



## 高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

魏晓薇 陶红 赵纯林 吴家刚

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

Wei Xiao-Wei Tao Hong Zhao Chun-Lin Wu Jia-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217705 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200540

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

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

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>

铁电材料中电场对唯象系数和电卡强度的影响

Influence of electric field on the phenomenological coefficient and electrocaloric strength in ferroelectrics

物理学报. 2020, 69(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200296>

Mn掺杂对 $\text{KNbO}_3$ 和 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 无铅钙钛矿陶瓷铁电压电性能的影响

Effect of manganese doping on ferroelectric and piezoelectric properties of  $\text{KNbO}_3$  and  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free ceramics

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

磁致伸缩/压电层叠复合材料磁电效应分析

Magnetoelectric effect analysis of magnetostrictive/piezoelectric laminated composites

物理学报. 2018, 67(7): 077702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172307>

$\text{AgNbO}_3$ 压电纳米材料压-电-化学耦合研究

Piezo-electrochemical coupling of  $\text{AgNbO}_3$  piezoelectric nanomaterials

物理学报. 2018, 67(10): 107702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180287>

新型二维压电声子晶体板带隙可调性研究

Tunable bandgaps in novel two-dimensional piezoelectric phononic crystal slab

物理学报. 2018, 67(21): 214208 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180611>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

## 高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能\*

魏晓薇 陶红 赵纯林 吴家刚†

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

(2020年4月12日收到; 2020年4月28日收到修改稿)

压电陶瓷作为一种能够实现机械能和电能相互转换的功能材料, 在民用和军事方面都有着广泛应用. 随着人们环保及健康意识的提高, 高性能兼具环境协调性的无铅压电陶瓷的研究成为了一项紧迫任务. 在众多无铅材料中, (K, Na)NbO<sub>3</sub> (KNN) 基陶瓷因其优异的综合性能而受到关注, 但是利用相界同时调控高压电和电卡性能的研究偏少. 本文采用传统固相方法制备了 0.944K<sub>0.48</sub>Na<sub>0.52</sub>Nb<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>-0.04Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>ZrO<sub>3</sub>-1.6% (Ag<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>)SbO<sub>3</sub>-0.4%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0-1.0$ ) 无铅压电陶瓷, 重点研究了 AgSbO<sub>3</sub>/NaSbO<sub>3</sub> 对陶瓷相结构、压电和电卡性能的影响. 研究表明: 陶瓷在研究组分范围内均为“三方-正交-四方”三相共存; 随着 AgSbO<sub>3</sub> 含量的增加, 该陶瓷的压电及铁电性能均有所波动 ( $d_{33} = 518-563$  pC/N,  $k_p = 0.45-0.56$ ,  $P_{max} = 21-23$   $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 和  $P_r = 14-17$   $\mu$ C/cm<sup>2</sup>). 同时, 利用间接法表征了该陶瓷的电卡效应, 在居里温度附近得到了较高的电卡温变值 (>0.6 K). 因此, 在 KNN 基陶瓷中通过相界构建能够同时实现高压电和良好的电卡性能.

**关键词:** 铌酸钾钠, 相界, 压电效应, 电卡效应**PACS:** 77.84.-s, 77.84.Ek, 77.65.-j, 77.70.+a**DOI:** 10.7498/aps.69.20200540

## 1 引言

近年来, 铌酸钾钠 ((K, Na)NbO<sub>3</sub>, KNN) 由于相对较好的电学性能受到研究者的广泛关注. 研究者通常通过组分改性实现相界构建, 最终获得具有高压电性能的 KNN 基陶瓷<sup>[1-7]</sup>. 例如, 2004 年, 日本丰田研究所 Saito 等<sup>[2]</sup> 采用织构方法和正交-四方相界设计制备出了高压电性能 KNN 基无铅织构陶瓷 ( $d_{33} \sim 416$  pC/N), 这一研究成果让 KNN 基无铅压电陶瓷成为了研究的热点. 但是后续的研究结果也表明, 利用传统固相法所制备的正交-四方相界的陶瓷压电性能很难达到织构陶瓷的效果. 因此, 如何进一步提升 KNN 基陶瓷的压电性能成为研究焦点和难点. 2014 年以来, 本课题组在一系列 KNN 陶瓷中构建出了三方-四方或者三方-正交-四方新型相界, 并获得了增强的压电性能 (490—

570 pC/N)<sup>[3,4]</sup>. 2019 年, 通过新型相界并辅以弛豫特性调控, 在 KNN 基陶瓷中实现了更高的压电性能 ( $d_{33} \sim 650$  pC/N)<sup>[5]</sup>. 由此可见, 利用组分调控构建新型相界已成为当前获得高性能 KNN 基陶瓷的重要手段<sup>[6-8]</sup>.

众所周知, 铁电材料的相界对于电卡效应的研究同样具有重要意义. 电卡效应是指极性材料在施加或去除电场时, 极性偶极子的有序度发生改变, 引起系统熵变化, 最终导致材料温度发生变化的一种物理现象<sup>[9-16]</sup>. 铁电材料在施加或去除电场时会产生较大的极化变化, 在绝热条件下材料本身会发生温度的升高和下降, 因此被认为是制备下一代固态制冷器件的理想材料之一. 过去, 研究者为了获得高的电卡温变值 ( $\Delta T$ ), 主要将目光集中在 PbZr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>, PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 等含铅铁电材料<sup>[9-11]</sup> 上. 随着人们环保意识的增强以及欧盟、中国、日本等国家一系列“铅禁”法律法规的

\* 国家自然科学基金优秀青年科学基金 (批准号: 51722208) 和大学生创新创业训练计划 (批准号: 201910610056) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wujiagang0208@163.com

相继出台,越来越多的研究者将目光转向了环境友好型的无铅压电材料,如钛酸钡、钛酸铋钠、铌酸钾钠等<sup>[12–16]</sup>.

作为具有一级相变的正常铁电体,钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ , BT)具有非常高的电卡效应峰值和电卡强度( $\Delta T/\Delta E$ ),但是过于狭窄的相变温区( $\leq 10$  K)以及较高的居里温度( $\sim 400$  K)限制了其实际应用. 钛酸铋钠( $(\text{Bi, Na})\text{TiO}_3$ , BNT)的铁电-顺电相变温度在 620 K 左右,不利于制冷器件的实际应用. 为了降低居里温度、优化铁电特性,往往在 BNT 陶瓷中固溶其他铁电材料,使材料可以在室温附近具有较高的电卡性能. 但是该类陶瓷高电导率产生的较大漏电流使得利用间接法表征其电卡性能的准确性仍存在争议<sup>[17]</sup>;同时,较高的矫顽场也使其难以充分极化. 众所周知, KNN 基陶瓷压电性能的大幅提升得益于相界的构建,而多相共存同样有利于电卡效应的提升:当电卡材料处于多相共存时,各相之间的热力学能垒很小,有利于不同相之间的极化矢量进行偏转,在电场作用下材料内部的偶极子就更容易翻转至与电场方向一致<sup>[18,19]</sup>. 然而,远离室温的居里温度以及狭窄的相变温区使得目前对 KNN 基陶瓷电卡效应的研究偏少<sup>[20]</sup>,特别是对于具有高压电性能材料体系的电卡性能研究更少. 因此,本文以  $0.944 \text{ K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-0.04 \text{ Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3-1.6\% (\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x})\text{SbO}_3-0.4\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$  (KNNS-BNKZ- $\text{A}_x\text{N}_{1-x}\text{S-Fe}$ ,  $x = 0-1.0$ ) 陶瓷为对象,重点研究其在相界处的压电及电卡效应,分析相界对于陶瓷压电及电卡效应的影响.

## 2 实验部分

### 2.1 制备工艺

本文采用传统固相法制备了 KNNS-BNKZ- $\text{A}_x\text{N}_{1-x}\text{S-Fe}$  ( $x = 0-1.0$ ) 无铅陶瓷. 所用原料均为国药集团化学试剂有限公司生产,具体为  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.8%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.95%),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.999%),  $\text{Ag}_2\text{O}$  (99.7%),  $\text{ZrO}_2$  (99%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99%). 首先,按照体系的化学计量比进行称量,将原料放入装有氧化铝球的尼龙罐中,以酒精为介质球磨 (20–24 h); 将干燥的粉体在  $850^\circ\text{C}$  下预烧 (6 h); 加入适量聚乙烯醇水溶液 (PVA) 作为黏合剂,研磨得到具有良好流动性

的细小颗粒;将造好粒的粉体压制成直径为 10 mm 的圆片,在  $550^\circ\text{C}$  下进行排胶处理;最后将这些圆片在  $1080-1090^\circ\text{C}$  下烧结 (3 h). 烧结后的陶瓷直接用作相结构和微观形貌的表征. 为测试电学性能,需在陶瓷片两个表面镀上电极. 本文中采用烧渗银电极法:在烧结好的陶瓷片的两个表面均匀涂上银浆,烘干后在  $600^\circ\text{C}$  下烧结 (10 min). 对被好银的样品作极化处理以测试其电学性能. 极化前须保证样品的两个表面互不导通,然后将样品置于室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) 硅油浴中利用极化仪施加  $1.6-1.8$  kV 的直流电压进行极化 (10 min).

### 2.2 结构及性能表征

采用 X 射线衍射仪 (Bruker D8, 德国 Bruker 公司) 和拉曼光谱仪 (LabRAM HR Nano, 日本 Horiba 公司) 对样品进行相结构表征;使用哈尔滨工业大学生产的低温介电性能测试系统测试陶瓷样品介电常数随温度的变化情况并确定相变温度;使用扫描电子显微镜 (JSM-7500LV, 日本电子公司) 表征样品的表面形貌;使用 LCR 测试仪 (4980A, 美国 Agilent 公司) 测量样品的室温介电性能;利用铁电压电综合测试系统 (TF2000 Analyzer, 德国 aixACCT 公司) 测试样品的电滞回线和场致应变曲线;采用准静态  $d_{33}$  测量仪 (ZJ-3A, 中国科学院声学研究所) 测量室温下压电系数  $d_{33}$ ;使用阻抗分析仪 (4294A, 美国 Agilent 公司) 测试平面机电耦合系数  $k_p$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 相结构

图 1(a) 为 KNNS-BNKZ- $\text{A}_x\text{N}_{1-x}\text{S-Fe}$  系列陶瓷样品在衍射角  $2\theta$  区间为  $20^\circ-70^\circ$  时的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 由图 1(a) 可见,所有样品均呈单一钙钛矿结构,无杂相生成,说明 ANS 已进入 KNNS-BNKZ 晶格并形成固溶体. 从衍射峰形状上判断,组分变化并没有导致 KNNS-BNKZ- $\text{A}_x\text{N}_{1-x}\text{S-Fe}$  陶瓷发生明显的结构相变,在  $x = 0-1$  的范围陶瓷具有相同的相结构. 图 1(b) 是该陶瓷样品在衍射角  $2\theta$  区间为  $45^\circ-46^\circ$  时的放大图谱. 衍射峰位置无明显变化,说明少量 ANS 固溶相的引入对晶胞的尺寸影响不大.

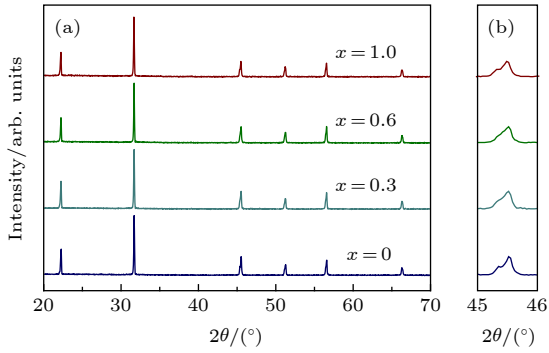


图1 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe陶瓷的XRD图谱 (a) 2θ = 20°–70°; (b) 2θ = 45°–46°  
Fig. 1. XRD patterns of KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe ceramics: (a) 2θ = 20°–70°; (b) 2θ = 45°–46°.

为了进一步表征 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe 陶瓷的相结构, 图 2(a) 给出了系列陶瓷样品介电常数随温度的变化曲线 ( $\epsilon_r-T$ ), 测试温度为 -150—200 °C, 频率为 10 kHz. 对于各组分, 可观察到 3 个介电异常峰, 分别对应材料的 T (tetragonal phase, 四方相)-C (cubic phase, 立方相), O (orthorhombic phase, 正交相)-T 以及微弱的 R (rhombohedral phase, 三方相)-O 相转变. 同时, O 相被严重压缩, R-O 与 O-T 相变相互靠近, 形成了弥散的“R-O-T”介电峰. 对于这种“弥散”现象, 一种合理的解释是, 由于晶体学的等效位置被不同的阳离子随机占据, 使得材料的成分出现了统计学波动 [21]. 图 2(b) 为根据介电曲线绘制得到的 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe 陶瓷的相图. 系列陶瓷样品的相变温度 ( $T_C \sim 175$  °C,  $T_{O-T} \sim 50$  °C,  $T_{R-O} \sim -10$  °C) 在  $x = 0-1$  的范围内基本保持不变. 结合 XRD 图谱, 判断 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe 陶瓷在室温下一个较宽的温度范围内为三方-正交-四方 (R-O-T) 相共存结构.

为了进一步讨论 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe 陶瓷的物相结构, 对样品进行了拉曼光谱分析 (图 3). 图 3(a) 给出了 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe 陶瓷各组分的拉曼光谱. 所有组分的陶瓷都呈现相似的拉曼光谱, 这也说明组分变化并未对材料结构产生明显影响. 对 KNN 基压电材料而言, 500—700  $\text{cm}^{-1}$  的高频特征峰与  $\text{NbO}_6$  的拉伸振动有关 [22,23]. 通过对特征峰进行高斯拟合 (图 3(b)), 可以提取出  $\nu_1$  振动模式 ( $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ) 的具体信息. 如图 3(c) 所示,  $\nu_1$  振动模式的拉曼位移发生了微小的变化. 由于拉曼特征峰所对应的拉曼位移表征的是相互作用的原子之间的结合能, 因此,  $\nu_1$  振动模式下拉

曼位移的减小表示随着 AS 含量的增大,  $\text{B}^{5+}$  与其配位 O 的结合强度有所减弱. 同时, 拉曼位移的连续变化说明, 在研究的组分范围内材料并未发生相转变 [22]. 图 3(d) 为  $\nu_1$  振动模式的半高宽随组分的变化. 对 KNNS-BNKZ-NS 晶格 A 位的取代, 导致多种氧八面体振动模式动态耦合, 使得拉曼峰的半高宽增大.

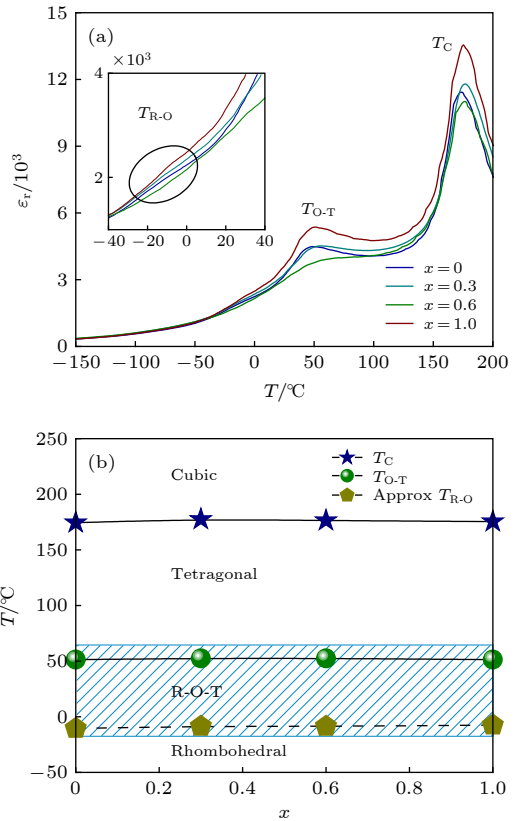


图2 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe陶瓷的 (a)  $\epsilon_r-T$  曲线 (测试温度范围为 -150—200 °C, 频率为 10 kHz) 和 (b) 相图  
Fig. 2. (a)  $\epsilon_r-T$  curves measured at -150—200 °C and 10 kHz and (b) the phase diagram of KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe ceramics.

### 3.2 微观形貌

图 4 给出了 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe 陶瓷样品表面形貌随 AS 含量的变化图. 如图 4 所示, 所有样品均呈现出明显的大小晶粒夹杂, 大晶粒可以达到 15—20  $\mu\text{m}$ , 但多数为 2—3  $\mu\text{m}$  的小晶粒. 总体上晶粒尺寸对  $x$  的含量无明显的依赖关系, 但当掺杂的固溶相全部为 AS 时 ( $x = 1$ ), 较大尺寸的晶粒数量有所增多. 就晶粒生长过程而言, 高的粉体颗粒表面自由能和顺利的晶界迁移过程都有利于晶粒长大.

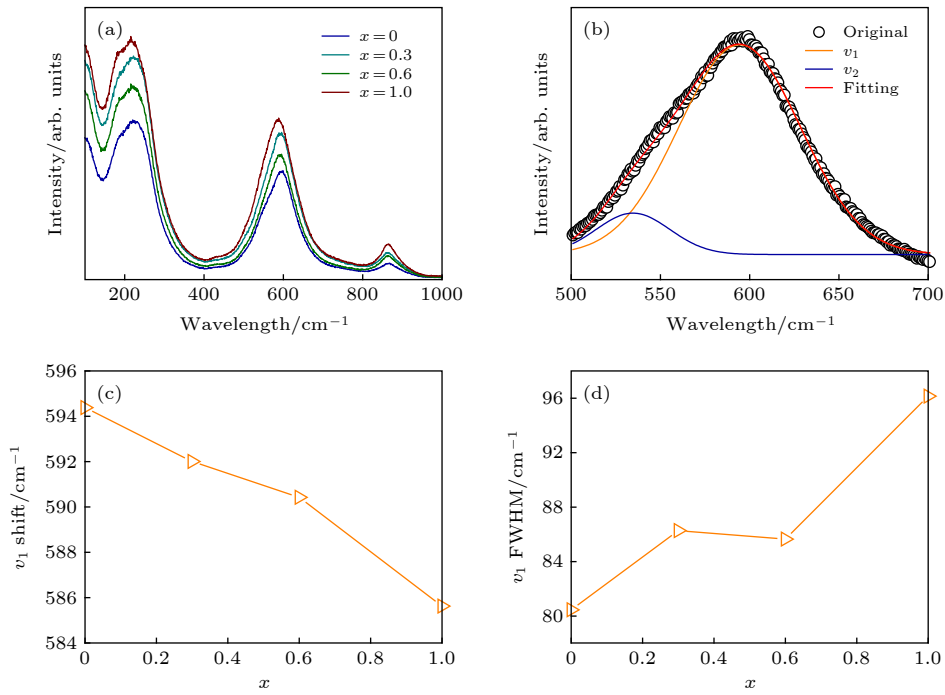


图 3 (a) KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe 陶瓷各组分的拉曼光谱; (b)  $x = 0$  组分的  $\nu_1$  和  $\nu_2$  特征峰拟合图; (c)  $\nu_1$  振动模式的拉曼位移; (d)  $\nu_1$  振动模式的半高宽随组分的变化

Fig. 3. (a) Raman spectra of KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe; (b) Gaussian fitting of Raman spectra for  $x = 0$ ; (c) Raman shift of  $\nu_1$  mode; (d) full width at half maximum (FWHM) as a function of composition at  $\nu_1$  mode.

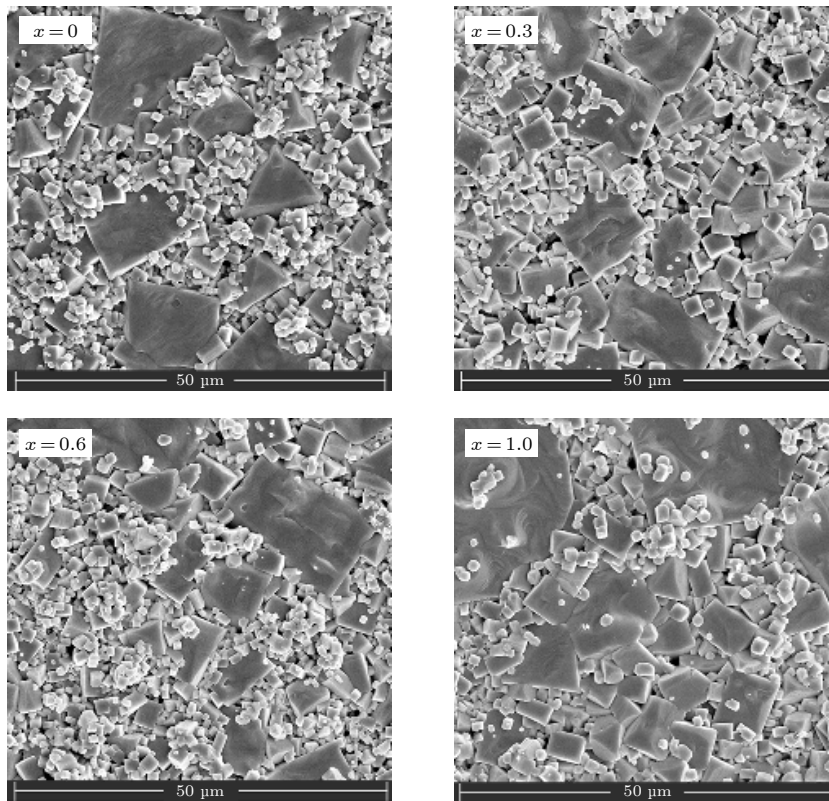


图 4 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe 陶瓷的 SEM 图谱

Fig. 4. SEM surface images of KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe ceramics.

### 3.3 压电、介电及铁电性能

图 5(a) 给出了 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的压电系数  $d_{33}$  和机电耦合系数  $k_p$  对组分的依赖关系. 随  $x$  的增大,  $d_{33}$  和  $k_p$  有所波动 ( $d_{33} \sim 518$ — $563$  pC/N,  $k_p \sim 0.45$ — $0.56$ ). 高的压电性能主要归结于三方-正交-四方相界的形成. 图 5(b) 为陶瓷的介电常数  $\epsilon_r$  和介电损耗  $\tan\delta$  随组分的变化情况, 测试频率为 100 kHz. 结果表明, 介电常数随 AS 含量变化轻微波动, 介电损耗基本维持在 0.07—0.08. 图 5(c) 为 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的室温电滞回线随组分的变化, 测试频率为 1 Hz. 所有样品均呈现饱和的电滞回线, 说明陶瓷是良好的铁电体. 该体系较低的矫顽场 ( $E_c$ ) ( $\sim 4.8$  kV/cm) 主要来自于室温下多相共存时较小的能量势垒, 有利于铁电畴在外场下的翻转. 为了更清楚地反映该材料体系铁电性能随组分的变化趋势, 图 5(d) 总结了各组分最大极化强度 ( $P_{\max}$ ) 和剩余极化强度 ( $P_r$ ). 随着 AS 的增加, 二者均呈现轻微变化 ( $P_{\max} \sim 21$ — $23$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $P_r \sim 14$ — $17$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ).

### 3.4 电卡效应

图 6 测试了 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的变温电滞回线, 测试温度范围为 30—180  $^{\circ}\text{C}$ , 测试

频率为 1 Hz. 从图 6 可以看出, 所有组分样品的电滞回线随着温度升高逐渐变得细长,  $P_{\max}$  和  $E_c$  随着温度的升高逐渐降低. 此外, 由低温介电图谱 (图 2) 可知, 所有组分样品在室温  $\sim 200$   $^{\circ}\text{C}$  温度范围内均存在两个相变点, 分别是  $\sim 50$   $^{\circ}\text{C}$  的正交-四方 (O-T) 相变和  $\sim 175$   $^{\circ}\text{C}$  的四方-立方 (T-C) 相变, 对应于图 6 中各组分的  $(\partial P/\partial T)_E$ - $T$  曲线在  $T_{\text{O-T}}$  和  $T_C$  附近出现的拐点, 高于居里温度所产生的退极化作用使得  $P_{\max}$  值的降低速率显然增大.

根据上述实验, 采用间接法 [24] 对 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的电卡效应进行计算:

$$\Delta T = -\frac{T}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE, \quad (1)$$

其中,  $(\partial P/\partial T)_E$  为某一固定电场下极化强度随温度的变化速率, 这一值是通过将最大极化强度  $P_{\max}$  对温度  $T$  进行四项式拟合再求一阶微分得到的;  $E_1, E_2$  为初始电场与施加电场, 本文的初始电场为零, 即  $E_1 = 0$ ;  $C_P$  为比热容 [25];  $\rho$  为密度 [26]. 计算得到的电卡温变  $\Delta T$  如图 7(a)—(d) 所示, 可以看出,  $\Delta T$  随着电场强度的增加而增加, 所有组分陶瓷的  $\Delta T$  在铁电-顺电相变附近产生最大值, 且最大值随电场强度的增加有向高温方向漂移的趋势. 进一步分析发现, 各组分陶瓷在 O-T 相变附

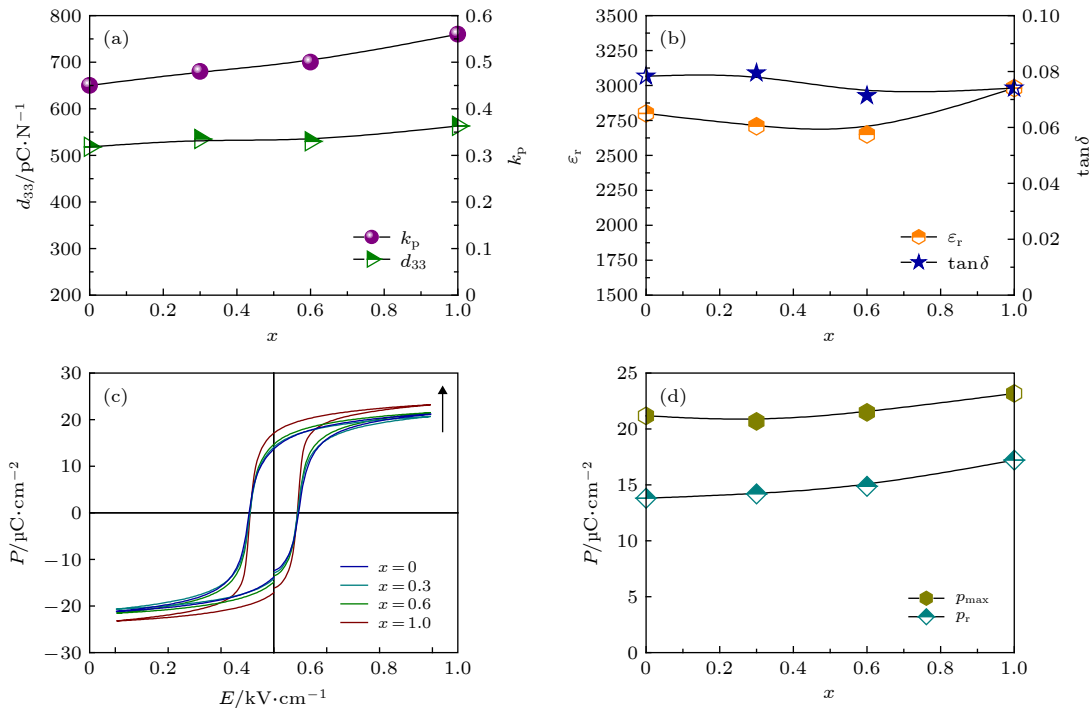


图 5 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的室温 (a) 压电, (b) 介电和 (c), (d) 铁电性能

Fig. 5. (a) Piezoelectric, (b) dielectric and (c), (d) ferroelectric properties of KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe ceramics at room temperature.

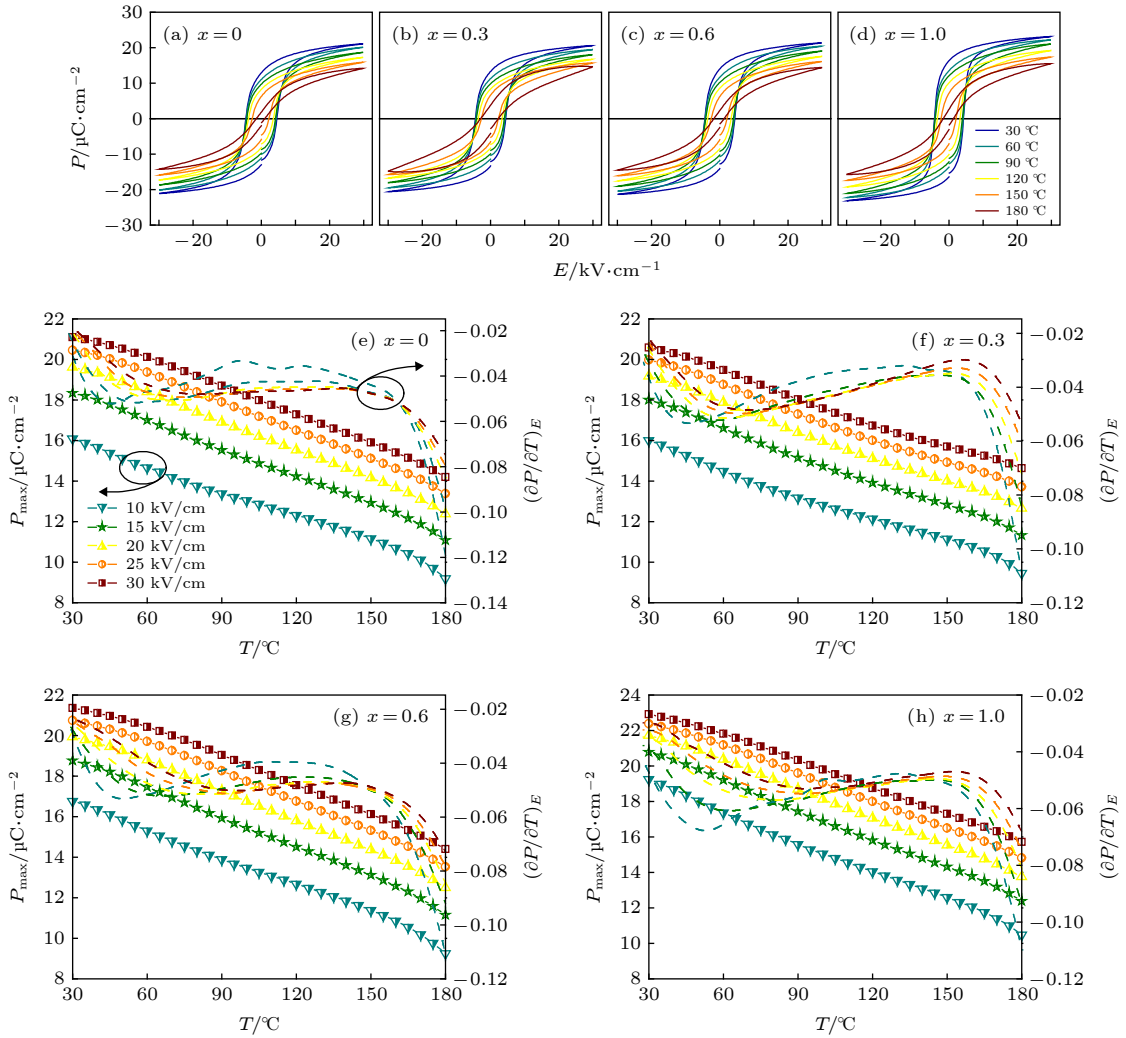


图 6 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的 (a)–(d) 变温电滞回线, 以及 (e)–(h) 最大极化强度  $P_{\max}$  和  $(\partial P/\partial T)_E$  随温度的变化  
 Fig. 6. (a)–(d)  $P$ - $E$  loops, (e)–(h) maximal polarization and  $(\partial P/\partial T)_E$  as a function of temperature for KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe ceramics.

近都获得了展宽的温度区间 ( $\sim 90$  K), 但相应  $\Delta T$  值较低; 反之, 在居里点附近虽然可以获得较大的电卡温变 ( $\Delta T_{\max} > 0.6$  K,  $x = 0.1$ ), 但与之相伴的是狭窄的温度区间. 如图 8 所示, 随着 AS 含量的增加,  $T_C$  处的  $\Delta T$  先降后升, 说明 AS 和 NS 对  $T_C$  处的电卡贡献相同;  $T_{O-T}$  处的  $\Delta T$  随 AS 增加有轻微变化, 与室温下的铁电变化趋势一致.

鉴于在不同相变处获得的电卡效应的巨大差异, 考虑相变对于电卡效应的影响. 由间接法公式可以看出, 电卡材料的绝热温变与极化强度随温度的变化  $(\partial P/\partial T)$  有关, 极化强度随温度的变化越剧烈, 电卡温变值越大. 对铁电材料来说, 晶体发生结构相变时, 其物理性质往往会出现强烈改变<sup>[27]</sup>. 铁电材料的结构相变主要由铁电-顺电相变和铁电-

铁电相变组成. 铁电材料在居里温度以下表现出铁电相, 遍布自发极化矢量, 在电场作用下极化矢量极易取向一致, 表现出极化有序状态; 超过居里温度转变为顺电相, 是无极化状态. 这种由极化有序向极化无序状态的改变导致极化强度的大幅度下降, 从而在居里温度附近铁电材料的电卡温变一般会产生最大值. 在铁电-铁电相变时, 自发极化虽然不是从无到有 (或相反), 但其大小和方向仍会发生较大的变化. 在本文中, 弥散的 R-O-T 相变虽然拓宽了相变温区, 代价则是  $(\partial P/\partial T)$  的相对减小; 铁电-顺电相变附近能获得较大的  $(\partial P/\partial T)$ , 但其也存在问题, 相变温区太窄且不在室温附近. 因此, 根据不同需求选择合适的相变, 是提高电卡材料实际应用价值的重要方法.

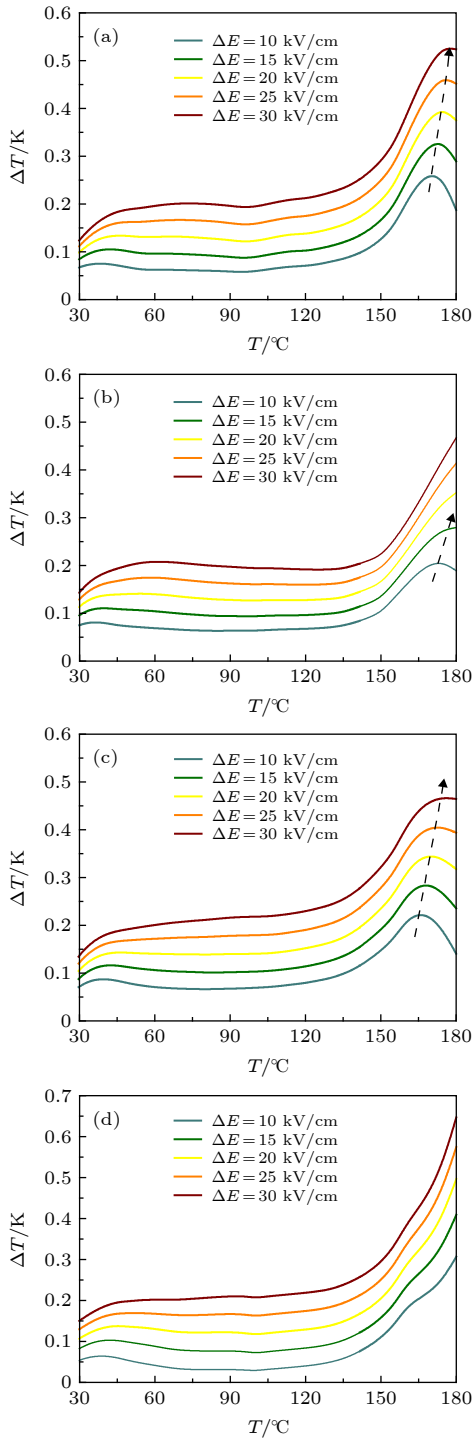


图 7 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe 陶瓷的电卡温变  $\Delta T$  随温度和电场的变化规律 (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.3$ ; (c)  $x = 0.6$ ; (d)  $x = 1.0$

Fig. 7. Electrocaloric temperature change  $\Delta T$  of KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe ceramics as functions of temperature and electric field: (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.3$ ; (c)  $x = 0.6$ ; (d)  $x = 1.0$ .

为了深入研究 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe 陶瓷的电卡性能随温度和电场的变化规律, 选择  $x = 0.6$  组分进行分析, 如图 9(a) 和图 9(b) 所示. 从图 9(a) 可以看出,  $\Delta T$  和电场强度基本呈现线性关

系, 但是在不同的温度下其线性斜率不同, 在铁电-顺电相变温度 ( $\sim 175$  °C) 附近的温度区间, 斜率随温度的升高而持续增大. 图 9(b) 给出了  $x =$

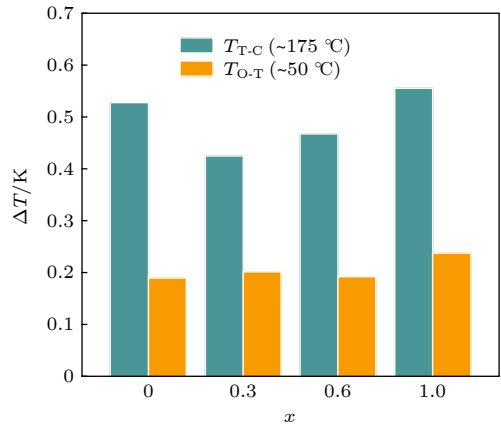


图 8 KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe 陶瓷的电卡温变  $\Delta T$  随组分的变化

Fig. 8. Electrocaloric temperature change  $\Delta T$  of KNNS-BNKZ-A<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>S-Fe ceramics as a function of composition.

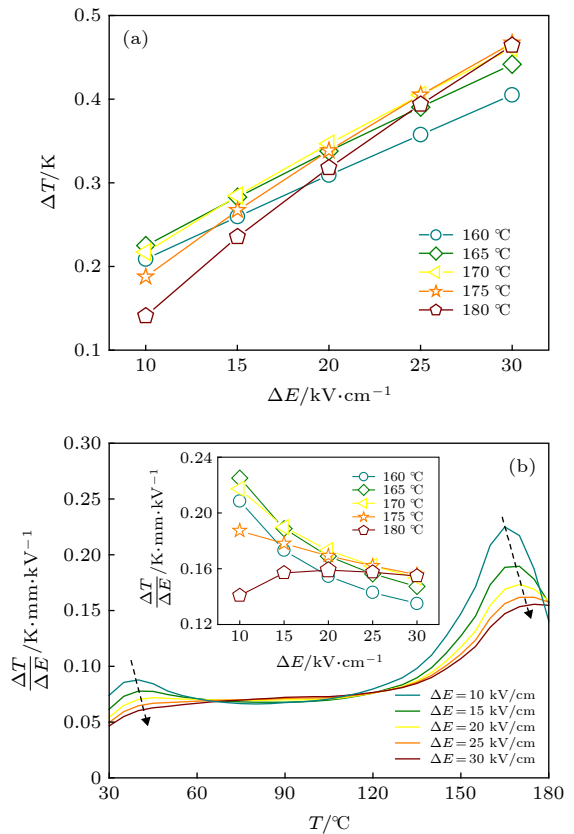


图 9 KNNS-BNKZ-A<sub>0.6</sub>N<sub>0.4</sub>S-Fe 陶瓷的电卡性能 (a) 电卡温变  $\Delta T$ ; (b) 电卡系数  $\Delta T/\Delta E$  随温度和电场的变化规律

Fig. 9. Electrocaloric property of KNNS-BNKZ-A<sub>0.6</sub>N<sub>0.4</sub>S-Fe ceramic: (a) Electrocaloric temperature change  $\Delta T$ ; (b) electrocaloric coefficient  $\Delta T/\Delta E$  as functions of temperature and electric field.

0.6 组分的电卡系数 ( $\Delta T/\Delta E$ ) 随温度和电场的变化. 同一电场下的电卡系数随温度上升经历了先增大后减小再到不变的过程, 在铁电-顺电相变温度附近达到极大值. 与  $\Delta T$  的变化规律相似,  $\Delta T/\Delta E$  的最大值随电场强度的增加向高温移动; 不同的是, 电卡系数随着电场强度的变化会在一些温度点出现交点. 为了解释这一现象, 对  $x = 0.6$  组分 160—180 °C 温度段的电卡强度进行分析. 由图 9(b) 内插图可以看出, 材料的电卡系数随着电场的增加趋于一定值, 即达到饱和. 这可能是由于在不同电场下, 铁电材料内的极化机制有所差异, 如畴翻转、宏畴-微畴转变、场致铁电相变和介电极化等, 导致对电卡效应的贡献不同造成的<sup>[28]</sup>. 图 10 对比了  $x = 1.0$  时, 本工作与现有报道的 KNN 基电卡材料在小于等于 40 kV/cm 电场下的电卡性能<sup>[14,25,29–33]</sup>. 从图 10 可以看出, 本文在铁电-顺电相变附近, 能够在较低的电场 (30 kV/cm) 下得到较高的  $\Delta T$  ( $\sim 0.65$  K) 和  $\Delta T/\Delta E$  ( $\sim 2.17 \times 10^{-7}$  K·m·V<sup>-1</sup>).

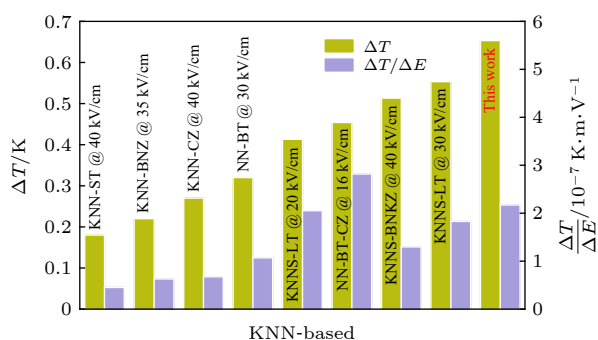


图 10 本文获得的  $\Delta T$  和  $\Delta T/\Delta E$  与已报道 KNN 基陶瓷相应结果的对比

Fig. 10. Comparison of  $\Delta T$  and  $\Delta T/\Delta E$  achieved in this work with other previously reported KNN-based ceramics.

## 4 结论

采用传统固相法制备了 0.944 K<sub>0.48</sub>Na<sub>0.52</sub>Nb<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>-0.04 Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>ZrO<sub>3</sub>-1.6%(Ag<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>)SbO<sub>3</sub>-0.4%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷, 讨论了 AS/NS 比例的变化对陶瓷样品结构和电学性能的影响. 对相结构的研究表明, 所有样品均为 R-O-T 三相共存. AS 的掺入还使得 BO<sub>6</sub> 氧八面体中 B—O 键的强度有所减弱, 同时 B 位的复杂取代也导致了多种氧八面体振动模式的动态耦合. 随着  $x$  含量的增加,

样品的压电、介电和铁电性能有所波动, 但是所有组分均呈现高的压电常数. 电卡效应的研究显示, 不同相变对于电卡效应的影响有所不同. 弥散的相变虽然拓宽了材料的工作温区, 但是以牺牲 ( $\partial P/\partial T$ ) 为代价的; 铁电-顺电相变附近能获得较大的电卡温变, 但其问题在于相变温区太窄且不在室温附近. 而且, 在不同电场下, 铁电材料内的极化机制有所不同, 从而导致对电卡效应的贡献不同. 本文将为 KNN 基陶瓷压电和电卡性能的进一步研究提供思路.

## 参考文献

- [1] Wu J G 2019 *J. Sichuan Normal Univ. (Nat. Sci.)* **42** 143 (in Chinese) [吴家刚 2019 四川师范大学学报(自然科学版) **42** 143]
- [2] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M 2004 *Nature* **432** 84
- [3] Wang X P, Wu J G, Xiao D Q, et al. 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 2905
- [4] Xu K, Li J, Lü X, Wu J G, Zhang X X, Xiao D Q, Zhu J G 2016 *Adv. Mater.* **28** 8519
- [5] Tao H, Wu H J, Liu Y, et al. 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 13987
- [6] Yuan Y, Wu J G, Tao H, Lü X, Wang X J, Lou X J 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 084103
- [7] Zheng T, Wu H J, Yuan Y, et al. 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 528
- [8] Li J F, Wang K, Zhu F Y, Cheng L Q, Yao F Z 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 3677
- [9] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D 2006 *Science* **311** 1270
- [10] Saranya D, Chaudhuri A R, Parui J, Krupanidhi S B 2009 *Bull. Mater. Sci.* **32** 259
- [11] Peng B L, Fan H Q, Zhang Q 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2987
- [12] Bai Y, Zheng G P, Ding K, Qiao L J, Shi S Q, Guo D 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 094103
- [13] Jiang X J, Luo L H, Wang B Y, Li W P, Chen H B 2014 *Ceram. Int.* **40** 2627
- [14] Kumar S, Singh S 2019 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** 12924
- [15] Novak N, Pirc R, Kutnjak Z 2014 *International Workshop on Relaxor Ferroelectrics St. Petersburg, Russia, July 1–6, 2013* p61
- [16] Qian X S, Ye H J, Zhang Y T, Gu H M, Li X Y, Randall C A, Zhang Q M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 1300
- [17] Bai Y, Li J T, Qin S Q, Li J J, Su X P, Li Z H, Yin R W, Qiao L J, Wang Y 2018 *Advanced Ceramics* **39** 369 (in Chinese) [白洋, 李建厅, 秦士强, 李俊杰, 苏小坡, 李中华, 殷若伟, 乔利杰, 王雨 2018 现代技术陶瓷 **39** 369]
- [18] Rozic B, Kosec M, Ursic H, Holc J, Malic B, Zhang Q M, Blinc R, Pirc R, Kutnjak Z 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 064118
- [19] Damjanovic D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 62906
- [20] Wu J G 2018 *Advances in Lead-free Piezoelectric Materials (Singapore: Springer Nature)* pp412–417
- [21] Setter N, Cross L E 1980 *J. Mater. Sci.* **15** 2478
- [22] Lü X, Wu J G, Zhu J G, Xiao D Q 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 20149

- [23] Rubio-Marcos F, Banares M A, Romeroa J J, Fernandez J F 2011 *J. Raman Spectrosc.* **42** 639
- [24] Valant M 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 980
- [25] Wang X J, Wu J G, Dkhil B, Xu B X, Wang X P, Dong G H, Yang G, Lou X J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 063904
- [26] Zheng T, Wu J G 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 9242
- [27] Zhang P L, Zhong W L 1992 *Physics* **20** 600 (in Chinese) [张沛霖, 钟维烈 1992 物理 **20** 600]
- [28] Nie X 2018 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [聂鑫 2018 博士学位论文 (上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所)]
- [29] Rozic B, Koruza J, Kutnjak Z, Cordoyiannis G, Malic B, Kosec M 2013 *Ferroelectrics* **446** 39
- [30] Yang J L, Hao X H 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 6817
- [31] Yu Y, Gao F, Weyland F, Du H L, Jin L, Hou L, Yang Z T, Novak N, Qu S B 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 11665
- [32] Li J T, Bai Y, Qin S Q, Fu J, Zuo R Z, Qiao L J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 162902
- [33] Tao H, Yang J L, Lü X, Hao X H, Wu J G 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 2578

## SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

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

Wei Xiao-Wei   Tao Hong   Zhao Chun-Lin   Wu Jia-Gang<sup>†</sup>

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 12 April 2020; revised manuscript received 28 April 2020)

**Abstract**

Piezoelectric ceramics, as a kind of functional material, can realize the mutual transformation between mechanical energy and electrical energy, and has been widely used in civil and military fields. With the improvement of people's awareness of environment protection and self-health care, the study of lead-free piezoelectric ceramics with excellent performance and environmental friendliness has become an urgent task. Among several kinds of lead-free piezoelectric materials, potassium sodium niobate [(K,Na)NbO<sub>3</sub>, KNN]-based ceramics has attracted much attention due to its good comprehensive properties, but there have been carried out few studies focusing on the utilization of phase boundary to regulate the properties of high piezoelectric and electrocaloric effect simultaneously. In this work, lead-free 0.944K<sub>0.48</sub>Na<sub>0.52</sub>Nb<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>-0.04Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>ZrO<sub>3</sub>-1.6%(Ag<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>)SbO<sub>3</sub>-0.4%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics is prepared via the conventional solid-state method, and the effect of AS/NS ratio on phase structure, electrical properties, and electrocaloric effect are studied. The obtained results show that the ceramics has a multiphase coexistence with “rhombohedral-orthorhombic-tetragonal” (R-O-T) in all compositions. With the increase of AS content, the piezoelectric and ferroelectric properties of the ceramics fluctuate ( $d_{33} = 518\text{--}563$  pC/N,  $k_p = 0.45\text{--}0.56$ ;  $P_{\max} = 21\text{--}23$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_r = 14\text{--}17$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). In addition, the electrocaloric effect (ECE) for each of the samples is studied by the indirect method. Broadening temperature span ( $\sim 90$  K) of electrocaloric effect is obtained in the vicinity of O-T phase transition region, while a low ECE value is observed. A stronger ECE peak ( $\Delta T_{\max} > 0.6$  K) can be observed when the measurement temperature reaches near the Curie temperature. Consequently, both large piezoelectric property and high electrocaloric performance can be realized in KNN-based ceramics by new phase boundary construction.

**Keywords:** potassium sodium niobate, phase boundary, piezoelectric effect, electrocaloric effect**PACS:** 77.84.-s, 77.84.Ek, 77.65.-j, 77.70.+a**DOI:** 10.7498/aps.69.20200540

\* Project supported by the Excellent Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51722208) and the College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program, China (Grant No. 201910610056).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wujiagang0208@163.com