

Ta 掺杂和烧结气氛对 KNN 基无铅压电陶瓷的微观结构和压电性能的影响

侯立敏, 王新健, 王振行, 郇 宇

(济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022)

摘 要: 为了探究掺杂以及不同烧结气氛对陶瓷的微观结构以及压电性能的影响。通过传统固相法制备并分别在空气和还原气氛条件下烧结了 $0.96\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3-0.04\text{BaZrO}_3-0.3\%\text{MnCO}_3$ 陶瓷。研究表明: 不同气氛烧结的陶瓷均为纯钙钛矿结构, 陶瓷相结构为菱方相与正交相共存, 且 Ta 的掺杂抑制了氧空位的产生。当掺杂量为 0.10 时, 还原烧结气氛下性能最优: $d_{33}=172\text{ pC/N}$, $d_{33}^*=294\text{ pm/V}$, $k_p=24.9$, $\varepsilon_{33}^T=820$, $\tan\delta=0.021$, 且性能优于同组分在空气下烧结的样品($d_{33}=142\text{ pC/N}$, $d_{33}^*=220\text{ pm/V}$, $k_p=21.1$, $\varepsilon_{33}^T=593$, $\tan\delta=0.022$)。还原气氛可以抑制晶粒生长, 促进陶瓷的致密化, 进而提高陶瓷样品的压电性能。

关键词: 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷; 钽掺杂; 微观结构; 还原气氛烧结
中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0682-09
网络出版时间: 2022-01-24



Influence of Ta Doping Elements and Sintering Atmosphere on Microstructure and Electrical Properties for KNN-based Lead-free Piezoelectric Ceramics

HOU Limin, WANG Xinjian, WANG Zhenxing, HUAN Yu

(School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 25022, China)

Abstract: The ceramics of $0.96\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3-0.04\text{BaZrO}_3-0.3\%\text{MnCO}_3$ were prepared via solid-state reaction and subsequent sintering in air and reducing atmospheres. The effects of Ta doping and sintering atmosphere on the microstructure and piezoelectric properties of ceramics were investigated. The results demonstrate that all the ceramics sintered in different atmospheres exhibit a pure perovskite structure. The phase structure of KNN-based ceramics is the coexistence of rhombohedral and orthorhombic phases. Also, the generation of oxygen vacancies is suppressed as Ta doping content is increased. When $x=0.1$, the ceramics sintered in a reducing atmosphere exhibit the optimum electrical properties (*i.e.*, $d_{33}=172\text{ pC/N}$, $d_{33}^*=294\text{ pm/V}$, $k_p=24.9$, $\varepsilon_{33}^T=820$, and $\tan\delta=0.021$), which are superior to the counterparts sintered in air atmosphere (*i.e.*, $d_{33}=142\text{ pC/N}$, $d_{33}^*=220\text{ pm/V}$, $k_p=21.1$, $\varepsilon_{33}^T=593$, and $\tan\delta=0.022$). It is indicated that sintering in a reducing atmosphere can suppress the grain growth, thus facilitating the densification of ceramics and improving the piezoelectric properties.

Keywords: potassium sodium niobate-based lead-free piezoelectric ceramics; tantalum-doped; microstructure; reducing sintering atmosphere

铅钛酸铅(PZT)压电陶瓷因其优异的压电性能而被广泛应用, 但由于铅元素对环境以及人体有害

受到世界多国明令禁止。寻找铅基压电陶瓷的替代品成为科研人员一直努力的方向。KNN 基无铅压电

收稿日期: 2021-07-07。 修订日期: 2021-09-26。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52072150); 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放基金(KF202002)。

第一作者: 侯立敏(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 郇 宇(1990—), 女, 副教授。

Received date: 2021-07-07. Revised date: 2021-09-26.

First author: HOU Limin (1998—), female, Master candidate.

E-mail: houlimin_ujn@163.com

Correspondent author: HUAN Yu (1990—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: mse_huany@ujn.edu.cn

陶瓷因其对环境友好、良好的压电性能以及较高的 Curie 温度(T_C 约为 $420\text{ }^\circ\text{C}$)而备受关注,有望在换能器、驱动器、传感器等领域得到广泛应用,近些年科学家们为了进一步改善 KNN 基压电陶瓷的性能,在掺杂改性、改善烧结方式、改进制备工艺等方面开展了大量工作^[1-7]。2004 年, Saito 等利用织构法获得了压电常数 d_{33} 达 416 pC/N 的 KNN 基无铅压电陶瓷^[4];此后,通过研究人员的不懈努力,2014 年, Wang 等通过元素掺杂构建了新的相界,使 KNN 基压电陶瓷在室温下存在菱方相(R)与四方相(T)两相共存,从而使 KNN 基陶瓷的压电性能得到了充分的改善(d_{33} 约为 490 pC/N)^[8]。近 10 年来,大量研究都着重于进行相边界的构造以获得 KNN 基陶瓷压电性能的进一步突破^[9-11], Wu 等通过调控相边界利用固相法成功制备出超高压电性能(d_{33} 约为 570 pC/N)的 KNN 基无铅压电陶瓷^[12]。

然而随着电子器件的小型化和高性能化发展,对压电陶瓷器件提出了更高的要求^[10,13],构建多层压电陶瓷是实现器件小型化、高性能的重要方式,如多层陶瓷电容器(MLCC)、多层陶瓷驱动器(MLCA)等^[14-19]。为了降低成本,使用贱金属电极代替贵金属电极引起了社会各界的广泛关注,陶瓷的还原气氛烧结研究应运而生。近些年国内外研究学者围绕还原气氛烧结进行了大量实验以寻找一种能在还原气氛下烧结且能保持较高压电性能的 KNN 基陶瓷。国内外对还原气氛下烧结 KNN 基陶瓷研究较少主要集中在日本。日本村田公司通过掺杂 CaZrO_3 以及 CaTiO_3 , 并利用流延共烧法成功制备出 KNN 基多层压电驱动器,在 2 kV/mm 的驱动电场下逆压电系数(d_{33}^*)达到了 360 pm/V ^[20];日本太阳诱电公司在 2014 年通过引入烧结助剂,成功制备出 5 kV/mm 下 d_{33}^* 达到 385 pm/V 的 KNN 基多层陶瓷驱动器^[21]。但这些样品的驱动电压较大且 d_{33}^* 仍旧远低于铅基压电陶瓷(商用软性 PZT-5H 的 d_{33}^* 在 2.5 kV/mm 的电场下为 700 pm/V),因此还需进一步提升还原气氛下烧结的 KNN 基陶瓷的压电性能。

由于氧离子极易在还原气氛烧结过程中被还原成氧气逸出陶瓷,导致陶瓷中氧空位浓度增加,因此需要寻找合适的掺杂元素稳定氧空位,提高 KNN 基陶瓷的电阻率和电学性能。根据之前的报道^[22-25], Ba、Zr 的掺杂可以在一定程度上降低 KNN 基压电陶瓷的晶粒尺寸,且 2 种元素不易在还原气氛下发生变化; Mn 的掺杂可以提高 KNN 基压电陶

瓷的居里温度,并且可以抑制陶瓷晶粒的异常生长; Ta 的掺杂可以调节 KNN 基压电陶瓷的相变温度且其价态稳定。

通过传统固相法制备了 $0.96\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3-0.04\text{BaZrO}_3-0.3\%$ (摩尔分数) MnCO_3 无铅压电陶瓷,并分别在空气和还原气氛下烧结,通过调控 Ta 的掺杂含量,可使 KNN 基陶瓷室温下处于 R-O 两相共存,有效的提高了陶瓷的介电、压电以及铁电性能。并且还原气氛还可以抑制晶粒生长,促进陶瓷的致密化。当 Ta 的掺杂量为 0.10 时, KNN 基陶瓷在还原气氛烧结下得到了最优压电性能: $d_{33}=172\text{ pC/N}$, $d_{33}^*=294\text{ pm/V}$, $k_p=24.9$, $\varepsilon_{33}^T=820$, $\tan\delta=0.021$, 优于同等组分空气烧结的样品($d_{33}=142\text{ pC/N}$, $d_{33}^*=220\text{ pm/V}$, $k_p=21.1$, $\varepsilon_{33}^T=593$, $\tan\delta=0.022$)。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统固相法制备了不同 Ta 含量掺杂的 KNN 基无铅压电陶瓷,化学式为 $0.96\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3-0.04\text{BaZrO}_3-0.3\%\text{MnCO}_3$, 空气下烧结得到的样品称为 Tax-A, N_2/H_2 [99%(体积分数) $\text{N}_2/1\%\text{H}_2$]气氛下烧结得到的样品称为 Tax-NH ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$)。所有原料 Nb_2O_5 (99.9%), Na_2CO_3 (99.8%), K_2CO_3 (99.8%), BaCO_3 (99%), ZrO_2 (99.8%), Ta_2O_5 (99.5%)和 MnCO_3 (99.95%)按照化学计量比依次称量质量,置于球磨罐中,以无水乙醇为介质使用行星磨均质 12 h;取出烘干得到混合均匀的粉末,置于马弗炉中在空气气氛中于 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 条件下煅烧 2 次;混合粉末经球磨、烘干、筛分后,采用聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为黏结剂,使用不锈钢模具在 2 MPa 压力下干压成 $\phi 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的圆片;将圆片排胶后,分别在空气和 N_2/H_2 气氛中于 $1\text{ }190\sim 1\text{ }250\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保温 2 h 得到烧结致密的陶瓷片。其中,在 N_2/H_2 气氛下烧结完成后,需在 O_2 或空气气氛中 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 进行退火;在进行电学性能测试前,将烧结陶瓷片上下两表面刷涂银浆,并在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温固化 30 min;将被银陶瓷片置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 硅油中,在 3 kV/mm 电场强度下极化 30 min。

1.2 样品表征

陶瓷样品的致密度通过相对密度表征,相对密度大小即为样品体积密度(D_w)与理论密度(D_0)的比值,理论密度根据式(1)计算得到^[26]:

$$D_0 = \sum_m \frac{M}{N_A \cdot V} \cdot n \cdot F \quad (1)$$

其中: m 为样品中相的数量; M 为样品的相对分子质量; V 为第 m 种相的晶胞体积, 其值大小可以通过精修结果得到; N_A 为 Avogadro 常数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); n 为每个晶胞内的分子数 (KNN 基陶瓷菱方相 $n_R=3$, 正交相 $n_O=2$); F 为第 m 种相的体积分数 (即 R、O 两相所占体积比)。

体积密度通过 Archimedes 排水法测试得到, 分别对样品的干重质量 (D)、湿重质量 (W) 以及浮重质量 (S) 进行称量质量, 将结果用式 (1) 计算得到样品的体积密度 (式中水的密度 $\rho=0.988 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 最后经计算得到试样的相对密度, 体积密度计算公式如下:

$$D_w = \frac{D}{W - S} \times \rho \quad (2)$$

用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析陶瓷样品室温下的物相组成, 测试条件: Cu 靶 K_α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 $3^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。用 SU8010 型扫描电子显微镜分析陶瓷样品表面形貌。用 ESCALab 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪分析样品元素价态; 用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测量陶瓷样品室温下的压电常数; 用

Agilent 4294A 型阻抗分析仪测量陶瓷样品的电容 C 和介电损耗 $\tan\delta$ 以及谐振-反谐振频率, 其中, 介电常数 ϵ_r 和机电耦合系数 k_p 可分别通过 C 以及谐振-反谐振频率计算得出; 用介电温谱平台对样品的介电温谱进行测量表征, 测试条件为 $-120 \sim 350^\circ\text{C}$, 测试频率为 1 kHz; 用 TF Analyzer 3000 型铁电分析仪测试样品的电滞回线 ($P-E$) 以及应力应变曲线 ($S-E$)。

2 结果与讨论

图 1 为在空气和还原气氛下烧结的不同 Ta 掺杂量陶瓷样品的表面 SEM 照片。由图 1 可以看出, 所有样品晶粒形状规则, 呈现立方结构, 烧结致密, 晶粒尺寸在 $2 \sim 6 \mu\text{m}$ 之间。从图 1a~图 1d 可以看出, 随着 Ta 掺杂量的增加, 晶粒尺寸几乎没有变化, 表明在空气烧结气氛下, 掺杂元素 Ta 对晶粒尺寸几乎没有影响^[27]。由图 1e~图 1h 可以看出, 其晶粒尺寸随着 Ta 掺杂量的增加而减小, 且较空气气氛下烧结的样品的晶粒尺寸有所下降, 这说明在还原气氛烧结下 Ta 的适量添加能有效抑制晶粒尺寸的生长, 进而提高陶瓷的致密度, 结果如表 2 所示。

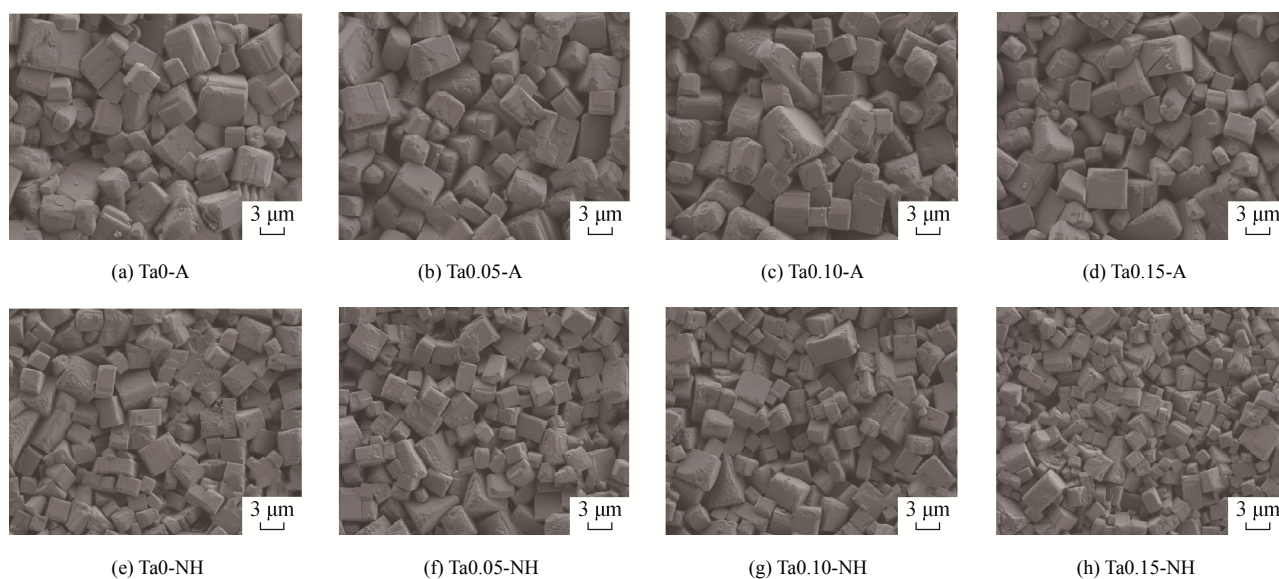


图 1 不同气氛下烧结陶瓷的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of KNN-based ceramics

由表 2 可见, 样品相对密度随着 Ta 掺杂量的增加略有上升, 还原气氛烧结样品的相对密度较空气气氛烧结的样品有了进一步提高, 根据相对密度的值的变化说明还原气氛烧结以及 Ta 的掺杂均可以提高陶瓷的致密度^[28–30]。

图 2a~图 2d 分别为空气气氛和还原气氛下烧结的不同 Ta 含量掺杂 KNN 基压电陶瓷 XRD 衍射谱

及对应的 45° 附近的衍射峰峰形图。由图 2 可以看出, 所有陶瓷样品均为钙钛矿结构, 无第 2 相产生, 说明 Ta, Ba, Zr 和 Mn 完全固溶进入晶格。通过分析陶瓷样品在 $45^\circ \sim 46^\circ$ 的衍射峰的劈裂情况对其相结构进行初步判断, 空气气氛下烧结的样品在 Ta 的掺杂量为 0 时, 衍射峰为典型正交相结构, 随着 Ta 含量的增加, 衍射峰逐渐转变为菱方相的单峰结

构。还原气氛对于陶瓷的晶体结构无明显影响,随着 Ta 含量的增加,衍射峰的劈裂程度稍有降低,且峰的劈裂程度相比空气下烧结的样品大,结合表 1

拟合结果,说明还原性气氛会抑制陶瓷的相结构由正交相变化为菱方相,这可能是由于陶瓷内氧空位等缺陷结构不同引起的。

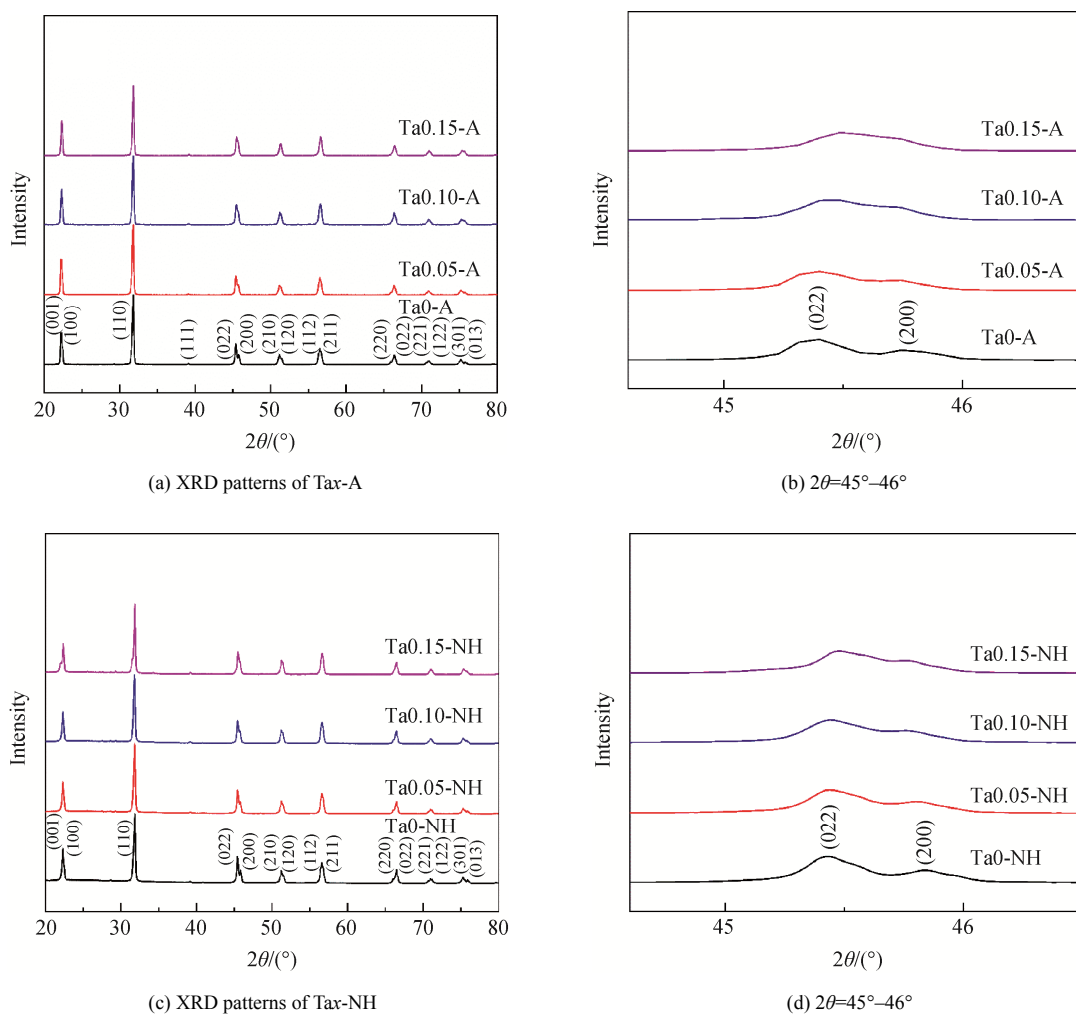


图 2 不同气氛下烧结陶瓷的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of KNN-based ceramics

为了进一步确定陶瓷的相结构以及晶胞参数,利用 GSAS 软件对陶瓷样品的 XRD 数据进行了 Rietveld 精修,得到了精修图谱以及 R 相 ($R3m$) 和 O 相 ($Amm2$) 的占比和相应的晶胞参数,如图 3 和表 1 所示。图 3 所有样品的精修图谱中计算曲线与测试曲线吻合良好,且所有的 wRp 值均小于 15%,说明精修结果可靠。根据表 1 所示,所有陶瓷样品在室温下均为 R-O 两相共存,空气气氛下随着掺杂量的增加,R 相比比例不断增加,当掺杂量为 0.15 时,陶瓷相结构演变为 R 相主导。还原气氛下随着掺杂量的增加,O 相的比例逐渐增加,证实了在 XRD 谱及介温测试结果。

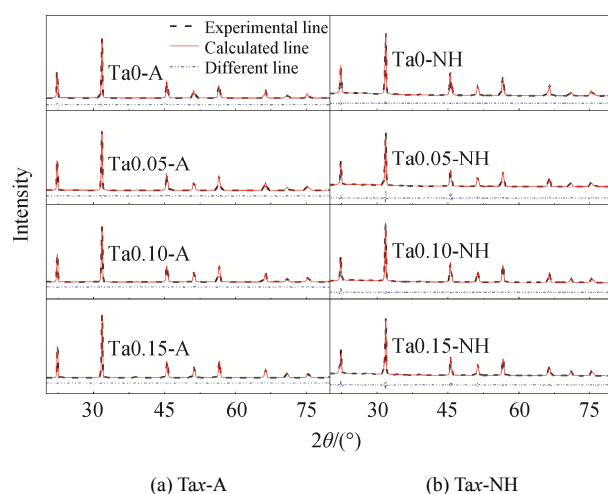


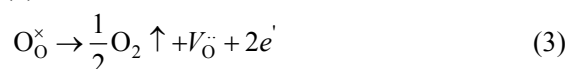
图 3 不同组分及气氛烧结陶瓷的 XRD 精修谱
Fig. 3 Rietveld refinement patterns for KNN-based ceramics

表 1 Ta 掺杂不同气氛烧结陶瓷晶胞参数及 $Amm2$ 与 $R3m$ 空间群分数Table 1 Lattice parameters and the fraction of $Amm2$ and $R3m$ space groups of the KNN-based ceramics

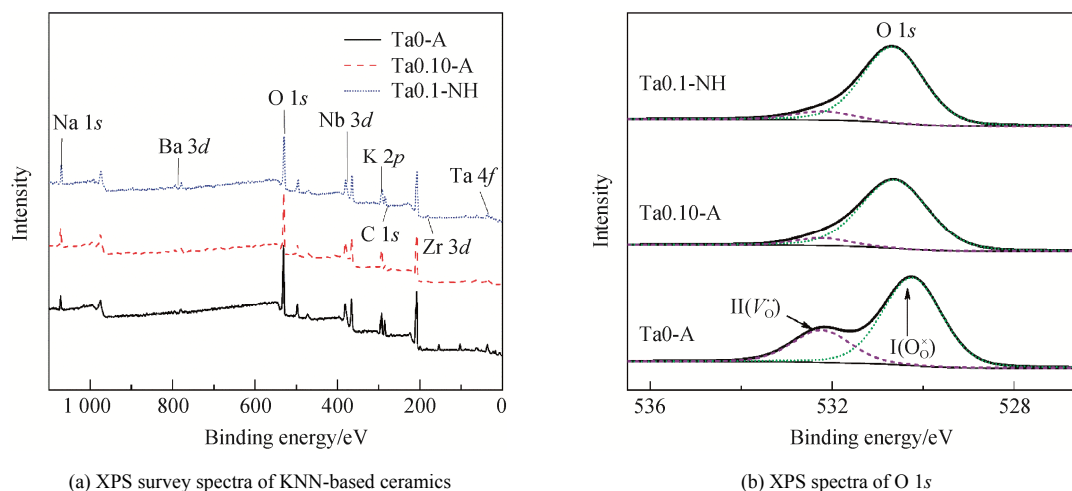
Sample No.	wRp	Space group	Fraction/%	a/nm	b/nm	c/nm
Ta0-A	0.093	$Amm2$	57.71	0.396 2	0.564 4	0.566 5
	0.093	$R3m$	42.29	0.560 9	0.560 9	0.691 9
Ta0.05-A	0.072	$Amm2$	52.59	0.396 5	0.564 0	0.566 1
	0.072	$R3m$	47.41	0.562 0	0.562 0	0.693 0
Ta0.10-A	0.080	$Amm2$	38.19	0.396 7	0.564 4	0.565 7
	0.080	$R3m$	61.81	0.562 0	0.562 0	0.693 0
Ta0.15-A	0.067	$Amm2$	19.11	0.396 6	0.563 6	0.563 6
	0.067	$R3m$	80.89	0.561 4	0.561 4	0.692 3
Ta0-NH	0.052	$Amm2$	64.37	0.396 2	0.564 0	0.566 4
	0.052	$R3m$	35.63	0.563 8	0.563 8	0.692 7
Ta0.05-NH	0.077	$Amm2$	69.92	0.394 4	0.564 3	0.567 6
	0.077	$R3m$	30.08	0.561 4	0.561 4	0.692 4
Ta0.10-NH	0.048	$Amm2$	58.89	0.396 7	0.563 9	0.565 8
	0.048	$R3m$	41.11	0.561 6	0.561 6	0.692 6
Ta0.15-NH	0.065	$Amm2$	77.07	0.397 3	0.563 6	0.565 6
	0.065	$R3m$	22.93	0.561 0	0.561 0	0.692 0

图 4 为不同组分以及气氛下烧结的陶瓷的高分辨 XPS 谱。由图 4a 可见, 陶瓷样品中除 O 元素外, 其他元素峰形一致, 即元素价态无变化, 说明 Ta 的掺杂以及还原气氛烧结对于 K、Na、Nb、Ba、Zr、Ta 的元素价态没有影响。图 4b 为对 O 1s 的 XPS 结果进行 Gaussian Lorentz 函数拟合得到的图像, O 1s 峰主要可以分为 2 个峰, 在 530.2 eV 的晶格氧($O_{O}^{\times}$)的峰(I)以及 532.0 eV 的氧空位($V_{O}^{\bullet}$)的峰(II)。在钙钛矿型压电陶瓷中, 高温烧结会使晶体中的晶格氧脱离, 转化成为氧气并产生 2 个电子, 该过程可以

用式(3)表示:



氧空位浓度可以通过所拟合的 2 个峰的面积比 ($II/(I+II)$)来表示, 根据拟合结果得到样品 Ta0-A、样品 Ta0.10-A 以及样品 Ta0.10-NH 的峰面积比分别为 26.47%、8.46%、9.85%。随着 Ta 的掺杂, 由于 Ta 的金属性较强, 结合氧原子更为紧密, 因此当 Ta 固溶进钙钛矿晶格时, 晶体结构更稳定, 晶格氧不易脱离, 氧空位浓度大幅降低, 此外, Ta^{5+}



Binding energy of I is 530.2 eV, II is 532.0 eV.

图 4 不同组分及气氛烧结陶瓷的 XPS 谱

Fig. 4 XPS survey spectra of KNN-based ceramics

的引入能在一定程度上抑制碱金属离子 K^+ 以及 Na^+ 在高温下的挥发, 这同样会使氧空位浓度下降, 有利于压电性能的提升^[31-32]。还原气氛烧结后氧空位浓度略有增加, 这是由于 KNN 基陶瓷在还原气氛下烧结时, 部分晶格氧会与 H_2 结合产生水蒸气从而使氧空位增多引起的[该过程见式(4)], 但氧空位浓度提升并不多, 因此推测这对陶瓷的电学性能几乎没有影响。



图 5 为 1 kHz 下陶瓷样品在 $-120 \sim 350$ °C 的相对介电常数 ϵ_r 以及介电损耗 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线。由图 5 可以看出, 空气及还原气氛烧结的掺杂不同 Ta 含量的 KNN 基陶瓷的介电损耗值始终保持在较

低水平且均具有 3 个相变, 菱方相至正交相(R-O)的转变温度 T_{R-O} 为 $-87 \sim -24$ °C; 正交相至四方相(O-T)的转变温度 T_{O-T} 为 $109 \sim 195$ °C; Curie 温度点 T_C 为 $205 \sim 390$ °C, 随着 Ta 含量的增加, T_{O-T} , T_{R-O} 以及 T_C 均向室温方向移动。Ta 的掺杂可以使相转变点更加靠近室温, 在室温下样品的 R 相含量逐渐升高, 但始终为 R-O 两相共存状态^[33], 多相共存可以促进畴壁运动, 进而提升其压电性能。在还原气氛下烧结的陶瓷样品的 T_C 大幅度升高, 这表明陶瓷拥有更好的温度稳定性, T_{O-T} 几乎没有变化, T_{R-O} 相比空气气氛下烧结的样品更加远离室温, 同组分下还原气氛烧结的样品 O 相含量更高, 与 XRD 结果一致。

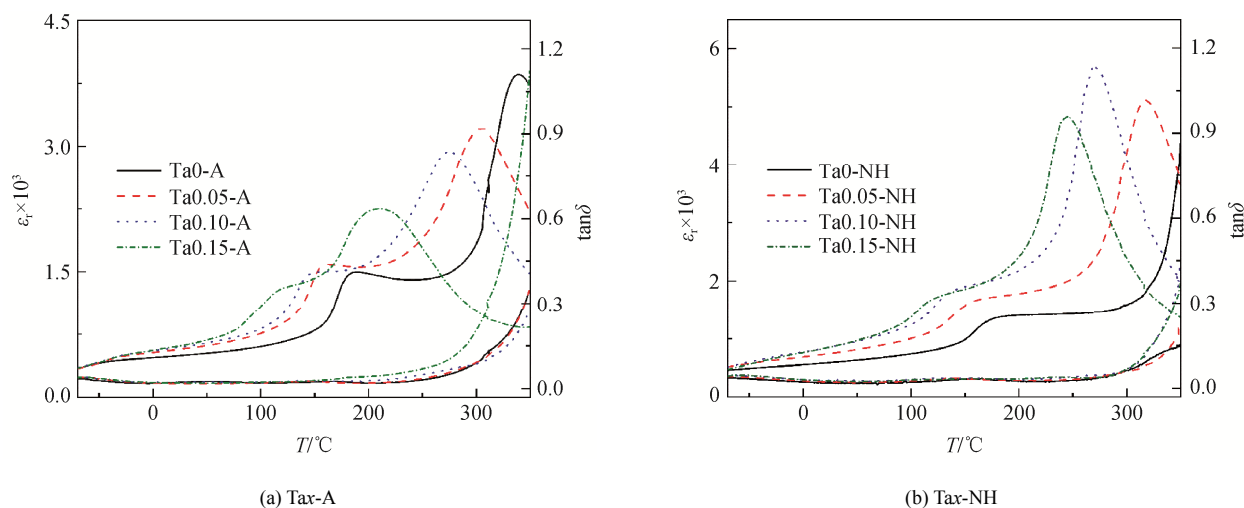


图 5 不同气氛下烧结陶瓷的介电温谱

Fig. 5 Temperature-dependence permittivity of KNN-based ceramics at 1 kHz

图 6 为在不同气氛烧结的不同 Ta 掺杂含量的陶瓷样品在 1 Hz 下 4 kV/mm 的激励电场中测得的 $P-E$ 以及 $S-E$ 曲线。由图 6 可见, 所有样品都具有饱和的电滞回线, 说明陶瓷具有良好的铁电性能。样品应变(S)以及饱和极化强度(P_s)、剩余极化强度(P_r)值均表现出随 Ta 掺杂量的增加而先上升后下降趋势, 且在还原烧结气氛下 Ta 掺杂量为 0.10 时样品的性能最优: $S=11.74\%$, $P_s=21.12 \mu C/cm^2$, $P_r=15.54 \mu C/cm^2$, $d_{33}^*=294 pm/V$ 。

表 2 为不同 Ta 掺杂含量的空气以及还原气氛烧结陶瓷样品的电学性能。由表 2 可以看出, d_{33} 和 k_p 同样呈现出先增大后减小的趋势, 且在 $x=0.10$ 处获得最大值: $d_{33}=172 pC/N$, $k_p=24.9\%$ 。这是由于 Ta 的掺杂使菱方相至正交相的转变温度逐渐靠近室温, 畴壁运动增强, 压电性能增强^[33]。

在对比空气气氛和还原气氛烧结样品的性能后, 发现还原气氛烧结使陶瓷样品的铁电性能和压电性能进一步提升, 这是由于还原气氛烧结使陶瓷样品的晶粒尺寸降低, 根据文献[34]报道, 电畴尺寸与晶粒尺寸成正比, 因此晶粒尺寸的降低会伴随小尺寸电畴的出现, 多尺度复合畴的存在可以有效增强陶瓷样品的铁电以及压电性能, 且晶粒尺寸减小可以使得电畴翻转的激活能下降, 电畴翻转更容易, 能在一定程度上提升陶瓷的铁电及压电性能。此外, 还原气氛下烧结的陶瓷更加致密, 这也是陶瓷铁电及压电性能得到提升的重要原因^[35]。但是过度晶粒尺寸细化会导致无压电响应晶界的比重增加, 劣化陶瓷的压电响应, 因此随着 Ta 含量的增加, 陶瓷性能出现了先增加后略微降低的现象^[36-38]。

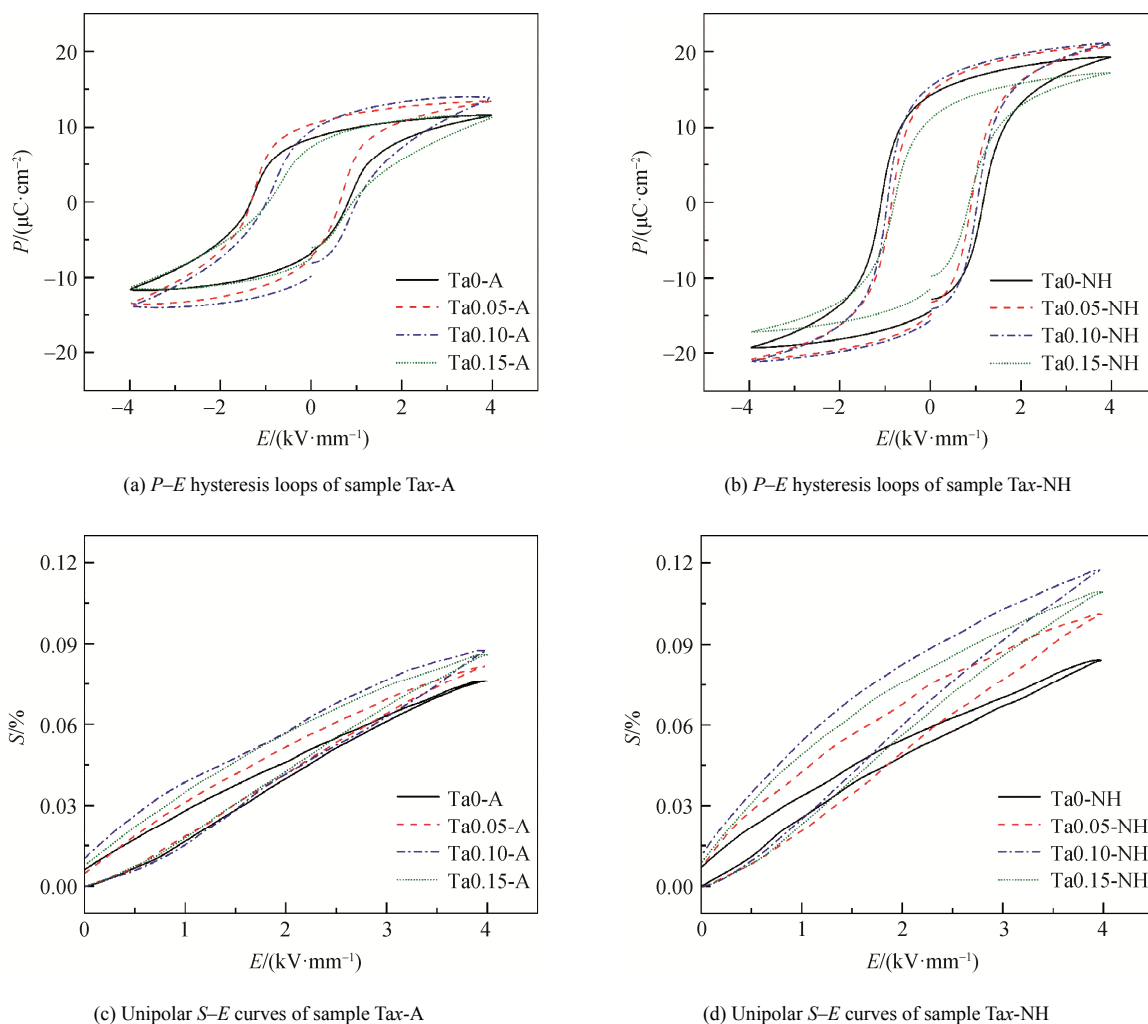
图 6 不同气氛烧结陶瓷的 P - E 、 S - E 曲线Fig. 6 P - E hysteresis loops and unipolar S - E curves of KNN-based ceramics

表 2 不同气氛烧结陶瓷性能

Table 2 Properties of KNN-based ceramics

Sample No.	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	$d_{33}^*/(\text{pm}\cdot\text{V}^{-1})$	$k_p/\%$	ε_{33}^T	$\tan\delta$	Relative density/%
Ta0-A	130	190	16.7	485	0.023	93.76
Ta0.05-A	131	205	17.3	559	0.019	93.80
Ta0.10-A	142	220	21.1	593	0.022	93.89
Ta0.15-A	116	216	18.5	606	0.020	93.81
Ta0-NH	137	211	17.4	586	0.019	93.91
Ta0.05-NH	140	253	18.7	735	0.022	94.15
Ta0.10-NH	172	294	24.9	820	0.021	94.29
Ta0.15-NH	150	273	19.1	826	0.026	94.33

3 结论

采用传统固相法制备了 Ta 掺杂的 KNN 基无铅压电陶瓷, 所有样品结晶性良好, 无第二相产生, Ta 的掺杂可以降低氧空位浓度, 并且使陶瓷的相结构为正交相与菱方相共存, 使陶瓷样品的铁电、压

电性能得到了提升, 当 Ta 的掺杂量为 0.10 时, 样品性能为: $d_{33}=142\text{ pC/N}$, $d_{33}^*=220\text{ pm/V}$, $k_p=21.1$, $\varepsilon_{33}^T=593$, $\tan\delta=0.022$; 进一步研究了还原气氛烧结 Ta 掺杂的 KNN 基无铅压电陶瓷性能, 还原气氛可以显著降低陶瓷的晶粒尺寸, 从而使电畴尺寸减小, 电畴翻转激活能下降, 提高了样品极化, 使陶瓷的

铁电及压电性能得到提升;还原气氛烧结提高了陶瓷的致密性,使样品性能得到了进一步优化。因此当掺杂量为 0.10 时,还原烧结气氛下性能最优:

$d_{33}=172\text{ pC/N}$, $d_{33}^*=294\text{ pm/V}$, $k_p=24.9$, $\varepsilon_{33}^T=820$, $\tan\delta=0.021$ 。

Ta 掺杂的 KNN 基压电陶瓷在还原气氛下烧结具有良好的电学性能,若进一步优化烧结温度将在多层陶瓷驱动器领域具有极大的应用潜力。

参考文献:

- [1] 翟继卫, 刘百慧, 刘星, 等. 钙钛矿结构组织化无铅压电陶瓷的研究[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1220–1230.
ZHAI Jiwei, LIU Baihui, LIU Xing, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1220–1230.
- [2] RÖDEL J, JO W, SEIFERT K T P, et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(6): 1153–1177.
- [3] PANDA P K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials[J]. J Mater Sci, 2009, 44(19): 5049–5062.
- [4] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432(7013): 84–87.
- [5] WANG X H, CHEN I W, DENG X Y, et al. New progress in development of ferroelectric and piezoelectric nanoceramics[J]. J Adv Ceram, 2015, 4(1): 1–21.
- [6] SCOTT J F. Applications of modern ferroelectrics[J]. Science, 2007, 315(16): 954–959.
- [7] 许亚萍, 江民红, 李玲娜, 等. MgO 掺杂铌酸钾钠基晶体材料的制备、结构及性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(6): 914–918.
XU Yaping, JIANG Minhong, LI Lingna, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(6): 914–918.
- [8] WANG X, WU J, XIAO D, et al. Giant piezoelectricity in potassium-sodium niobate lead-free ceramics[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(7): 2905–2910.
- [9] WU B, WU H, WU J, et al. Giant piezoelectricity and high curie temperature in nanostructured alkali niobate lead-free piezoceramics through phase coexistence[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(47): 15459–15464.
- [10] LI J F, WANG K, ZHU F Y, et al. (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(12): 3677–3696.
- [11] CHENG X, WU J, LOU X, et al. Achieving both giant d_{33} and high T_C in potassium-sodium niobate ternary system[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(2): 750–756.
- [12] XU K, LI J, LV X, et al. Superior piezoelectric properties in potassium-sodium niobate lead-free ceramics[J]. Adv Mater, 2016, 28(38): 8519–8523.
- [13] MONTERO-TAVERA C, DURRUTHY-RODRIGUEZ M D, CORTÉS-VEGA F D, et al. Study of the structural, ferroelectric, dielectric, and pyroelectric properties of the K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ system doped with Li⁺, La³⁺, and Ti⁴⁺[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(3): 329–338.
- [14] LIU Y, XU D, YU Z, et al. A novel rotary piezoelectric motor using first bending hybrid transducers[J]. Appl Sci, 2015, 5(3): 472–484.
- [15] MORITA T. Miniature piezoelectric motors[J]. Sens Actuator A Phys, 2003, 103(3): 291–300.
- [16] CHU X, MA L, LI L. A disk-pivot structure micro piezoelectric actuator using vibration mode B₁₁[J]. Ultrasonics, 2006, 44: 561–564.
- [17] WANG H, ZHAO P, CHEN L, et al. Energy storage properties of 0.87BaTiO₃-0.13Bi(Zn_{2/3}(Nb_{0.85}Ta_{0.15})_{1/3})O₃ multilayer ceramic capacitors with thin dielectric layers[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(3): 292–302.
- [18] SAKABE Y, MINAL K, QAKINO K. High-dielectric constant ceramics for base metal monolithic[J]. Jpn J Appl Phys, 1981, 20: 147–150.
- [19] BURN I, MAHER G H. High resistivity BaTiO₃ ceramics sintered in CO-CO₂ atmospheres[J]. J Mater Sci, 1975, 10: 633–640.
- [20] KAWADA S, KIMURA M, HIGUCHI Y, et al. (K,Na)NbO₃-based multilayer piezoelectric ceramics with nickel inner electrodes[J]. Appl Phys Express, 2009, 2(11): 111401.
- [21] LIU C, LIU P, KOBAYASHI K, et al. Base metal co-fired (Na,K)NbO₃ structures with enhanced piezoelectric performance[J]. J Electroceram, 2014, 32(4): 301–306.
- [22] WANG B, LIU F, ZHANG F, et al. Effects of the post-annealing reductive-atmosphere-sintered (K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃ lead-free piezoceramics [J]. Ceram Int, 2020, 46(17): 27373–27380.
- [23] LIN D, KWOK K W, CHAN H W L. Dielectric and piezoelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O₃ lead-free ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(14): 143513.
- [24] SHAO B, QIU J, ZHU K, et al. Tantalum influence on electrical properties of lead-free (K_{0.4425}Na_{0.52}Li_{0.0375})(Nb_{0.93-x}Ta_xSb_{0.07})O₃ piezoelectric ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2011, 23(4): 846–850.
- [25] SCHAAB S, SCHULZ M, FRITZE H, et al. Influence of reducing atmosphere on the defect chemistry of lead lanthanum zirconate titanate (8/65/35)[J]. Solid State Ionics, 2012, 228: 56–63.
- [26] 郝继功. KNN 基无铅压电陶瓷的制备及其性能研究[D]. 聊城: 聊城大学, 2010.
HAO Jigong. Preparation and characterization of the KNN-based lead-free piezoelectric ceramics (in Chinese, dissertation). Liaocheng: Liaocheng University, 2010.
- [27] 高仁龙. KNN 基无铅压电陶瓷材料及器件应用[D]. 北京: 清华大学, 2015.
GAO Renlong. KNN-based lead-free piezoelectric ceramics and device applications (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [28] 岑侦勇. 不同气氛烧结铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的结构与性能[D]. 北京: 清华大学, 2019.
CEN Zhenyong. Structure and properties of potassium sodium niobate-based lead-free piezoelectric ceramics sintered in different atmospheres (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2019.
- [29] MALIC B, KORUZA J, HRESCAK J, et al. Sintering of lead-free

- piezoelectric sodium potassium niobate ceramics[J]. *Materials*, 2015, 8(12): 8117–8146.
- [30] FISHER J G, ROUT D, MOON K S, et al. High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered in oxidizing and reducing atmospheres[J]. *Mater Chem Phys*, 2010, 120(2-3): 263–271.
- [31] 葛军秀. A、B 位同价元素取代和烧结助剂对 KNN 基无铅压电陶瓷性能的影响[D]. 上海: 上海师范大学, 2013.
- GE Junxiu. Affect of A/B-site replace of the same valence elements and sintering aids on the performance of KNN-based lead-free piezoelectric ceramics (in Chinese, dissertation). Shanghai: Shanghai Normal University, 2013.
- [32] 高广智. 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷制备及掺杂改性研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2012.
- Gao Guangzhi. Study on preparation and doping modification of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ based lead-free ceramics (in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences, 2012.
- [33] LI P, ZHAI J, SHEN B, et al. Ultrahigh piezoelectric properties in textured $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free ceramics[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(8): 1705171.
- [34] RANDALL C A, KIM N, KUCERA J P, et al. Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(3): 677–688.
- [35] JIANG X P, CHEN Y, LAM K H, et al. Effects of MnO doping on properties of $0.97\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-0.03(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2010, 506(1): 323–326.
- [36] CAO W W, RANDALL C A. Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials[J]. *J Phys Chem Solids*, 1996, 57(10): 1499–1505.
- [37] ARLT G, PERTSEV N A. Force constant and effective mass of 90° domain walls in ferroelectric ceramics[J]. *J Appl Phys*, 1991, 70(4): 2283–2289.
- [38] CHEN K, MA J, SHI C, et al. Enhanced temperature stability in high piezoelectric performance of $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free ceramics through co-doped antimony and tantalum[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 852.