

Ta、Mn 共掺铌酸钾钠基压电单晶的无籽晶固相生长、 结构和电学性能

张钊伟, 江民红, 李 林, 路 欢, 王 维, 程 帅, 饶光辉

(桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘 要: 采用无籽晶固相法制备 Ta_2O_5 、 MnO_2 掺杂的 $99.7\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}[\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x]\text{O}_3-0.3\text{BaBiO}_3$ 无铅压电单晶, 研究了 Ta、Mn 单掺杂和共掺杂对晶体生长、结构和性能的影响。结果表明: 适量 Ta 和 Mn 共掺杂有利于晶体生长, 当加入 0.9%(摩尔分数)Ta 和 0.1% Mn 时, 单晶表面更为规则和致密, 所获晶体最大尺寸可达 $30.0\text{ mm}\times 9.2\text{ mm}\times 2.6\text{ mm}$ 。当固定 0.1% Mn 掺杂并改变 Ta 的掺杂量时, Ta 掺杂量较高的单晶具有相对高的压电性能; 当 Ta 和 Mn 分别掺杂为 0.9%和 0.1%时, 所得单晶具有较高的剩余极化强度 P_r 和压电常数 d_{33} , 分别为 $26.96\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $227\text{ pC}/\text{N}$ 。

关键词: 无籽晶固相法; 铌酸钾钠; 压电单晶; 钽掺杂; 锰掺杂

中图分类号: TB32 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2358-08

网络出版时间: 2022-08-12



Growth, Structure and Electrical Properties of Tantalum Pentoxide and Manganese Dioxide Co-Doped Potassium Sodium Niobate Based Piezoelectric Single Crystals Prepared by Seed-Free Solid-State Crystal Growth Method

ZHANG Zhaowei, JIANG Minhong, LI Lin, LU Huan, WANG Wei, CHENG Shuai, RAO Guanghui

(Guangxi Key Laboratory of Information Materials, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: The $99.7\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}(\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x)\text{O}_3-0.3\text{BaBiO}_3$ lead-free piezoelectric single crystals of tantalum pentoxide and manganese dioxide doped were prepared by a seed-free solid-state crystal growth method, and the effects of mono-doping and co-doping of Ta and Mn on the growth, structure and electrical properties of the crystals were investigated. The result shows that a proper amount of Ta and Mn co-doping is beneficial to the growth of the single crystal. The single crystal surface becomes more regular and compact, and the maximum size of the obtained crystal can reach $30.0\text{ mm}\times 9.2\text{ mm}\times 2.6\text{ mm}$ when 0.9% (mole fraction) Ta and 0.1% Mn are co-doped. When 0.1% Mn doping is fixed and the amount of Ta is changed, the single crystals with a greater amount of tantalum pentoxide doping have higher piezoelectric properties. When the co-doping amounts of Ta and Mn are 0.9% and 0.1%, the crystals have greater remanent polarization (*i.e.*, $P_r = 26.96\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$) and piezoelectric constant (*i.e.*, $d_{33} = 227\text{ pC}/\text{N}$), respectively.

Keywords: seed-free solid-state crystal growth method; potassium sodium niobate; piezoelectric single crystal; tantalum pentoxide doping; manganese dioxide doping

随着健康观念和环境保护意识的提高, 广泛应用于传感器、换能器等各种电子产品上的压电材料

正走在无铅化的道路上。利用非铅元素制得性能接近铅基压电材料的产品是一项具有重大社会意义

收稿日期: 2021-12-29。 修订日期: 2022-03-17。

基金项目: 国家自然科学基金(52172001); 广西自然科学基金重点项目(2022GXNSFDA035082, AD19245084); 广西信息材料重点实验室重点项目(桂林电子科技大学, 211006-Z)及广西八桂学者基金。

第一作者: 张钊伟(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 江民红(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-12-29. Revised date: 2022-03-17.

First author: ZHANG Zhaowei (1996—), male, Master candidate.

E-mail: zhaowei.maples@foxmail.com

Correspondent author: JIANG Minhong (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jiangmh@guet.edu.cn

的课题^[1]。在无铅压电材料体系中, 铌酸钾钠($K_xNa_{1-x}NbO_3$, KNN)基压电材料因良好的铁电性能、较高的 Curie 温度而被广泛研究^[2], 元素掺杂和改进制备工艺是提高其性能的常用方法。2004 年, Yasuyoshi 等^[3]以 $LiTaO_3$ 和 $LiSbO_3$ 为掺杂剂, 采用反应模板晶粒法制备出在 $\langle 001 \rangle$ 晶向上高度织构化的 $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O_3$ 压电陶瓷, 其 d_{33} 高达 416 pC/N。文献[4]制备了非织构 $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O_3$ 压电陶瓷, 其 d_{33} 仅为 145 pC/N。文献[5]以 CuO 为掺杂剂制备了 $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O_3$ 压电陶瓷, 并在 CuO 的掺杂量为 0.5% 时获得相对高的 d_{33} , 其值为 260 pC/N。

与陶瓷相比, 单晶具有理想的晶体学取向, 且不受晶界、粒度及孔隙度的影响, 单晶体的铁电、压电等电学性能通常被认为要优于陶瓷体^[6-7]。熔盐法、坩埚下降法、浮区法、顶部籽晶法和固相法等方法常用于制备 KNN 基单晶。Lin 等^[8]以 $K_2CO_3-Na_2CO_3$ 为助熔剂, 采用熔盐法制备了 MnO_2 掺杂的 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 单晶。文献[9]采用坩埚下降法制备了 Mn 掺杂的 KNN-0.05LiNbO₃ 单晶。日本名古屋工业大学的 Yumi 等^[10]使用浮区法制备了 KNN 单晶。Li 等^[11]使用顶部籽晶法制备了 $K_{0.25}Na_{0.75}NbO_3$ 单晶。Tian 等^[12]采用顶部籽晶法制备了 $K_{1-x}NaTa_{1-y}Nb_yO_3$ 单晶。张树君等^[13]采用顶部籽晶法制备了锂、钽掺杂的 KNN-LT 单晶。固相法是一种非熔化的晶体生长途径, 适用于生长含有挥发性和非一致熔融组分的单晶^[14]。Fisher 等^[15]以 $KTaO_3$ 为籽晶, 通过固相法制备出了 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 单晶。Yang 等^[16]以 $\langle 001 \rangle$ 取向的 $KTaO_3$ 为籽晶, 采用固相法制备了 MnO_2 掺杂的 $(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ 单晶。

与上述其他制备方法相比, 固相法工艺简单, 并且由于制备温度是在物料熔点以下, 故能在一定程度上抑制 KNN 基材料中的元素挥发。无籽晶固相法是一种不引入籽晶而在固相条件下生长出单晶的方法, 它保留了固相法的优点, 且避免了籽晶相关的问题^[14]。2015 年, Jiang 等^[17]报道采用传统固相工艺制备出厘米级 KNN 基单晶。无籽晶固相法工艺简单、成本低, 具有较大应用潜力, 但目前还需通过体系和工艺的摸索, 更进一步地认清其机理, 以指导生长出体积较大、性能优异的 KNN 基压电单晶。在前期实验工作中, 采用无籽晶固相法制备

了 $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xBaBiO_3$ 压电单晶, 在 $x=0.003$ 时获得了较小的白色半透明状规则晶体(KNN 基单晶), 透光性较好但漏电流密度较大。为了改善电性能的同时提高单晶的尺寸, 本工作选择元素掺杂的方式来对其改性。Bi、Ta 和 Mn 等是 KNN 基材料中常见的掺元素, Saravanan 等^[18]使用熔盐法制备了 Ta_2O_5 掺杂的 KNN 单晶, 观察到随着 Ta_2O_5 掺杂量增加, 单晶电畴尺寸减小, 单晶表面粗糙度增加。 MnO_2 被报道既能在 KNN 单晶制备中作为助烧剂使单晶微观表面更加平坦^[16], 又能够在掺杂时有效降低单晶的漏电流密度^[8]。

本研究采用无籽晶固相法制备了 Ta_2O_5 、 MnO_2 掺杂的 KNN 基单晶, 研究了 Ta、Mn 分别单掺杂和共掺杂对单晶生长、结构和电学性能的影响, 以及 Ta 和 Mn 共掺杂时, Ta 掺杂量对单晶相结构和压电等性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以 Ta_2O_5 、 MnO_2 为掺杂剂, 以下简称为 Ta、Mn, 采用无籽晶固相法制备了 0.9% (摩尔分数, 下同) Ta、0.1% Mn 分别单掺杂和共掺杂的 $99.7K_{0.5}Na_{0.5}[Nb_{(1-x)}Ta_x]O_3-0.3BaBiO_3(KNNT_x-BB)$ 单晶; 随后固定 Mn 的掺杂为 0.1%, 制备了不同掺杂量的 Ta 与之共掺杂的 $KNNT_x-BB$ 单晶。Ta 的掺杂量 x 分别取 0、0.001、0.003、0.005、0.007、0.009、0.010, Mn 的掺杂量 y 分别取 0、0.001。有时为了方便表示, 根据 x 和 y 的值, 将 Ta、Mn 掺杂量标记为 Ta100 x , Mn100 y , 如当 $x=0.001$ 、 $y=0.001$ 时, 记为 Ta0.1, Mn0.1。实验原料为: K_2CO_3 (99.0%)、 Na_2CO_3 (99.8%)、 Nb_2O_5 (99.5%)、 Ta_2O_5 (99.5%)、 $BaCO_3$ (99.0%)、 Bi_2O_3 (99.0%) 和 MnO_2 (85.0%)。在配料之前, 先将原料置于 120 °C 烘箱中干燥 6 h 以避免空气中水分等影响。准确称量、配料, 并将原料在乙醇介质中球磨 24 h 至其混合均匀。将混合物干燥、过筛, 在 800 °C 条件下煅烧 6 h, 随后将煅烧粉末在乙醇介质中进行 24 h 二次球磨。将混合物干燥、过筛, 再在 10 MPa 轴向压力下制成直径 50 mm、厚约 3 mm 的圆坯。将生坯置于箱式电阻炉中, 在 1120 °C、空气氛围下保温 20 h 后冷却, 制得样品。将晶体部分沿其自然生长边界与基体分离, 并沿晶体的上、下裸露面平行打磨至厚度约为 0.6~0.7 mm。将晶体薄片置于 600 °C 的空气氛围中退火 6 h, 随后双

面披银、烧银，得到测试样品。将测试样品放置于 100 °C 的硅油浴中极化，极化电压为 3 kV/mm，极化时间 30 min。

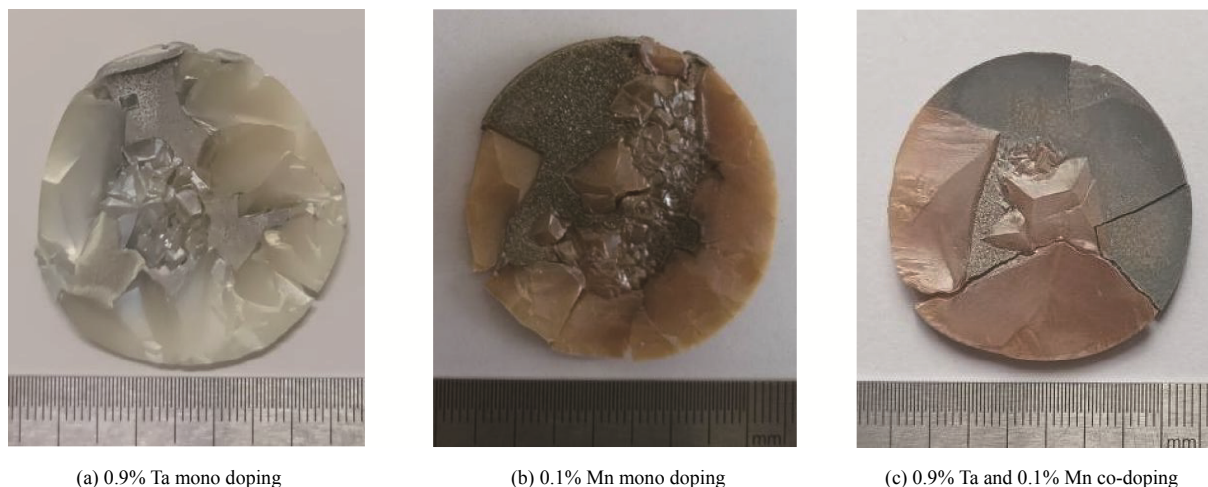
1.2 样品表征

用 450 FEG Quanta 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 分析陶瓷及单晶区域的自然表面形貌和单晶腐蚀之后的表面形貌。用日本理学 Smart Lab 9kW 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析晶体结构和物相组成。用 TZ-FE-C 型铁电综合测试系统测试室温下单晶样品的电滞回线。用 ZJ-3AN 型准静态压电常数测试仪测试样品的压电常数 d_{33} 。用 HP4278A 型阻抗分析仪测试并绘制样品在 25~500 °C 范围内的介电温谱。用 Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪测试样品在室温下的谐振频率 f_r 和反谐振频率 f_a ，并以此计算得到晶体厚度方向机电耦合系数 k_t 。

2 结果与讨论

图 1 为采用无籽晶相法制备的 Ta、Mn 单掺杂和共掺杂 $99.7\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}[\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x]\text{O}_3-0.3\text{BaBiO}_3$ 单晶样品的照片。

由图 1 可知，无论是 Ta 单掺杂或 Mn 单掺杂，还是 Ta 与 Mn 共掺杂，都能生长出较大尺寸的 KNN 基晶体，说明这些元素的掺杂没有改变 KNN 基单晶体的固相生长习性，并有利于晶体的长大。同时，由图 1a 可知，当在 KNN 基体系中仅掺杂 Ta 时，单晶体数量较多，一些单晶体结合在一起，难以区分每个单一晶体，晶体呈现如玉石般的半透明状态。而当在 KNN 基体系中仅掺杂 Mn 时，基体中也能生长出一定数量的单晶，但其尺寸较单掺杂 Ta 的略小一些，同样这些单晶体也是结合在一起的，而晶体的透明性有所减弱并且颜色变为黄褐色。当在掺入 Ta 的基础上，再掺杂 Mn 后，基体上的单晶数量减少，并且最大单晶的尺寸总体上比仅掺杂 Ta 和仅掺杂 Mn 的单晶大一些，约达到 $30.0\text{ mm} \times 9.2\text{ mm} \times 2.6\text{ mm}$ ，如图 1c 所示，这说明 Ta 与 Mn 共掺杂更加有利于 KNN 基晶体中较大单晶的生长。另外，Ta 与 Mn 共掺杂后，KNN 基晶体的颜色发生了的变化，特别是与单掺杂 Ta 的晶体相比变化较大，主要表现为褐色，这与 Mn 掺杂在晶体中形成的“色心”有关。



(a) 0.9% Ta mono doping

(b) 0.1% Mn mono doping

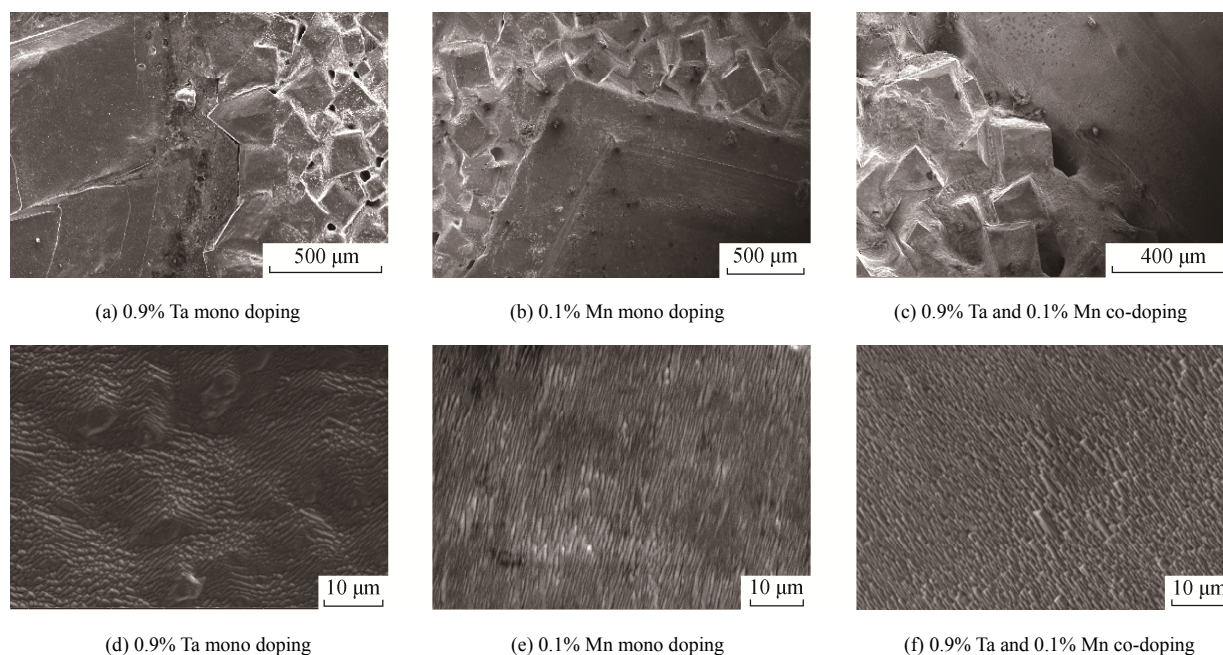
(c) 0.9% Ta and 0.1% Mn co-doping

图 1 Ta、Mn 单掺杂和共掺杂 KNN 基单晶的样品图

Fig. 1 Photos of Ta, Mn mono doping respectively and co-doping KNN-based single crystal samples

图 2 为 Ta、Mn 掺杂 KNN 基样品的自然生长表面 SEM 照片。由图 2 可以看出，不管是单掺杂 Ta 或单掺杂 Mn，还是 Ta 和 Mn 共掺杂，样品中单晶区与陶瓷基体之间都有明显的差异和界线，各样品中陶瓷区内晶粒间都残留有相当量的液相痕迹，但 Ta 和 Mn 的共掺杂使陶瓷区晶粒平均尺寸减少，这有利于大单晶的长大，因为陶瓷区大量晶粒的粗大化会阻碍单一晶体的持续长大，而细小的晶粒则能更容易地被大单晶在液相的辅助下吞噬。另外，由图 2 各样品

的单晶区裸露面可知，晶体均表现出台阶状取向生长模式，单掺杂 Ta 的晶体表面台阶更明显并且呈山丘状起伏的形貌。单掺杂 Mn 的晶体表面台阶更细长且呈现一定的波纹形状，Ta 和 Mn 共掺杂的晶体表面则似乎兼有前两者的特征，但表面起伏更小，也更加平整、致密和规则，这进一步暗示 Ta 和 Mn 共掺杂有利于促进 KNN 基单晶生长质量的提高。综上，Ta 和 Mn 共掺杂使得单晶自然生长表面致密与规整化，使得陶瓷区内晶粒得到细化，从而实现了单晶的高质量生长。



Figs. 2(a)–2(c) are interface between single crystal and matrix; Figs. 2(d)–2(f) are single crystal zone.

图 2 Ta、Mn 单掺杂和共掺杂 KNN 基晶体的自然生长表面 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of the natural surface of Ta, Mn mono doping respectively and co-doping KNN-based crystals

为了观察晶体表面以下内部组织结构, 将晶体裸露表面经氢氟酸溶液腐蚀, 图3为Ta、Mn掺杂的KNN基单晶表面形貌SEM照片。对比图2和图3可知, 晶体内部结构致密, 几乎没有孔洞等缺陷, 说明晶体生长质地较好。由于氢氟酸对铁电晶体电畴的正负偶极子的腐蚀速率不同, 故样品在经氢氟酸腐蚀之后呈现出铁电畴结构的形貌特征。图3a为0.9% Ta单掺杂KNN基单晶的电畴形貌, 由图3可见, 该样品表面出现了宽窄不一的180度电畴, 较宽与较窄的电畴在末尾有相接, 电畴之下的表面略有粗糙。

图3b为0.1% Mn单掺杂KNN基单晶的电畴形貌。从图3中相互平行的条带状电畴上可见晶体表面层状生长的痕迹。图3c为0.9% Ta和0.1% Mn共掺杂KNN基单晶的电畴形貌, 由图3c可见, 共掺杂单晶表面的电畴排列较为细密, 晶体表面也较为平坦。总体上, Ta和Mn共掺杂晶体表面比分别单掺杂的晶体表面更紧密、质地更平滑, 特别是畴尺寸也更纤细。另外, 综合图2和图3可知, 无论是裸露面还是晶体内部, 其结构都是致密的, 而且Ta和Mn共掺杂比分别单掺杂效果都更好。

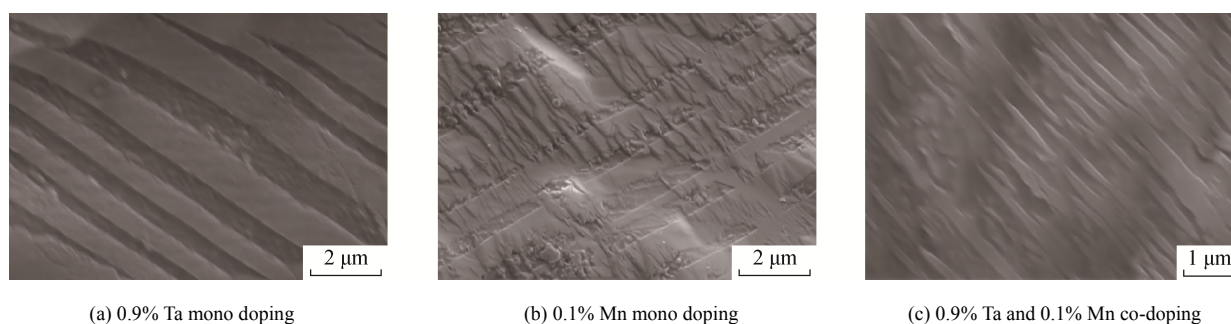


图 3 Ta、Mn 单掺杂和共掺杂 KNN 基单晶的表面形貌 SEM 照片

Fig. 3 Surface morphology of Ta, Mn mono doping respectively and co-doping KNN-based single crystals

图4为Ta、Mn单掺杂和共掺杂KNN基单晶粉末的XRD谱。由图4a可知, 所有KNN基晶体样品都为典型的钙钛矿结构。由图4b可知, 当Mn的掺杂量固定为0.1%时, 45.4°附近(022)晶面与46.0°附近(200)晶面的衍射强度之比随Ta掺杂量的增加呈现出先增

大后减小的变化趋势, 因此根据文献[19–20]判定, 共掺杂的晶体样品随着Ta掺杂量的增加, 相结构先由正交相与四方相共存结构转变为正交相结构, 再又转变为正交相与四方相共存结构。Ta、Mn单一掺杂KNN基晶体的相结构分别为正交相结构和正交

相与四方相共存结构。在Mn掺杂量为0.1%时,共掺杂晶体样品随着Ta掺杂量的增加,(022)晶面和(200)晶面对应的衍射峰峰位逐渐向低角度偏移。在Ta掺杂取代铌(Nb)的过程中, Ta^{5+} 与 Nb^{5+} 的离子半径近似相等,约为64 pm,而Ta与Nb在电负性(Ta元素为1.50, Nb元素为1.60)及原子量上有较大的区别(Ta约是Nb的2倍),随Ta掺杂量的增加,KNN基单晶内部晶格畸变程度增大,使得晶面间距增大,故衍射峰的峰位逐渐向低角度偏移。当Ta掺杂量都为0.9%时,Ta单掺杂的晶体样品为正交相结构,0.1% Mn的加入使共掺杂晶体样品的四方相含量相对升高,显示出2相共存的结构,以及0.1% Mn的加入也使(022)和(200)晶面对应的衍射峰峰位向低角度略微偏移,说明Ta和Mn共同影响了晶体的结构。

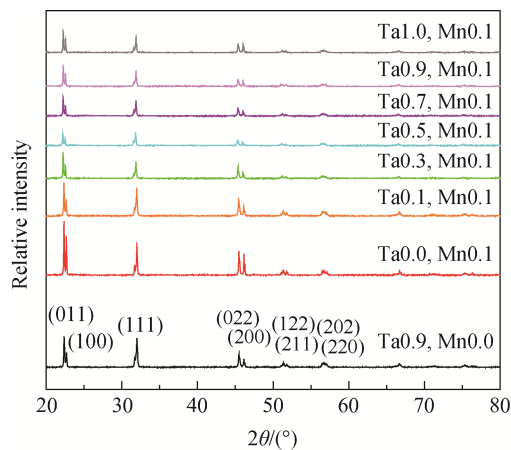
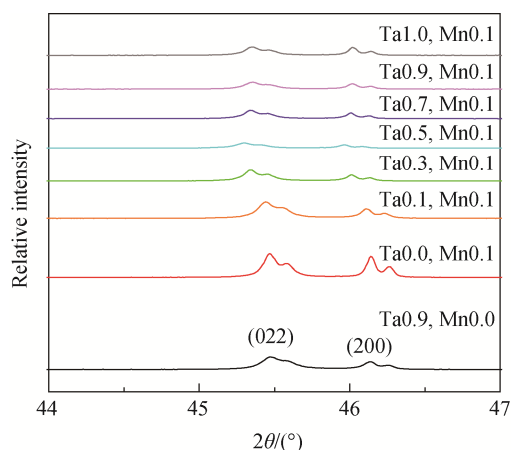
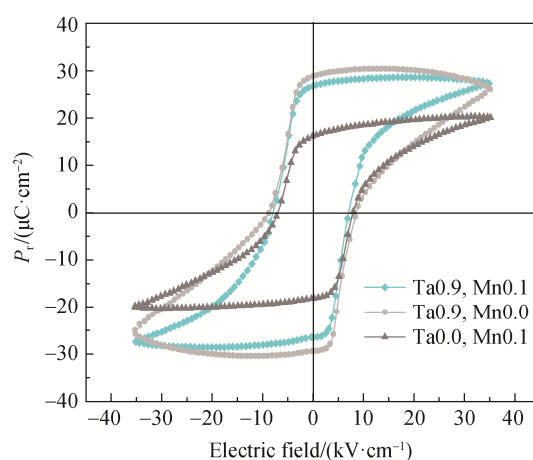
(a) $2\theta=20^\circ\sim80^\circ$ (b) $2\theta=44^\circ\sim47^\circ$

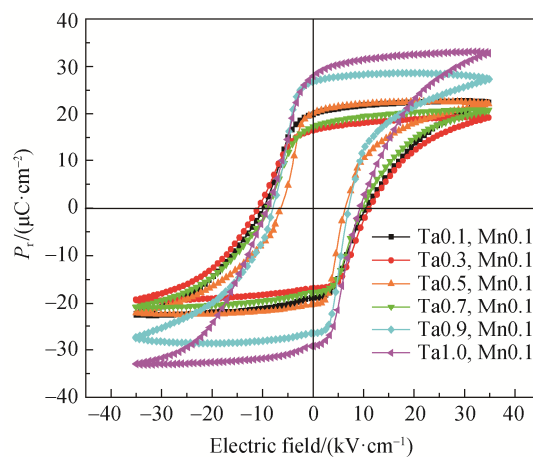
图4 Ta、Mn单掺杂和共掺杂KNN基单晶粉末的XRD谱
Fig. 4 XRD patterns of Ta, Mn mono doping respectively and co-doping KNN-based single crystal powder samples

图5为室温下Ta、Mn掺杂KNN基单晶的电滞回线图,测试频率为10Hz。由图5a可知,单掺杂Ta的单晶剩余极化强度 P_r 较高,但曲线形态较为“低头翘

尾”,暗示晶体内部存在较多缺陷。单掺杂Mn的单晶在相同测试条件下得到的曲线形态较好,但剩余极化强度较低。Ta和Mn共掺杂的单晶兼具两者的优点,具有较高剩余极化强度和较少的内部缺陷,矫顽场 E_c 也有所降低。图5b为当固定0.1% Mn掺杂,不同量的Ta($x=0.000\sim0.010$)共掺杂时KNN基单晶的电滞回线。由图5b可知,所有单晶的电滞回线形貌饱和、矫顽场较低,在较高掺杂量的Ta掺杂时,电滞回线显示出被“拉长”的形态,单晶的剩余极化强度提高。当Ta掺杂量为1.0%时,共掺杂单晶获得最大剩余极化强度,约为 $30.8\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。综上,Ta和Mn共掺杂在一定程度上能够改善所制备单晶的铁电性能。



(a) Ta, Mn mono doping respectively and co-doping

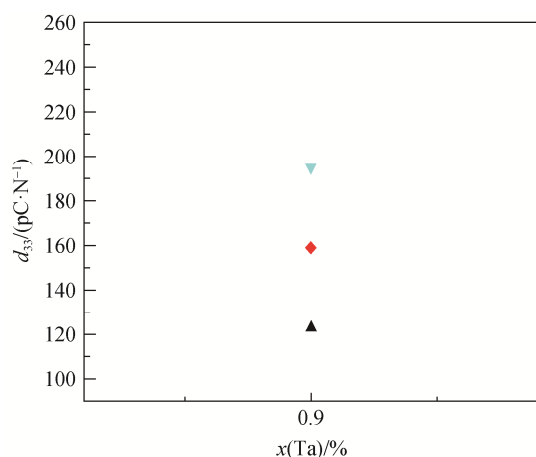


(b) 0.1% Mn was fixed and amounts of Ta were changed

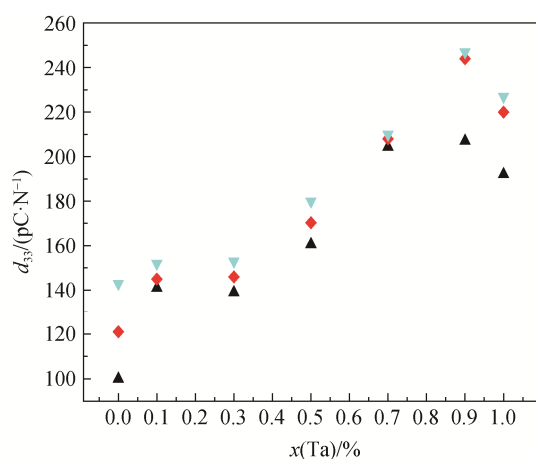
图5 Ta、Mn单掺杂和共掺杂KNN基单晶的电滞回线
Fig. 5 Ferroelectric hysteresis loop of Ta, Mn mono doping respectively and co-doping KNN-based single crystals

图6为Ta、Mn掺杂KNN基单晶的压电常数 d_{33} 图。由图6a可知,0.9% Ta单掺杂单晶的平均压电常数 d_{33} 约为159 pC/N,0.1% Mn单掺杂单晶的平均压电常数 d_{33} 约为121 pC/N,如图6b。由图5a可见,0.9%

Ta 单掺杂的单晶剩余极化强度虽然虚高,但数值上约为 0.1% Mn 单掺杂的单晶的 2 倍,因此在相同测试条件下, Ta 单掺杂单晶的 d_{33} 仍比 Mn 单掺杂的单晶要高;在剩余极化强度接近的情况下, Ta 和 Mn 共掺杂单晶比 Ta 单掺杂单晶的电滞回线形态好, d_{33} 因而较高。由图 3 还可以看出,与 Ta 和 Mn 共掺杂的单晶相比, Ta 单掺杂的单晶表面电畴宽且不均匀。而根据文献[18]报道, 180 度电畴宽度越小,晶体的压电性能越好,因此,可以认为 Ta、Mn 共掺杂单晶的纤细电畴是其 d_{33} 较高的原因之一。在固定 0.1% Mn 掺杂,改变 Ta 的掺杂量时发现,共掺杂单晶在较高 Ta 量时表现出较高的 d_{33} ,当 Ta 的掺杂量为 0.9% 时,晶体的平均压电常数 d_{33} 约为 227 pC/N。Ta、Mn 共掺杂晶体 d_{33} 随 Ta 掺杂量的变化和剩余极化强度 P_r 随 Ta 掺杂量的变化相似,如图 5b 所示。



(a) 0.9% Ta mono doping($x=0.009, y=0.000$)



(b) different amounts of Ta with 0.1% Mn co-doping($y=0.001$)

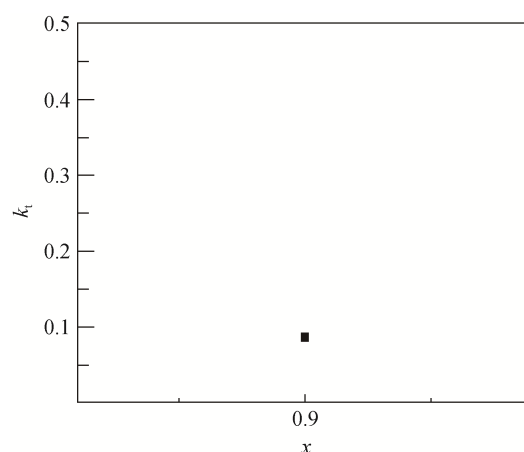
x —Mole fraction.

图 6 Ta、Mn 单掺杂和共掺杂 KNN 基单晶的压电常数 d_{33}
Fig. 6 Piezoelectric constant d_{33} of Ta, Mn mono doping respectively and co-doping KNN-based single crystals

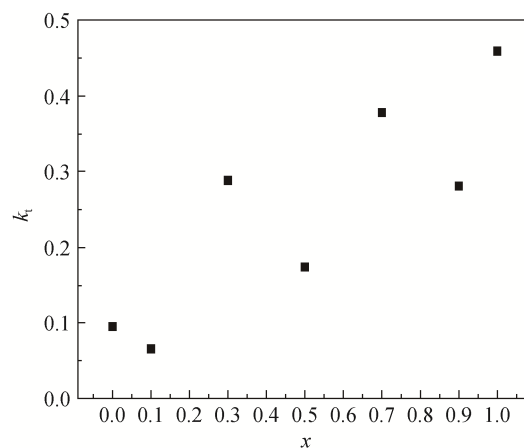
图 7 为 Ta、Mn 掺杂 KNN 基单晶的厚度伸缩机电耦合系数 k_t , 其计算公式^[21]为:

$$k_t = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_r}{f_a} \cdot \tan\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_a - f_r}{f_a}\right) \quad (1)$$

由图 7 可见,在 Ta、Mn 共掺杂的 KNN 基单晶中, Ta 掺杂量较高的单晶具有相对高的 k_t 值,且要比 Ta、Mn 分别单掺杂的单晶要高。 k_t 与 P_r 、 d_{33} 随 Ta 掺杂量的变化大致相同。当 Ta 掺杂量为 1.0%、Mn 的掺杂量为 0.1% 时,共掺杂晶体的 k_t 较高,约为 0.459。



(a) 0.9% Ta mono doping($x=0.009, y=0.000$)



(b) Different amounts of Ta with 0.1% Mn co-doping($y=0.001$)

图 7 Ta、Mn 单掺杂和共掺杂 KNN 基单晶的厚度伸缩机电耦合系数 k_t

Fig. 7 Thickness electromechanical coupling coefficient of Ta, Mn mono doping respectively and co-doping KNN-based single crystals

图 8 为 Ta、Mn 掺杂的 KNN 基单晶在测试频率为 10 kHz 时的介电温谱。由图 8 可见,所有晶体均表现为典型 KNN 体系介电常数(ϵ_r)与温度(T)关系,在 25~500 °C 的测试范围内,所有单晶都存在 2 个分

别对应 T_{O-T} (正交相到四方相) 和 T_C (四方相到立方相) 的温度转变点^[22-23]。由图 8 还可知, 0.9% Ta 和 0.1% Mn 共掺杂单晶的 T_{O-T} 和 T_C 均高于 0.9% Ta 和 0.1% Mn 分别单掺杂的单晶。相变温度的微弱变化反映了单掺杂与共掺杂时晶体结构的差异, 这一点可从晶体的 SEM 和 XRD 分析结果看出。此外, Ta 和 Mn 的共掺杂使 KNN 基单晶的介电常数也得到了一定的提高, 表明这种共掺杂的方式改善了单晶的生长质量。

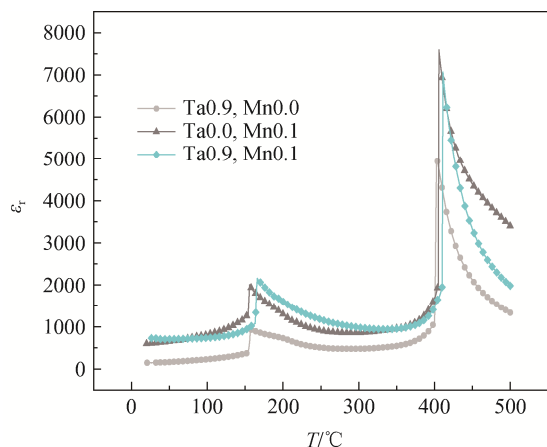


图 8 Ta、Mn 单掺杂和共掺杂 KNN 基单晶的介电温谱
Fig. 8 Dielectric temperature spectrum of Ta, Mn mono doping respectively and co-doping KNN-based single crystals

3 结论

1) 对于 $99.7K_{0.5}Na_{0.5}[Nb_{(1-x)}Ta_x]O_3-0.3BaBiO_3$ 体系, 无论是 Ta_2O_5 或 MnO_2 单掺杂, 还是 Ta_2O_5 与 MnO_2 共掺杂, 采用无籽晶固相法都能生长出较大尺寸的晶体, 这些元素的掺杂没有改变晶体的固相生长习性, 并有利于晶体的长大。Ta 与 Mn 共掺杂更加有利于 KNN 基晶体的生长, 当掺入 0.9% Ta 和 0.1% Mn 时, 单晶尺寸可达到约 $30.0\text{ mm} \times 9.2\text{ mm} \times 2.6\text{ mm}$ 。

2) 不管是单掺杂 Ta 或单掺杂 Mn, 还是 Ta 和 Mn 共掺杂, KNN 基样品中单晶区与陶瓷基体之间都有明显的差异和界线, 各样品中陶瓷区内晶粒间都残留有相当量的液相痕迹, 但 Ta 和 Mn 共掺杂使陶瓷区晶粒平均尺寸减少。晶体均表现出台阶状取向生长模式, 单掺杂 Ta 的晶体表面台阶状更明显并且呈山丘状起伏形貌, 单掺杂 Mn 的晶体表面台阶更细长且呈现一定的波纹形状, Ta 和 Mn 共掺杂的晶体表面则似乎兼有前两者的特征, 但表面起伏更小, 也更加致密和平整。总之, Ta 和 Mn

共掺杂有利于陶瓷区内晶粒的细化和大单晶的再长大、致密化与裸露面平整化, 从而实现单晶的高质量生长。

3) Ta 和 Mn 共掺杂比单一掺杂效果都更好。无论是自然生长面还是晶体内部, 其结构都是致密的, 几乎没有孔洞等缺陷, 晶体生长质地较好, Ta 和 Mn 共掺杂的晶体致密度比单一掺杂更高, 质地更平滑, 特别是畴尺寸也更纤细。当 Ta、Mn 分别单掺杂时, KNN 基晶体的相结构分别为正交相、正交相与四方相共存; 但当固定 Mn 掺杂量为 0.1% 时, 随着 Ta 掺杂量的增加, 单晶的相结构由正交相与四方相共存转变为正交相, 再又转变为正交相与四方相共存。

4) Ta、Mn 掺杂的 KNN 基单晶均表现为典型 KNN 体系介电常数 (ϵ_r) 与温度 (T) 关系。在 25~500 °C 的测试范围内, 所有单晶都存在 2 个分别对应 T_{O-T} 和 T_C 的温度转变点。Ta 单掺杂单晶的电滞回线较为“低头翘尾”, 表现出虚高的剩余极化强度; Mn 单掺杂的单晶剩余极化强度较低, 但曲线形态较好; Ta、Mn 共掺杂的单晶电滞回线形貌饱满、矫顽场较低, 且在较高 Ta 掺杂量时获得较高的剩余极化强度, 电滞回线显示出被“拉长”的形态。

参考文献:

- [1] RÖDEL J, JO W, SEIFERT K T P, et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 92(6): 1153–1177.
- [2] 邢洁, 谭智, 郑婷, 等. 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的高压电活性研究进展[J]. 物理学报, 2020, 69(12): 84–102.
XING Jie, TAN Zhi, ZHENG Ting, et al. ACTA PHYS SIN-CH ED(in Chinese), 2020, 69(12): 84–102.
- [3] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432(7013): 84–87.
- [4] SAFARI A, ABAZARI M, KERMAN K, et al. ($K_{0.44}$, $Na_{0.52}$, $Li_{0.04}$) ($Nb_{0.84}$, $Ta_{0.10}$, $Sb_{0.06}$) O_3 ferroelectric ceramics[J]. IEEE T Ultrason Ferr, 2009, 56(8): 1586–1594.
- [5] HAGH N M, KERMAN K, JADIDIAN B, et al. Dielectric and piezoelectric properties of Cu^{2+} -doped alkali niobates[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(11): 2325–2332.
- [6] 周慧芳. 铌酸钾钠基无铅铁电单晶的生长及性能研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2017.
ZHOU Huifang. Growth and structure study of sodium-potassium niobate based lead-free ferroelectric single crystals(in Chinese, dissertation). Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2017.
- [7] 张津伟, 江民红, 宋嘉庚, 等. 无籽固相生长工艺制备 KNN 基无铅压电单晶[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2016, 41(3): 883–889.
ZHANG Jinwei, JIANG Minhong, SONG Jiageng, et al. J Guangxi

- Univ: Nat Sci Ed (in Chinese), 2016, 41(3): 883–889.
- [8] LIN D, LI Z, ZHANG S, et al. Influence of MnO_2 doping on the dielectric and piezoelectric properties and the domain structure in $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ single crystals[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(4): 941–944.
- [9] LIU Y, XU G, LIU J, et al. Dielectric, piezoelectric properties of MnO_2 -doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ – LiNbO_3 crystal grown by flux-bridgman method[J]. J Alloys Compd, 2014, 603: 95–99.
- [10] INAGAKI Y, KAKIMOTO K, KAGOMIYA I. Ferroelectric domain structure of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ crystal grown by floating zone method[J]. Jpn J Appl Phys, 2009, 48(9S1): 09KC09.
- [11] LI X, CHEN C, DENG H, et al. The growth and properties of lead-free ferroelectric single crystals[J]. Crystals, 2015, 5(2): 172–192.
- [12] TIAN H, MENG X, HU C, et al. Origin of giant piezoelectric effect in lead-free $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ta}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$ single crystals[J]. Sci Rep, 2016, 6(1): 1–8.
- [13] HUO X, ZHENG L, ZHANG S, et al. Growth and properties of Li, Ta modified (K, Na) NbO_3 lead-free piezoelectric single crystals[J]. Phys Status Solidi(RRL), 2014, 8(1): 86–90.
- [14] 江民红, 倪双阳, 姚小玉, 等. 固相晶体生长技术的发展——从籽晶诱导到无籽晶生长[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(6): 965–978.
JIANG Minhong, NI Shuangyang, YAO Xiaoyu, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2020, 49(6): 965–978.
- [15] FISHER J G, BENČAN A, HOLC J, et al. Growth of potassium sodium niobate single crystals by solid state crystal growth[J]. J Cryst Growth, 2007, 303(2): 487–492.
- [16] YANG J, YANG Q, LI Y, et al. Growth mechanism and enhanced electrical properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoelectric single crystals grown by a solid-state crystal growth method[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(3): 541–550.
- [17] JIANG M, RANDALL C A, GUO H, et al. Seed-free solid-state growth of large lead-free piezoelectric single crystals: $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ [J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(10): 2988–2996.
- [18] SARAVANAN R, RAJESH D, RAJASEKARAN S V, et al. Effect of Ta doped on microstructure of sodium potassium niobate single crystal grown by flux method[J]. AIP Conf Proc, 2013, 1536(1): 863–864.
- [19] WANG K, LI J F. Domain engineering of lead-free Li-modified (K, Na) NbO_3 polycrystals with highly enhanced piezoelectricity[J]. Adv Funct Mater, 2010, 20(12): 1924–1929.
- [20] PENG X, ZHANG B, ZHU L, et al. Multi-phase structure and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{ZrO}_3$ doping $\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.56}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. J Adv Ceram, 2018, 7(1): 79–87.
- [21] 何世蛟. 钽铌酸钾钠无铅压电单晶的生长及机电性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
HE Shijiao. Study on growth and electromechanical properties of potassium sodium tantalate niobate(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [22] LV X, WU J, ZHU J, et al. Enhanced temperature stability in the R–T phase boundary with dominating intrinsic contribution[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(30): 20149–20159.
- [23] SHALINI K, GIRIDHARAN N V. Observation of room temperature ferromagnetism and magneto-electric coupling in dual transition element substituted ferroelectric potassium sodium niobate-sciencedirect[J]. Ceram Int, 2019, 45(15): 19002–19014.