

CaZrO₃改性(Na, K)NbO₃基无铅陶瓷电学性能的温度稳定性

陈小明 王明焱 唐木智明 李国荣

Temperature-stable electrical properties of CaZrO₃-modified (Na, K)NbO₃-based lead-free piezoceramics

Chen Xiao-Ming Wang Ming-Yan Karaki Tomoaki Li Guo-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 197701 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210440

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210440>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Mn掺杂对KNbO₃和(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃无铅钙钛矿陶瓷铁电电压电性能的影响

Effect of manganese doping on ferroelectric and piezoelectric properties of KNbO₃ and (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200277>

铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的高压电活性研究进展

Research progress of high piezoelectric activity of potassium sodium niobate based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127707 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200288>

(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-xBi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃无铅弛豫铁电陶瓷的介电、铁电和高储能行为

Dielectric, ferroelectric and high energy storage behavior of (1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-xBi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ lead free relaxor ferroelectric ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200213>

高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(21): 217705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

无铅四方相钙钛矿短周期超晶格压电效应机理研究

Piezoelectric effect mechanism in lead-free tetragonal perovskite short-period superlattices

物理学报. 2018, 67(7): 077701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172710>

多孔钛酸钡陶瓷制备及其增强的压电灵敏性

Preparation of porous barium titanate ceramics and enhancement of piezoelectric sensitivity

物理学报. 2019, 68(5): 057701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181790>

CaZrO₃ 改性 (Na, K)NbO₃ 基无铅陶瓷 电学性能的温度稳定性*

陈小明^{1)2)3)†} 王明焱⁴⁾ 唐木智明⁵⁾ 李国荣³⁾

1) (贵州理工学院, 贵州省轻金属材料制备技术重点实验室, 贵阳 550003)

2) (贵州理工学院材料与能源工程学院, 贵阳 550003)

3) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

4) (成都市消防救援支队, 成都 610000)

5) (日本富山县立大学工学部, 富山 9390398)

(2021年3月8日收到; 2021年6月2日收到修改稿)

压电陶瓷广泛用于驱动器、传感器等电子领域, 但是目前主要使用的压电陶瓷是铅基陶瓷. 基于保护环境和社会可持续发展的需要, 无铅压电陶瓷的研发变得迫切. 无铅压电陶瓷 (K, Na)NbO₃ (KNN) 因具有较高压电常数和居里温度, 而受到广泛关注. 然而较差的温度稳定性限制了其应用. 本文通过两步合成法制备了电学性能温度稳定的 $(1-x)(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3-x\text{CaZrO}_3$ (NKLN- x CZ) 陶瓷, 研究了 CaZrO₃ 对 KNN 基陶瓷微结构及电学性能的作用. 研究表明: 适量 CaZrO₃ 改善了样品烧结性能, 得到了致密陶瓷. 随 CaZrO₃ 增加, NKLN-CZ 陶瓷的三方相 (R)-四方相 (T) 共存出现在组分为 $0.05 \leq x \leq 0.06$. $x = 0.05$ 时, 陶瓷样品不但具有高居里温度 ($T_c = 373$ °C), 而且表现出良好电学性能 ($d_{33} = 198$ pC/N, $k_p = 39\%$, $\epsilon_r = 1140$, $\tan\delta = 0.034$, $P_r = 21$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 18.2$ kV/cm). 此外, 该陶瓷由于存在弥散 R-T 相变, 导致其相变温度区间拓宽, 因此, 该陶瓷具有较好的电学性能温度稳定: 在温度范围为 -50 — 150 °C, NKLN-0.05CZ 陶瓷的 k_p 保持在 34% — 39% (k_p 变化量 $\leq 13\%$).

关键词: 无铅压电陶瓷, (K, Na)NbO₃, 三方-四方相界, 温度稳定性

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

DOI: 10.7498/aps.70.20210440

1 引言

压电陶瓷在电子和微电子器件中有着重要地应用, 但是目前最广泛使用的压电陶瓷是铅基压电陶瓷材料, 比如, PbTiO₃-PbZrO₃ (PZT), PZT 基多组元陶瓷. 但是, 含有质量含量约 60% 铅的 PZT 基陶瓷在制备、烧结、加工等环节中会对环境造成污染. 基于保持环境和社会可持续发展的需

要, 一些国家及地区对无铅压电材料的研究与开发投入了大量的精力, 并且已制定相关法律法规. 因此, 从环境和相关法律问题出发, 无铅压电材料的研发变得迫切^[1-4].

众多的无铅压电陶瓷被广泛地研究. 在这些无铅压电陶瓷中, (K, Na)NbO₃ (简称 KNN) 由于具有高的压电常数和居里温度, 而被认为是众多无铅压电陶瓷中的一个优秀候选材料^[5-7]. Satio 等^[8]发现, 通过反应模板晶粒生长 (RTGG) 方法, 制

* 国家自然科学基金地区科学基金 (批准号: 52162015)、贵州省科学技术基金项目 (批准号: [2020]1Y204)、贵州省教育厅基金项目 (批准号: KY[2018]253) 和贵州理工学院博士启动基金 (批准号: XJGC20190920) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chen-xm123@163.com

备了 (K, Na, Li) (Nb, Ta, Sb)O₃ 织构化陶瓷, 其压电常数 d_{33} 可达到 416 pC/N. Chen 等^[9] 与 Chen 等^[10] 报道了, 所合成的 KNN 基单晶, 其 d_{33} 和 k_t 分别高达 405 pC/N, 61%. Xiao 等^[11] 和 Zhang 等^[12] 研究发现, 陶瓷体系 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -CaZrO₃-LiNbO₃ 在室温附近形成正交 (O)-四方 (T) 相界, 陶瓷的电学性能可得到有效提升 ($d_{33} = 202$ pC/N, $T_c = 350$ °C). Zheng 等^[13] 报道了 $(1-x)(K_{0.4}Na_{0.6})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$ - $xBi_{0.5}K_{0.5}Zr_{1-y}Sn_yO_3$ 陶瓷体系, 通过相界调控 (R-O-T 相界), 陶瓷具有高压电性能 ($d_{33} = 460$ pC/N, $T_c = 246$ °C). Zhang 等^[14] 结合相界构建 (O-T 相界) 与三步烧结法, 制备了 $0.96(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.93}Sb_{0.07}O_3$ - 0.04 CaZrO₃ 陶瓷, 其 d_{33} 高达 420 pC/N ($T_c = 214$ °C). 由于在室温下形成相界, KNN 基陶瓷电学性能得到极大改善, 但居里温度出现大幅度降低, 并且性能的温度依赖性强, 因此, 这些问题的存在限制了其应用^[15]. 近年来, 为大力开发高压电、高居里温度及性能稳定性的 KNN 基压电材料, 许多研发团队都投入了大量的精力, 并取得了一些重大突破. 例如, Zhang 等^[16] 研究陶瓷体系 $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -LiSbO₃-CaTiO₃ 时, 发现把 O-T 相界温度移至 0 °C 以下, 陶瓷具有较好压电性能和高居里温度 ($d_{33} = 210$ pC/N, $T_c = 330$ °C), 性能稳定性同时得到增强: 温度为 -50—200 °C, 耦合系数 k_{15} 保持在 55.5%—55.7% 范围. Yao 等^[17] 研究发现, 把 CaZrO₃ 引入到 $(Na_{0.49}K_{0.49}Li_{0.02})(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ 后, 陶瓷在室温附近的三方-四方相变表现弥散, 在室温至 140 °C, d_{33}^* 几乎保持稳定状态. Zhang 等^[18] 报道了, 通过掺杂一定量 MnO₂ 到陶瓷体系 $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -(Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO₃-BaZrO₃ 后, 可使所构建的 R-T 相界弥散, 陶瓷不仅得到性能改善 ($d_{33}^* = 470$ pm/V, $T_c = 243$ °C), 而且表现出较好的性能稳定性: 从室温到 170 °C, d_{33}^* 控制在 370—470 pm/V 范围. Tao 等^[19] 在 $(0.96-x)K_{0.48}Na_{0.52}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3$ - $0.04Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}ZrO_3$ - $0.4\%Fe_2O_3$ - $xAgSbO_3$ 陶瓷体系中, 构建弛豫 R-O-T 相界, 获得优异压电性 ($d_{33} = 650$ pC/N, $T_c \approx 160$ °C). 这些工作表明, 相界弥散在研发高压电、高居里温度及性能稳定性的 KNN 基陶瓷方面, 是一类很有前景的方法.

因此, 本项工作在陶瓷体系 $(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.95}Li_{0.05}NbO_3$ (NKLN) 中引入 CaZrO₃ (CZ). 通过 Ca²⁺ 和 Zr⁴⁺ 对 NKLN 陶瓷的 A 位和 B 位进行置换, 引发

晶格畸变, 使该陶瓷体系趋于弛豫化. 与此同时, Zr⁴⁺ 被用于增加 R-O 相变温度 (T_{R-O}), 而 Li⁺ 和 Ca²⁺ 被用于降低 T-O 相变温度 (T_{T-O}), 可导致该陶瓷体系 R-T 相界的构建. 这有利于获得性能良好及温度稳定性陶瓷. 此外, 锂替代 KNN 基陶瓷 A 位, 可以增加居里温度 (T_c), 并改善电学性能. 本工作研究了 CZ 对 NKLN 陶瓷体系结构、电学性能及温度稳定性的作用, 分析其影响规律, 揭示了相关的物理机制.

2 实验部分

2.1 实验方法

采用两步合成法来制备 $(1-x)(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.95}Li_{0.05}NbO_3$ - x CaZrO₃ 陶瓷 (NKLN- x CZ, $x = 0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.09$). 首先, 制备 CaZrO₃ 粉体. 把 CaCO₃ (99.5%) 和 ZrO₂ (99.84%) 粉末按 CaZrO₃ 化学计量比加入到球磨罐后, 加无水乙醇, 球磨 6—7 h, 烘干后在 1300 °C 下预烧, 保温 2 h. 粉碎、研细后再次球磨, 过筛, 得到 CaZrO₃ (CZ) 粉体. 此时把 CZ 和 Na₂CO₃ (99.88%), Li₂CO₃ (99.31%), K₂CO₃ (99.5%), Nb₂O₅ (99.96%) 按 NKLN-CZ 化学计量比进行称量后, 球磨 6—7 h, 在 850 °C 下保温 6 h. 球磨、烘干后, 加适量粘结剂 PVA (质量含量为 5%), 造粒, 干压成型, 可得生坯片 (厚 1.0—1.2 mm、直径为 12 mm), 在 1110—1240 °C 温度下保温 3 h, 得到陶瓷样品. 样品上银电极后在 30 °C 硅油中施加直流电场极化, 待放置一昼夜再测样品性能 (本陶瓷样品未经老化工序处理).

2.2 表征设备

使用 X 射线衍射仪 (RINT 2200, 日本 Rigaku 公司; X-ray diffraction, XRD) 对陶瓷样品的物相进行分析; 陶瓷微结构采用 SEM (S-3000N, 日本 Hitachi 公司) 观察; 陶瓷体积密度是利用阿基米德原理, 进行计算; 铁电性能的测试 (10 Hz) 采用铁电综合测试系统 (TF2000, 德国 aixACCT 公司); 低温介电性能测试使用介电谱仪 (Alpha-A BroadBand Dielectric Spectrometer, 德国 Novocontrol 公司), 测试温度范围 -100—200 °C, 升温速率为 3 K/min, 测试频率范围 1 kHz; 高温介电性能测试使用测试仪 (4294A, 美国 Agilent 公司), 测试温度范围: 室温—500 °C, 升温速率为 2 °C/min, 测试频率范围 100 Hz, 1, 10 和 100 kHz; 室温下介电常数通过安

捷伦 4294A 介电谱仪测得电容, 换算获得. 通过谐振-反谐振法并根据 IEEE 标准, 通过下列式子^[20]计算陶瓷试样的 k_p 值; 样品的压电常数 d_{33} 采用准静态 d_{33} 测试仪 (ZJ-3A 型, 中科院声学所) 测得.

$$\frac{1}{k_p^2} = 0.395 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.574. \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 陶瓷表面形貌及密度

图 1 为该陶瓷体系 NKLN- x CZ 的表面形貌图. 所有的晶颗粒表现为常见的矩形形状. 随 CaZrO₃ 含量的增加, 晶粒尺寸逐渐下降. 当 $x = 0$ 时, 陶瓷晶粒表现为大晶粒被小晶粒围绕着. 然而, 随着 CaZrO₃ 含量进一步增加, 陶瓷晶粒逐渐变得致密, 并且晶粒尺寸也变得较小^[21]. 晶粒尺寸减小应归因于过多的 CaZrO₃ 可能进入晶界, 抑制了晶粒生长^[22,23]. 图 2 给出了该陶瓷体系密度. 随 CaZrO₃ 含量的增加, 陶瓷样品密度先增加后降低. 当 $x = 0.05$ 时, 陶瓷样品密度达到最大值. 陶瓷致密性的改善, 有利于在高电场下陶瓷电畴转向更为充分完全, 进而产生大的压电性能^[24].

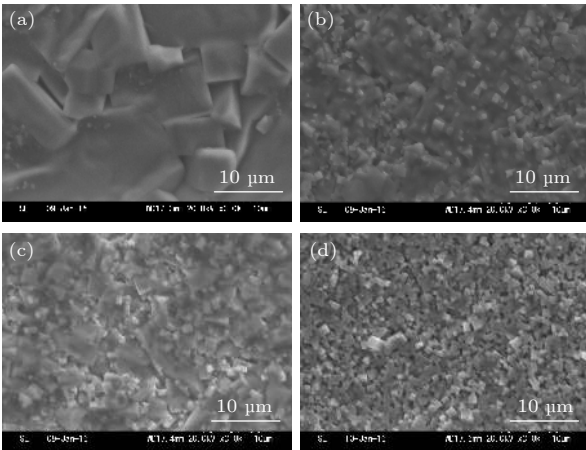


图 1 NKLN- x CZ 陶瓷的表面形貌 (a) $x = 0$; (b) $x = 0.04$; (c) $x = 0.05$; (d) $x = 0.09$
 Fig. 1. SEM surface micrographs of NKLN- x CZ ceramics: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.04$; (c) $x = 0.05$; (d) $x = 0.09$.

3.2 陶瓷晶相结构

图 3(a) 给出了在室温下测定 NKLN- x CZ 陶瓷的 XRD. 所有样品都为单一的 ABO₃ 钙钛矿结构, 这表明 CaZrO₃ 与 NKLN 形成稳定的固溶体. 图 3(b) 给出了在 $2\theta = 44^\circ - 50^\circ$ 范围内 NKLN- x CZ

陶瓷 XRD 图谱. 当 $x = 0$ 时正交 (O) 相可以通过 45° 附近的衍射峰 (002) 和 (020) 来确定. 当 $0 < x \leq 0.04$ 时, 随着 CZ 含量增加, 晶相结构的变化为, 从正交 (O) 相到四方 (T) 相过渡. 然而, 当 $x > 0.06$ 时, 45° 附近的两个衍射峰合并成一个峰 (200), 表明了三方 (R) 相的形成. 以上结果表明, 随 CaZrO₃ 增加, 陶瓷 NKLN- x CZ 的晶相结构发生改变, 并且 T 和 R 两相共存出现在组分为 $0.05 \leq x \leq 0.06$.

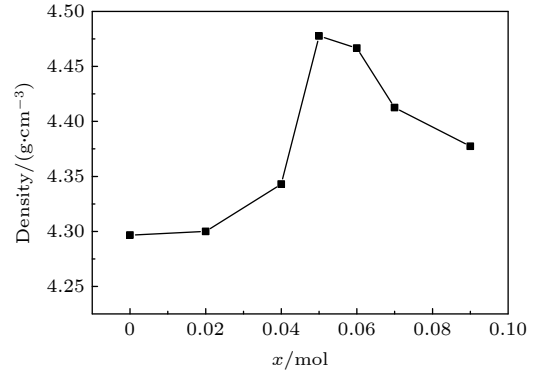


图 2 NKLN- x CZ 陶瓷密度
 Fig. 2. Density of the NKLN- x CZ ceramics.

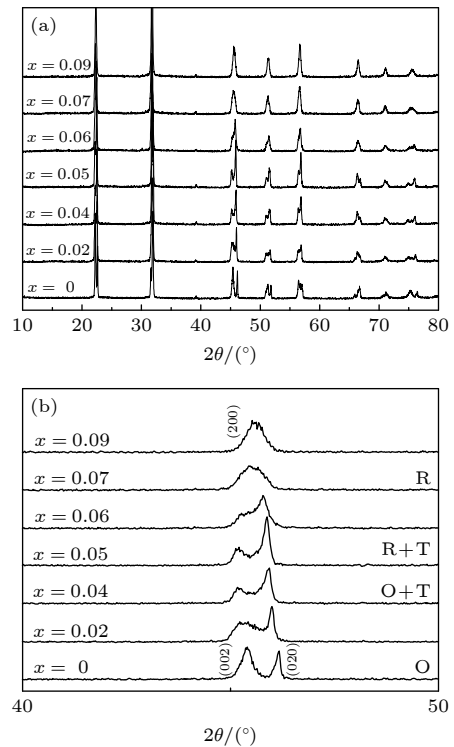


图 3 (a) NKLN- x CZ 陶瓷晶相结构; (b) NKLN- x CZ 陶瓷在 $40^\circ - 50^\circ$ 特征峰
 Fig. 3. (a) X-ray diffraction patterns of NKLN- x CZ ceramics; (b) the magnification for NKLN- x CZ ceramics in the range of $40^\circ - 50^\circ$.

3.3 陶瓷介电性能

为进一步研究 NKLN-*x*CZ 陶瓷晶相演变, 测试了陶瓷组分在温度为 -100 至 200 °C 的介电性能, 如图 4 所示. 从图 4 可以看出: 所有陶瓷的相对介电常数随温度变化的曲线上都显示介电异常, 其类似于纯 KNN 陶瓷. 为了更为清楚的研究 NKLN-*x*CZ 陶瓷体系存在的介电异常, 选取各组分 1.0 kHz 频率下的介电损耗随温度变化的曲线, 作为研究对象. 介电损耗曲线的波峰用来确定组分的晶相相变: 三方 (R)-正交 (O)、正交 (O)-四方 (T) 和三方 (R)-四方 (T) 晶相相变^[25]. 随着 CaZrO₃ 增加, 三方-正交 (R-O) 相变逐步向高温转移, 与此同

时, 正交-四方 (O-T) 相变明显向低温转移. 结果, 当 $0.05 \leq x \leq 0.06$ 时, 三方-四方 (R-T) 相变出现在室温附近, 这与 X 射线衍射图谱的结果是一致的.

图 5(a)–(c) 给出了在 30–500 °C 温度范围内的 NKLN-*x*CZ 陶瓷相对介电常数. 在室温以上, 陶瓷存在类似纯 KNN 的两个相转变, 其对应于正交-四方 (O-T) 相变, 四方-立方 (T-C) 相变^[26]. 随 CaZrO₃ 增加, 这两个相变温度 (T_{O-T} 和 T_C) 向低温移动. 结果表明, 引入的 CaZrO₃ 导致 NKLN-*x*CZ 陶瓷的相变温度 T_{O-T} 和居里温度 T_C 下降.

从图 5(a)–(c) 还可以看出: 随 CZ 量增加, NKLN-*x*CZ 陶瓷的介电峰出现宽化现象, 这与其

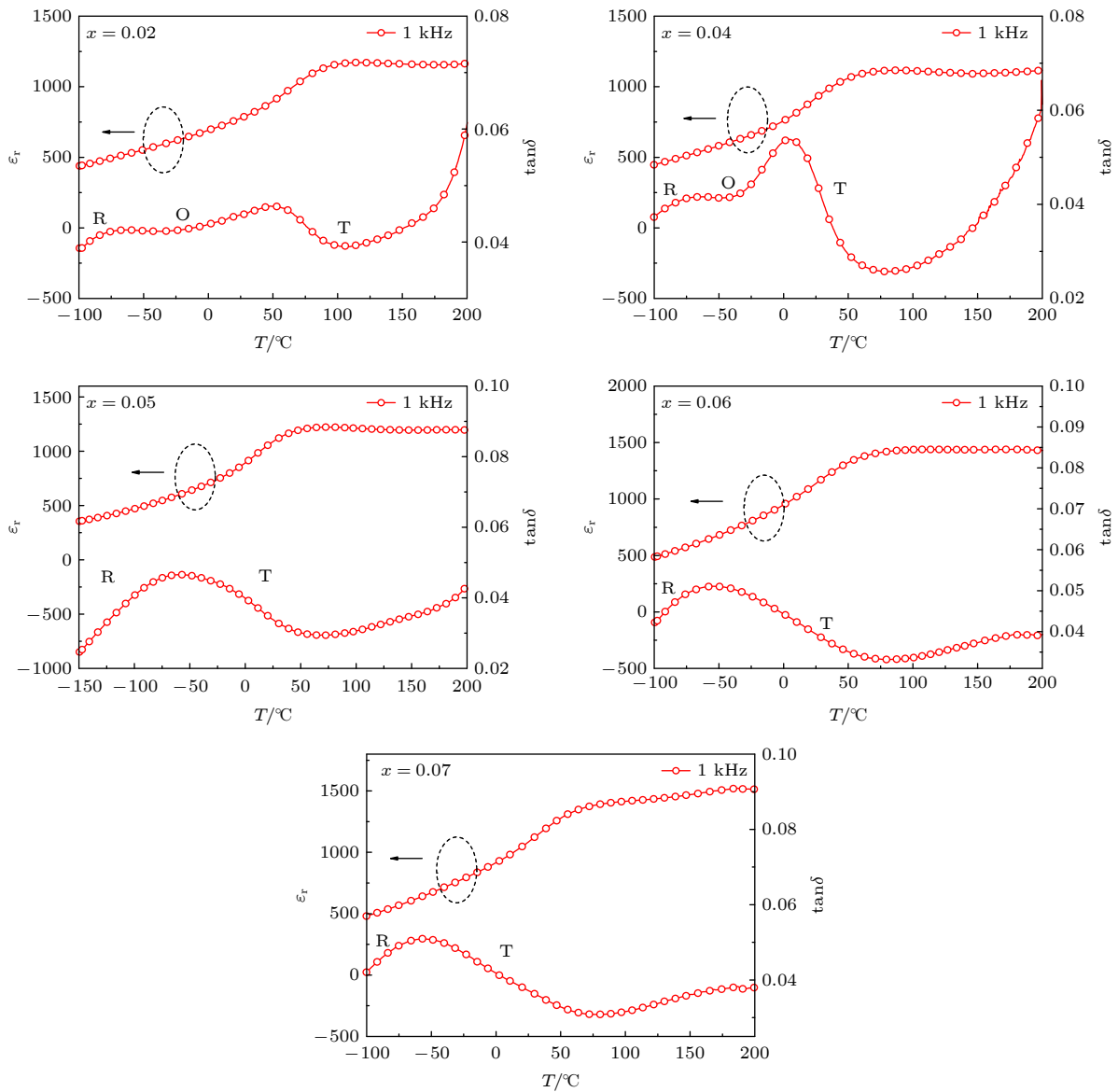


图 4 在 -100 到 200 °C 温度范围内 NKLN-*x*CZ 陶瓷的介温曲线 (1 kHz)

Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss for NKLN-*x*CZ ceramics measured at 1 kHz in the temperature range from -100 to 200 °C.

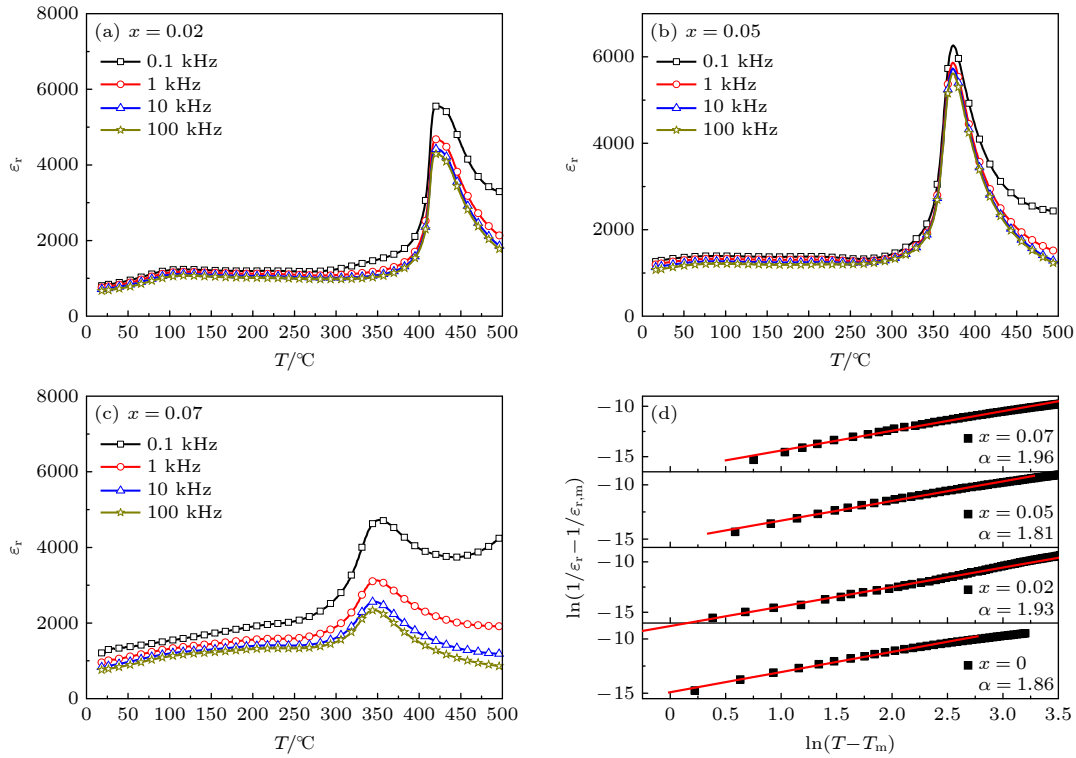


图 5 (a)—(c) 在 30 到 500 °C 温度范围内 NKLN- x CZ 陶瓷介温曲线; (d) NKLN- x CZ 陶瓷 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ 与 $\ln(T - T_m)$ 关系曲线
Fig. 5. (a)–(c) Temperature dependence of dielectric constant for NKLN- x CZ ceramics in the temperature range from 30 to 500 °C; (d) plots of $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ as a function of $\ln(T - T_m)$ for the NKLN- x CZ ceramics.

它 KNN 基陶瓷类似 [17]. NKLN- x CZ 陶瓷相对介电常数 ϵ_r 随频率增加而变化, 体现出一定的弛豫特点. 这种弛豫特征可通过居里-外斯修正定律来表达 [27]:

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,m}} = C(T - T_m)^\alpha, \quad (2)$$

其中 $\epsilon_{r,m}$ 为相变温度 T_m 处的最大相对介电常数; α 为弥散系数, 取值范围在 1 与 2 之间; C 为居里-外斯常数. 图 5(d) 给出了该陶瓷的相对介电常数 $(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{r,m})$ 与温度 $(T - T_m)^\alpha$ 关系曲线. 当增加 CZ 量, NKLN- x CZ 陶瓷组分的弥散系数 α 呈现出增大趋势 ($x = 0.07$, $\alpha = 1.96$), 体系的弛豫程度得到增强, 这是由于加入 CZ 后引发 A 位阳离子无序性造成的. 这一现象有利于使 NKLN- x CZ 陶瓷的 R-T 相变变得弥散, 进而拓宽其相变温度区间 [15].

3.4 陶瓷的相图

基于陶瓷 XRD 和高、低温的介温曲线结果, 构建了 NKLN- x CZ 陶瓷的相图 (如图 6 所示). 当引入 CaZrO_3 后, NKLN- x CZ 陶瓷相变温度 T_{O-T} 和 T_C 从高温向低温移动, 并在 $x = 0.05$ 时, 相变温

度 T_{O-T} 降至室温附近. 而此时, T_{R-O} 增加至室温. 最终, 当 x 范围为 0.05—0.06 时, NKLN- x CZ 陶瓷 R-T 弥散相变在室温附近形成. 这有利于使铁电畴更容易翻转, 并在室温附近产生较大的压电效应.

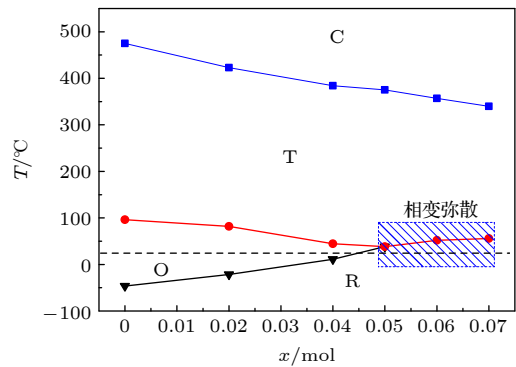


图 6 NKLN- x CZ 陶瓷的相图
Fig. 6. Phase diagram of NKLN- x CZ ceramics.

3.5 陶瓷的铁电性能

图 7 给出了在室温下 NKLN- x CZ 陶瓷 PE 电滞回线. 随 CaZrO_3 的增加, NKLN- x CZ 陶瓷 PE 电滞回线变宽, 其剩余极化 P_r 从 $19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (NKLN 陶瓷) 增加到 $21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (NKLN-0.05 CZ 陶瓷),

然后降低. 而矫顽场 E_c 呈现下降趋势 (详见图 7(b)). 它可能归因于室温附近的 R-T 相变有利于 P_r 的增加, 并对矫顽场 E_c 有软化作用, 从而使其减小.

3.6 陶瓷的电学性能及温度稳定性

图 8 给出了 NKLN- x CZ 陶瓷的压电和介电性能. 从图 8 中可见, 随着 CaZrO_3 的增加, 压电常数 d_{33} 和平面机电耦合系数 k_p 逐渐增大, 当 $x = 0.05$ 时 d_{33} 达到最大 (198 pC/N), k_p 达到极大值 (39%). 与 d_{33} 变化趋势类似, 相对介电常数随着 x 变化, 先增大, 在 $x = 0.06$ 附近达到最大值 (1140), 然后逐渐减小. 介电损耗随着 CaZrO_3 量增加呈现减小的趋势. 陶瓷的电学性能改善与陶瓷结构致密性, 相变等因素存在关联. 适量 CaZrO_3 引入后, 一方面使陶瓷体系更为致密 (如图 1 所示), 有利于极化更为充分, 一方面, 使该陶瓷体系在室温附近构建 R-T 相界, 进而提高陶瓷电学性能.

为研究 CaZrO_3 对 NKLN 陶瓷性能温度稳定性影响, 图 9(a) 给出了 NKLN-0.05 CZ 陶瓷电学

性能 k_p 随温度变化曲线. 随着温度的上升, 陶瓷体系的 k_p 表现出先增加, 后降低的趋势. 陶瓷电学性能 k_p 在温度范围 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 出现增大, 这是由于在室温附近存在三方 (R)-四方 (T) 相变, 进而导致电学性能改善, 但随着温度升高, 陶瓷体系已逐渐远离 R-T 相界, k_p 出现下降. 温度为 -50 至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, NKLN-0.05 CZ 陶瓷的 k_p 维持在 34%—39% 范围内 (k_p 变化量 $\leq 13\%$, 详见图 9(b)—(f)). 这一现象可归结于以下几点因素: 当 CaZrO_3 加入后, 1) 陶瓷体系在室温附近最终形成 R-T 相界; 2) 使 NKLN- x CZ 陶瓷的 R-T 相变弥散, 拓宽其相变温度区间; 3) 陶瓷致密性得到改善, 有利极化充分.

4 结 论

采用二步合成法, 制备了 NKLN- x CZ 无铅压电陶瓷. 研究了 CaZrO_3 对 KNN 基陶瓷体系的结构、电学性能的影响. 研究表明, 适量引入 CaZrO_3 改善了样品的烧结性能, 得到了结构致密陶瓷.

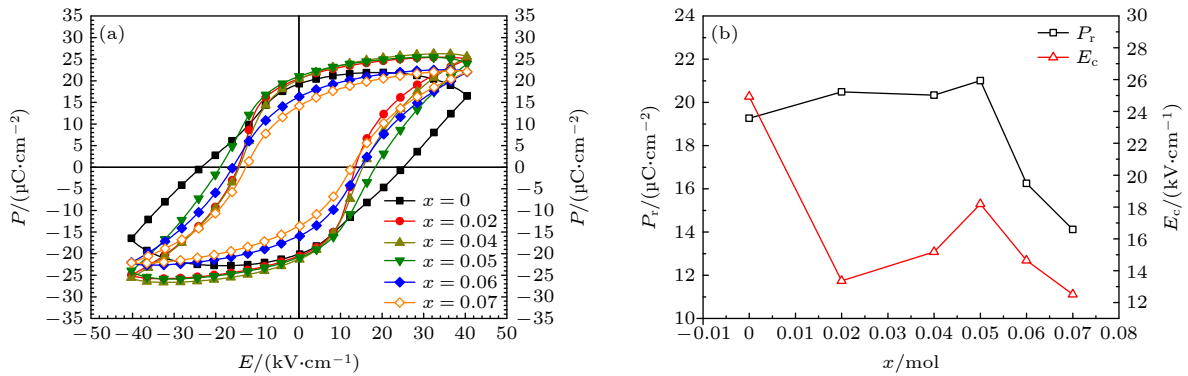


图 7 NKLN- x CZ 陶瓷的铁电性能

Fig. 7. Ferroelectric properties of NKLN- x CZ ceramics.

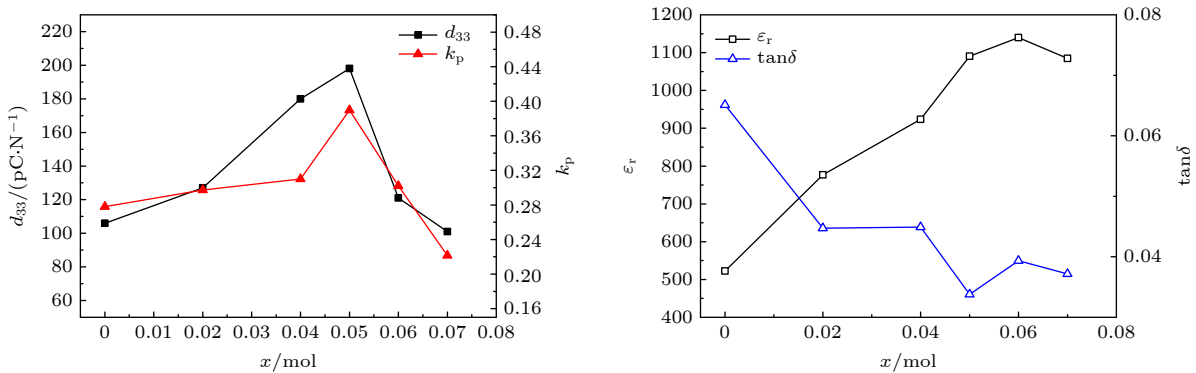


图 8 NKLN- x CZ 陶瓷的压电与介电性能

Fig. 8. piezoelectric and dielectric properties of NKLN- x CZ ceramics.

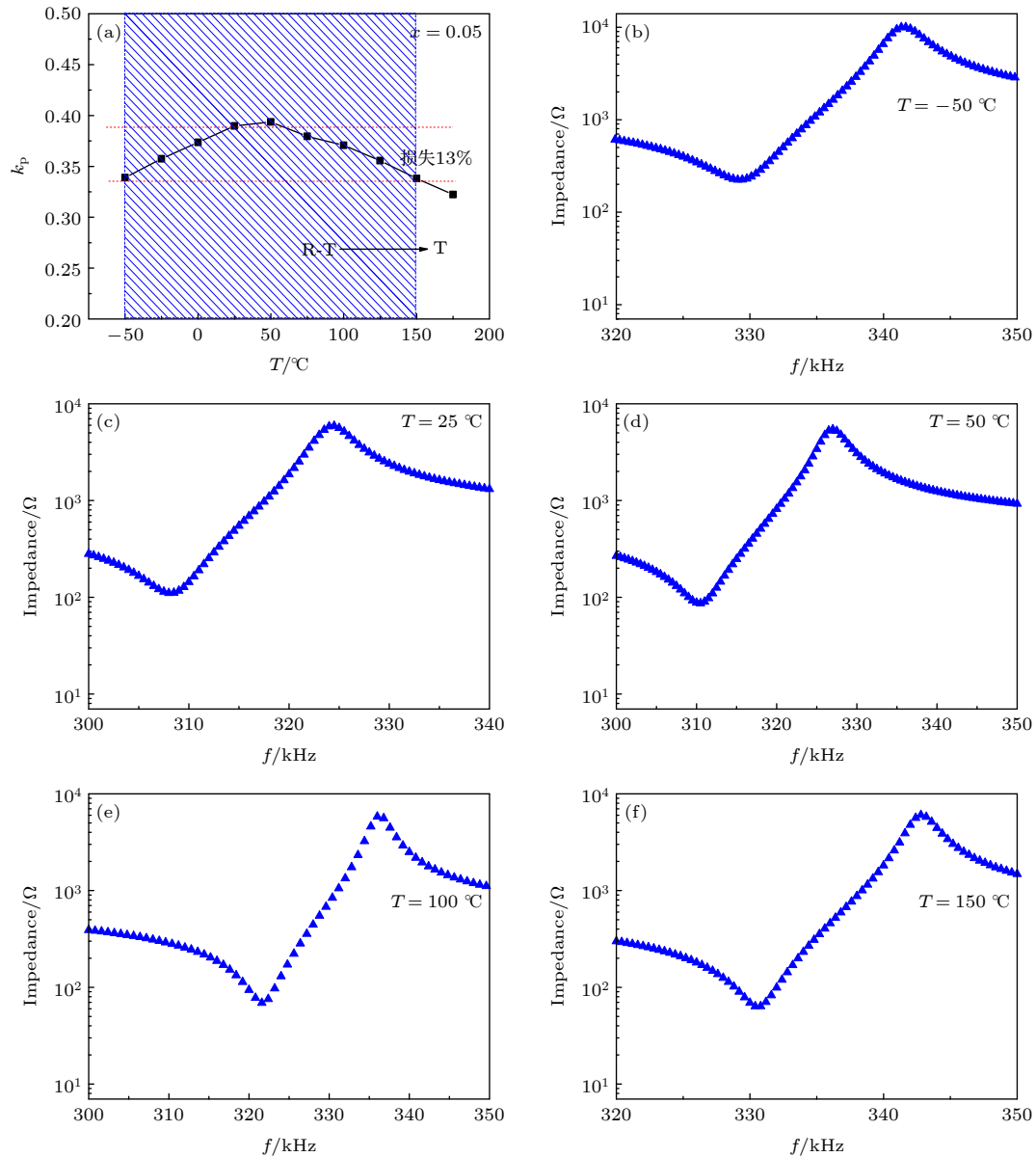


图9 (a)NKLN-0.05 CZ 陶瓷性能温度稳定性; (b)—(f) NKLN-0.05 CZ 陶瓷谐振-反谐振图谱 ($T = -50, 25, 50, 100, 150$ °C)
 Fig. 9. (a) The temperature-stable electrical properties of NKLN-0.05 CZ ceramics; (b)–(f) impedance as a function of frequency of NKLN-0.05 CZ ceramics ($T = -50, 25, 50, 100, 150$ °C).

CaZrO_3 进入 NKLN 晶格后, 形成单一的钙钛矿结构而无杂相出现. 添加 CaZrO_3 后, 促使陶瓷体系逐渐发生相变: $\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{T} \rightarrow \text{R} + \text{T} \rightarrow \text{R}$, 增强体系的弛豫程度, 拓宽了相变温度区间. 通过相界调控, 该体系 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3\text{-}0.05 \text{CaZrO}_3$ 陶瓷样品具有高居里温度 ($T_c = 373$ °C) 和良好的电学性能 ($d_{33} = 198$ pC/N, $k_p = 0.39$, $\epsilon_r = 1140$, $\tan\delta = 0.034$, $P_r = 21$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 18.2$ kv/cm). 与此同时, 该陶瓷表现出较好的电学性能温度稳定: 温度在 -50 — 150 °C 范围内, 陶瓷电学性能 k_p 保持在 34% — 39% (k_p 变化量 $\leq 13\%$).

参考文献

- [1] Uchino K 1997 *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors* (Boston: Springer US) pp265–273
- [2] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H 1971 *Piezoelectric ceramics* (New York: Academic Press) pp1–5
- [3] Guo R, Cross L E, Park S E, Noheda B, Cox D E, Shirane G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5423
- [4] Wang K, Shen Z Y, Zhang B P, Li J F 2014 *J. Inorg. Mater.* **29** 13
- [5] Xiao D Q, Wu J G, Wu L, Zhu J G, Yu P, Lin D M, Liao Y W, Sun Y 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 5408
- [6] Zhang S, Xia R, Shrout T R 2007 *J. Electroceram.* **19** 251
- [7] Rödel J, Jo W, Seifert K T, Anton E M, Granzow T, Damjanovic D 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 1153
- [8] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma

- T, Nagaya T, Nakamura M 2004 *Nature* **432** 84
- [9] Chen K, Xu G, Yang D, Wang X, Li J 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 044103
- [10] Chen C, Jiang X P, Wei W, Li X H, Wei H B, Song F S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107704 (in Chinese) [陈超, 江向平, 卫巍, 李小红, 魏红斌, 宋福生 2011 *物理学报* **60** 107704]
- [11] Liang W, Wu W, Xiao D, Zhu J 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 4317
- [12] Zhang Y, Li L Y, Bai W F, Shen B, Zhai J W, Li B 2015 *Rsc Adv.* **5** 19647
- [13] Zheng T, Wu J, Xiao D, Zhu J, Wang X, Xin L, Lou X 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 5927
- [14] Zhang Y, Shen B, Zhai J W, Zeng H R 2016 *J. Am. Ceram. Soc.* **99** 752
- [15] Xing J, Tan Z, Zheng T, Wu J G, Zhu J G 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127707 (in Chinese) [邢洁, 谭智, 郑婷, 吴家刚, 肖定全, 朱建国 2020 *物理学报* **69** 127707]
- [16] Zhang S J, Xia R, Shrout T R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 132913
- [17] 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
- [18] Zhang M H, Wang K, Du Y J, Dai G, Sun W, Li G, Hu D, Thong H C, Zhao C, Xi X Q, Yue Z X, Li J F 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 3889
- [19] Tao H, Wu H, Liu Y, Zhang Y, Wu J, Li F, Lyu X, Zhao C, Xiao D, Zhu J, Pennycook S J 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 13987
- [20] Onoe M, Jumonji H 1967 *J. Acoust. Soc. Am.* **41** 974
- [21] Liang W, Wu W, Xiao D, Zhu J, Wu J 2011 *J. Mater. Sci.* **46** 6871
- [22] Zhang B, Wu J, Wang X, Cheng X, Zhu J, Xiao D 2013 *Curr. Appl Phys.* **13** 1647
- [23] Zuo R, Fang X, Ye C, Li L 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 2424
- [24] Chen X, Zeng J, Kim D, Zheng L, Lou Q, Hong Park C, Li G 2019 *Mater. Chem. Phys.* **231** 173
- [25] Chen X, Ruan X, Zhao K, He X, Zeng J, Li Y, Zheng L, Park C H, Li G 2015 *J. Alloys Compd.* **632** 103
- [26] Zhao P, Zhang B P, Li J F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242909
- [27] Uchino K, Nomura S 1982 *Ferroelectrics* **44** 55

Temperature-stable electrical properties of CaZrO₃-modified (Na, K)NbO₃-based lead-free piezoceramics*

Chen Xiao-Ming^{1)2)3)†} Wang Ming-Yan⁴⁾ Karaki Tomoaki⁵⁾ Li Guo-Rong³⁾

1) (*Key Laboratory of Light Metal Materials Processing Technology of Guizhou Province, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China*)

2) (*School of Materials and Energy Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China*)

3) (*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

4) (*Fire and Rescue Branch of Chengdu city, Chengdu 610000, China*)

5) (*Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University, Toyama 9390389, Japan*)

(Received 8 March 2021; revised manuscript received 2 June 2021)

Abstract

Piezoelectric ceramics are mainly used in the electronic fields such as actuators, sensors, etc. However, at present the piezoelectric ceramics widely used are lead-based ceramics, which are detrimental to the environment. Based on the needs of environmental protection and social sustainable development, the research of lead-free piezoelectric ceramics becomes urgent. (K, Na) NbO₃ (KNN) lead-free piezoelectric ceramics have attracted much attention due to their high piezoelectric coefficient and Curie temperature. However, temperature stability of ceramics is poor, which limits their applications. In this work, (1-x)(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.95}Li_{0.05}NbO₃-xCaZrO₃(NKLN-xCZ) ceramics with temperature stability are prepared by two-step synthesis. The effects of CaZrO₃ on the phase structure, microstructure and electrical properties of KNN-based ceramics are studied. The results show that the appropriate introduction of CaZrO₃ can improve the sintering properties of the samples and obtain dense ceramics. All the samples have typical perovskite structure without impurity. With the increase of CaZrO₃, the temperature of orthorhombic(O)-Tetragonal (T) phase transition (T_{O-T}) and Curie temperature (T_C) move from high temperature to low temperature, while the transition temperature (T_{O-R}) moves from low temperature to room temperature, and then, tetragonal (T) phase and rhombohedral (R) phase coexist in NKLN-xCZ ceramics as $0.05 \leq x \leq 0.06$. When $x = 0.05$, the ceramics have high Curie temperature ($T_C = 373$ °C), and show good piezoelectric and ferroelectric properties (piezoelectric constant $d_{33} = 198$ pC/N, planar electromechanical coupling coefficient $k_p = 39\%$, $\varepsilon_r = 1140$, $\tan\delta = 0.034$, $P_r = 21$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 18.2$ kV/cm) because of the density of ceramics and existence of R-T phase boundary around room temperature. In addition, the relative permittivity of ceramics changes with the increase of frequency, which shows a certain relaxation behavior. The relaxation characteristics can be expressed by the modified Curie-Weiss law $(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_{r,m}) = C(T - T_m)^\alpha$. With the increase of CZ content, the dispersion coefficient α of ceramics increases ($x = 0.07$, $\alpha = 1.96$), which can be ascribed to A-site cation disorder induced by the addition of CZ. The temperature range of phase transition is widened because of the diffused R-T phase transition. Therefore, the ceramics have temperature-stable electrical properties: the k_p of NKLN-0.05CZ ceramics is kept at 34%–39% (variation of $k_p \leq 13\%$) in a temperature range of -50–150 °C. It provides methods and ideas for further exploring the temperature stability of KNN-based ceramics.

Keywords: lead-free piezoceramics, (K, Na) NbO₃, R-T phase boundary, temperature stability

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

DOI: 10.7498/aps.70.20210440

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52162015), the Science and Technology Fund of Education Bureau of Guizhou Province, China (Grant No. [2020]1Y204), the Natural Science Foundation of Department of Education of Guizhou Province, China (Grant No. KY [2018]253), and the Doctor Starting Foundation of Guizhou Institute of Technology, China (Grant No. XJGC20190920).

† Corresponding author. E-mail: chen-xm123@163.com