

温度稳定性优异的 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 基压电陶瓷 及其 1-3 型换能器

高天宇¹, 刘东¹, 赵思雪², 邓伟³, 张波萍¹, 朱立峰¹

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京建筑材料科学研究总院, 北京 100041; 3. 佛山(华南)新材料研究院, 佛山 528200)

摘要: 铌酸钾钠($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, KNN)基压电陶瓷具有优异的压电系数(Piezoelectric Coefficient, d_{33})和高居里温度(Curie Temperature, T_C), 是最有潜力取代铅基压电陶瓷的无铅压电陶瓷体系。然而, 相比铅基压电陶瓷体系, KNN 基陶瓷体系的 d_{33} 温度稳定性较差, 影响了其实际应用。针对该问题, 本研究采用常规固相烧结法和织构工程设计制备了具有单一四方相(T相)的($K_{0.5}Na_{0.5}$)_{0.96}Li_{0.04}(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O₃-(Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO₃(KNLNS-BNZ)织构压电陶瓷。研究发现: 相比非织构陶瓷, KNLNS-BNZ 织构陶瓷不仅具有更优异的压电系数($d_{33}=256\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$)和纵向机电耦合系数(Longitudinal Electromechanical Coupling Coefficient, $k_{33}=34\%$), 而且具有更优良的 d_{33} 和 k_{33} 温度稳定性。在温度范围 25~250 °C 之间, KNLNS-BNZ 织构陶瓷 d_{33} 和 k_{33} 的变化率分别为 12% 和 4%。此外, 本工作制备并研究了由 KNLNS-BNZ 织构陶瓷和环氧树脂组成的 1-3 型换能器。该 1-3 型换能器不仅具有大带宽(BW=61.2%)和优良的信号强度($f_c=1\text{ MHz}$), 而且具有良好的温度稳定性。当测量温度升高到 100 °C 时, 其带宽 BW 和中心频率 f_c 分别为 58.7% 和 0.94 MHz, 与室温下的测量结果相比其变化率分别为 4% 和 6%。以上结果表明, KNLNS-BNZ 无铅压电陶瓷具有良好的压电性能和优异的温度稳定性, 并且基于此制备的 1-3 型换能器可为新型无铅压电陶瓷的实际应用提供参考。

关键词: 铌酸钾钠; 织构陶瓷; 压电性能; 换能器

中图分类号: TM282 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)03-0297-08

$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -based Piezoelectric Ceramics: Excellent Temperature Stability and Application in Type 1-3 Transducer

GAO Tianyu¹, LIU Dong¹, ZHAO Sixue², DENG Wei³, ZHANG Boping¹, ZHU Lifeng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Beijing Building Materials Academy of Sciences Research, Beijing 100041, China; 3. Foshan (Southern China) Institute for New Materials, Foshan 528200, China)

Abstract: Potassium-sodium niobate ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) based piezoelectric ceramics are considered the most potential lead-free piezoelectric ceramics due to their excellent piezoelectric coefficient (d_{33}) and high Curie temperature (T_C). However, the temperature stability of its d_{33} is poor in comparison with the Pb-based piezoelectric ceramics. To solve

收稿日期: 2024-10-08; 收到修改稿日期: 2024-10-29; 网络出版日期: 2024-12-11

基金项目: 国家自然科学基金(52272104); 北京科技大学青年教师学科交叉研究滚动项目(FRF-IDRY-GD23-001)

National Natural Science Foundation of China (52272104); Interdisciplinary Research Project for Young Teachers of USTB (Fundamental Research Funds for Central Universities) (FRF-IDRY-GD23-001)

作者简介: 高天宇(2002-), 男, 硕士研究生. E-mail: m202420440@xs.ustb.edu.cn

GAO Tianyu (2002-), male, Master candidate. E-mail: m202420440@xs.ustb.edu.cn

通信作者: 赵思雪, 高级工程师. E-mail: zhaosixue@whut.edu.cn; 朱立峰, 副教授. E-mail: zhu@ustb.edu.cn

ZHAO Sixue, senior engineer. E-mail: zhaosixue@whut.edu.cn; ZHU Lifeng, associate professor. E-mail: zhu@ustb.edu.cn

this problem, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\text{Li}_{0.04}(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3-(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{ZrO}_3$ (KNLNS-BNZ) piezoelectric ceramic with a single tetragonal phase (T phase) was designed and prepared by the conventional solid-state sintering method and texture engineering. It was found that KNLNS-BNZ-based textured ceramic with T phase at room temperature not only possessed a good piezoelectric coefficient ($d_{33}=256 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$) and a longitudinal electromechanical coupling coefficient ($k_{33}=34\%$), but also exhibited excellent temperature stability of d_{33} and k_{33} in comparison to the non-textured ceramics. The change rates of d_{33} and k_{33} for KNLNS-BNZ-based textured ceramics were 12% and 4% with the measured temperature of 25–250 °C, respectively. In addition, the 1-3 type transducer composed of KNLNS-BNZ-based textured ceramics and epoxy resin was also prepared and investigated. This 1-3 type transducer not only exhibited a large bandwidth (BW=61.2%) and excellent signal strength ($f_c=1 \text{ MHz}$), but also showed excellent temperature stability. As the measured temperature increased to 100 °C, its bandwidth BW and center frequency f_c were 58.7% and 0.94 MHz, whose rates of change were 4% and 6% in comparison to the results measured at room temperature, respectively. All these results show that KNLNS-BNZ lead-free piezoelectric ceramics have good piezoelectric properties and excellent temperature stability, and the 1-3 type transducer prepared by KNLNS-BNZ can provide reference for the practical application of new lead-free piezoelectric ceramics.

Key words: potassium-sodium niobate; textured ceramic; piezoelectric property; transducer

压电陶瓷能够实现机械能与电能之间的高效转换,已成为航空航天、医疗器械等领域的重要材料,被广泛应用于超声波雾化器、换能器、倒车雷达、点火器、声呐等现代化电子器件^[1]。数据显示,2019年压电器件的全球市场价值估计为251亿美元^[2],2024年为356.4亿美元,预计到2030年将达到597.8亿美元,复合年增长率为9.0%。在众多压电陶瓷中,锆钛酸铅(PZT)以其高 T_C 、优异的压电性能和良好的稳定性占据了99%的市场份额^[3]。然而,由于铅元素易挥发并能够溶于水,在生产应用的整个过程中,对环境和人体健康造成了不可避免的危害^[4-5]。随着环保意识的提高和可持续发展需求的提出,全球多个国家和地区已经出台了限制电子产品中铅等有害物质使用的法规,如2006年,欧盟通过了众所周知的《废弃电气和电子设备指令》和《限制在电气和电子设备中使用某些有害物质指令》^[6],我国信息产业部也颁布了《电子信息产品生产污染防治管理办法》^[7]。因此,研发新型环境友好的高性能无铅压电陶瓷是一项紧迫且具有重大意义的任务。

目前主流的无铅压电陶瓷体系有 $\text{BaTiO}_3(\text{BT})$ 、 $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3(\text{BNT})$ 、 $\text{BiFeO}_3(\text{BF})$ 、 $(\text{K,Na})\text{NbO}_3(\text{KNN})$ 等钙钛矿结构的铁电体^[4,8],其中,KNN基压电陶瓷由于具有高 T_C 和优异的 d_{33} 等特点而被认为是最有潜力替代铅基压电陶瓷的候选材料之一^[9]。特别是2004年,Saito等^[10]利用织构模板法制备出 d_{33} 高达 $416 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 的KNN陶瓷,可与PZT-4($d_{33}=415 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$)相媲美。在此之后,KNN基无铅压电陶瓷受到了研究者的广泛关注。经过近20年的发展,KNN基

压电陶瓷的各方面性能取得了显著提高,尤其是其 d_{33} 实现了大的突破,该性能的提升措施可以归纳为以下几个方面。(1)相结构调控,构建多相共存体系提高压电性能^[11-15]。例如 Xu 等^[11]在 $(1-x-y)(\text{K}_{1-w}\text{Na}_w)(\text{Nb}_{1-z}\text{Sb}_z)\text{O}_3-y\text{BaZrO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{HfO}_3$ 体系中构建了菱方相(R)-四方相(T)相界,由于室温(RT)下 R-T 两相共存,该陶瓷获得了高 $d_{33}((570\pm10) \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1})$; Tao 等^[12]报道在 RT 下具有 R-O-T(O 代表正交相)多相共存的 $(0.96-x)\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-0.04\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3-0.4\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{AgSbO}_3$ 陶瓷获得了超高的 $d_{33}(650 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1})$,超越了现有的商用 PZT-5H($590 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$)。(2)畴结构优化,生成纳米畴提高压电性能^[11,14,16]。例如 Liu 等^[16]优化了 $0.93(\text{Li}_x\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x})(\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y)\text{O}_3-0.05\text{BaZrO}_3-0.02(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{HfO}_3-1\%\text{MnO}_2$ (1%为质量分数)陶瓷的畴结构,使得该陶瓷的 d_{33} 超过 $500 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$; Xu 等^[11]在 $(1-x-y)(\text{K}_{1-w}\text{Na}_w)(\text{Nb}_{1-z}\text{Sb}_z)\text{O}_3-y\text{BaZrO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{HfO}_3$ 陶瓷中观察到了极小的纳米畴(1~2 nm),该纳米畴的存在使得陶瓷获得了高 $d_{33}((570\pm10) \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1})$ 。(3)采用织构模板法制备特定晶面取向的织构化陶瓷^[17-22]。例如 Li 等^[19]以 NaNbO_3 模板为晶种,制备了具有<001>晶面取向的KNN织构陶瓷,其 $d_{33}\approx 700 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 和 $d_{33}^*\approx 980 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ (任意方向压电系数); Go 等^[21]也报道了<001>晶面取向的 $0.96(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3-(0.04-x)\text{BaZrO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})\text{ZrO}_3$ 织构陶瓷具有超高 $d_{33}(805 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1})$ 。

虽然 KNN 基陶瓷的 d_{33} 取得了显著突破,甚至

可以与铅基压电陶瓷相媲美,但是其他性能仍远不如 PZT 基压电陶瓷,例如 d_{33} 温度稳定性。由于 KNN 体系的多晶相界线(PPT)与 PZT 基陶瓷的准同型相界线(MPB)有着明显的差异^[2],倾斜的 PPT 特征使得 KNN 体系的 d_{33} 温度稳定性较差,影响其实际应用。为了解决这一问题,研究者们做了大量的工作,具体可以归纳为以下几个方面。(1)多组分复合提升 KNN 基陶瓷的 d_{33} 温度稳定性^[23-24]。例如 Zheng 等^[23]通过构建具有多个连续 O-T 相变的多层复合陶瓷 $(1-x)(K_{0.48}Na_{0.52})(Nb_{0.955}Sb_{0.045})O_3-xBi_{0.5}Na_{0.5}ZrO_3-0.2\%Fe_2O_3$ (0.2% 为摩尔百分数),使其 d_{33} 在 25~100 °C 温度范围内的变化幅度低于 6%,同时保持了较高 d_{33} (330 pC·N⁻¹); Song 等^[24]通过构建具有不同相转变温度的多层复合陶瓷体系 $(Li_xNa_{0.52}K_{0.48-x})(Nb_{1-y}Sb_y)O_3-BaZrO_3-(Bi_{0.5}Na_{0.5})HfO_3-1\%MnO_2$ (1% 为质量分数),使多层复合陶瓷的 d_{33} 在 25~150 °C 温度范围内的变化幅度低于 13%,并且 d_{33} 可达到 508 pC·N⁻¹。(2)通过化学离子掺杂构建弥散相转变,拓宽相结构转变的温度区,从而提升 KNN 基陶瓷的 d_{33} 温度稳定性^[19, 25-27]。例如 Cheng 等^[27]报道在 $0.955(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.965}Sb_{0.035})O_3-0.045(Bi_{0.9}In_{0.1})_{0.5}Na_{0.5}ZrO_3-0.15\%Fe_2O_3$ (0.15% 为摩尔百分数)陶瓷中,采用 Bi³⁺和 In³⁺共掺杂的方法调控 R-O 和 O-T 相界线,实现在 25~120 °C 温度范围内的高 d_{33} 温度稳定性,同时 d_{33} =501 pC·N⁻¹。(3)采用织构模板法提升陶瓷压电性能的同时也可增强其 d_{33} 温度稳定性。例如 Li 等^[19]指出 KNN 织构压电陶瓷不仅具有高 d_{33} ≈(490±20) pC·N⁻¹ 和 $d_{33}^* \approx 860$ pm·V⁻¹,而且在 25~180 °C 温度范围内其 d_{33}^* 变化率小于 12%。

虽然上述策略能有效提升 KNN 基压电陶瓷的 d_{33} 温度稳定性,但是它们的有效温度区间一般为 RT~120 °C,远低于 KNN 基陶瓷的 T_C ,也低于铅基压电陶瓷的使用温度区间。为了获得宽温区内 d_{33} 温度稳定性好的 KNN 基无铅压电陶瓷,本研究设计了从 RT 至 T_C 附近均为单一 T 相的 $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}Li_{0.04}(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O_3-(Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO_3$ (KNLNS-BNZ)压电陶瓷体系,并在此基础上进一步采用织构模板法制备 KNLNS-BNZ 织构压电陶瓷。研究发现:KNLNS-BNZ 织构压电陶瓷不仅具有较高的压电性能(d_{33} =256 pC·N⁻¹),而且具有优异的温度稳定性。在 25~250 °C 温度区间内,KNLNS-BNZ 织构压电陶瓷 d_{33} 的变化率低于 12%。此外,本研究还制备了 KNLNS-BNZ 织构陶瓷与环氧树脂组成的 1-3 型换能器。该换能器不仅具有较大的带宽和优

良的信号强度,而且也展示出了优异的温度稳定性。

1 实验方法

1.1 样品制备

以氧化铌(Nb₂O₅, 99.9%)、氧化铋(Bi₂O₃, 99.0%)、纳米二氧化锆(ZrO₂, 99.99%)、氧化锑(Sb₂O₃, 99.0%)、无水碳酸钠(Na₂CO₃, 99.8%)、无水碳酸钾(K₂CO₃, 99.0%)、碳酸锂(Li₂CO₃, 98.0%)等为原料,按照 $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}Li_{0.04}(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O_3-(Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO_3$ 化学式称量、球磨。将球磨后的粉体进行烘干、煅烧、再球磨,得到 KNLNS-BNZ 粉体。

KNLNS-BNZ 非织构陶瓷的制备:将 KNLNS-BNZ 粉体按照质量比为 100:5(5%)加入聚乙烯醇缩丁醛溶液(溶液的胶含量为 3%)进行造粒,在 150 MPa 压力下保压 1 min,获得直径 10 mm、厚度约 1 mm 的素片。然后将素片以 2 °C/min 的速率升温至 600 °C,保温 2 h 去除有机物,冷却后置于马弗炉中在 1100 °C 下保温 3 h,获得 KNLNS-BNZ 非织构压电陶瓷。

KNLNS-BNZ 织构陶瓷的制备:将 KNLNS-BNZ 粉体和流延浆料球磨混合均匀,转速为 250 r/min,球磨时间为 8 h。在流延试剂中加入质量分数为 3%的 NaNbO₃ 模板,混合均匀后进行流延,使 NaNbO₃ 模板平坦且均匀地分布在生胚膜中。将获得的生胚膜片叠层在 70 °C 和 120 MPa 压力下进行热压,得到块状 KNLNS-BNZ 素片。将素片冲压成圆片后以 0.6 °C/min 的速率升温至 600 °C,然后保温 2 h。最后将其放入箱式炉,在 1100 °C 烧结 10 h,得到 KNLNS-BNZ 织构压电陶瓷。

1-3 型换能器的制备:将厚度为 1.5 mm 的 KNLNS-BNZ 织构压电陶瓷进行切削,使用环氧树脂填充细缝,并镀银电极。将 1-3 型复合材料在 3 kV/mm 电场下进行极化,并采用钨粉和环氧树脂混合材料作为背底匹配层,最终获得 1-3 型换能器。

1.2 结构表征与性能测试

利用日本理学 Rigaku 2000V X 射线衍射仪(XRD)表征陶瓷样品的相结构,扫描速度 10 (°)/min,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim60^\circ$;利用日本日立 SU8100 场发射扫描电镜(SEM)观察陶瓷样品的微观结构;利用常州同惠 TH2828S 阻抗分析仪表征陶瓷样品的介电性能;利用美国 Radiant RT6000 铁电分析仪测试陶瓷样品的变温电滞回线;利用中国巨浪变温准静态 d_{33} 测量仪表征陶瓷样品的变温 d_{33} ;利用美国 Agilent4294A 阻抗分析仪测试陶瓷样品的谐振频率(Resonant Frequency, f_r)和反谐振频率

(Antiresonant Frequency, f_a), 从而计算 k_{33} ; 利用中国 CTS-8077PR 超声波脉冲发生接收仪测试 1-3 型换能器的性能。

2 结果与讨论

2.1 KNLNS-BNZ 压电陶瓷的相结构和微观形貌

图 1(a, b)为 KNLNS-BNZ 非织构和织构压电陶瓷的 XRD 图谱。所有样品均为纯的钙钛矿结构, 未发现任何杂相, KNLNS-BNZ 完全固溶。如图 1(a)所示, XRD 结构精修结果表明 KNLNS-BNZ 非织构陶瓷在室温下为单一 T 相, 其晶格常数分别为 $a=b=0.3966$ nm、 $c=0.4003$ nm。图 1(b)为 KNLNS-BNZ 织构陶瓷的 XRD 图谱, 其(001)和(002)晶面特征峰强度大幅上升, 而其他衍射峰强度明显下降, 说明织构陶瓷呈现明显的<001>晶粒取向生长。根据 Lotgering 因子计算得到陶瓷的织构度(F_{001})为 85.12%。

图 1(c, d)为 KNLNS-BNZ 非织构和织构压电陶瓷的微观形貌。从图 1(c)可知, KNLNS-BNZ 非织构陶瓷的晶粒大小分布均匀, 且尺寸较小, 在 $0.5\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 之间。KNLNS-BNZ 织构陶瓷的晶粒大小分布不均匀, 尺寸在 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 之间(图 1(d)), 这是小晶粒沿着模板晶方向生长导致晶粒尺寸明显增大。除

此之外, 还可以清晰地观察到大晶粒周围分布着大量的小晶粒。引入 Li 离子后液相含量增加, 成核速率大于晶粒的生长速率, 这导致大晶粒难以“吞并”全部小晶粒。这也是陶瓷织构度仅为 85.12% 的主要原因。

2.2 KNLNS-BNZ 压电陶瓷的拉曼光谱图

图 2(a, b)为不同温度下 KNLNS-BNZ 非织构和织构压电陶瓷的拉曼光谱图。从图 2(a)中可以看出, 当测试温度从 $20\ ^\circ\text{C}$ 升至 $250\ ^\circ\text{C}$, KNLNS-BNZ 非织构陶瓷的拉曼光谱未发生明显突变, 这表明陶瓷的相结构未发生改变。KNLNS-BNZ 非织构陶瓷样品中位于 $200\sim 300\ \text{cm}^{-1}$ 区间的拉曼峰出现了明显的偏移, 说明其 B-O 键的键长随温度的升高发生了伸长。在 KNLNS-BNZ 织构陶瓷中, 虽然位于 $200\sim 300\ \text{cm}^{-1}$ 区间的拉曼峰强度减弱, 但是其拉曼峰的位置未发生较大的偏移(图 2(b))。这说明在高温下织构陶瓷的结构比非织构陶瓷更稳定。图 2(c, d)展现了非织构和织构陶瓷的部分拉曼峰峰位随温度的变化。从图中可以看出, 随着温度的升高, 非织构陶瓷中 $\nu_6(\sim 200\ \text{cm}^{-1})$ 、 $\nu_5(\sim 250\ \text{cm}^{-1})$ 、 $\nu_2(\sim 550\ \text{cm}^{-1})$ 和 $\nu_1(\sim 600\ \text{cm}^{-1})$ 等拉曼峰发生了明显偏移, 而织构陶瓷的拉曼峰峰位几乎保持不变。这也进一步说明相比非织构陶瓷, 织构陶瓷的结构稳定性更加优异。

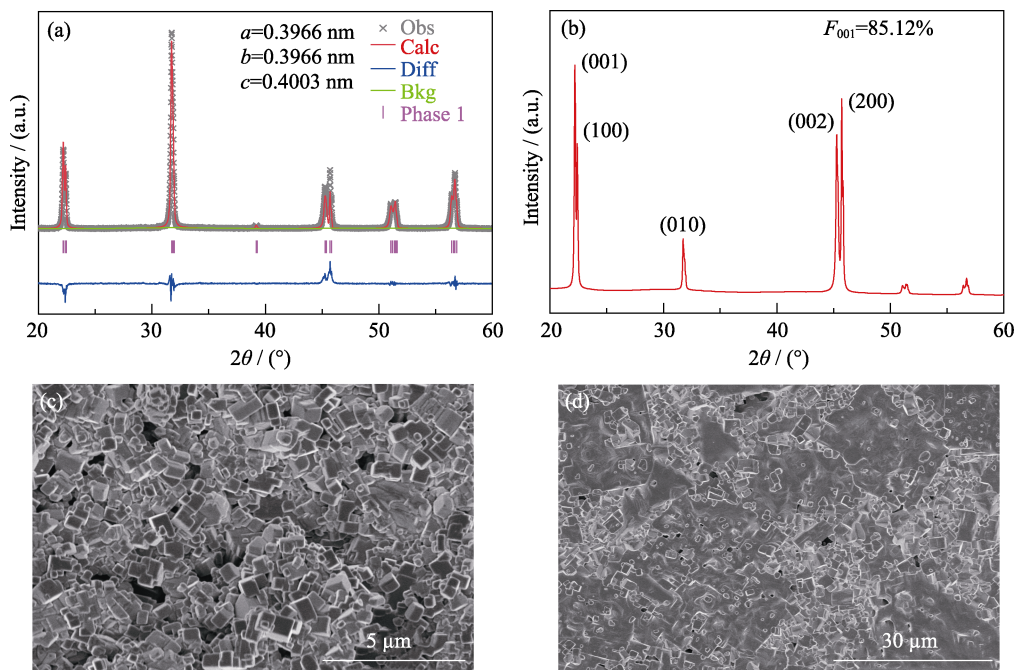


图 1 KNLNS-BNZ 陶瓷的 XRD 图谱和 SEM 照片

Fig. 1 XRD patterns and SEM images of KNLNS-BNZ ceramics
(a, b) XRD patterns of non-textured (a) and textured (b) ceramics; (c, d) SEM images of non-textured (c) and textured (d) ceramics. Colorful figures are available on website

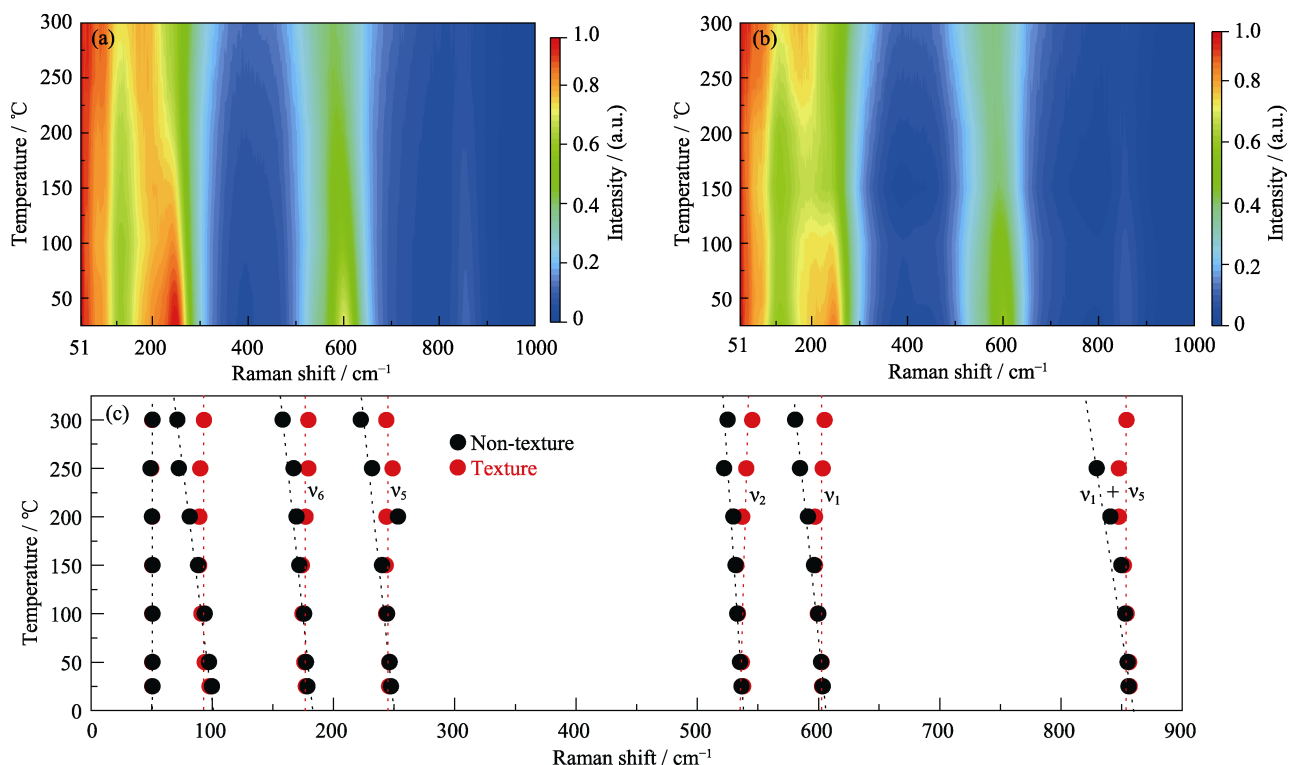


图2 KNLNS-BNZ 陶瓷的变温拉曼光谱图

Fig. 2 Variable temperature Raman spectra of KNLNS-BNZ ceramics

(a, b) Variable temperature Raman contour maps of non-textured (a) and textured (b) ceramics; (c) Raman peak shift plots at variable temperature for non-textured and textured ceramics. Colorful figures are available on website

2.3 KNLNS-BNZ 压电陶瓷的介电性能

图 3(a, b)为 KNLNS-BNZ 非织构和织构陶瓷的介温谱(ϵ_r - T , ϵ_r 为相对介电常数)。从图中可以看出, 非织构和织构陶瓷均只有一个介电异常峰, 位于 260 °C 左右, 对应 T 相和立方相的转变, 这表明织构不影响陶瓷样品的 T_C 。此外, 上述结果也说明所有 KNLNS-BNZ 陶瓷样品在温度区间 34~260 °C 都为 T 相。该结果与变温拉曼光谱和 XRD 结果一致。对比 KNLNS-BNZ 非织构和织构陶瓷的介电损耗($\tan\delta$)可知, 织构陶瓷的 $\tan\delta$ 高于非织构陶瓷的 $\tan\delta$ 。这主要是织构陶瓷在烧结过程中保温时间更长, 导致织构陶瓷中的 K、Na 元素挥发量高于非织构陶瓷。尽管如此, KNLNS-BNZ 织构陶瓷的 $\tan\delta$ 在温度区间 34~260 °C 内依然小于 0.05。

图 3(c, d)为 10 kHz 下经修正后的居里-外斯公式(式(1))计算拟合得到的弥散因子 γ 。式中, ϵ_r 为相对介电常数, ϵ_m 和 T_m 分别为 ϵ_r 的最大值和此时对应的温度, γ 为弥散因子, C 为居里常数。其中非织构和织构陶瓷的 γ 均为 1.56, 说明二者均为弛豫铁电陶瓷。

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (1)$$

2.4 KNLNS-BNZ 压电陶瓷的铁电性能

图 4 为 KNLNS-BNZ 非织构和织构压电陶瓷随温度变化的极化强度-电场(P - E)和瞬时电流-电场(I - E)曲线。从图 4(a)中可以看出, 在 34~150 °C 之间 KNLNS-BNZ 非织构陶瓷的 P - E 曲线没有明显变化, 且均为饱和的铁电体电滞回线。图 4(c)描述了 KNLNS-BNZ 非织构陶瓷的矫顽场(Coercive Field, E_c)和剩余极化强度(Residual Polarization, P_r)随温度的变化。 E_c 随着温度的升高先保持不变, 随后减小, 尤其是在温度小于 100 °C 时, E_c 几乎保持不变。当温度从 34 °C 升至 150 °C, KNLNS-BNZ 非织构陶瓷的 P_r 几乎保持不变, 约为 $14 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

KNLNS-BNZ 织构陶瓷随温度变化的 P - E 曲线(图 4(d))比非织构陶瓷的 P - E 曲线(图 4(a))更窄, 且 E_c 更低(图 4(f))。这可能是因为取向织构陶瓷中的畴翻转更加容易。图 4(f)描述了 KNLNS-BNZ 织构陶瓷的 E_c 和 P_r 随温度的变化。在室温下织构陶瓷的 E_c 和 P_r 分别为 $12.5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $15.8 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。随着温度的升高, P_r 略有升高, 而 E_c 呈现单调递减趋势。

2.5 KNLNS-BNZ 压电陶瓷的压电性能

图 5(a)展示了 KNLNS-BNZ 非织构和织构陶瓷

的变温 d_{33} 曲线。随着温度的升高, 非织构和织构陶瓷 d_{33} 的变化存在明显差异。当温度从 25 °C 升至 250 °C 时, 非织构样品的 d_{33} 明显下降, 而织构样品的 d_{33} 略有下降。在室温下, 非织构和织构陶瓷的 d_{33} 分别为 211 和 256 pC·N⁻¹。当温度升高至 250 °C 时,

d_{33} 分别为 136 和 230 pC·N⁻¹。从图 5(b)中可以看出, 当温度从 25 °C 增加至 250 °C 时, 非织构样品 d_{33} 的变化率为 36%, 而织构样品的 d_{33} 的变化率仅为 12%。该结果表明 KNLNS-BNZ 织构陶瓷具有优异的温度稳定性。

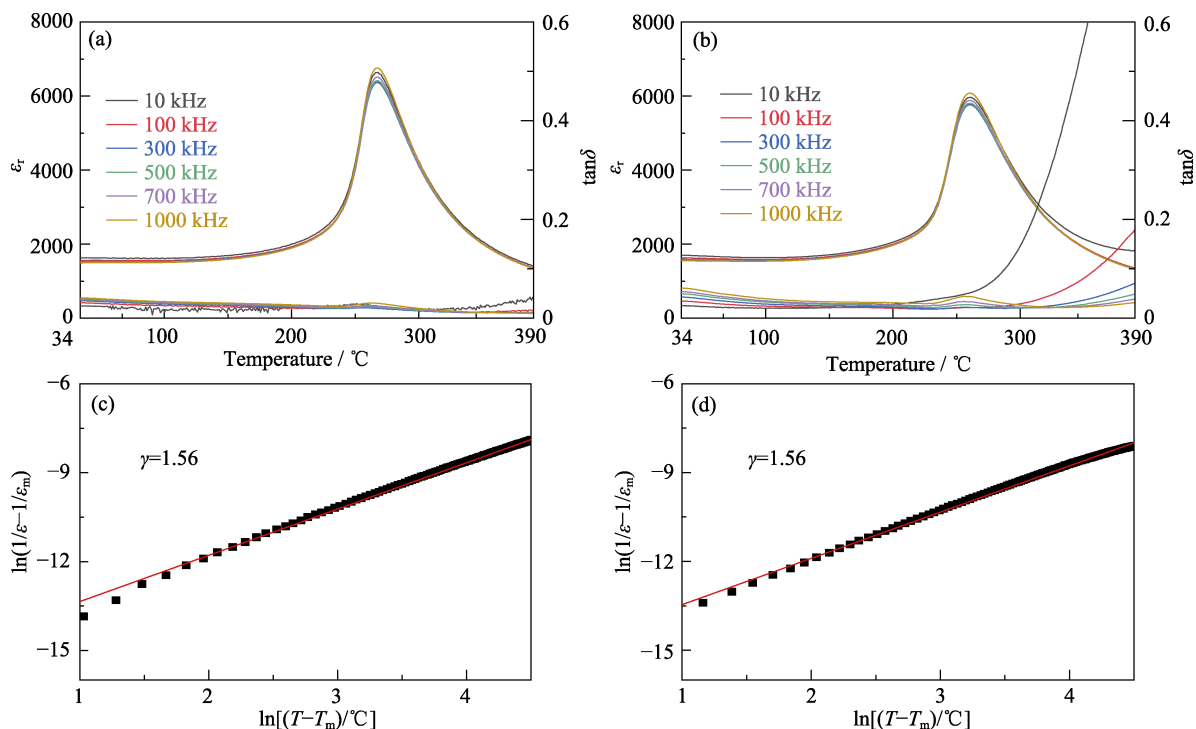


图 3 KNLNS-BNZ 陶瓷的介电性能

Fig. 3 Dielectric properties of KNLNS-BNZ ceramics

(a, b) Mesothermal spectra of non-textured (a) and textured (b) ceramics; (c, d) Fit γ values of non-textured (c) and textured (d) ceramics at 10 kHz. Colorful figures are available on website

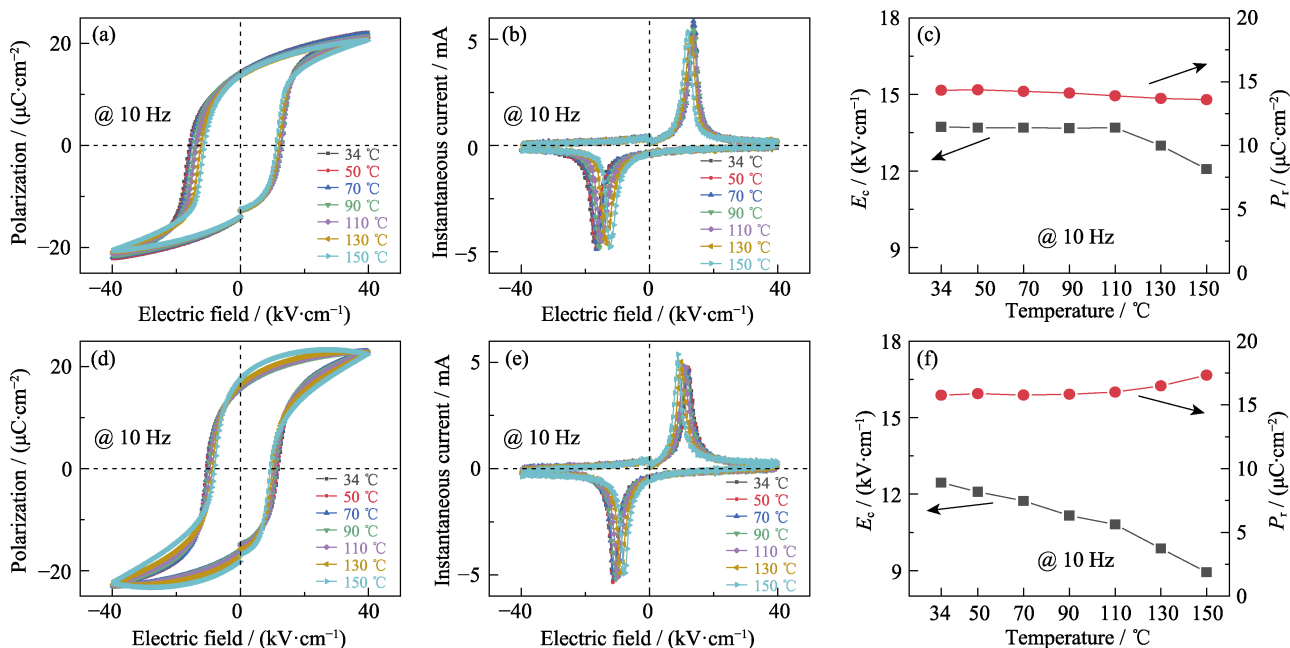


图 4 KNLNS-BNZ 陶瓷的铁电性能

Fig. 4 Ferroelectric properties of KNLNS-BNZ ceramics

(a, d) Variable temperature P - E loops of non-textured (a) and textured (d) ceramics; (b, e) Variable temperature I - E loops of non-textured (b) and textured (e) ceramics; (c, f) Variable temperature E_c and P_r curves of non-textured (c) and textured (f) ceramics. Colorful figures are available on website

图 5(c, d) 分别为 KNLNS-BNZ 非织构和织构陶瓷的变温 k_{33} 曲线。随着温度的升高, 非织构陶瓷的 k_{33} 呈现下降趋势(图 5(c)), 而织构陶瓷的 k_{33} 变化率仅为 4%(图 5(d))。该结果也进一步表明了 KNLNS-BNZ 织构陶瓷具有优异的温度稳定性, 其在高温压电器件领域有较好的应用前景。

2.6 KNLNS-BNZ 织构压电陶瓷与环氧树脂组成的 1-3 型换能器

图 6(a) 为 KNLNS-BNZ 织构陶瓷与环氧树脂组

成的 1-3 型换能器的制备工艺流程, 可概括为切割、填充环氧树脂、镀电极和黏接匹配层等。图 6(b) 为 1-3 型换能器在室温下测试的脉冲信号, 介质为硅油。从图中可以看出, 1-3 型换能器的中心频率 f_c 为 1 MHz, 且带宽 BW 为 61.2%。进一步, 将该 1-3 型换能器放置于 100 °C 的硅油中, 检测到的脉冲信号如图 6(c) 所示, 其中心频率 f_c 为 0.94 MHz, 且带宽 BW 为 58.7%, 与室温下的测试结果差异较小, 两者变化率分别为 6% 和 4%。该结果表明 1-3 型换能器具有优异的温度稳定性。

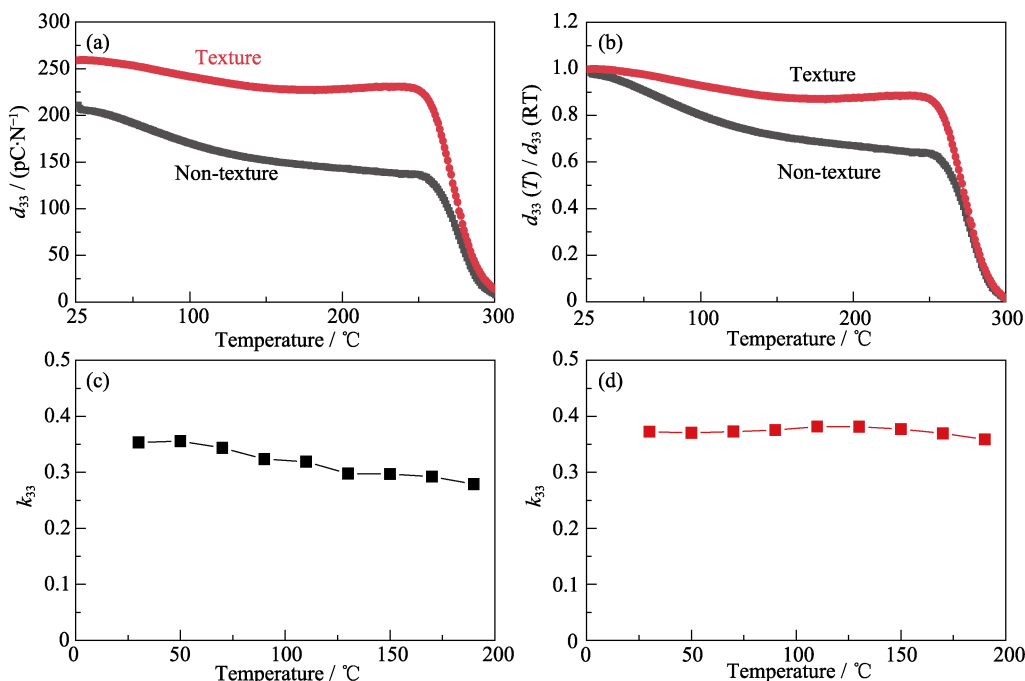


图 5 KNLNS-BNZ 陶瓷的压电性能

Fig. 5 Piezoelectric properties of KNLNS-BNZ ceramics

(a) Variable temperature d_{33} curves of non-textured and textured ceramics; (b) Change rate of d_{33} of non-textured and textured ceramics; (c, d) Variable temperature k_{33} curves of non-textured (c) and textured (d) ceramics

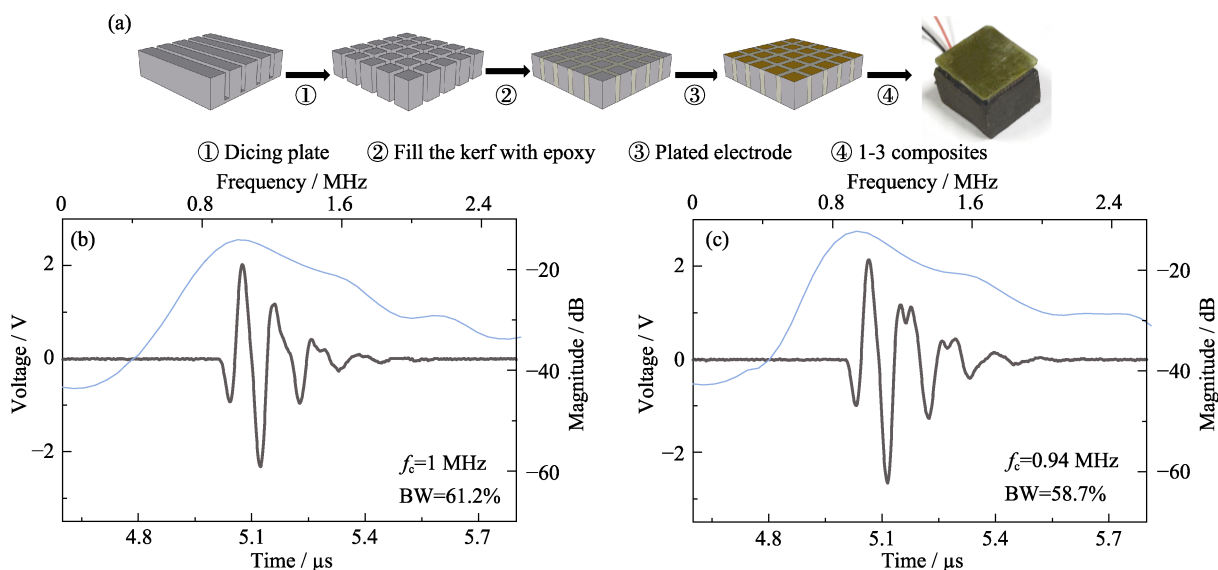


图 6 KNLNS-BNZ 织构陶瓷与环氧树脂组成的 1-3 型换能器

Fig. 6 Type 1-3 transducer composed of KNLNS-BNZ textured ceramics and epoxy resin

(a) Preparative process of type 1-3 transducer; (b, c) Type 1-3 transducer test pulse signals at room temperature (b) and 100 °C (c)

3 结论

本工作研究了室温下单一方相的 KNLNS-BNZ 非织构和织构陶瓷的温度稳定性。首先, 引入 NaNbO_3 模板晶种不会使 KNLNS-BNZ 陶瓷的相结构和居里温度发生改变。其次, 从变温拉曼光谱可知, 相比非织构陶瓷, 织构陶瓷的结构稳定性更加优异。由变温 d_{33} 测试结果可知, 相比非织构陶瓷, KNLNS-BNZ 织构陶瓷不仅具有更优异的压电性能($d_{33}=256 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$), 而且具有更优良的温度稳定性(在 $25\sim 250^\circ\text{C}$ 温度范围内 d_{33} 变化率仅为 12%)。最后, 本工作制备并研究了 KNLNS-BNZ 织构陶瓷与环氧树脂组成的 1-3 型换能器。从测试脉冲信号结果可知, 该 1-3 型换能器具有较大的带宽($\text{BW}=61.2\%$)、优良的信号强度($f_c=1 \text{ MHz}$)和优异的温度稳定性。

参考文献:

- [1] SEKHAR M C, VEENA E, KUMAR N S, *et al.* A review on piezoelectric materials and their applications. *Crystal Research and Technology*, 2023, **58**(2): 2200130.
- [2] WU J G. Perovskite lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2020, **127**(19): 190901.
- [3] MU G H, YANG S Y, LI X, *et al.* Several problems in PZT piezoelectric ceramics preparation. *Material Reports*, 2004, **18**(3): 32.
- [4] PANDA P K, SAHOO B. PZT to lead-free piezoceramics: a review. *Ferroelectrics*, 2015, **474**(1): 128.
- [5] ZHANG D S, TIAN A F. Electrical properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics by pressureless sintering. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(9): 967.
- [6] WANG K, LI J F. Phase transition, sintering and property enhancement. *Journal of Advanced Ceramics*, 2012, **1**(1): 24.
- [7] ROEDEL J, WEBBER K G, DITTMER R, *et al.* Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(6): 1659.
- [8] WANG K, SHEN Z Y, ZHANG B P, *et al.* (K,Na) NbO_3 -based lead-free piezoceramics: status, prospects and challenges. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(1): 15.
- [9] YAO F Z, WU C F, LI J F, *et al.* Recent development on (K,Na) NbO_3 -based lead-free piezoceramics. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, **50**(3): 587.
- [10] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, **432**: 84.
- [11] XU K, LI J, LV X, *et al.* Superior piezoelectric properties in potassium-sodium niobate lead-free ceramic. *Advanced Materials*, 2018, **28**(38): 8519.
- [12] TAO H, WU H, LIU Y, *et al.* Ultrahigh performance in lead-free piezoceramics utilizing a relaxor slush polar state with multiphase coexistence. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(35): 13987.
- [13] LIU Q, LI J F, ZHAO L, *et al.* Niobate-based lead-free piezoceramics: a diffused phase transition boundary leading to temperature-insensitive high piezoelectric voltage coefficients. *Journal of Material Chemistry*, 2018, **6**(5): 1116.
- [14] ZHOU C M, ZHANG J L, YAO W Z, *et al.* Remarkably strong piezoelectricity, rhombohedral-orthorhombic-tetragonal phase coexistence and domain structure of (K,Na)(Nb,Sb) O_3 -(Bi,Na) ZrO_3 -Ba ZrO_3 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **820**: 153411.
- [15] KIM H, KIM D S, CHAE S J, *et al.* Simultaneous realization of high d_{33} and large strain in (K,Na,Li)(Nb,Sb) O_3 -(Ca,Sr) ZrO_3 materials and their application in piezoelectric actuators. *Ceramics International*, 2021, **47**(24): 34443.
- [16] LIU Q, ZHANG X, GAO J, *et al.* Practical high-performance lead-free piezoelectrics: structural flexibility beyond utilizing multiphase coexistence. *National Science Review*, 2020, **7**(2): 355.
- [17] DU H L, ZHANG M, SU X L, *et al.* Developments of grain oriented growth techniques of piezoelectric ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(1): 1.
- [18] LEE G S, KIM J S, KIM S H, *et al.* Recent developments in (K,Na) NbO_3 -based lead-free piezoceramics. *Micromachines*, 2024, **15**(3): 325.
- [19] LI P, ZHAI J W, SHEN B, *et al.* Ultrahigh piezoelectric properties in textured (K,Na) NbO_3 -based lead-free ceramics. *Advanced Materials*, 2018, **30**(8): 1705171.
- [20] KIM D S, EUM J M, GO S H, *et al.* Remarkable piezoelectric performance and good thermal stability of $\langle 001 \rangle$ -textured $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ - 0.04SrZrO_3 lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **882**: 160662.
- [21] GO S H, KIM H, KIM D S, *et al.* Improvement of piezoelectricity of (Na, K)Nb-based lead-free piezoceramics using $[001]$ -texturing for piezoelectric energy harvesters and actuators. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(14): 6478.
- [22] LIU D, ZHU L F, TANG T, *et al.* Textured potassium sodium niobate lead-free ceramics with high d_{33} and Q_m for meeting high-power applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2024, **16**(6): 7444.
- [23] ZHENG T, YU Y G, LEI H B, *et al.* Compositionally graded KNN-based multilayer composite with excellent piezoelectric temperature stability. *Advanced Materials*, 2022, **34**(8): 2109175.
- [24] SONG A Z, LIU Y X, FENG T Y, *et al.* Simultaneous enhancement of piezoelectricity and temperature stability in KNN-based lead-free ceramics via layered distribution of dopants. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(34): 2204385.
- [25] ZHAO J B, DU H L, QU S B, *et al.* Improvement in the piezoelectric temperature stability of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Chinese Science Bulletin*, 2011, **56**(22): 2389.
- [26] YIN B Y, HUAN Y, WANG Z X, *et al.* Enhanced thermal reliability of Mn-doped (K, Na) NbO_3 -based piezoelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30**(20): 18659.
- [27] CHENG Y, XING J, LI X, *et al.* Meticulously tailoring phase boundary in KNN-based ceramics to enhance piezoelectricity and temperature stability. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(8): 5213.