J. Mater. Sci.- Mater. El.* **25** 2348
- [95] Hao H F, Tan G Q, Ren H J, Xia A, Xiong P 2014 *Ceram. Inter.* **40** 9485
- [96] Gu Q L, Sun Q M, Zhu K J, Liu J S, Qiu J H 2017 *Ceram. Inter.* **43** 1135
- [97] Cheng L Q, Wang K, Li J F 2015 *Mater. Lett.* **138** 128
- [98] Li Y M, Wang J S, Liao R H, Huang D, Jiang X P 2010 *J. Alloy. Compd.* **496** 282
- [99] Kumar P, Pattanaik M, Sonia 2013 *Ceram. Inter.* **39** 65
- [100] Haugen A B, Madaro F, Bjørkeng L-P, Grande T, Einarsrud M A 2015 *J. Eur Ceram. Soc.* **35** 1449
- [101] Jiang C Y, Tian X X, Shi G D 2016 *Adv. Intell. Sys. Res.* **136** 7
- [102] Yokouchi Y, Maeda T, Bornmann P, Hemsell T, Morita T 2013 *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** 07HB03
- [103] Wang C, Fang B J, Qu Y H, Chen Z H, Zhang S, Ding J N 2020 *J. Alloy. Compd.* **832** 153043
- [104] Jaeger R E, Egerton L 1962 *J. Am. Ceram. Soc.* **45** 5
- [105] Li M Y, Chan N Y, Wang D Y 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 2984
- [106] Feizpour M, Barzegar Bafrooei H, Hayati R, Ebadzadeh T 2014 *Ceram. Inter.* **40** 871
- [107] Ma J Z, Li H Y, Wang H J, Lin C, Wu X, Lin T F, Zheng X H, Yu X 2019 *J. Eur Ceram. Soc.* **39** 986
- [108] Chi M S, Ma W B, Guo J D, Wu J Q, Li T T, Wang S H, Zhang P F 2019 *J. Mater. Sci.- Mater. El.* **39** 986
- [109] Yu Z D, Chen X M, Su Y L, Lian H L, Lu J B, Zhou J P, Liu P 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 13457
- [110] Li J F, Wang K, Zhang B P, Zhang L M 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 706
- [111] Cen Z Y, Li L T, Wang X H 2019 *J. Alloy. Compd.* **797** 1115
- [112] Li H, Gong D W, Yang W L, Zhou Z X 2012 *J. Mater. Sci.* **48** 1396
- [113] Liao Y, Wang D M, Wang H, Wang T, Wei X H, Zheng Q J, Jie W J, Lin D M 2019 *Ceram. Inter.* **45** 2644
- [114] Wu B, Yin J, Lv X, Xiao D Q, Zhu J G, Wu J G 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 082526
- [115] Liao Y, Wang D M, Wang H, Zhou L X, Zheng Q J, Lin D

- M 2020 *Dalton Trans.* **49** 1311
- [116] Comes R, Lambert M, Guinier A 1968 *Solid State Commun.* **6** 715
- [117] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [118] Atern E A, Yacoby Y 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 1449
- [119] Rytz D, Höchli U T, Bilz H 1980 *Phys. Rev. B* **22** 359
- [120] Shuvaeva V A, Yanagi K, Yagi K, Sakaue K, Terauchi H 1998 *Solid State Commun* **106** 335
- [121] Devonshire A F 1949 *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **40** 1040
- [122] Devonshire A F 1951 *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **42** 1065
- [123] Cochran W 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 412
- [124] Damjanovic D, Demartin 1997 *J. Phys.-Condens. Mat.* **9** 4943
- [125] Tan Z 2019 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [谭智 2019 博士学位论文 (成都: 四川大学)]
- [126] Tellier J, Malic B, Dkhil B, Jenko D, Cilensek J, Kosec M 2009 *Solid State Sci.* **11** 320
- [127] Baker D W, Thomas P A, Zhang N, Glazer A M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 091903
- [128] Guo Y P, Kakimoto K, Ohsato H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4121
- [129] Yang D, Wei L L, Chao X L, Yang Z P, Zhou X Y 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 7702
- [130] Wu Z G, Cohen R E 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 037601
- [131] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogra. A* **32** 751
- [132] Tan Z, Xing J, Jiang L M, Zhu J G, Wu B 2017 *Front. Mater. Sci.* **11** 344
- [133] Ke S M, Huang H T, Fan H Q, Lee H K, Zhou L M, Mai Y M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 082901
- [134] Fu H X, Cohen R E 2000 *Nature* **403** 281
- [135] Suewattana M, Singh D J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 014114
- [136] Voas B K, Usher T M, Liu X, Li S, Jones J L, Tan X, Cooper V R, Beckman S P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 024105
- [137] Matsumoto K, Hiruma Y, Nagata H, Takenaka T 2008 *Ceram. Inter.* **34** 787
- [138] Tan Z, Peng Y T, An J, Zhang Q M, Zhu J G 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 5262
- [139] Peng Y, Tan Z, An J, Zhu J G, Zhang Q M 2019 *J. Eur. Ceram. Soc.* **39** 5252
- [140] Li C W, Xu X, Gao Q, Liu Z L 2019 *Ceram. Int.* **45** 11092
- [141] Liu S Y, Liu S, Li D J, Shen Y, Dang H, Liu Y, Xue W, Wang S 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 4019
- [142] Li Q, Zhang R, Lv T Q, Zheng L M 2015 *Chin. Phys. B* **24** 053101
- [143] Yang D, Chai Q Z, Wei L L, Chao X L, Yang Z P 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 27368

SPECIAL TOPIC—Dielectric materials and physics

# Research progress of high piezoelectric activity of potassium sodium niobate based lead-free ceramics<sup>\*</sup>

Xing Jie<sup>#</sup> Tan Zhi<sup>#</sup> Zheng Ting Wu Jia-Gang  
Xiao Ding-Quan Zhu Jian-Guo<sup>†</sup>

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 25 February 2020; revised manuscript received 20 March 2020)

## Abstract

Due to excellent piezoelectric properties and electromechanical coupling properties, lead-based piezoelectric ceramics represented by lead zirconate titanate  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) are widely used in science and technology, industry, military and daily life. However, the content of Pb in PZT-based ceramics exceeds 60% (mass ratio), which will cause serious damage to human ecological environment in the process of their production, use and waste treatment. Therefore, the development of lead-free piezoelectric ceramics has become one of the hot research spots. Potassium sodium niobate ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) (KNN) lead-free piezoelectric ceramics are considered as one of the most promising material systems to substitute for lead-based piezoelectric ceramics because of their good piezoelectric properties and higher Curie temperature. Through many years of researches, the piezoelectric properties of modified KNN based lead-free piezoelectric ceramics have approached to or even exceeded those of some lead-based piezoelectric ceramics. Combining with our relevant work, we comprehensively review the research progress of high piezoelectric activity of KNN based lead-free piezoelectric ceramics, especially focus on the research progress of high-performance potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics, preparation technology and related theoretical mechanisms. The future research direction and prospect of KNN-based lead-free piezoelectric ceramics are also presented.

**Keywords:** lead-free piezoelectric ceramics, potassium sodium niobate, origin, high piezoelectric property

**PACS:** 77.84.-s, 77.80.B-, 77.80.Dj, 77.84.Ek

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200288

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51932010, 51722208, 51332003).

<sup>#</sup> These authors contributed equally.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [nic0400@scu.edu.cn](mailto:nic0400@scu.edu.cn)