

面向应用的(K,Na)NbO₃基无铅压电陶瓷研究进展姚方周^{1,2}, 吴超峰³, 李敬锋⁴, 龚文^{1,5}, 王轲^{4,5}

(1. 浙江清华长三角研究院, 先进陶瓷材料与器件研究中心, 浙江 嘉兴 314006;

2. 佛山(华南)新材料研究院, 广东 佛山 528200;

3. 桐乡清锋科技有限公司, 浙江 嘉兴 314501;

4. 清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084;

5. 乌镇实验室, 浙江 嘉兴 314500)

摘 要: 高性能环境友好型(K,Na)NbO₃(KNN)基无铅压电陶瓷是国际上功能陶瓷的重要科学前沿和技术竞争焦点之一。优异的压电性能及其温度稳定性、抗疲劳特性、力学性能以及制备工艺重复性等综合性能是 KNN 基陶瓷有望得以广泛应用的重要前提,而这些性能与 KNN 基陶瓷的多层次结构紧密相关。本工作从多层次结构调控的角度出发,总结了 KNN 基陶瓷压电性能与其温度稳定性、抗疲劳特性、力学性能、制备工艺重复性研究等方面的研究进展以及 KNN 基陶瓷的应用技术研究进展。最后,就 KNN 基无铅压电陶瓷的未来发展进行展望。

关键词: 无铅压电陶瓷; 铌酸钾钠; 多层次结构; 钙钛矿

中图分类号: TB34; TM22+1; TM282 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0587-11

网络出版时间: 2022-01-24

Recent Development on (K,Na)NbO₃-based Lead-free PiezoceramicsYAO Fangzhou^{1,2}, WU Chaofeng³, LI Jingfeng⁴, GONG Wen^{1,5}, WANG Ke^{4,5}

(1. Center of Advanced Ceramic Materials and Devices, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006,

Zhejiang, China; 2. Foshan (Southern China) Institute for New Materials, Foshan 528200, Guangdong, China; 3. Tongxiang

Tsingfeng Technology Co. Ltd, Jiaxing 314501, Zhejiang, China; 4. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing,

School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 5. Wuzhen Laboratory, Jiaxing 314500,

Zhejiang, China)

Abstract: High-performance environmentally-benign (K,Na)NbO₃-based (KNN) lead-free piezoceramics has been the spotlight in the search for functional oxides. The KNN-based piezoceramics with the multiscale structures have the superior piezoelectricity, thermal stability, fatigue resistance, mechanical properties, and reproducibility, for the practical applications. In this review, recent development on the multiscale structural engineering of piezoelectricity, thermal stability, fatigue resistance, mechanical properties, and reproducibility, and the emerging applications of KNN-based lead-free piezoceramics was summarized. In addition, the future perspective for the development of KNN-based piezoceramics was also presented.

Keywords: lead-free piezoceramics; potassium sodium niobate; multiscale structures; perovskite

压电材料可实现机械能与电能的相互转换,是电子信息、医疗健康、人工智能等领域不可替代的关键材料,目前全球压电材料与器件市场规模已达千亿美元/年,我国压电材料与器件的生产、使用和

出口占比全球规模 60%以上。目前广泛使用的以锆钛酸铅(PZT)陶瓷、铌镁钛酸铅(PMNT)弛豫铁电单晶为代表的铅基压电材料中含有有毒有害的重金属元素铅,在生产、使用、废弃等过程中,对人类生

收稿日期: 2021-08-30。 修订日期: 2021-10-10。

基金项目: 科学挑战计划(TZ2018003); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2020JQ-066)。

第一作者: 姚方周(1988-), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 龚文(1979-), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-08-30. Revised date: 2021-10-10.

First author: YAO Fangzhou (1988-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yaofangzhou@tsinghua-zj.edu.cn

Correspondent author: GONG Wen (1979-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wengong@tsinghua-zj.edu.cn

命健康和生态环境造成严重的危害。因此, 多国已出台相应的法律法规以限制含铅材料的使用。最近欧盟颁布了 RoHS 2.0 版指令, 2021 年起部分铅基压电产品在欧盟市场将不再享有豁免权。因此, 在部分应用领域, 铅基压电材料将逐渐被环境友好型无铅压电材料替代。据统计, 2019 年全球无铅压电陶瓷市场规模为 1.72 亿美元, 未来 5 年年均复合增长率预计可高达 20.8%, 至 2024 年全球市场规模将达到 4.43 亿美元。因此, 发展环境友好的无铅压电材料已经成为国际上功能材料领域的重要科学前沿和技术竞争焦点之一^[1-7]。

我国学者 20 世纪末在国际上率先提出了“环境协调性铁电压电陶瓷”的概念, 在无铅压电材料研究方面取得了一批国际瞩目的创新研究成果。如文献[8-9]生长出多种大尺寸、高均匀性、高质量的无铅压电单晶。文献[10-14]研究了 KNN 无铅压电陶瓷的制备技术与多层次结构调控技术, 提高其压电性能的温度稳定性。Wu 等提出了构建具有多相共存的新型相界以增强 KNN 基无铅陶瓷压电性能的设计新思路, 使 KNN 基陶瓷的压电性能实现了新突破^[15-19]。Zhai 等通过微结构调控获得了高度织构化的 KNN 基无铅压电陶瓷^[20-22], 其压电常数高达 700 pC/N。Zhang 等开创性地设计、构筑了 0-3 型半导体-弛豫铁电体复合材料, 有效解决了长期困扰 NBT-BT 基陶瓷实际应用的退极化问题^[23-24]。Hu 等报道了具有超高应变输出的 KNN 无铅压电单晶^[25]。国内学者在高性能无铅压电陶瓷领域还取得了诸多重大进展^[26-35]。

目前, $\text{BaTiO}_3(\text{BT})$ 、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3(\text{BNT})$ 、 $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3(\text{KNN})$ 基无铅压电陶瓷得到了广泛关注。BT 作为钙钛矿型铁电材料的典型代表, 具有较高的压电性能(压电常数 d_{33} 约等于 190 pC/N), Liu 等借鉴 PZT 中准同型相界(MPB)的概念和理论, 在 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 无铅压电陶瓷中构筑了准同型相界 MPB, 显著提高了 BT 基陶瓷的压电性能, 其压电常数 d_{33} 高达 620 pC/N^[36]。BNT 可与 BT 形成连续的固溶体, 在准同型相界 MPB 处表现出优异的压电性能^[37]。文献[38]研究了 BNT-BT-KNN 三元体系, 发现其具有巨大的场致应变效应。KNN 基无铅陶瓷的压电性能也在不断取得突破; 最近, Zhai 等利用反应模板定向生长法成功制备了 d_{33} 高达 700 pC/N 的 KNN 基织构陶瓷, 其压电性能可与 PZT 媲美^[20]。BT、BNT 及 KNN 等无铅压电材料虽各有特点, 但这些材料体系尚不

能完全独立地取代铅基压电陶瓷。因此, 多种无铅压电材料体系并存是未来无铅压电陶瓷的发展与应用的主要趋势。鉴于 KNN 基无铅压电陶瓷相对优异的综合性能, 该体系将会在压电陶瓷与器件领域发挥不可替代的重要作用。

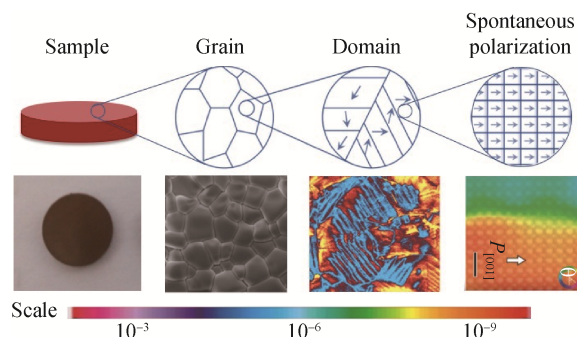


图1 压电陶瓷的多层次结构

Fig. 1 Multiscale structures of piezoceramics

材料的结构决定材料的性能, 即常常被提及的构效关系。无论含铅体系还是无铅体系, 铁电压电材料不同于非极性材料具有极其丰富的多层次结构^[39], 如图1所示, 主要体现在以下几个不同尺度: 相结构及相界, 对于压电材料尤其重要的准同型相界 MPB 或多晶型相转变(PPT); 多晶材料(陶瓷)的晶粒尺寸和晶界; 铁电材料所特有的电畴结构: 极性微区(或团簇)、微畴、宏畴、畴壁; 引起自发极化的中心离子位移及其与周围离子的相互作用等原子尺度结构特征参数。目前, 关于 KNN 基陶瓷的研究主要围绕通过多层次结构调控其压电性能及其温度稳定性、抗疲劳特性、力学性能、以及制备工艺重复性等综合性能。得益于 KNN 基陶瓷综合性能的提升, 最近在应用技术研究方面也雨后春笋般涌现出了一批相关报道。

本工作从多层次结构调控的角度出发, 总结了 KNN 基陶瓷压电性能及其温度稳定性、抗疲劳特性、力学性能、制备工艺重复性研究等方面研究进展以及 KNN 基陶瓷的应用技术研究进展; 并就 KNN 基无铅压电陶瓷的未来发展作出展望。

1 KNN 基无铅压电陶瓷的研究进展

1.1 压电性能

铁电压电材料的压电性能与其内部丰富的多层次结构紧密相关。2004 年, Saito 等利用反应模板定向生长法制备了 KNN 基无铅压电织构陶瓷, 其压电常数 d_{33} 高达 416 pC/N^[2], 几乎可与 PZT 相媲美, 因此, 引起了研究人员对 KNN 基无铅压电陶瓷的

广泛关注。为推进 KNN 基陶瓷的应用进程, 进一步提高其压电性能是研究人员的首要任务, 为此, 国内外学者从 KNN 基陶瓷多层次结构(相结构及相界、晶粒尺寸和晶界、电畴结构等)调控的角度出发, 开展了大量的研究工作。

1.1.1 相结构调控 通过在具有 ABO₃ 钙钛矿结构的 KNN 中 A、B 位离子的等价取代^[27, 40-43]或引入同样具有钙钛矿结构的化合物, 组成二元或三元固溶体等方法^[44-48], 调控 KNN 陶瓷多晶型相转变 PPT 至室温附近, 赋予陶瓷正交、四方两相共存特征。得益于此, 陶瓷自发极化方向增加, 有利于其宏观极化强度及压电性能的提高, 与铅基材料压电性能在准同型相界 MPB 附近具有最大值原理相同。但是, 不同于铅基压电材料中的 MPB, KNN 基陶瓷中的 PPT 效应对压电性能的增强作用没有那么显著, 可能是因为多晶型相转变 PPT 中没有三相临界点, 导致不同铁电相之间极化偏转的能垒较高^[36]。因此, 为进一步提高 KNN 基陶瓷压电性能, 国内外学者试图借鉴铅基压电材料中的准同型相界 MPB 理论, 在 KNN 基无铅压电材料中构筑 MPB。Zuo 等设计、制备了 (1-x-y)(Na,K)(Nb,Sb)O₃-xLiTaO₃-yBaZrO₃ 三元体系, 利用 BaZrO₃ 调节基体材料的正交-菱方相变温度、LiTaO₃ 调控其四方-正交相变点, 通过优化组分, 在菱方、四方两相共存区附近得到最优压电性能, 其压电常数 d_{33} 达到 365 pC/N^[49]。Wang 等也报道了室温下具有准同型相界 MPB 的 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-(Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO₃-BaZrO₃ 无铅压电陶瓷, 其压电常数 d_{33} 为 348 pC/N^[50]。2014 年, Wu 等报道了具有优异压电性能的 (1-x)(K,Na)(Nb,Sb)O₃-xBi_{0.5}(Na_{1-y}K_y)_{0.5}ZrO₃ 无铅压电陶瓷, 该材料中 [Bi_{0.5}(Na_{1-y}K_y)_{0.5}]²⁺ 与 Zr⁴⁺ 可同步降低 KNN 基体的正交-四方相变温度而提高其菱方-正交相变温度, 通过精细的组分调控, 在室温附近构建了四方-菱方两相共存区, 其压电性能得以显著提升, 压电常数 d_{33} 高达 490 pC/N^[18]。在此基础上, Wu 等发现通过构筑正交-四方-菱方多相共存区可进一步将 KNN 基陶瓷的压电常数 d_{33} 提升至 650 pC/N^[15], 可与软性铅基压电陶瓷相媲美。虽然室温下 KNN 基陶瓷具有出色的压电性能, 但是, 不同于铅基压电体系中近乎垂直的准同型相界 MPB, KNN 基陶瓷中倾斜、甚至是水平的四方-菱方相界使其压电性能的温度稳定性较差, 不利于 KNN 基陶瓷的实际应用。为此, 文献 [51] 设计了 (1-x-y)(Na,K,Li)NbO₃-xBaZrO₃-y(Bi,Na)TiO₃(KNLN-BZ-BNT)三元体系, 通过组分

优化调控准同型相界 MPB 的斜率, 获得垂直的 MPB, 且在该处具有优异的压电性能, d_{33} =285 pC/N。这对今后在无铅压电材料中构筑垂直 MPB 具有重要的借鉴意义。

1.1.2 晶粒调控 压电陶瓷的介电、压电及铁电性能均会随着其晶粒尺寸的改变而改变, 即压电陶瓷的晶粒尺寸效应^[52-53]。随着电子工业的需要和陶瓷制备技术的发展, 压电器件呈现微型化、薄层化和高集成的发展趋势。压电陶瓷的晶粒尺寸效应也受到了越来越多的关注。Li 等采用放电等离子烧结 (SPS) 方法制备了晶粒细化的纯 KNN 陶瓷, 具有很高的相对密度(99%)以及优异的压电性能, 其压电常数 d_{33} 达到了 148 pC/N^[54]。Yang 等结合 SPS、热压、微波烧结、两步烧结法制备了不同晶粒尺寸的 KNN 基陶瓷, 研究了其压电性能与晶粒尺寸的关系, 发现当晶粒尺寸为 3.31 μm 时, KNN 陶瓷具有最优的压电性能^[52]。

1.1.3 铁电畴调控 材料的压电性能与铁电畴结构紧密相关, 尤其是具有较小畴壁能而更易对外界激励产生响应的纳米铁电畴^[55-56]。Zhang 等提出了利用压电力显微镜(PFM)从微观层面研究电畴翻转难易程度的方法, 研究材料的电畴活性并将其与材料的宏观压电性能进行关联^[11]。利用 PFM 显微镜在微观层面上证实了不等价离子掺杂可引起空位缺陷并促进 KNN 基陶瓷中纳米铁电畴的翻转, 如图 2 所示, 揭示了掺杂改性 KNN 基无铅压电陶瓷具有非常优异综合压电性能的根源。最近, Hu 等创新性地利用单晶生长过程中的成分梯度, 生长出了具有可控成分梯度的高质量 KNN 单晶, 晶体材料在 1 kV/mm 的电场强度下具有高达 0.9% 的应变表现, 实现了高达 9000 pm/V 的大信号压电系数^[25]。通过原位高能 X 射线衍射证实此高压电性能源于非 180° 电畴的翻转, 并通过沿成分梯度的系列晶体进行分区域的电畴和极化特性观察, 发现超大压电响应只存在于钾/钠比为 43/57 的晶体材料附近, 该区域电畴结构呈现复杂的人字形。

极化过程可使铁电畴达到定向排列的效果, 是赋予铁电陶瓷宏观压电响应的重要过程^[57-60]。基于钙钛矿结构的对称性缺失可影响空位缺陷的定向排列, 形成内电场进而影响铁电畴翻转的思路, Wang 等提出了“老化-再极化”的控制方法, 实现了缺陷偶极子的定向排列与铁电畴翻转的同步控制。此方法将 Li 掺杂 KNN 无铅陶瓷的压电常数由 190 pC/N 提高到 324 pC/N^[61]。Yao 等利用压电力显微镜(PFM)

研究了 KNN 基无铅压电陶瓷在老化与极化前后铁电畴结构的演变^[62]。结果表明：相比于未老化的 KNN 陶瓷，老化处理后的样品具有更加均匀、精细的畴结构，电畴尺寸为几百纳米，该现象可能与

KNN 陶瓷内缺陷有关。得益于此，老化样品的铁电与电致应变性能得以显著提升。而老化样品经极化处理后，其电畴尺寸显著长大(约为 10 μm)且具有更为清晰的畴壁。

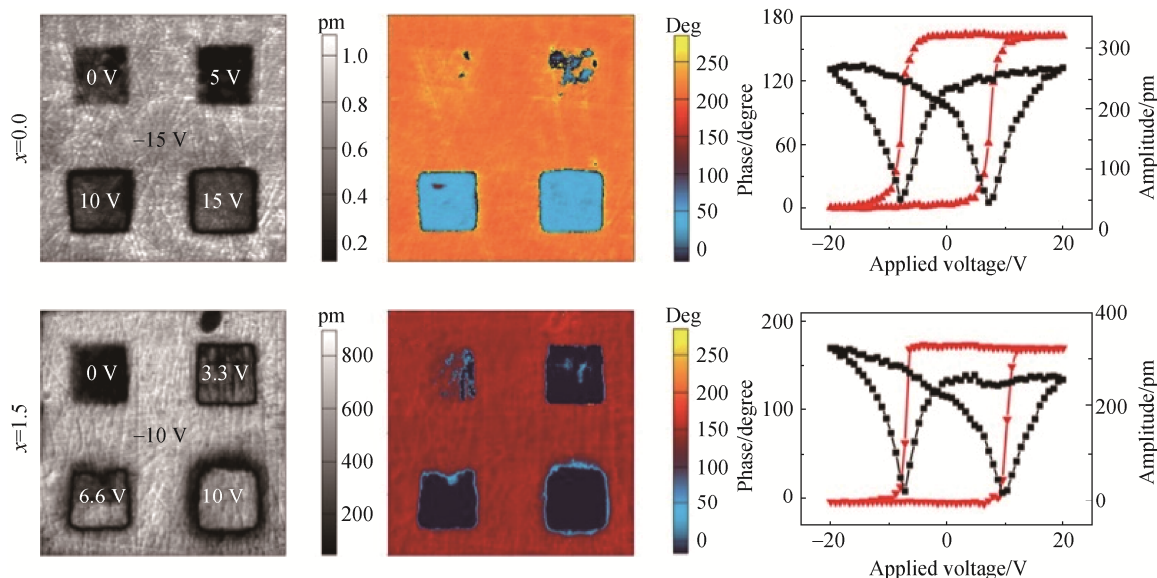


图 2 不同 MnO_2 掺杂量 $0.92(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.02(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaZrO}_3$ ($\text{KNN-BLT-BZ-}x\text{MnO}_2$) 陶瓷的纳米铁电畴翻转以及局域压电响应曲线^[11]

Fig. 2 Poling behavior, piezoresponse hysteresis loops and typical butterfly-shaped amplitude-voltage curves of $\text{KNN-BLT-BZ-}x\text{Mn}$ ($x=0$ and $x=1.5$)^[11]

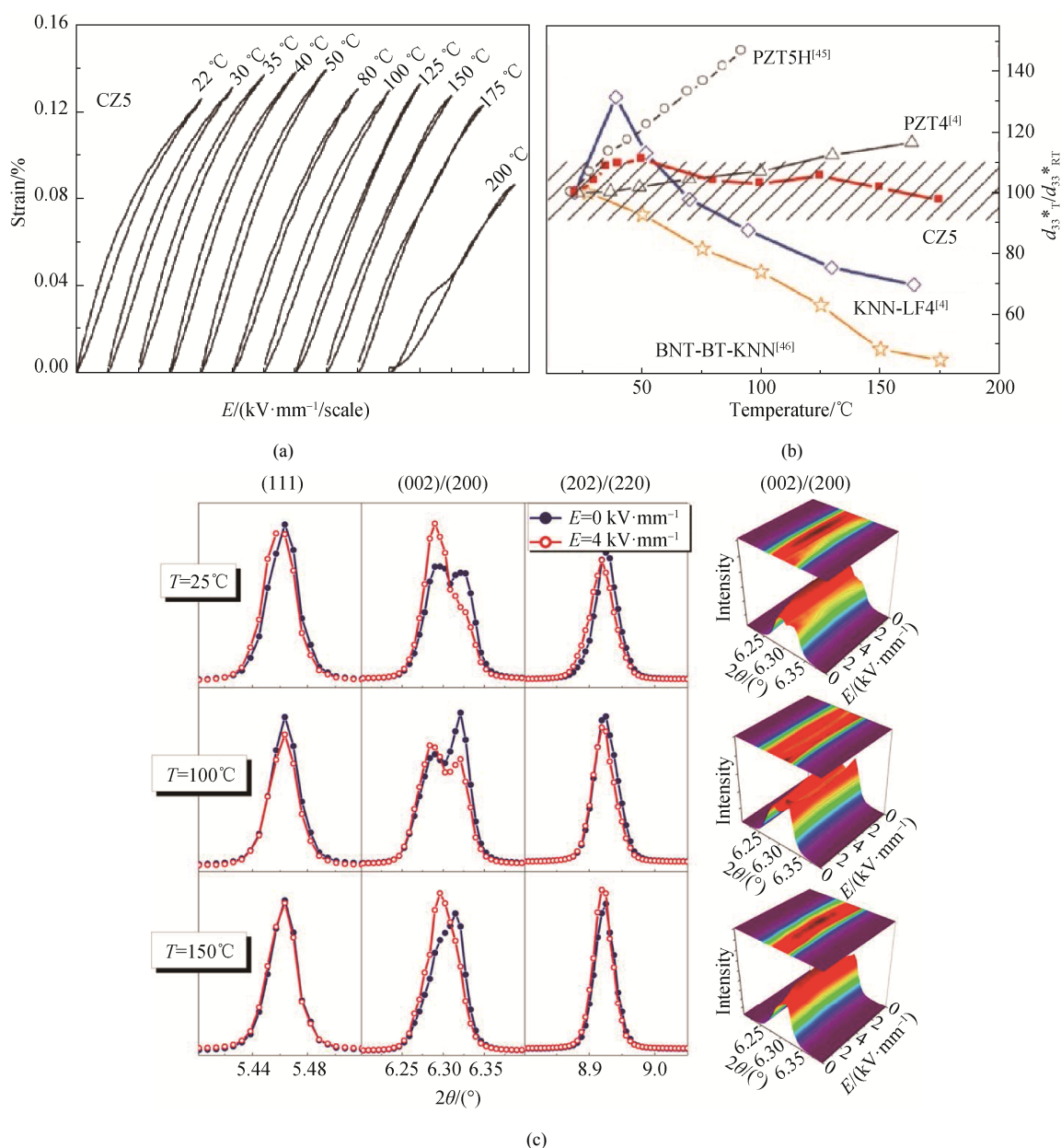
1.2 温度稳定性

通过化学掺杂构建多晶型相转变 PPT 或准同型相界 MPB、晶粒调控、铁电畴调控等途径均可有效提高 KNN 基陶瓷的压电性能。目前，室温下 KNN 基陶瓷的压电常数 d_{33} 最高达 650~700 pC/N，可与 PZT 基陶瓷相媲美，表现出一定的应用前景。然而，通过对比 PZT 与 KNN 基压电陶瓷的相图可发现，PZT 中的 MPB 是一个垂直的狭长区域，使其仅受组分控制而几乎不受温度影响；而 KNN 中的 PPT 或 MPB 则是倾斜、甚至水平的，这种两相共存区同时受到温度和组分 2 个因素的控制。因此，多晶型相转变 PPT 或准同型相界 MPB 调控的 KNN 基无铅压电陶瓷，其压电性能的温度稳定性较差^[63–64]。例如，Akdoğan 等发现具有多晶型相转变 PPT 的 KNN 基陶瓷压电常数、极化强度以及介电常数均在室温附近很窄的温度窗口 (25~31 $^{\circ}\text{C}$) 内达到最大值^[65]。这是因为当温度变化时，其相结构也会发生相应的变化，导致其压电性能的波动，温度稳定性的问题严重影响了 KNN 基材料的实际应用。

导致 KNN 基陶瓷具有较差温度稳定性的根本原因是室温附近多晶型相转变的存在。为提高 KNN

基陶瓷压电性能的温度稳定性，Zhang 等通过掺杂将 KNN 基陶瓷的多晶型型转变温度调控至室温以下，拓宽了其使用温度范围^[63]；但是，由于避开了多晶型相转变 PPT 效应而不可避免地降低了陶瓷的压电性能。对于 KNN 基陶瓷，优异的压电性能、较好的温度稳定性似乎是不可兼得的。

需要探索新的途径来提高 KNN 基无铅陶瓷压电性能的温度稳定性。最近的研究发现：适量 CaZrO_3 掺杂 KNN 基陶瓷兼具高压电性能以及优异的温度稳定性^[66]。 CaZrO_3 掺杂 KNN 基陶瓷的压电常数 d_{33} 为 320~360 pC/N，同时，其电致应变(逆压电常数 d_{33}^*)在室温至 175 $^{\circ}\text{C}$ 的宽温度域内变化量小于 10%，可与商用 PZT 相媲美，如图 3a~图 3b 所示。研究表明：电场强度是决定 CaZrO_3 掺杂 KNN 陶瓷压电性能温度稳定性的重要因素之一^[12]。Yao 等结合原位 X 射线同步辐射实验和第一性原理计算，证实了场致弥散相变是提高 CaZrO_3 掺杂 KNN 陶瓷压电性能温度稳定性的根本原因，如图 3c 所示。最近，Liu 等发现局域结构异质性诱发的铁电-弛豫体的弥散相转变也可赋予 KNN 基陶瓷优异的压电性能(逆压电常数 d_{33}^* 达 600 pm/V)以及出色的温度稳定性^[10]。

图 3 场致弥散相变提高无铅压电陶瓷的温度稳定性^[12]Fig. 3 Enhanced thermal stability of lead-free piezoceramics via electric field induced diffused phase transition^[12]

在晶粒尺度上, 陶瓷织构化是提高 KNN 基陶瓷压电性能温度稳定性的重要途径之一。Saito 等利用 RTGG 方法制备的高度取向织构化的 KNN 基陶瓷兼具优异的压电性能和温度稳定性^[2]。最近, Li 等通过优化组分、制备了性能更为优异的 KNN 基织构陶瓷(压电常数 d_{33} 高达 700 pC/N), 其逆压电常数 d_{33}^* 在室温至 150 °C 范围内变化率小于 12%, 表现出出色的温度稳定性, 这主要归因于织构工艺提高了 KNN 基陶瓷的 Curie 温度以及铁电畴的高温稳定性^[20]。

1.3 抗疲劳特性

在压电材料的实际应用中, 除了压电性能及其

温度稳定性, 施加循环电场过程中材料的长期稳定性, 即其电循环稳定性(抗疲劳特性), 也是必须考虑的重要性能参数之一。为保证其工业化应用的顺利推进, KNN 基无铅压电陶瓷抗疲劳特性的研究势在必行。

关于 PZT^[67-68]与 BNT^[69-71]基压电陶瓷的研究表明: 电场循环可导致材料铁电、压电等性能恶化, 具体表现为可翻转极化强度、应变及压电性能等的下降。这些疲劳特征的出现可归因于微观组织损坏、畴壁钉扎、屏蔽效应等。

为提高材料的抗疲劳特性, Zhang 等通过掺杂将 KNN 基陶瓷的多晶型相转变温度调控至室温以

下, 获得单一相结构的组分, 使其具有良好的抗疲劳特性(自发极化强度在 10^4 双极循环过程中几乎不变)^[63]。但是由于多晶型相转变 PPT 效应的缺失而不可避免地牺牲部分压电性能; 而 PPT 效应对提高 KNN 基陶瓷的压电性能是不可或缺的。因此, 如何使 KNN 基陶瓷兼具优异的压电性能与抗疲劳特性成为亟待解决的关键科学问题。

最近, Yao 等发现相结构调控是解决该问题的有效途径^[72]。通过在 KNN 基陶瓷掺杂适量的 CaZrO_3 可显著提高 KNN 基陶瓷的抗疲劳特性。当循环次数达到 10^7 次时, CaZrO_3 掺杂 KNN 基陶瓷(CZ5)的可翻转极化强度 $2P_r$ 仅降低约 10%, 可与商业化 PZT(PIC151)相媲美。相比之下, 纯相 KNN(CZ0)的可翻转极化强度 $2P_r$ 则损失 30%。 CaZrO_3 掺杂 KNN 基陶瓷的抗双极疲劳特性与其相结构组成紧密相关。X 射线衍射结果表明: CZ0 陶瓷中以正交相为主且具有较大的点阵畸变(c/a 比), 而 CZ5 陶瓷则为正交与四方两相共存且更接近立方结构(见

图 4)。双极电循环过程中涉及电畴的翻转, 研究显示: 180° 铁电畴的翻转不会改变周围的应力环境, 而非 180° 铁电畴在翻转过程中需要相邻畴的协同作用而易在晶界附近或晶粒内部产生机械应力。得益于正交-四方两相共存及较小的 c/a 比, CZ5 陶瓷内的铁电畴翻转需要克服的临界能垒更低, 翻转更为容易, 相应的机械应力也显著降低, 因而表现出良好的抗疲劳特性。

在晶粒尺度上, 陶瓷织构化可有效提高 KNN 基陶瓷抗疲劳稳定性。Li 等通过优化组分、制备的 KNN 基织构陶瓷兼具优异的压电性能和出色的抗双极疲劳稳定性^[20–21], 这主要归因于 KNN 基织构陶瓷中纳米铁电畴畴壁的高度灵活性。

由于无铅压电陶瓷在高温烧结过程中碱金属元素易挥发, 造成陶瓷内部本征缺陷, 如氧空位的富集, 钉扎畴壁, 进而导致疲劳现象的产生。因此, 降低材料内部的本征缺陷浓度也可有效提高压电陶瓷抗疲劳特性^[71]。

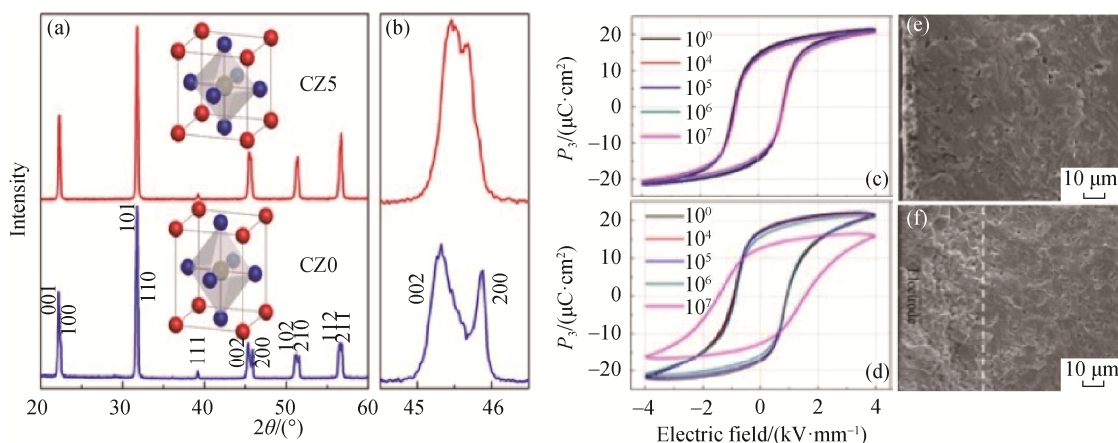


图 4 CZ5 与 CZ0 陶瓷的(a,b)相结构以及疲劳导致的(c,d)电学性能与(e,f)微观组织结构的变化对比^[72]

Fig. 4 (a,b) XRD patterns of CZ5 and CZ0; (c,d) evolution of polarization hysteresis loops for CZ5 and CZ0, and (e,f) microstructures of fatigued CZ5 and CZ0, respectively^[72]

1.4 力学性能

压电材料的服役可靠性与其力学性能紧密相关。在压电器件, 如驱动器, 的服役过程中, 压电材料通常会经受很大的机械应力, 可导致其断裂。因此, 断裂力学行为对压电材料与器件的使用寿命和可靠性至关重要。

压电材料的力学性能通常取决于其铁电畴的响应^[1]。在初始加载过程中, 压电材料的应变与应力呈线性关系。然而, 当机械应力超过压电材料的矫顽应力, 材料通过不可逆的畴壁运动经历铁电畴的翻转过程。由于极性结构的各向异性, 铁电畴的翻转导致应力-应变曲线呈现非线性。随着应力的增

加, 铁电畴翻转趋于饱和, 材料的应力-应变曲线又呈线性。在外力卸载过程中, 部分铁电畴又翻转回初始状态, 而不可逆的铁电畴翻转则导致材料具有一定的剩余应变。

Li 等研究了 $0.92\text{KNN}-0.02\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaZrO}_3$ 无铅压电陶瓷的断裂韧性, 发现未极化样品的断裂韧性为 $0.7-0.95 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, 与软性 PZT 的相近, 高于 BCZT 的, 但低于 BNT-BT 的^[73]。极化过程对材料的断裂韧性也有影响。结果表明, 极化工艺小幅提高了该材料的断裂韧性($0.88-0.99 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$), 如图 5a 所示, 可能与极化后材料具有更小的残余应变有关。另外, 极化状态、晶体结构以及温度对该材料的

弹性模量与矫顽应力均有一定的影响。

KNN 基无铅压电陶瓷的断裂强度与其微观组织结构紧密相关。研究表明, 相比于传统固相法制备的样品, 利用放电等离子烧结方法制备的致密、细晶化的 $(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.485})_{0.95}\text{Li}_{0.05}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ 陶瓷具

有更高的断裂强度(102.84 MPa vs 67.9 MPa)^[74], 如图 5b 所示。另外, 通过化学掺杂也可提高 KNN 基陶瓷的断裂强度。Zhou 等发现微量 BiFeO_3 可显著提高 KNN 基陶瓷的烧结特性和致密度, 因而, 有利于其断裂强度的显著提升, 高达 142 MPa^[75]。

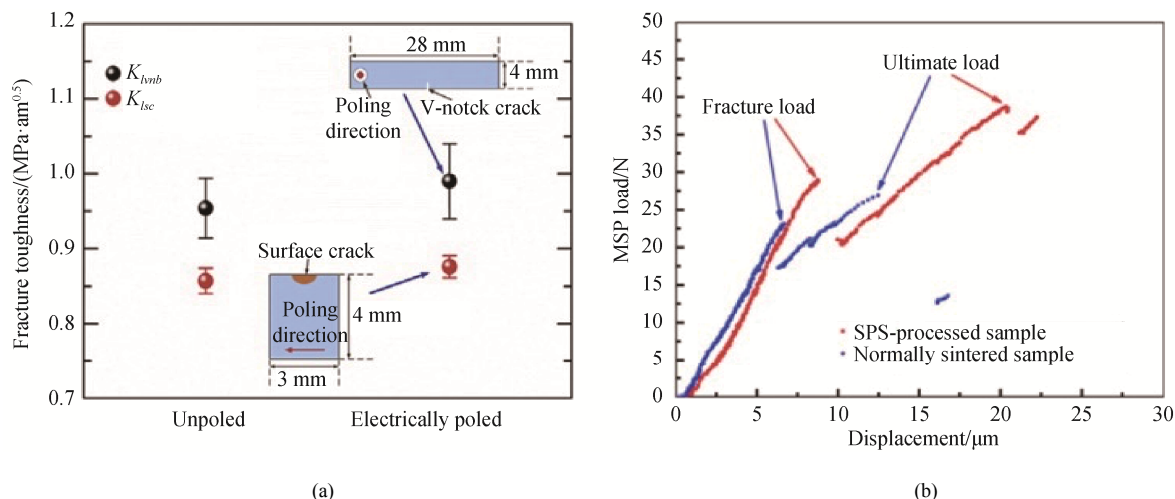


图 5 (a) KNN-BLT-6BZ 陶瓷极化前后的断裂韧性^[73]; (b) SPS 和普通烧结方法制备的 $(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.485})_{0.95}\text{Li}_{0.05}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ 陶瓷的 MSP (modified small punch) 载荷-位移曲线^[74]

Fig. 5 (a) The fracture toughness for KNN-BLT-6BZ measured by SCF and SEVNB techniques^[73]; (b) modified small punch (MSP) load-displacement curves for SPS-processed and normally sintered $(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.485})_{0.95}\text{Li}_{0.05}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ceramics^[74]

1.5 制备工艺重复性

KNN 基无铅压电陶瓷虽性能优异, 但其较差的制备工艺重复性是阻碍其实际应用的重要因素之一。这是由于多种原因造成的, 如 KNN 基陶瓷的压电性能对于成分变化比较敏感、高性能 KNN 基陶瓷的烧结温度窗口相对较窄等。如何能够提高工艺的稳定性, 尤其是可重复的制备高性能的 KNN 陶瓷, 是该体系能否实用化的关键。

通常 KNN 基无铅压电陶瓷的制备需要多种不同的化学元素。在固相反应的过程中, 由于不同化学元素的扩散速率之间存在显著差异, 经常导致材料中出现许多问题。如 Wang 等在利用传统固相法制备的 Li / Ta 共掺杂 KNN 陶瓷中发现了成分分布不均匀的现象, 呈现核壳结构, 且元素的分布具有一定的选择性, 其中 Na-Ta 组合倾向于占据核部分, K-Nb 则倾向于占据壳部分, 延长烧结保温时间并不能消除该成分分布不均匀性^[76]。但是, 通过预先合成 $(\text{Na,Ta})_2\text{O}_5$ 前驱体可显著提高 KNN 基陶瓷的成分均匀性, 进而有利于压电性能的提升。最近, Thong 等也发现 KNN 基无铅压电陶瓷存在异常晶粒长大及其关联的局域成分不均匀现象是导致其工艺重复性较差的根源^[77]。结合原位变温 X 射线衍射和热重分析技术, Thong 等^[78]进一步研究了固相反

应过程中的化学反应, 发现了化学发应存在一定的竞争机制, 这也是 KNN 基陶瓷中存在局域成分不均匀现象的物理起源。

2 KNN 基无铅压电陶瓷的应用进展

随着相关研究的逐步深入, KNN 基陶瓷的综合性能得以不断提升, 具有良好的应用前景, 因此, 学术界和产业界均比较重视知识产权的保护。据统计, 目前共授权 KNN 基材料相关专利近 200 项。图 6a 为拥有 KNN 基无铅压电陶瓷领域专利最多的 3 家公司和 9 家研究机构。日本企业, 如 NGK、村田、京瓷等电子陶瓷产业巨头非常重视 KNN 基陶瓷的知识产权及成果转化; 目前, 国内相关专利则主要集中在高校及研究院所, 如陕西师范大学、四川大学、清华大学、上海硅酸盐研究所等。按照国际专利分类法, 这些专利主要分布在 C04 陶瓷组分、H01 电子元器件等领域, 如图 6b 所示^[79]。

KNN 基无铅压电陶瓷在传感器、驱动器、换能器等应用方面的初步探索也相继展开。日本的 NGK 公司发明了非谐振型 KNN 基压电陶瓷爆震传感器^[80]。压电爆震传感器可探测发动机爆震引起的振动, 实现点火时间的控制, 进而提高发动机的性能并降低油耗。在很宽的爆震频率范围内(5~15 kHz),

该器件的压电响应基本保持不变,使其可用于不同类型的发动机。日本 Murata 公司研发了 KNN 基陶瓷多层驱动器^[81]。该 KNN 陶瓷可在低氧分压下与贱金属电极实现共烧。PZT 多层驱动器中,一般需要采用 Ag-Pd 等贵金属作为内电极;而电极材料的成本可达总成本的 60%。从实际应用的角度来讲, KNN 很有可能由于成本的优势而取代 PZT 多层驱动器。日本的柯尼卡美能达和东芝公司分别于 2008 年和 2012 年开发了基于 KNN 基无铅压电陶瓷的喷墨打印喷头。清华大学和韩国团队合作利用兼具优异室温压电性能及温度、电循环稳定性的

CaZrO₃ 掺杂 KNN 基压电陶瓷成功制备了用于数码相机中自动聚焦系统的超声马达,具有较好的性能^[82]。Jiang 等利用性能优良的铌酸钾钠(KNN)基无铅陶瓷,使用改进的切割-填充技术制备了一种具有微结构的对人体生物相容性好的 1-3 维复合材料来制备微型超声器件^[83]。制备的无铅超声能量采集装置声学 and 电学性能得以改善且具有与生物组织相似的机械顺应性,不仅能在超声波驱动下实现理想的压电电势输出,而且同时具有环境友好性与高度灵活性,并验证了在视网膜电刺激应用中的可行性。

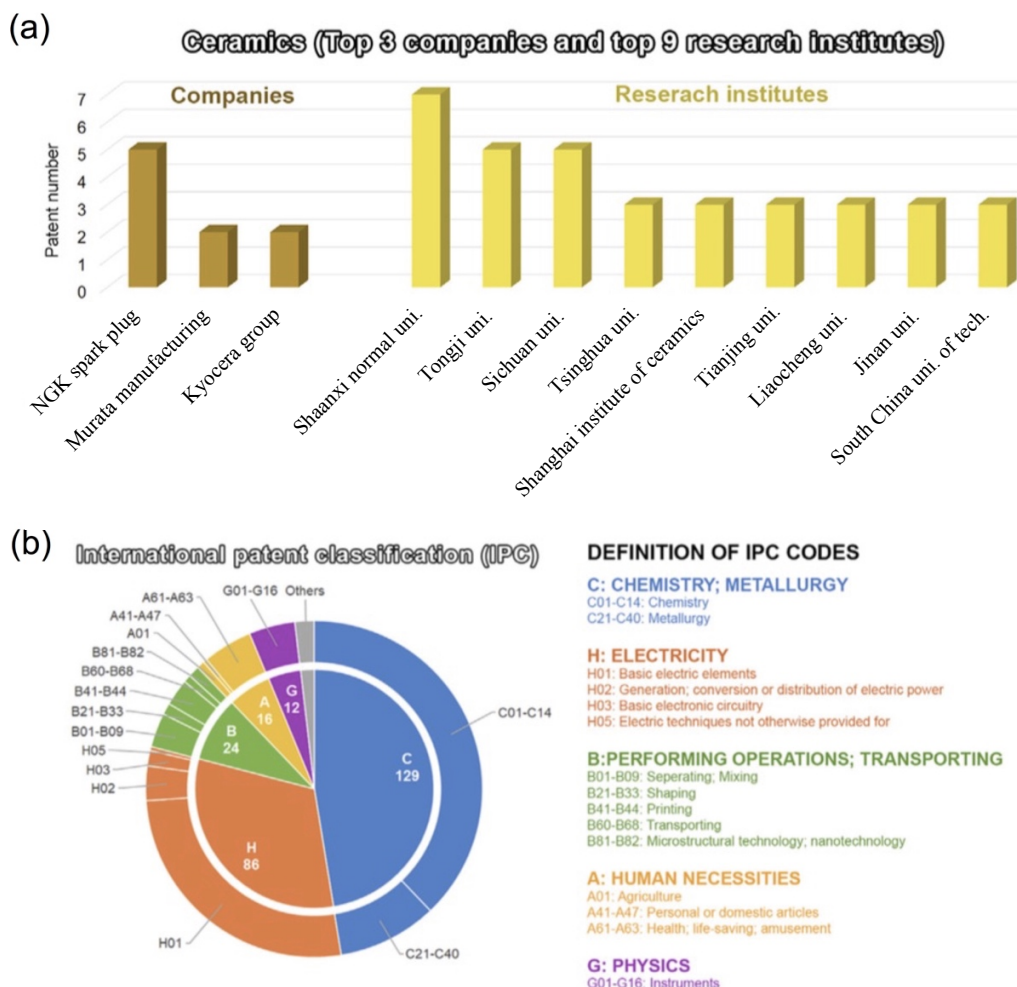


图 6 (a) 拥有 KNN 基无铅压电陶瓷领域专利最多的 3 家公司和 9 家研究机构; (b) KNN 基陶瓷的国际专利分类^[79]

Fig. 6 (a) Top 3 companies and top 9 research institutes that hold most patents on KNN-based piezoceramics. (b) International patent classification (IPC) of KNN-based piezoceramics.^[79]

3 结论与展望

基于人们对环境保护及社会可持续发展的迫切需要,环境友好型无铅压电陶瓷逐步取代铅基压电材料是未来社会发展的必然趋势。目前,不同的无铅压电陶瓷体系各有特点,但均不能完全独立地取

代含铅压电陶瓷,可以预期未来无铅压电陶瓷的发展与应用仍然是多种体系并存的格局。KNN 体系因其优异的综合性能必将发挥重要作用。从基于目前发展现状, KNN 陶瓷已经可以满足一部分应用的需求;同时,仍有一些关键基础性问题尚需细致深入研究。

无铅压电陶瓷具有丰富的多层次结构,涵盖了宏观相结构、微观晶粒尺寸和晶界、纳米尺度电畴结构以及原子尺度的自发极化等。目前的研究多着重于相结构、晶粒以及电畴结构对无铅材料电学性能的影响,而原子尺度自发极化是产生电畴、也是材料显示宏观铁电压电性能的根源。近年来随着透射电镜技术的发展,利用球差矫正透射电镜研究钙钛矿结构的铁电压电根源成为研究热点之一^[84-85]。因此,从原子尺度理清掺杂元素、制备工艺等对自发极化的影响规律,可有效地指导高性能无铅压电材料的设计与制备。

无铅压电陶瓷多种优值参数的解耦调控和协同优化。近 20 年,国际学术界一直致力于提高无铅压电陶瓷的压电常数 d_{33} ,但实际上不同的应用场景对压电材料优值参数的要求有巨大差别。压电常数 d_{33} 直接体现了材料压电性能的强弱,固然重要;但对于很多应用,当压电常数 d_{33} 超过一定阈值时,其他参数,如 Curie 温度 T_C 、机械品质因数 Q_m 、机电耦合系数 k_p 等,则成为更为关键的优值参数。而不同的优值参数之间存在倒置关系,如压电常数 d_{33} 与机械品质因数 Q_m 、压电常数 d_{33} 与居里温度 T_C 等。如何破解优值参数之间的倒置关系,实现多种优值参数的解耦调控和协同优化是亟待解决的关键问题之一。最新文献报道的“析出强化”^[86]和“缺陷调控”^[87]可实现压电常数 d_{33} 与机械品质因数 Q_m 的协同提升,为后续破解该问题提供了有益的参考。

参考文献:

- [1] LI J F. Lead-free piezoelectric materials [M]. Wiley-VCH, 2020.
- [2] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432(4): 84–87.
- [3] RÖDEL J, WEBBER K G, DITTMER R, et al. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application[J]. J Euro Ceram Soc, 2015, 35(6): 1659–1681.
- [4] 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.
- [5] ZHANG S, MALIČ B, LI J F, et al. Lead-free ferroelectric materials: Prospective applications[J]. J Mater Res, 2021, 36(5): 985–995.
- [6] LV X, ZHANG X X, WU J. Nano-domains in lead-free piezoceramics: A review[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(20): 10026–10073.
- [7] 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.
- [8] ZHANG H, CHAO C, ZHAO X, et al. Enhanced ferroelectric properties and thermal stability of nonstoichiometric 0.92(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃–0.08(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ single crystals[J]. Appl Phys Lett, 2013, 103(21): 2651.
- [9] CHEN C, ZHAO X, WANG Y J, et al. Giant strain and electric-field-induced phase transition in lead-free (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃–BaTiO₃–(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ single crystal[J]. Appl Phys Lett, 2016, 108(2): 022903.
- [10] LIU Q, ZHANG Y, GAO J, et al. High-performance lead-free piezoelectrics with local structural heterogeneity[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(12): 3531–3539.
- [11] ZHANG M H, WANG K, DU Y J, et al. High and temperature-insensitive piezoelectric strain in alkali niobate lead-free perovskite[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(10): 3889–3895.
- [12] YAO F Z, WANG K, JO W, et al. Diffused phase transition boosts thermal stability of high-performance lead-free piezoelectrics[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(8): 1217–1224.
- [13] WANG K, SHEN Z Y, ZHANG B P, et al. (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: Status, prospects and challenges[J]. J Inorg Mater, 2014, 29(1): 13–22.
- [14] LIU Q, ZHANG Y, GAO J, et al. Practical high-performance lead-free piezoelectrics: structural flexibility beyond utilizing multiphase coexistence[J]. Natl Sci Rev, 2020, 7(2): 355–365.
- [15] TAO H, WU H, LIU Y, et al. Ultrahigh performance in lead-free piezoceramics utilizing a relaxor slush polar state with multiphase coexistence[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(35): 13987–13994.
- [16] ZHENG T, WU H J, YUAN Y, et al. The structural origin of enhanced piezoelectric performance and stability in lead free ceramics[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(2): 528–537.
- [17] 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.
- [18] WANG X, WU J, XIAO D, et al. Large d_{33} in (K,Na)(Nb,Ta,Sb)O₃–(Bi,Na,K)ZrO₃ lead-free ceramics[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(12): 4122–4126.
- [19] WU J, XIAO D, ZHU J. Potassium–sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries[J]. Chem Rev, 2015, 115(7): 2559–2595.
- [20] LI P, ZHAI J, SHEN B, et al. Ultrahigh piezoelectric properties in textured (K,Na)NbO₃-based lead-free ceramics[J]. Adv Mater, 2018, 30(8): 1705171.
- [21] LI P, FU Z, WANG F, et al. High piezoelectricity and stable output in BaHfO₃ and (Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO₃ modified (K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O₃ textured ceramics[J]. Acta Mater, 2020, 199: 542–550.
- [22] LI P, CHEN X, WANG F, et al. Microscopic insight into electric fatigue resistance and thermally stable piezoelectric properties of (K,Na)NbO₃-based ceramics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(34): 28772–28779.
- [23] ZHANG J, PAN Z, GUO F F, et al. Semiconductor/relaxor 0–3 type composites without thermal depolarization in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based lead-free piezoceramics[J]. Nat Commun, 2015, 6: 6615.
- [24] FAN Z, ZHOU L, KIM T H, et al. Mechanisms of enhanced thermal stability of polarization in lead-free (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃/ZnO ceramic composites[J]. Phys Rev Mater, 2019, 3(2): 024402.
- [25] HU C, MENG X, ZHANG M H, et al. Ultra-large electric field-induced strain in potassium sodium niobate crystals[J]. Sci Adv, 2020, 6: 5979.
- [26] XUE D Z, BALACHANDRAN P V, YUAN R H, et al. Accelerated search for BaTiO₃-based piezoelectrics with vertical morphotropic phase boundary using bayesian learning[J]. Proc Natl Acad Sci USA,

- 2016, 113(47): 13301–13306.
- [27] GUO Y, KAKIMOTO K, OHSATO H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--LiNbO}_3$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(18): 4121–4123.
- [28] CHANG Y, POTERALA S, YANG Z, et al. Enhanced electromechanical properties and temperature stability of textured $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based piezoelectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(8): 2494–2498.
- [29] YANG Z, CHANG Y, WEI L. Phase transitional behavior and electrical properties of lead-free $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.96-x}\text{Ta}_x\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(4): 042911.
- [30] LI H T, ZHANG B P, SHANG P P, et al. Phase transition and high piezoelectric properties of $\text{Li}_{0.058}(\text{Na}_{0.52+x}\text{K}_{0.48})_{0.942}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 94(2): 628–632.
- [31] ZHANG B P, LI J F, WANG K, et al. Compositional dependence of piezoelectric properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(5): 1605–9.
- [32] ZHANG J, TIAN X, GAO Y, et al. Domain structure of poled $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ceramics with different stabilities[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(3): 990–995.
- [33] ZHENG L, WANG J, LIU X, et al. Tetragonal $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ based lead-free single crystal: growth, full tensor properties, and their orientation dependence[J]. Appl Phys Lett, 2017, 111(17): 172903.
- [34] CEN Z, BIAN S, XU Z, et al. Simultaneously improving piezoelectric properties and temperature stability of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN)-based ceramics sintered in reducing atmosphere[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(4): 820–831.
- [35] ZHANG M H, HU C, ZHOU Z, et al. Determination of polarization states in $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric crystal[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(2): 204–209.
- [36] LIU W F, REN X B. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics[J]. Phys Rev Lett, 2009, 103(25): 257602.
- [37] TADASHI T, KEI-ICHI M, KOICHIRO S. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 1991, 30(9B): 2236–2239.
- [38] ZHANG S T, KOUNGA A B, AULBACH E, et al. Giant strain in lead-free piezoceramics $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ system[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(11): 112906.
- [39] LI J Y, ROGAN R C, USTUNDAG E, et al. Domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics[J]. Nat Mater, 2005, 4(10): 776–781.
- [40] ZHANG S, XIA R, SHROUT T R, et al. Piezoelectric properties in perovskite $0.948\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--}0.052\text{LiSbO}_3$ lead-free ceramics[J]. J Appl Phys, 2006, 100(10): 104108.
- [41] DAI Y, ZHANG X, ZHOU G. Phase transitional behavior in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--LiTaO}_3$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(26): 262903.
- [42] ZHAO P, ZHANG B P. High piezoelectric d_{33} coefficient in Li/Ta/Sb-codoped lead-free $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at optimal temperature[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(11): 3078–3081.
- [43] ZUO R, FU J, LV D. Phase Transformation and tunable piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{Ta}_x)\text{O}_3$ system[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(1): 283–285.
- [44] LIN D, KWOK KW, CHAN HLW. Dielectric and piezoelectric properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--AgSbO}_3$ lead-free ceramics[J]. J Appl Phys, 2009, 106(3): 034102.
- [45] SUN X, CHEN J, YU R, et al. BiScO₃ doped $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(1): 130–132.
- [46] WANG R, BANDO H, ITOH M. Universality in phase diagram of $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3\text{--MTiO}_3$ solid solutions[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(9): 092905.
- [47] LIANG W, WU W, XIAO D, et al. Effect of the addition of CaZrO_3 and LiNbO_3 on the phase transitions and piezoelectric properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(12): 4317–4322.
- [48] ZHOU J J, WANG K, LI J F, et al. High and frequency-insensitive converse piezoelectric coefficient obtained in AgSbO_3 -modified $(\text{Li},\text{K},\text{Na})(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$ lead-free piezoceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 96(2): 519–524.
- [49] ZUO R, FU J. Rhombohedral-tetragonal phase coexistence and piezoelectric properties of $(\text{Na},\text{K})(\text{Nb},\text{Sb})\text{O}_3\text{--LiTaO}_3\text{--BaZrO}_3$ lead-free ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(5): 1467–1470.
- [50] WANG R, WANG K, YAO F Z, et al. Temperature stability of lead-free niobate piezoceramics with engineered morphotropic phase boundary[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(7): 2177–2182.
- [51] TOMOAKI K, TSUNEHIRO K, KAZUHIRO Y, et al. Morphotropic phase boundary slope of $(\text{K},\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3\text{--BaZrO}_3$ binary system adjusted using third component $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ additive[J]. Jpn J Appl Phys, 2013, 52(9): 09KD11.
- [52] YANG W, LI P, WU S, et al. A study on the relationship between grain size and electrical properties in $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics[J]. Adv Electron Mater, 2019, 5(12): 1900570.
- [53] HUAN Y, WANG X, FANG J, et al. Grain size effect on piezoelectric and ferroelectric properties of BaTiO_3 ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(5): 1445–1448.
- [54] LI J F, WANG K, ZHANG B P, et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(2): 706–709.
- [55] FU J, ZUO R, XU Z. High piezoelectric activity in $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ based lead-free piezoelectric ceramics: contribution of nanodomains[J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(6): 062901.
- [56] HUAN Y, WANG X, SHEN Z, et al. Nanodomains in KNN-based lead-free piezoelectric ceramics: origin of strong piezoelectric properties[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(3): 700–703.
- [57] RUBIO-MARCOS F, ROMERO J J, OCHOA D A, et al. Effects of poling process on KNN-modified piezoceramic properties[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(2): 318–321.
- [58] MOROZOV M I, KUNGL H, HOFFMANN M J. Effects of poling over the orthorhombic–tetragonal phase transition temperature in compositionally homogeneous $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2011, 98(13): 132908.
- [59] YAO F Z, WANG K, JO W, et al. Effect of Poling temperature on piezoelectricity of CaZrO_3 -modified $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free ceramics[J]. J Appl Phys, 2014, 116(11): 114102.
- [60] LI Q, ZHANG M H, ZHU Z X, et al. Poling engineering of $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoceramics with orthorhombic–tetragonal[J]. J Mater Chem C, 2017, 5(3): 549–556.
- [61] WANG K, LI J F. Domain engineering of lead-free Li-modified $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ polycrystals with highly enhanced piezoelectricity[J]. Adv Funct Mater, 2010, 20(12): 1924–1929.
- [62] YAO J, LI J, VIEHLAND D, et al. Aging associated domain evolution in the orthorhombic phase of $\langle 001 \rangle$ textured $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_3$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(13): 132902.

- [63] ZHANG S, RU X, HUA H, et al. Mitigation of thermal and fatigue behavior in K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-based lead free piezoceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(15): 152904.
- [64] HOLLENSTEIN E, DAMJANOVIC D, SETTER N. Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(13): 4093–4097.
- [65] AKDOĞAN E K, KERMAN K, ABAZARI M, et al. Origin of high piezoelectric activity in ferroelectric (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})-(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O₃ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(11): 112908.
- [66] WANG K, YAO F Z, JO W, et al. Temperature-insensitive (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoactuator ceramics[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(33): 4079–4086.
- [67] BALKE N, KUNGL H, GRANZOW T, et al. Bipolar fatigue caused by field screening in Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(12): 3869–3874.
- [68] GLAUM J, GRANZOW T, SCHMITT L A, et al. Temperature and field dependence of fatigue processes in PZT bulk ceramics[J]. *Acta Mater*, 2011, 59(15): 6083–6092.
- [69] EHMKE M, GLAUM J, JO W, et al. Stabilization of the fatigue-resistant phase by CuO addition in (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(8): 2473–2478.
- [70] LUO Z, GLAUM J, GRANZOW J, et al. Bipolar and unipolar fatigue of ferroelectric BNT-based lead-free piezoceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(2): 529–535.
- [71] PATTERSON E A, CANN D P. Bipolar piezoelectric fatigue of Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ Pb-free ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(4): 042905.
- [72] YAO F Z, PATTERSON E A, WANG K, et al. Enhanced bipolar fatigue resistance in CaZrO₃-modified (K,Na)NbO₃ lead-free piezoceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(24): 242912.
- [73] LI Y, LIU Y, ÖCHSNER P E, ISAIA D, et al. Temperature dependent fracture toughness of KNN-based lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Acta Mater*, 2019, 174: 369–378.
- [74] SHEN Z Y, LI J F, WANG K, et al. Electrical and mechanical properties of fine-grained Li/Ta-modified (Na,K)NbO₃-based piezoceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(5): 1378–1383.
- [75] ZHOU J J, LI J F, ZHANG X W. BiFeO₃-modified (Li,K,Na)(Nb,Ta)O₃ lead-free piezoelectric ceramics with temperature-stable piezoelectric property and enhanced mechanical strength[J]. *J Mater Sci*, 2011, 47(4): 1767–1773.
- [76] WANG Y, DAMJANOVIC D, KLEIN N, et al. Compositional inhomogeneity in Li- and Ta-modified (K,Na)NbO₃ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(11): 3485–3489.
- [77] THONG H C, ZHAO C, ZHU Z X, et al. The impact of chemical heterogeneity in lead-free (K,Na)NbO₃ piezoelectric perovskite: ferroelectric phase coexistence[J]. *Acta Mater*, 2019, 166: 551–559.
- [78] THONG H C, PAYNE A, LI J W, et al. The origin of chemical inhomogeneity in lead-free potassium sodium niobate ceramic: competitive chemical reaction during solid-state synthesis[J]. *Acta Mater*, 2021, 211: 116833.
- [79] THONG H C, ZHAO C, ZHOU Z, et al. Technology transfer of lead-free (K, Na)NbO₃-based piezoelectric ceramics[J]. *Mater Today*, 2019, 29: 37–48.
- [80] HONG C H, KIM H P, CHOI B Y, et al. Lead-free piezoceramics-where to move on?[J]. *J. Materiomics*, 2016, 2(1): 1–24.
- [81] KAWADA S, KIMURA, HIGUCHI Y, et al. (K,Na)NbO₃-based multilayer piezoelectric ceramics with nickel inner electrodes[J]. *Appl Phys Express*, 2009, 2(11): 111401.
- [82] HONG C H, HAN H S, LEE J S, et al. Ring-type rotary ultrasonic motor using lead-free ceramics[J]. *J. Sensor Sci. & Tech.*, 2015, 24(4): 228–231.
- [83] JIANG L, YANG Y, CHEN R, et al. Ultrasound-induced wireless energy harvesting for potential retinal electrical stimulation application[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(33): 1902522.
- [84] JIA C L, MI S B, URBAN K, et al. Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films[J]. *Nat Mater*, 2008, 7(1): 57–61.
- [85] GAO X, CHENG Z, CHEN Z, et al. The mechanism for the enhanced piezoelectricity in multi-elements doped (K,Na)NbO₃ ceramics[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 881.
- [86] ZHAO C, GAO S, YANG T, et al. Precipitation hardening in ferroelectric ceramics[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(36): 2102421.
- [87] LI, Z, THONG, H C, ZHANG, Y F, et al. Defect engineering in lead zirconate titanate ferroelectric ceramic for enhanced electromechanical transducer efficiency[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 31(1): 2005012.