

多效应铌酸钾钠基透明铁电陶瓷的制备及性能

刘泳 徐志军 范立群 伊文涛 闫春燕 马杰 王坤鹏

Preparation and properties of multi-effect potassium sodium niobate based transparent ferroelectric ceramics

Liu Yong Xu Zhi-Jun Fan Li-Qun Yi Wen-Tao Yan Chun-Yan Ma Jie Wang Kun-Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 247702 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201317

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201317>

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

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>

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>

Mn掺杂对 KNbO_3 和 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 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 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>

红外探测用无铅铁电陶瓷的热释电特性研究进展

Research progress of pyroelectric characteristics of lead-free ferroelectric ceramics for infrared detection

物理学报. 2020, 69(12): 127708 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200303>

He离子辐照对石墨烯微观结构及电学性能的影响

Effect of He ion irradiation on microstructure and electrical properties of graphene

物理学报. 2020, 69(1): 016101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191344>

硼硫协同掺杂金刚石的高压合成与电学性能研究

Synthesis of diamond co-doped with B and S under high pressure and high temperature and electrical properties of the synthesized diamond

物理学报. 2019, 68(9): 098101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190133>

多效应铌酸钾钠基透明铁电陶瓷的制备及性能

刘泳^{1)†} 徐志军²⁾ 范立群¹⁾ 伊文涛¹⁾ 闫春燕¹⁾ 马杰¹⁾ 王坤鹏¹⁾³⁾

1) (枣庄学院化学化工与材料科学学院, 枣庄 277160)

2) (烟台大学环境与材料工程学院, 烟台 264005)

3) (海德堡大学基尔霍夫物理研究所, 海德堡 69120)

(2020 年 8 月 12 日收到; 2020 年 8 月 24 日收到修改稿)

透明铁电陶瓷是一类具有电光效应的功能陶瓷, 由于其兼具传统陶瓷耐高温、抗腐蚀、高硬度以及优异的机械性能等特性, 从而成为光电领域中的关键材料. 而当前应用较多的是对环境危害较大的铅基透明铁电陶瓷, 因此开发兼具光效应和电效应的无铅透明铁电陶瓷成为研究热点之一. 本文在铌酸钾钠基无铅压电陶瓷掺杂改性研究的基础上, 采用传统的固相合成法, 制备了铌酸钾钠基无铅透明铁电陶瓷 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94-3x}\text{Li}_{0.06}\text{La}_x\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_3$ (KNLTN- La_x ; $x = 0, 0.01, 0.015, 0.02$), 并对其晶体结构、微观形貌、透过率和电学性能进行了研究分析. 研究表明, La^{3+} 掺杂提高了铌酸钾钠基陶瓷的透过率, 掺杂量 $x = 0.02$ 的陶瓷样品在可见光范围透过率达到 50%, 在红外光附近的透过率则接近 60%. La^{3+} 掺杂量 $x = 0.01$ 时压电常数 (d_{33}) 达到 110 pC/N, 机电耦合系数 (k_p) 达到 0.267. 此外陶瓷样品具有明显的铁电体特征, 居里温度高于 400 °C, 呈现出理想的弛豫铁电体特征, 是一种有望取代铅基透明铁电陶瓷的环境友好型无铅透明铁电陶瓷.

关键词: 铌酸钾钠, 无铅透明铁电陶瓷, 透过率, 电学性能**PACS:** 77.84.-s, 77.80.Jk, 78.20.-e**DOI:** 10.7498/aps.69.20201317

1 引言

传统陶瓷材料具有高熔点、高硬度、耐腐蚀等优点, 但通常都是不透明的. 在 20 世纪 60 年代, 科研人员在研究过程中发现一些致密多晶的陶瓷材料除具有传统陶瓷的典型特性外, 还表现出高透明性^[1]. 这类陶瓷材料在某些光学性能上与同材质的单晶材料相近, 在光学、激光技术、高温技术、无线电子技术以及特种仪器制造等国防和民用领域具有特殊的作用^[2-6]. 透明铁电陶瓷作为新型光电功能材料受到国际上的广泛关注, 是功能材料的研究热点之一.

锆钛酸镧 (PLZT) 陶瓷是一种典型的具有高的光学透过率以及优异的铁电、压电、电光等多种效应的透明铁电陶瓷材料^[7-10]. 但是这种材料和

锆钛酸铅 (PZT) 压电陶瓷一样, 主要成分是氧化铅 (PbO), 对人类和生态环境危害严重. 此外, 当前制备透明铁电陶瓷的工艺相对复杂^[11-14], 限制了其工业化应用. 因此开发和研究无铅透明铁电陶瓷, 实现器件的无铅化以及常规化制备是一项紧迫且具有重大社会经济意义的课题. 当前铌酸钾钠 (KNbO_3 - NaNbO_3 , KNN) 基无铅压电陶瓷由于具有优异的压电性能和高的居里温度而成为替代铅基陶瓷的理想材料^[15,16].

在对 KNN 基陶瓷进行掺杂改性的研究中, 发现 La 掺杂后 KNN 陶瓷样品透明度良好. 在 La 掺杂 KNN 基陶瓷体系中, La^{3+} (离子半径 1.06 Å) 进入到 KNN 陶瓷钙钛矿结构 (ABO_3) 中的 A 位, 取代 Na^+ (离子半径 1.39 Å) 和 K^+ (离子半径 1.64 Å), 形成铌酸镧 (LaNbO_4)^[17,18], 从而与铌酸钾 (KNbO_3) 和铌酸钠 (NaNbO_3) 形成新的系统. 而 LaNbO_4 是

† 通信作者. E-mail: liuyong2049@126.com

一种稀土铌酸盐, 室温下为单斜结构, 具有铁弹性, 在形状记忆效应方面具有十分独特的应用价值^[18,19]. 本文利用 La^{3+} 掺杂, 采用传统陶瓷制备工艺制备出透明度良好的陶瓷体, 在此基础上, 对其相结构、透过率和电学性能做了进一步的研究.

2 实 验

实验原料为 K_2CO_3 (99%), Na_2CO_3 (99.8%), Li_2CO_3 (98%), Nb_2O_5 (99.5%), Ta_2O_5 (4N) 和 La_2O_3 (4N). 将上述原料放入烘箱 (设置温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$) 干燥 2 h 后, 按照化学式 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94-3x}\text{Li}_{0.06}\text{La}_x\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_3$ (KNLTN- La_x ; $x = 0, 0.01, 0.015, 0.02$) 进行称量配料. 利用行星式球磨机 (尼龙罐、氧化锆球) 以无水乙醇为球磨介质, 按照 120 r/min 的转速球磨 8 h. 球磨后烘干, 压块后在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下预烧 2 h. 将预烧后得到的块料粉碎后进行二次球磨. 将瓷料烘干后, 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下进行烧杂处理, 除去在混料过程中可能引入的有机杂质. 然后在瓷料中加入占料重 8% 左右的聚乙烯醇 (PVB) 黏结剂, 研磨均匀, 在 3 MPa 条件下进行预压, 然后研碎过筛 (50 目筛), 将这些颗粒作为干压原料. 将上一步骤得到的瓷料颗粒在 1.25 MPa 下压成直径 12 mm , 厚度 $0.5\text{--}1.0\text{ mm}$ 的陶瓷片. 陶瓷片经过排塑处理后, 在 $1100\text{--}1180\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内进行常规常压烧结. 鉴于碱金属元素 K 和 Na 的易挥发性, 在烧结过程中采用埋烧法, 并用坩埚密封. 在陶瓷样品周围埋以与样品化学成分相同的熟料粉. 由于熟料粉中的碱金属元素较易挥发, 从

而在密闭的坩埚中形成 K, Na 等气氛, 从而抑制了样品中 K, Na 等的挥发, 保持化学计量比的稳定. 为测试样品的相关电学性能, 还需对样品进行烧银上电极处理 (烧银温度为 $740\text{ }^\circ\text{C}$).

材料表征利用德国 Bruker 公司的 D8 Advance X 射线粉末衍射仪测定陶瓷样品的相组成及晶体结构, 利用日本电子公司生产的 JSM-6380 型扫描电子显微镜对陶瓷样品的微观形貌进行分析表征, 用日本岛津公司的 UV-3600 紫外可见近红外光谱仪测试样品的透过率, 利用美国安捷伦公司生产的 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪来测试样品介电性能, 采用德国 aix-ACCT 公司生产的 TF Analyzer 2000 FE-Module 铁电分析仪测试样品的铁电性能, 使用南京民盛电子仪器有限公司生产的耐压测试仪 MS2671A 对样品进行极化处理, 用江苏联能电子技术有限公司生产的 YE2730A 型准静态测量仪测试样品的压电常数, 使用美国安捷伦公司生产的 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪测量陶瓷样品的谐振频率 f_r 和反联谐振频率 f_a , 并根据 IEEE 标准, 用谐振法和反谐振法测量 k_p . 计算公式如下:

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

3 结果与讨论

3.1 晶体结构分析

图 1 为 KNLTN- La_x 陶瓷的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 对于纯的 KNLTN 陶瓷, 其主晶相为正交相

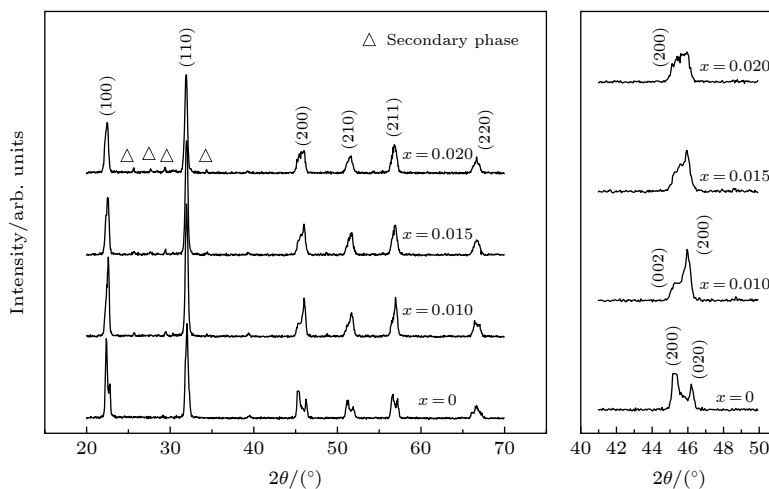


图 1 KNLTN- La_x 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of KNLTN- La_x ceramics.

结构. 从 XRD 图谱可以看出 La^{3+} 掺杂明显改变了陶瓷的相结构. 陶瓷样品在 45° 左右的衍射峰发生了明显的变化, 其分峰形状由前高后低变为前低后高, 然后分峰情况逐渐减弱, 表明晶体结构的对称性不断提高, 样品的主晶相由正交相过渡到四方相, 然后逐渐变为立方相^[20]. 此外随着 La^{3+} 掺杂量的增加, 逐渐产生了第二相, 经分析确定第二相为 $\alpha\text{-LaNb}_5\text{O}_{14}$ (PDF#310664). Zhang 和 Zhao^[21] 在研究过程中也发现此杂相. $\alpha\text{-LaNb}_5\text{O}_{14}$ 是由于 La^{3+} 过量, 然后与 Nb^{5+} 进一步反应生成的^[18,21]. $\alpha\text{-LaNb}_5\text{O}_{14}$ 属于稀土铌酸盐类化合物, 具有正交相结构, 是一种亚稳相^[18]. 从 XRD 图谱还可以得出, 随 La^{3+} 掺杂量的增加, 晶体结构的对称性不断提高, 而对称性的提高有助于削弱各向异性, 从而在一定程度上提高陶瓷的透明度.

利用 GwBasic 软件结合 XRD 数据计算陶瓷样品的晶胞参数. 表 1 列出了 KNLTN-La_x 陶瓷样品的晶胞参数. 从表 1 可以明显地看出, 掺杂量较

小时, 样品晶体结构的对称性是不断提高的, 其中掺杂量为 0.015 时对称性最高, 接近立方相. 但当掺杂量为 0.02 时, 由于晶格畸变以及第二相的增加影响了陶瓷晶体结构的对称性.

3.2 微观形貌分析

图 2 为 KNLTN-La_x 陶瓷的扫描电子显微镜 (SEM) 图. 可以明显看出 La^{3+} 掺杂可以有效抑制晶粒尺寸. 掺杂量为 0.01 和 0.015 的样品, 晶粒尺寸普遍都在 $1\ \mu\text{m}$ 以下. 随着 La^{3+} 掺杂量继续增加, 晶粒出现团簇现象, 晶界变得模糊, 类似的实验现象也同样出现在 KNN-LaAlO_3 体系中^[22]. 根据丁达尔效应原理, 微粒尺寸越小对光的散射截面越小, 越有利于光线通过^[23]. 因此足够小的晶粒尺寸能够提高陶瓷的透明度. 此外还可以看出掺杂量为 0.015 的陶瓷样品较为致密, 气孔较少.

图 3 为 KNLTN-La_x 陶瓷的密度以及相对密度和组分变化之间的关系图. 利用阿基米德原理测

表 1 KNLTN-La_x 陶瓷的晶胞参数
Table 1. Lattice parameters of KNLTN-La_x ceramics.

KNLTN-La_x	$a/\text{\AA}$	标准差	$b/\text{\AA}$	标准差	$c/\text{\AA}$	标准差
$x = 0$	4.00134	0.00327	3.92609	0.00424	3.96078	0.02185
$x = 0.01$	3.96785	0.00707	3.96785	0.00707	3.89268	0.07532
$x = 0.015$	3.96225	0.00393	3.96225	0.00393	3.96067	0.04487
$x = 0.02$	3.96368	0.00229	3.96368	0.00229	4.01192	0.02727

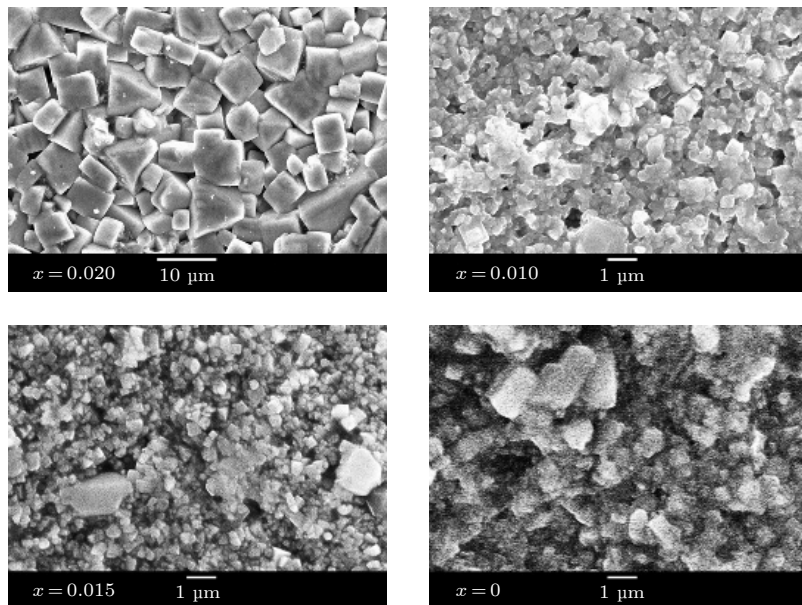


图 2 KNLTN-La_x 陶瓷的 SEM 图
Fig. 2. SEM images of KNLTN-La_x ceramics.

定了陶瓷样品的密度, 利用 XRD 测出的晶胞参数, 结合 (2) 式和 (3) 式可计算出陶瓷样品的理论密度和相对密度:

$$\rho_{\text{theory}} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}, \quad (2)$$

$$\rho_{\text{relative}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{theory}}} \times 100\%. \quad (3)$$

在 (2) 式和 (3) 式中 ρ_{theory} 为理论密度, ρ 为实验密度, ρ_{relative} 为相对密度, Z 为单位晶胞原子数, M 为摩尔质量, N_A 为阿伏伽德罗常数, V 为晶胞体积. 从图 3 可看出陶瓷密度在 KNLTN-La_{0.015} 处达到了最大值. 此处的实验结果也与图 2 的 SEM 图形成了很好的对应关系. 此外所有陶瓷样品的相对密度都在 95% 以上, 其中掺杂量为 0.015 和 0.02 的陶瓷样品相对密度超过了 98%. 高的致密度有利于陶瓷样品透明度的提高.

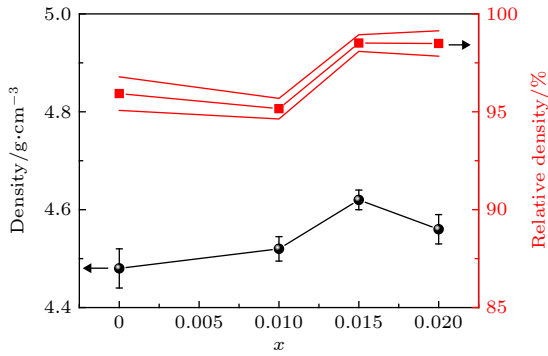


图 3 KNLTN-La_x 陶瓷的密度和相对密度

Fig. 3. Density and relative density of KNLTN-La_x ceramics.

3.3 光学性质分析

图 4 为 KNLTN-La_x 陶瓷的透过率, 可以看出, La³⁺ 掺杂显著提高了陶瓷样品的透过率, 对于 $x = 0.02$ 的陶瓷样品, 其在可见光范围透过率达到 50%, 相比于未掺杂的样品 (透过率为 22.34%) 提高了 122%. 在红外光附近的透过率则接近 60%, 相比于未掺杂的样品 (透过率为 27.78%) 提高了 116%. 这是由于随着 La³⁺ 掺杂量的增加, 陶瓷样品晶体结构的立方化程度提高, 削弱了各向异性, 从而大幅提高了样品透过率. 图 5 为 KNLTN-La_x 陶瓷样品的数码照片. 样品厚度均为 0.25 mm, 从图 5 可以清晰地对比各组分样品的透明度. 与铅基透明铁电陶瓷比较, KNLTN-La_x 陶瓷的透过率仍有待提高.

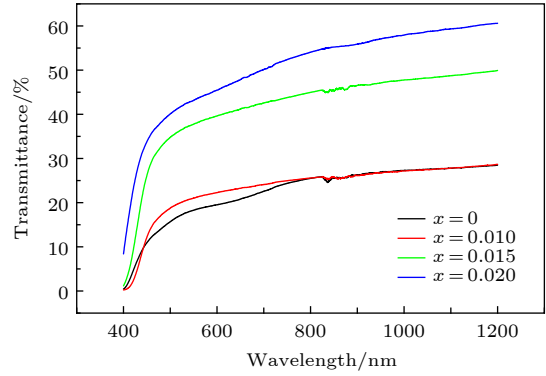


图 4 KNLTN-La_x 陶瓷的透过率

Fig. 4. Optical transmittance of KNLTN-La_x ceramics.

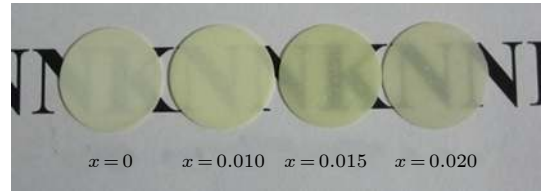


图 5 KNLTN-La_x 陶瓷的数码照片

Fig. 5. Digital pictures of KNLTN-La_x ceramics.

3.4 电学性能分析

图 6 为 KNLTN-La_x 陶瓷在室温下, 10 Hz 频率下测试出的电滞回线. 从图 6 可以看出 La³⁺ 掺杂后, 陶瓷样品电滞回线矩形度逐渐下降, 表明 La³⁺ 掺杂削弱了陶瓷的铁电性, 这是由于 La³⁺ 掺杂造成晶体结构的对称性增加, 但同时从图 6 可以确定掺杂后的陶瓷样品仍具有铁电体特征. La³⁺ 掺杂在一定程度上提高了透明度, 但是同时也弱化了 KNN 的铁电性能. 对于压电陶瓷而言, 其电学性能源于结构的不对称性. 但对称的结构更有利于获得较高的透明度, 因此需要均衡二者之间关系.

图 7 给出了 KNLTN-La_x 陶瓷样品的介电常数在不同测试频率下随温度的变化. 所有组分的陶瓷样品在测试温度区间范围内均具有 2 个介电峰. 分别对应着正交→四方结构的铁电-铁电相变和四方→立方结构的铁电-顺电相变^[20]. 对于同一测试频率下的陶瓷样品, 随着 La³⁺ 掺杂量的增加, 陶瓷样品的介电峰不断宽化, 表现出弥散相变的特征, 同时介电峰值不断减小, 居里温度不断下降. 而对于单个组分的陶瓷样品, 其介电峰随频率的增加不断宽化, 且峰值下降, 表现出频率色散的特征. 图 7 所反映的弥散相变和频率弥散均为典型的铁电弛豫现象^[24].

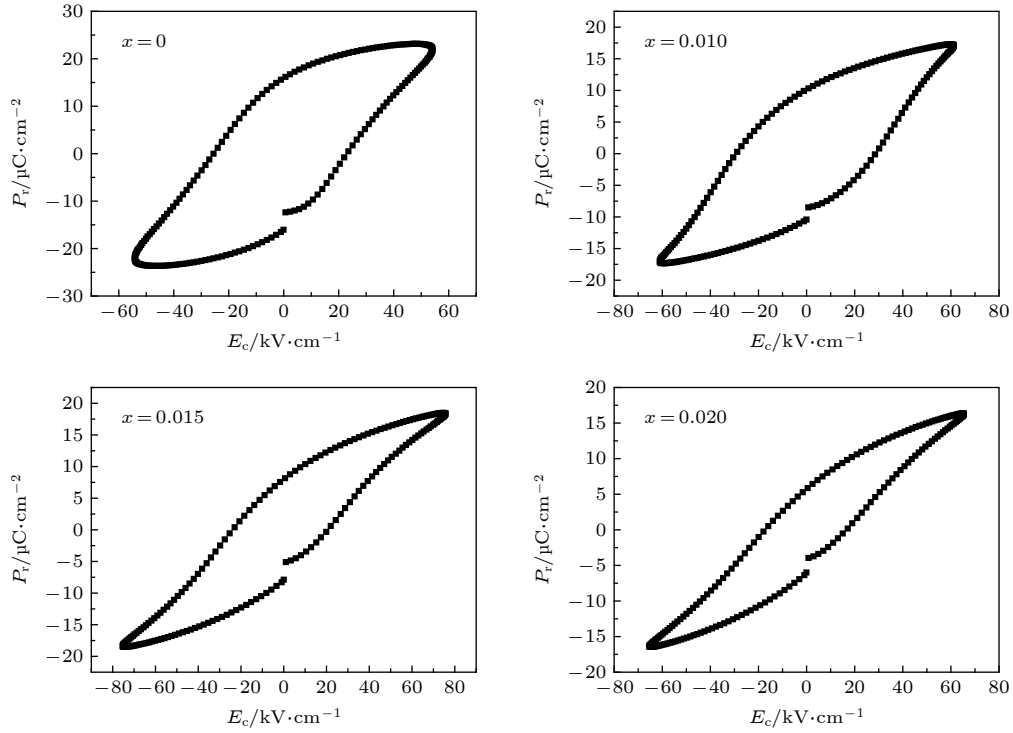

 图 6 室温下 KNLTN-La_x 陶瓷的电滞回线

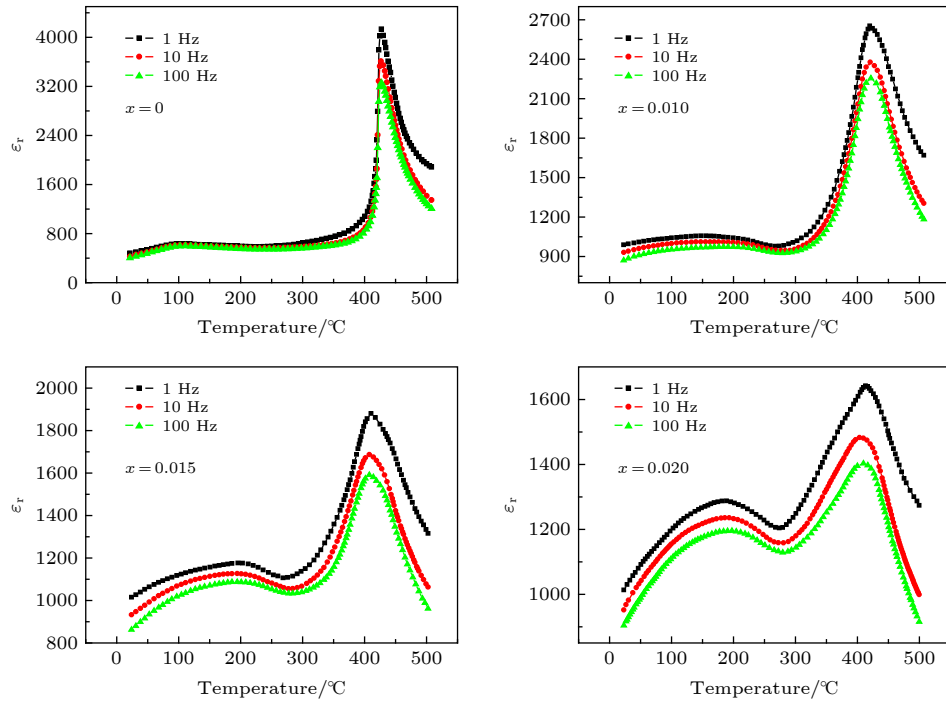
 Fig. 6. P - E hysteresis loops of KNLTN-La_x ceramics in room temperature.

 图 7 KNLTN-La_x 陶瓷的介电常数在不同测试频率下随温度的变化

 Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant for KNLTN-La_x ceramics measured at different frequency.

对于弛豫性铁电体, 其还有一个重要特征就是具有非居里-外斯行为, 即在高于 $T_{\max}$ 的温度区间内, 介电常数与温度的关系不符合居里-外斯定律 [25,26].

居里-外斯定律用来描述典型铁电体的介电常数 ϵ_r 在居里温度 T_c 以上时与温度 T 之间的几何关系:

$$\epsilon_r = C(T - T_0)^{-1}, \quad T > T_0, \quad (4)$$

其中 ε_r 为介电常数, C 为居里-外斯常数, T 为温度, T_0 为居里-外斯温度.

此外另一个参数 ΔT_m 用来表征偏离居里-外斯定律的程度, 定义为

$$\Delta T_m = T_{cw} - T_m(^{\circ}\text{C}), \quad (5)$$

其中, T_{cw} 代表介电常数 ε_r 开始符合居里-外斯定律的起始温度, T_m 代表介电常数出现峰值时的温度 (即 T_c). ΔT_m 的数值可以通过作图得出.

另外 Uchino 和 Nomura^[27] 提出一个经验公式来描述呈现弥散相变铁电体的相变的弛豫度, 表示为

$$1/\varepsilon_r - 1/(\varepsilon_r)_{\max} = (T - T_c)^{\gamma}/C, \quad (6)$$

式中, $(\varepsilon_r)_{\max}$ 为介电常数的峰值, C 和 γ 都是常数, C 为居里-外斯常数, γ 为弥散性指数, 其数值介于 1—2, 值越大, 弥散越明显, 1 表示正常铁电体, 2 表示理想的弛豫铁电体.

通过推导弥散性指数 γ , 对本体系的弛豫相变现象进行进一步的分析研究. 目前常用的计算弥散性指数 γ 的方法具体步骤如下: 对介电常数的倒数 $1000/\varepsilon_r$ 大于 T_m 的部分做切线, 切线与介电常数倒数的交点对应的温度就是 T_{cw} , 即介电常数 ε_r 开始符合居里-外斯定律的起始温度 (图 8). 在 T_{cw} 和 T_m 的温度范围内对 (6) 式两边同取对数后作曲线 (图 9), 作图得出曲线的斜率即为弥散性指数 γ . 各组分对应的数值列于表 2 中.

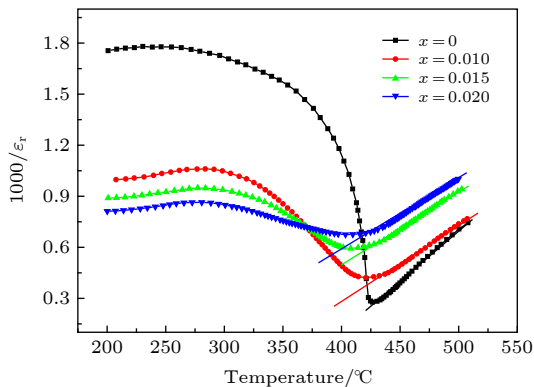


图 8 10 kHz 下 KNLTN-La_x 陶瓷的介电常数倒数与温度的关系

Fig. 8. Inverse dielectric constant ($1/\varepsilon_r$) as a function of temperature at 10 kHz for KNLTN-La_x ceramics.

从图 9 以及表 2 可以看出, 对于这一体系的陶瓷, 随着掺杂量的增加, 陶瓷的弥散性指数逐渐增大, 说明陶瓷材料的弛豫度不断增大.

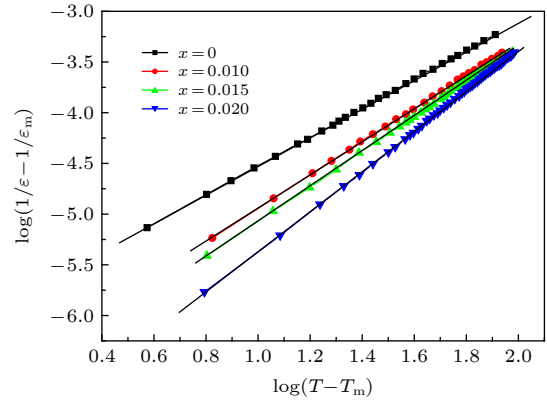


图 9 KNLTN-La_x 陶瓷的 $\log(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ 与 $\log(T - T_m)$ 的关系

Fig. 9. Plot of $\log(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ as a function of $\log(T - T_m)$ for KNLTN-La_x ceramics.

表 2 KNLTN-La_x 陶瓷在 10 kHz 下的 T_{cw} , T_m , ΔT_m 和 γ 的数值

Table 2. The parameters T_{cw} , T_m , ΔT_m and γ for the ceramics at 10 kHz.

x	0	0.01	0.015	0.02
T_{cw}	433	443	440	437
T_m	427	421	408	403
ΔT_m	6	22	32	34
γ	1.424	1.624	1.714	1.918

在掺杂量 $x = 0.02$ 时, 弥散性指数达到 1.918, 已接近理想弛豫铁电体状态对应的弥散性指数值 2.

图 10 为 KNLTN-La_x 陶瓷的压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 随 x 的变化. 从图 10 可以看出, d_{33} 和 k_p 随 La³⁺ 掺杂量的增加先增加后降低. 掺杂量 $x = 0.01$ 时, 压电性能最好, d_{33} 达到 110 pC/N, k_p 达 0.267, 相比于未掺杂的样品分别提高了 32.53% 和 33.50%. 这是由于陶瓷结构由正交相向四方相

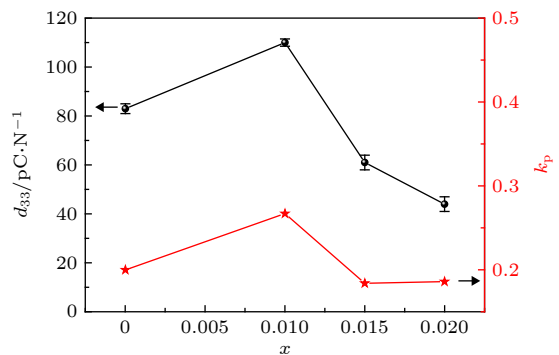


图 10 KNLTN-La_x 陶瓷的压电常数、机电耦合系数随 x 的变化

Fig. 10. The d_{33} and k_p of KNLTN-La_x ceramics as a function of x .

结构转变, 在两相共存的状态有利于压电性能的提高. 随着掺杂量的进一步提高, 压电性能下降, 这是由于陶瓷结构的对称性提高, 弱化了压电性能.

4 结 论

本文利用传统的陶瓷制备工艺制备出了具有较高透过率的无铅铁电陶瓷体系. 实验结果表明, La^{3+} 掺杂能够提高 KNN 陶瓷结构的对称性, 抑制陶瓷晶粒的生长, 提高材料的致密度, 从而提高陶瓷的透过率. 掺杂量 $x = 0.02$ 的陶瓷样品, 其在可见光范围内的透过率达到 50%, 在红外光附近的透过率则接近 60%, 相比于未掺杂的样品分别提高了 122% 和 116%. 并且掺杂后的 KNN 陶瓷仍具有良好的电学性能, 陶瓷样品具有明显的铁电体特征, 居里温度高于 400 °C, 掺杂量 $x = 0.01$ 时 d_{33} 达到 110 pC/N, k_p 达到 0.267, 相比于未掺杂的样品分别提高了 32.53% 和 33.50%. 此外, 掺杂后陶瓷样品呈现出理想的弛豫铁电体特征. 相比于单晶材料以及铅基透明铁电陶瓷, 其制备工艺相对简单, 成本较低, 在光电器件领域具有实际应用前景.

感谢烟台大学环境与材料工程学院徐志军教授和烟台大学核装备与核工程学院初瑞清教授的大力支持和讨论.

参考文献

- [1] Lan G Z 2008 *Chem. Eng. Equip.* **1** 46 (in Chinese) [兰国政 2008 化学工程与装备 **1** 46]
- [2] Xu Y H 1978 *Ferroelectric and Piezoelectric Materials* (Beijing: Science Press) p207 (in Chinese) [许煜寰 1978 铁电与压电材料 (北京: 科学出版社) 第207页]
- [3] Xiao Z H, Yu S J, Li Y M, Ruan S C, Kong L B, Huang Q, Huang Z G, Zhou K, Su H B, Yao Z J, Que W X, Liu Y, Zhang T S, Wang J, Liu P, Shen D Y, Allix M, Zhang J, Tang D Y 2020 *Mater. Sci. Eng., R.* **139** 100518
- [4] Zhu Q Q, Yang P F, Wang Z Y, Hu P C 2020 *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 2426
- [5] Peng B, Shi Q W, Huang W X, Wang S S, Qi J Q, Lu T C 2018 *Ceram. Int.* **44** 13674
- [6] Terakado N, Yoshimine T, Kozawa R, Takahashi Y, Fujiwara T 2020 *RSC Adv.* **10** 22352
- [7] Haertling G H 1987 *Ferroelectrics* **75** 25
- [8] Feng Z H, Lin L, Wang Z Z, Zheng Z Q 2017 *Opt. Commun.* **399** 40
- [9] Chen Y J, Sun D Z, Zhu Y Y, Zeng X, Ling L, Qiu P S, He X Y 2020 *Ceram. Int.* **46** 6738
- [10] Zeng X, Xu C X, Xu L 2019 *J. Lumin.* **213** 61
- [11] Zhang H, Wang H, Gu H G, Zong X, Tu B T, Xu P Y, Wang B, Wang W M, Liu S Y, Fu Z Y 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 4057
- [12] Wu X, Lu S B, Kwok K W 2017 *J. Alloys Compd.* **695** 3573
- [13] Lin C, Wang H J, Ma J Z, Deng B Y, Wu X, Lin T F, Zheng X H, Yu X 2020 *J. Alloys Compd.* **826** 154249
- [14] Yu S, Carloni D, Wu Y 2020 *J. Am. Ceram. Soc.* **103** 4159
- [15] Zhang M, Yang H B, Li D, Lin Y 2020 *J. Alloys Compd.* **829** 154565
- [16] Liu Y, Chu R Q, Xu Z J, Zhang Y J, Chen Q, Li G R 2011 *Mater. Sci. Eng., B* **176** 1463
- [17] Yang D, Yang Z Y, Zhang X S, Wei L L, Chao X L, Yang Z P 2017 *J. Alloys Compd.* **716** 21
- [18] Li Y Y 2010 *M.S. Thesis* (Nanchang: Nanchang Hangkong University) (in Chinese) [李艳艳 2010 硕士学位论文 (南昌: 南昌航空大学)]
- [19] Jian L, Wayman C M 1995 *Acta Mater.* **43** 3893
- [20] Guo Y P, Kakimoto K, Ohsato H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4121
- [21] Zhang P, Zhao Y G 2015 *Mater. Lett.* **161** 620
- [22] Yang Z Y 2016 *M.S. Thesis* (Xi'an: Shaanxi Normal University) (in Chinese) [杨振宇 2016 硕士学位论文 (西安: 陕西师范大学)]
- [23] Geng Z M 2015 *M. S. Thesis* (Changzhou: Changzhou University) (in Chinese) [耿志明 2015 硕士学位论文 (常州: 常州大学)]
- [24] Thomas N W 1990 *J. Phys. Chem. Solids* **51** 1419
- [25] Hao J G 2010 *M.S. Thesis* (Liaocheng: Liaocheng University) (in Chinese) [郝继功 2010 硕士学位论文 (聊城: 聊城大学)]
- [26] Liu T 2007 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [刘涛 2007 博士学位论文 (上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所)]
- [27] Uchino K, Nomura S 1982 *Ferroelectr. Lett. Sect.* **44** 55

Preparation and properties of multi-effect potassium sodium niobate based transparent ferroelectric ceramics

Liu Yong^{1)†} Xu Zhi-Jun²⁾ Fan Li-Qun¹⁾ Yi Wen-Tao¹⁾
Yan Chun-Yan¹⁾ Ma Jie¹⁾ Wang Kun-Peng¹⁾³⁾

1) (*College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China*)

2) (*School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China*)

3) (*Kirchhoff Institute of Physics, Heidelberg University, Heidelberg 69120, Germany*)

(Received 12 August 2020; revised manuscript received 24 August 2020)

Abstract

Traditional transparent materials, including glasses and polymers, are chemically unstable and mechanically weak. Single crystals of some inorganic materials are also optically transparent, which are more stable than glasses and polymers. The fabrication of crystals, however, is relatively slow. Fortunately, transparent ceramics emerge as a promising candidate. Transparent ferroelectric ceramic is a kind of transparent ceramic with electro-optic effect, which also has excellent characteristics of conventional ceramics with excellent mechanical properties, resistance to high temperature, resistance against corrosion, and high hardness. Lead based transparent ferroelectric ceramic dominates this field for many years due to its superior electro-optic effect. Owing to the high toxicity of lead oxide, however, its development is significantly hampered. Therefore, it is greatly urgent to develop the lead-free transparent ferroelectric ceramics with excellent properties to replace the traditional lead based ceramics. In this paper, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94-3x}\text{Li}_{0.06}\text{La}_x\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_3$ (KNLTN- La_x ; $x = 0, 0.01, 0.015, 0.02$) lead-free transparent ferroelectric materials are fabricated by the conventional solid state reaction method and ordinary sintering process. The dependence of microstructure, phase structure, optical transmittance and electrical properties of the ceramic on composition are systemically investigated. The transparent ferroelectric ceramic with relaxor-behavior is obtained at $x = 0.02$. The optical transmittance of the ceramic near infrared region is as high as 60%. Meanwhile, the electrical properties of the ceramic at $x = 0.01$ still maintains a relatively high level ($d_{33} = 110 \text{ pC/N}$, $k_p = 0.267$). In addition, the Curie temperature for each of all the samples is higher than 400 °C. These results suggest that this material might be a novel and promising lead-free material that could be used in a large variety of electro-optical devices.

Keywords: potassium sodium niobate, lead-free transparent ferroelectric ceramics, optical transmittance, electrical properties

PACS: 77.84.-s, 77.80.Jk, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.69.20201317

† Corresponding author. E-mail: liuyong2049@126.com