

Er 掺杂($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ 多功能织构陶瓷: 突破透明性和压电性的矛盾

林奇发, 鲁齐铃, 高 旻, 赵纯林, 林 枞, 林腾飞, 吴 啸

(福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘 要: 在随机取向或织构陶瓷中, 通常难以同时实现高压电性与高光学透过率, 这限制了其在光电子领域的进一步应用。因此, 如何打破这种权衡关系成为功能陶瓷实现电-光耦合的研究焦点。本工作基于流延成型制备了 $x\%$ (摩尔分数)Er³⁺ 掺杂的随机取向($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃(xEr-KNN-R)和织构化($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃(xEr-KNN-T)陶瓷。其中, xEr-KNN-T 陶瓷展现出较高的取向度及相对密度(最高可达 98.8%), 特别是, xEr-KNN-T 陶瓷的压电系数 d_{33} 为 121 pC/N, 远高于 xEr-KNN-R 陶瓷($d_{33} = 30$ pC/N), 且其居里温度未出现明显下降。此外, 通过细化晶粒并引入弛豫铁电特性后, xEr-KNN-T 陶瓷具有适中的透明度(在可见光区域透光率约为 30%), 同时表现出较强的上转换绿光和红光发光强度, 这种半透明压电陶瓷为高性能光电子器件的发展提供了新的思路。

关键词: 织构; 铌酸钾钠; 压电; 透明度; 光致发光

中图分类号: TQ170 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2632-11

网络出版时间: 2025-08-12



近年来, 透明压电材料受到了科技工作者的广泛关注。例如, 兼具优异透光性和压电性能的 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 单晶及陶瓷, 可广泛应用于多种混合超声-光学设备^[1-3]。然而, 铅作为一种有毒、有害的元素, 在高温烧结过程中易挥发, 这直接导致了环境污染并对人类健康构成威胁。为了满足社会对可持续发展及生态与环境保护的要求, 开发新型无铅透明压电陶瓷或单晶迫在眉睫^[3-7]。基于传统固相法制备的铌酸钾钠($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃, KNN 基陶瓷展现出优异的光学透过率、铁电储能性能、光致发光(PL)及光致变色特性, 被认为是最具前景的无铅环保型光-电多功能陶瓷^[6]。在 KNN 基陶瓷中掺杂稀土离子(RE³⁺)后, 可以有效地将晶粒尺寸减小至亚微米级, 从而赋予其良好的 PL 特性, 并在一定程度上改善压电性能和透光性^[8-9]。除离子掺杂和组分设计外, 还可以利用微结构工程、相结构工程、缺陷工程等手段实现 KNN 基陶瓷压电系数(d_{33})的提升^[10]。

众所周知, 传统陶瓷中随机取向的晶粒通常会在所有方向上显示出各向同性, 不利于提升其特定

方向的压电性能^[11]。若在陶瓷制备过程中施加特定的外部条件(如应力场、电场、磁场、温度场等), 可使陶瓷内部晶粒沿特定晶体学方向发生规则聚集、定向排列和取向生长, 而得到的织构化陶瓷具有类似单晶的各向异性, 有利于提高特定晶体学方向上的电性能(如 d_{33})^[12]。因此, 织构陶瓷成了电功能陶瓷领域的重要研究分支。然而, 通常各向异性的织构陶瓷比各向同性的非织构陶瓷具有更低的透明度, 这是由于织构陶瓷中晶体结构对称性的降低将增加不同方向的光折射。除晶体结构外, 陶瓷透明度还受到多种因素影响, 包括晶粒尺寸与分布、密度、孔隙率、杂质种类和含量等^[13]。因此, 如何解除电学性能与光学特性之间的矛盾, 获得具有良好透光性的压电功能陶瓷, 仍是当前面临的一大挑战。

对 KNN 基陶瓷的相结构进行调控, 以保持其赝立方或立方相结构, 从而实现高对称性, 可以有效减少因各向异性引起的光折射, 进而提升陶瓷的透明度。而高 d_{33} 的 KNN 基陶瓷通常具有低对称性的相结构, 这与透明度的提升相违背。近年来, Zhao

收稿日期: 2025-02-03。 修订日期: 2025-03-16。

基金项目: 福建省自然科学基金(2023J01259)资助。

第一作者: 林奇发(1999-), 男, 硕士研究生。

通信作者: 吴 啸(1986-), 男, 副教授。

Received date: 2025-02-03. Revised date: 2025-03-16.

First author: LIN Qifa (1999-), male, Master Candidate.

E-mail: linqifa@163.com

Correspondent author: WU Xiao(1986-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wuxiao@fzu.edu.cn

等^[14]发现 $\text{KNN-Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷保留了低对称的正交相结构, 同时其晶粒尺寸减小到亚微米级别并保持高致密度, 其兼具高透光率(800 nm 处为 73.4%)和高压电性能($d_{33} = 101 \text{ pC/N}$), 这为 KNN 基透明压电陶瓷的开发奠定了基础。目前, 基于流延成型制备的 KNN 基织构陶瓷的主流研究是以 d_{33} 为代表的电学性能, 而在光学性能方面, 尤其是透明压电交叉领域的研究仍鲜有报道^[15], 若在这类陶瓷中同时实现优异的透光率和压电性能, 将极大推进光电子材料在光闸、图像存储、滤色器、声-光-电耦合元器件等多个高科技领域的应用。

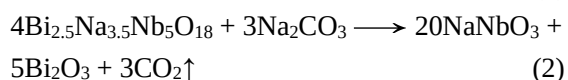
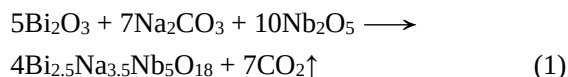
在本工作中, 通过流延成型技术, 将各向异性的铌酸钾钠(NaNbO_3 , NN)模板引入陶瓷浆料中, 制备了 Er^{3+} 掺杂 KNN 织构陶瓷, 并详细研究了陶瓷的微观结构和光学、电学性能。与随机取向的非织构陶瓷相比, 织构化陶瓷展现出相似的透光率(在可见光区域约为 30%), 而压电系数(d_{33} 约为 121 pC/N)和上转换发光强度得到显著提高。通过织构过程在陶瓷中同时实现压电性、透明度和 PL 性能, 为探索其他高性能光电子器件提供了新的可能。

1 实验

1.1 样品制备

以 K_2CO_3 (纯度 99.99%)、 Na_2CO_3 (纯度 99.99%)、 Nb_2O_5 (纯度 99.99%) 和 Er_2O_3 (纯度 99.9%) 为原料, 通过传统固相反应制备了 $x\%$ ($x = 0, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25$, 摩尔分数) Er^{3+} 掺杂的 KNN 基陶瓷, 其化学组成为 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Er}_x\text{NbO}_3$ ($x\text{Er-KNN}$)。首先将干燥的氧化物和碳酸盐原料按化学计量比称量, 并放入尼龙球磨罐中, 以无水乙醇为溶剂, 氧化铝球为研磨介质, 在 360 r/min 条件下球磨 12 h。然后将浆料干燥以获得均匀混合的粉末, 放入氧化铝坩埚中, 在 850°C 煅烧 4 h。之后, 将煅烧后的粉末进行 2 次球磨、干燥和过筛, 并获得 $x\text{Er-KNN}$ 粉末。

接着通过两步熔盐法合成各向异性的片状 NN 模板(长度和宽度约为 $20 \mu\text{m}$, 厚度约为 $5 \mu\text{m}$)。首先, 使用 Bi_2O_3 (纯度 99.9%)、 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 作为原料, NaCl 作为熔盐, 制备出片状 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BNN5), 然后在 1120°C 煅烧 3 h。接着使用 BNN5 片作为前驱体与 Na_2CO_3 反应, 其中, NaCl 和 KCl 作为混合熔盐。最后, 通过拓扑化学微晶转化(TMC)法在 $980\sim 1000^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h, 制备出片状 NN 模板。上述两步反应方程式如下:



将 $0.9(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Er}_x\text{NbO}_3-0.1\text{NaNbO}_3$ 混合粉末[包括 90%(质量分数)的 $x\text{Er-KNN}$ 基体和 10% NN 模板]和 4% 分散剂三乙醇胺加入 15 mL 溶剂(乙醇和丁酮的混合物, 体积比为 2:1)中, 然后通过磁力搅拌均匀混合 8 h。之后, 将 9%(质量分数)结剂(聚乙烯丁缩醛)和 8% 增塑剂(聚乙二醇和邻苯二甲酸二丁酯, 质量比为 1:1)加入 12 mL 相同的溶剂中, 搅拌至完全溶解。随后, 将这些溶解的添加剂加入混合粉末的溶液中, 持续搅拌 8 h, 然后蒸发得到具有一定黏度的浆料。再将该浆料流延成型, 得到厚度约 $600 \mu\text{m}$ 的厚膜。将干燥后的厚膜在流延带上剥离, 切割成直径为 12 mm 的小圆片, 逐层堆叠并以 350 MPa 的压力保压 5 min, 制备得到陶瓷坯体。将坯体在 800°C 煅烧 2 h, 使黏合剂和增塑剂完全烧掉。最后, 陶瓷坯体以 3°C/min 的升温速率升至合适的烧结温度区间($1140\sim 1155^\circ\text{C}$), 保温时间为 20~22 h, 以获得 KNN 织构陶瓷, 简称 $x\text{Er-KNN-T}$ 。同时, 作为对比, 制备了不使用 NN 模板的非织构化随机取向的陶瓷, 简称 $x\text{Er-KNN-R}$ 。

1.2 样品表征

通过 Archimedes 排水法测定陶瓷样品的密度。采用 Ultima III 型 X 射线衍射仪(XRD)确定样品的相结构和取向程度, 测试条件: Cu 靶, 管电压 30 kV, 管电流 30 mA。基于 XRD 谱中的衍射峰强度, 采用 Lotgering 因子(f)评估织构化程度:

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (3)$$

$$P = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}}, P_0 = \frac{\sum I_{0(00l)}}{\sum I_{0(hkl)}} \quad (4)$$

式中: I 和 I_0 分别为 $x\text{Er-KNN-T}$ 和 $x\text{Er-KNN-R}$ 样品的相应衍射峰强度。采用 SUPRA 55 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌和显微结构。在测试电学性能前, 需在样品的上下表面分别涂覆高温银浆, 然后在 650°C 烧制 20 min 形成银电极。采用 Agilent 4294A 型阻抗分析仪表征样品的介电温谱, 即相对介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta$)随温度的变化, 测试条件: $25\sim 525^\circ\text{C}$, 升温速率为 2°C/min , 频率 $1 \text{ kHz}\sim 1 \text{ MHz}$ 。采用 ZJ-6A 型准静态压电常数测试仪表征样品的压电系数 d_{33} 。使用 TF Analyzer 2000 型铁电分析仪测量样品的电滞回线, 测试条

件：室温下，频率 200 Hz。使用 Lambda 950 型紫外-可见-近红外光谱仪测量样品的光学透过率。使用 Ocean Optics USB4000 型荧光光谱仪测试样品的上转换发光光谱，所用的激发源是 MDL-III-980 型 980 nm 的激光器。

2 结果与讨论

图 1 为 NN 模板的 XRD 谱和 SEM 照片。由图 1a 可见，与 NN 的标准 XRD 卡片(PDF#74-2436)相比，合成的 NN 模板为纯相。此外，(101)衍射峰强度减弱，而(100)和(200)峰强度增加，这表明 NN 在(001)方向上具有一定程度的优先生长，存在织构化现象。根据 NN 模板的 SEM 照片(见图 1b)，发现通过 TMC 法合成的 NN 继承了前驱体 BNN5 所呈现出的各向异性，并显示出典型的片状形态。NN 晶粒的长度和宽度均为 10~20 μm 、厚度为 0.5~1.0 μm ，该尺寸符合流延成型对适用模板的要求^[7,11]。

图 2 为在 300~850 nm 范围内测量的厚度为 0.3 mm

的 xEr-KNN-R 和 xEr-KNN-T 陶瓷的透光率曲线。透光率曲线在特定波长处存在 Er^{3+} 中电子跃迁引起的光吸收峰，即： $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$ (520~560 nm) 和 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (640~680 nm)。此外，透过部分陶瓷样品可以大致观察到下方的字符，其清晰度的规律与测量的透光率变化趋势一致。由图 2a 可以看出，0.75Er-KNN-R 和 1.00Er-KNN-R 陶瓷在可见光区域显示出更高的透光率值，样品下方的字符相对清晰。因此，后续将着重对比和讨论 $x = 0.75$ 和 $x = 1.00$ 组分的随机取向和织构化陶瓷的性能。虽然添加具有各向异性的大尺寸 NN 模板不利于样品透光率的提升(导致 xEr-KNN-T 透光率的降低)，但引入织构是提高陶瓷压电性能的有效途径，为了获得高 d_{33} ，需要牺牲一部分透光率。由图 2b 可见，1.00Er-KNN-T 陶瓷在 850 nm 时的透光率约为 32%，高于其他织构陶瓷。尽管该陶瓷只属于半透明陶瓷范畴，但在 KNN 基织构陶瓷中鲜有报道更透明的样品^[15-16]。

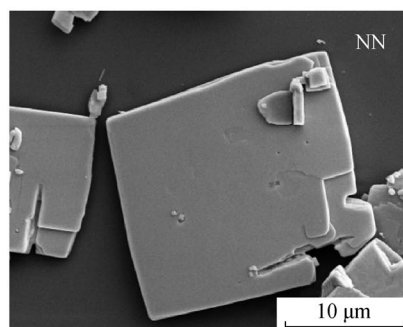
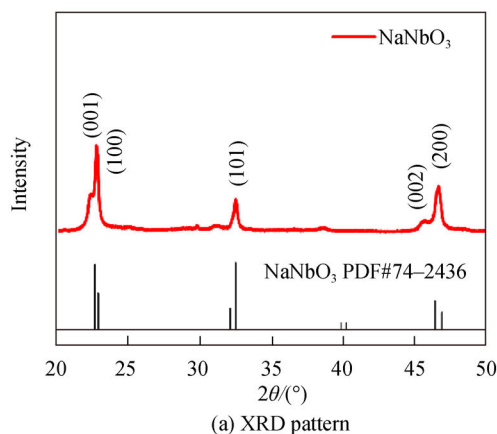


图 1 NaNbO_3 模板的 XRD 谱和 SEM 照片

Fig. 1 XRD patterns and SEM image of NaNbO_3 template

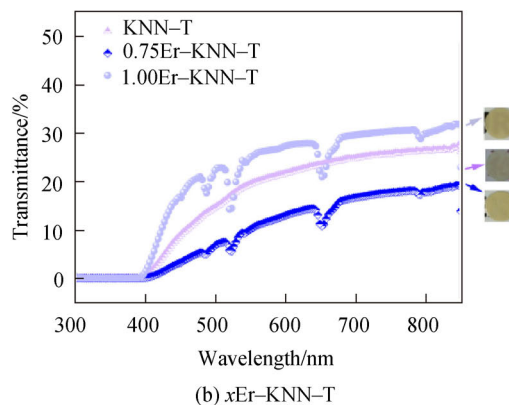
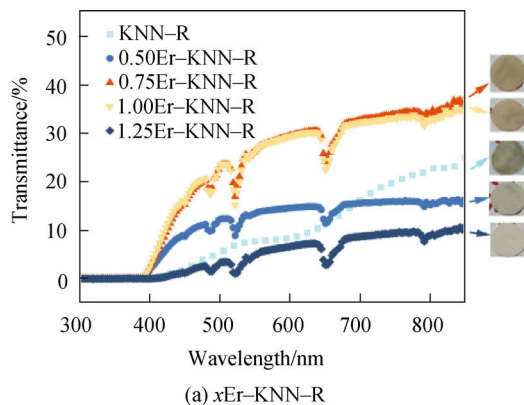


图 2 xEr-KNN-R 和 xEr-KNN-T 陶瓷在可见光区的透光率

Fig. 2 Optical transmittance of xEr-KNN-R and xEr-KNN-T ceramics

图 3 为 $x\text{Er-KNN-R}$ 和 $x\text{Er-KNN-T}$ ($x = 0.75, 1.00$)陶瓷的 XRD 谱。由图 3 可见, $x\text{Er-KNN-T}$ 的 XRD 谱呈现出典型的 ABO_3 型钙钛矿结构, 伴有尖锐的衍射峰, 表明其具有良好的结晶度, 说明掺杂的稀土离子 Er^{3+} 已经扩散到 KNN 晶格中, NN 模板与 KNN 基体实现了固溶, 所有陶瓷样品在 2θ 为 $25^\circ\sim 30^\circ$ 处均可观察到少量杂质相($\text{K}_6\text{Nb}_{10.88}\text{O}_{30}$), 这是由于在高温烧结过程中碱金属元素(即 K 和 Na)的挥发造成^[17]。由 $44^\circ\sim 48^\circ$ 范围内的局部放大图可以看出, 随着 x 从 0.75 增加到 1.00, (002)和(200)衍射峰逐渐合并(见图 3c~图 3d), 同时(200)相对于(002)峰的强度增加, 表明陶瓷发生了相变。

表 1 为 $x\text{Er-KNN-R}$ ($x = 0, 0.75, 1.00$)陶瓷的

XRD 数据的 Rietveld 精修结果。由表 1 可知, 3 个样品在室温下均呈现正交(O)和四方(T)相共存, 且 Er^{3+} 的引入有利于晶体对称性的提升。与 $x\text{Er-KNN-R}$ 陶瓷的 XRD 谱(图 3a)相比, $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷的 (110)衍射峰强度明显减弱, 而(100)和(200)峰的强度急剧增强, 表明添加 NN 模板有利于引入衍射峰的择优取向和促进陶瓷的织构化。根据 Lotgering 方法计算得知, 当 $x = 0$ 时, $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷的 f 值为 85%, 随着 x 的增加, f 值降为 76% ($x = 0.75$)和 66% ($x = 1.00$) (见表 2), 这说明该系列样品中晶粒经历了优先取向生长, 并且 KNN 陶瓷中掺杂 Er^{3+} 不利于提高织构度, 高浓度 Er^{3+} 掺杂的 $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷仍展现出显著优于 $x\text{Er-KNN-R}$ 陶瓷的压电性能。

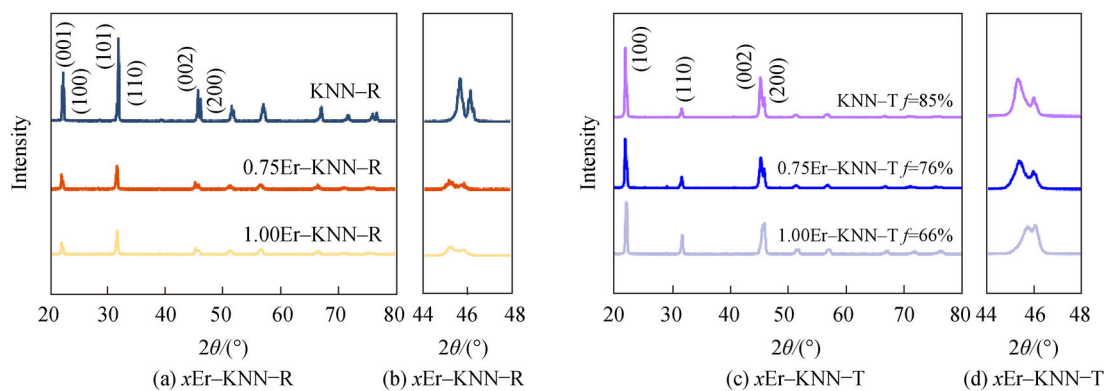


图 3 $x\text{Er-KNN-R}$ 和 $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of $x\text{Er-KNN-R}$ and $x\text{Er-KNN-T}$ ceramics

表 1 $x\text{Er-KNN-R}$ 陶瓷的 XRD 精修结果
Table 1 XRD rietveld refinement results for $x\text{Er-KNN-R}$ ceramics

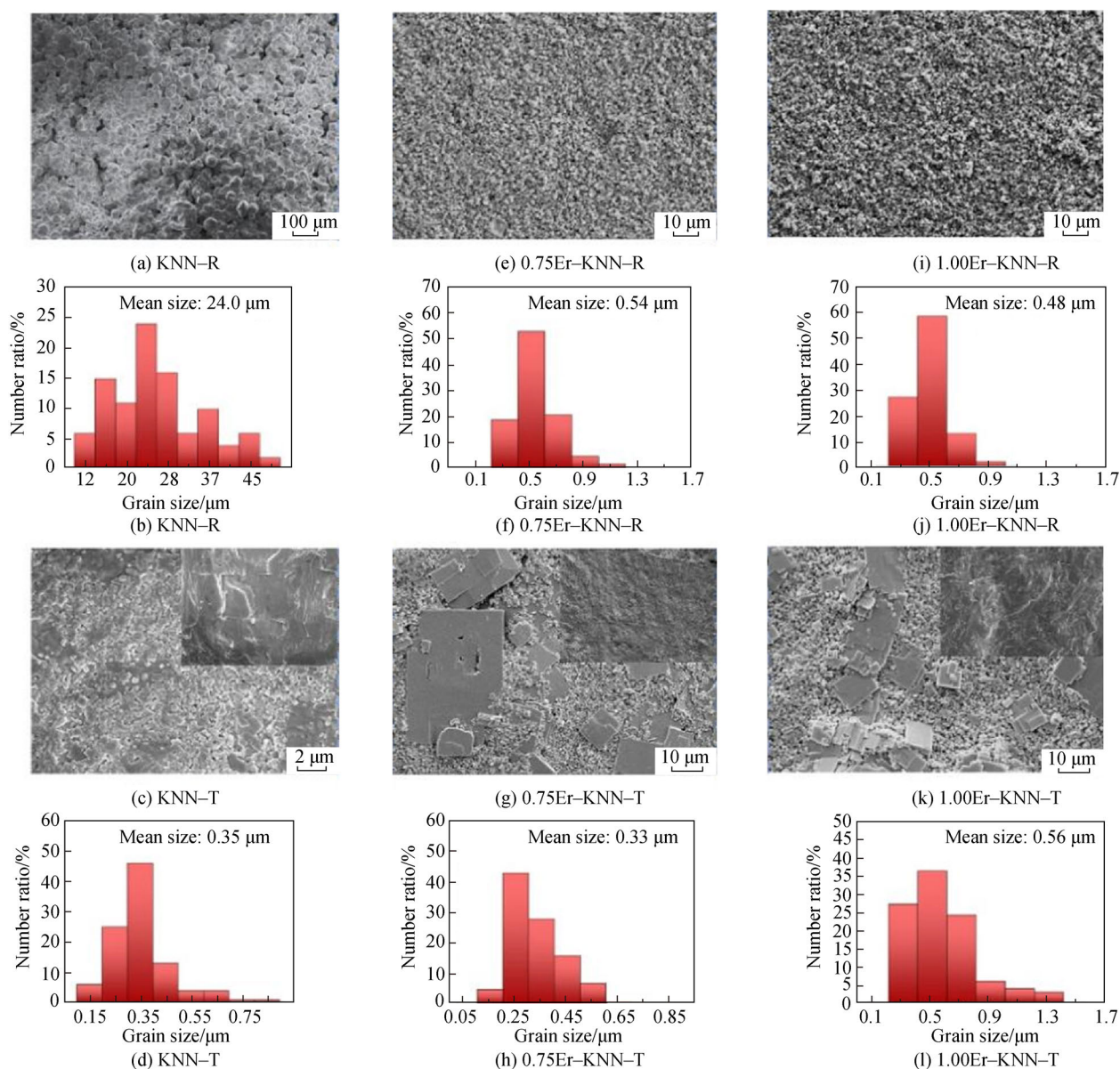
Sample	Phase	Lattice parameters					$R_p / \%$	$R_w / \%$
		$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V_{abc} / \text{\AA}^3$	Ratio / %		
KNN-R	O	3.925 3	5.587 5	5.616 8	123.189	97.93	11.7	13.8
KNN-R	T	3.988 7	3.988 7	3.995 6	63.570	2.07	11.7	13.8
0.75Er-KNN-R	O	3.946 2	5.639 1	5.661 6	125.987	74.47	33.0	40.3
0.75Er-KNN-R	T	3.968 0	3.968 0	3.976 9	62.617	25.53	33.0	40.3
1.00Er-KNN-R	O	3.947 3	5.620 0	5.651 4	125.368	78.65	11.2	13.3
1.00Er-KNN-R	T	3.956 6	3.956 6	4.009 9	62.773	21.35	11.2	13.3

表 2 $x\text{Er-KNN-R}$ 和 $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷的详细参数和性能
汇总

Table 2 Summary of detailed parameters and properties of $x\text{Er-KNN-R}$ and $x\text{Er-KNN-T}$ ceramics

Sample	$f / \%$	$d_{33} / (\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$	$T_{\text{O-T}} / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	γ
KNN-R	0	30	203	402	1.23
KNN-T	85	125	165	396	1.52
0.75Er-KNN-T	76	121	188	369	1.30
1.00Er-KNN-T	66	66	127	371	1.22

图 4 为 $x\text{Er-KNN-R}$ 和 $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷的表面形貌和晶粒尺寸分布图。由图 4a 可见, KNN-R 陶瓷表现出较差的致密度, 晶粒排列松散且气孔较多。通常情况下, 大晶粒尺寸和高孔隙率会恶化功能陶瓷的电学和光学性能^[18]; 而 KNN-T 陶瓷中形成了细小、形状规则且排列紧密的晶粒, 几乎没有大气孔存在(见图 4c)。大尺寸 NN 模板晶粒吞噬周围尺寸较小的 KNN 基体晶粒, 并向外扩展, 从而整体

图4 $x\text{Er-KNN-R}$ 和 $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷的表面形貌和晶粒尺寸分布图Fig. 4 Surface morphology and grain size distribution of $x\text{Er-KNN-R}$ and $x\text{Er-KNN-T}$ ceramics

呈现出“双晶”结构，其中大尺寸晶粒被小尺寸晶粒包围。通过流延成型引入 NN 模板后，KNN 晶粒可以沿着模板方向定向排列生长以获得织构。由于片状 NN 模板的高纵横比及模板与基体之间巨大的粒径差异，KNN-T 中不可避免存在微小的孔隙。由 KNN-T 的截面形态(见图 4c 插图)可以看出，每层 NN 模板都与 KNN 基体结合形成“砖墙”状微观结构，并平行于流延方向进行排列。KNN-T 陶瓷的晶粒尺寸服从正态分布(见图 4d)，平均晶粒尺寸约为 0.35 μm ，处于“亚微米”级别。因此，与传统固相反应相比，仅依靠流延过程并不能显著改变 KNN 陶瓷的微观结构，反而导致了致密度的下降。而织构

化后的 KNN-T 陶瓷具有相对较小的晶粒尺寸，同时显示出更高的致密度和更低的孔隙率。根据 Archimedes 排水法测得的陶瓷密度数据，发现 KNN-T 陶瓷的相对密度高达 98.8%，明显优于 KNN-R 陶瓷的 95.8%。

此外，KNN 结构中 A 位离子被 Er^{3+} 取代后能诱导产生受主掺杂效应，使晶格中产生阳离子空位，这些空位倾向于聚集在晶界附近。晶界的迁移受到空位的阻碍，传质过程被抑制，从而导致晶粒生长过程中的钉扎效应，最终实现晶粒的细化。因此，与纯 KNN-R 陶瓷相比， $x\text{Er-KNN-R}$ 陶瓷的晶粒尺寸显著减小：0.75Er-KNN-R 和 1.00Er-KNN-R 的

平均晶粒尺寸分别为 0.54 μm 和 0.48 μm (见图 4f 和图 4j)。而从 xEr-KNN-T 织构陶瓷的自然表面(与流延方向平行)(见图 4g 和图 4k)可以观察到各向异性的 NN 模板与 KNN 基体混合良好, xEr-KNN 晶粒在 NN 模板周围生长, 几乎没有明显孔隙, 表现出良好的致密化程度。而在 xEr-KNN-T 陶瓷的截面中(垂直于流延方向)(见图 4g 和图 4k 的插图), 发现所有模板都与 KNN 基体很好地融合, 形成“砖墙”状微观结构, 晶界几乎不可见, 显示出穿晶断裂的形态。此外, xEr-KNN-T 陶瓷的晶粒尺寸服从正态分布, 平均晶粒尺寸分别为 0.33 μm ($x = 0.75$)和 0.56 μm ($x = 1.00$), 均属于“亚微米”尺寸。细小且均匀排列的晶粒有助于提高陶瓷的致密度, 其中: 0.75Er-KNN-T 和 1.00Er-KNN-T 陶瓷的相对密度分别为 97.5%和 97.9%, 均高于 0.75Er-KNN-R 和 1.00Er-KNN-R 陶瓷(相对密度分别为 96.9%和 97.1%)。更致密的陶瓷可以有效减弱内部的光散射, 有助于提高透光率(见图 2b)。添加 NN 模板后, 陶瓷的晶粒尺寸和密度都发生了显著变化, 表明 xEr-KNN-R 和 xEr-KNN-T 陶瓷的透光率变化趋势存在差异。此外, 模板的理论织构化程度可达 90%。然而 KNN 陶瓷中 Er^{3+} 的掺杂抑制了晶粒生长, 导致晶粒优先沿着 NN 模板外延生长, 而 KNN 基体本身的晶粒没有明显长大。因此, Er^{3+} 对晶粒生长的抑制作用会干扰预期的反应模板晶粒生长(RTGG)过程, 使晶粒生长方式偏离预期,

从而导致相对偏低的 f 值。

图 5 为 xEr-KNN-R 和 xEr-KNN-T 陶瓷的上转换发光光谱和 Er^{3+} 的发光机制。由图 5a 可见, 由于 Er^{3+} 的电子跃迁, 在可见光区域可以观察到 3 个发射峰, 对应于 527 nm 和 550 nm 处的绿光发射及 663 nm 处的红光发射, 且陶瓷织构化前后的发光峰位变化不大, 这些发射峰的发光机制可以通过图 5b 中 Er^{3+} 的能级图和电子跃迁途径来解释。在 980 nm 激光的激发下, 位于基态($^4\text{I}_{15/2}$ 能级)中的电子通过基态吸收(GSA)过程激发到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级。在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的电子通过再吸收相同能量光子的激发态吸收(ESA)过程跃迁至 $^4\text{F}_{7/2}$ 激发态能级, 然后通过非辐射弛豫过程依次跃迁到 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级。最后, 各能级中的电子以辐射跃迁方式返回至基态, 产生 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, 分别对应 2 个绿光峰和 1 个红光峰。显然, 上转换发光强度与 Er^{3+} 浓度有关。无论是随机取向还是织构化陶瓷, $x = 1.00$ 样品的发光强度都高于 $x = 0.75$ 时的强度, 这是因为在 Er^{3+} 的发光猝灭浓度以下时, Er^{3+} 掺杂量的增加可以减少 2 个 Er^{3+} 间的距离, 使能量转移更容易实现, 进而提高发光强度。此外, Er^{3+} 的上转换发光强度也与 KNN 基质和发光中心 Er^{3+} 周围的晶体场有关^[19]。引入的片状 NN 模板可以显著降低 KNN 基质局部环境的晶格对称性, 从而导致局部异质性和 Er^{3+} 周围晶体场的变化, 最终表现为 xEr-KNN-T 陶瓷上转换发光强度的增强。

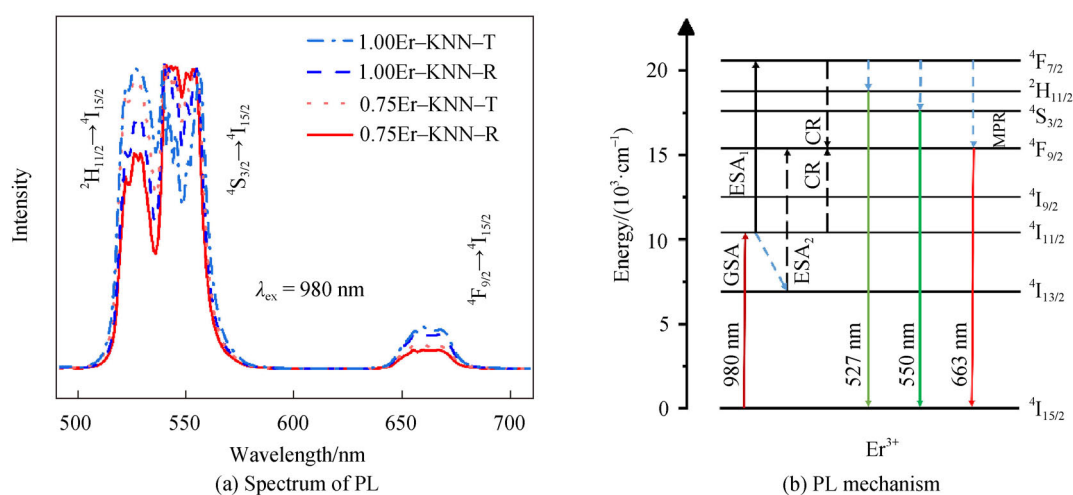


图 5 xEr-KNN-R 和 xEr-KNN-T 陶瓷的上转换发光光谱和 Er^{3+} 的发光机制

Fig. 5 Up-conversion luminescence properties and luminescence mechanism of Er^{3+} in xEr-KNN-R and xEr-KNN-T ceramics

图 6 为在不同频率(1 kHz 至 1 MHz)条件下 xEr-KNN-R 和 xEr-KNN-T 陶瓷的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 的温度依赖性。由图 6a 和图 6b 可见, 两者的曲线类似,

都呈现出 2 个明显的介电异常峰。随着温度升高, 纯 KNN 陶瓷首先经历第 1 个异常介电峰, 即 O 相至 T 相的相变温度(T_{O-T})。KNN-T 陶瓷的 T_{O-T} 比

KNN-R 陶瓷的低约 40 °C，这一差异归因于织构化的 KNN-T 陶瓷中添加了具有各向异性较大尺寸的 NN 模板，导致一定程度的组分偏析和较大的内应力，这也解释了在 KNN-T 中观察到明显的相变峰宽化效应(见图 6b)；另外，第 2 个异常峰对应于居里温度 T_C ，KNN-T 的 T_C 为 396 °C，接近于 KNN-R 的 402 °C，表明通过 RTGG 方法制备的织构化陶瓷，其居里温度与随机取向的陶瓷相比几乎保持不变。此外，由图 6c 和图 6d 可知， Er^{3+} 掺杂至 KNN 后可

以降低陶瓷的 T_C (0.75Er-KNN-T 和 1.00Er-KNN-T 的 T_C 分别为 369 °C 和 371 °C)，同时 T_{O-T} 也有一定程度的降低，(1.00Er-KNN-T 的 T_{O-T} 仅为 127 °C)，说明室温下 O-T 相的共存更容易。总之，晶粒细化引起的内应力增加，以及由于 Er^{3+} 掺杂造成的阳离子空位，都会降低相变温度。进一步分析发现，当温度升高至特定值(即 T_C)时，在接近 T_C 区域界面极化对总极化贡献逐渐增强，从而导致 ϵ_r 在高频条件下(如 1 MHz)出现的增加现象。

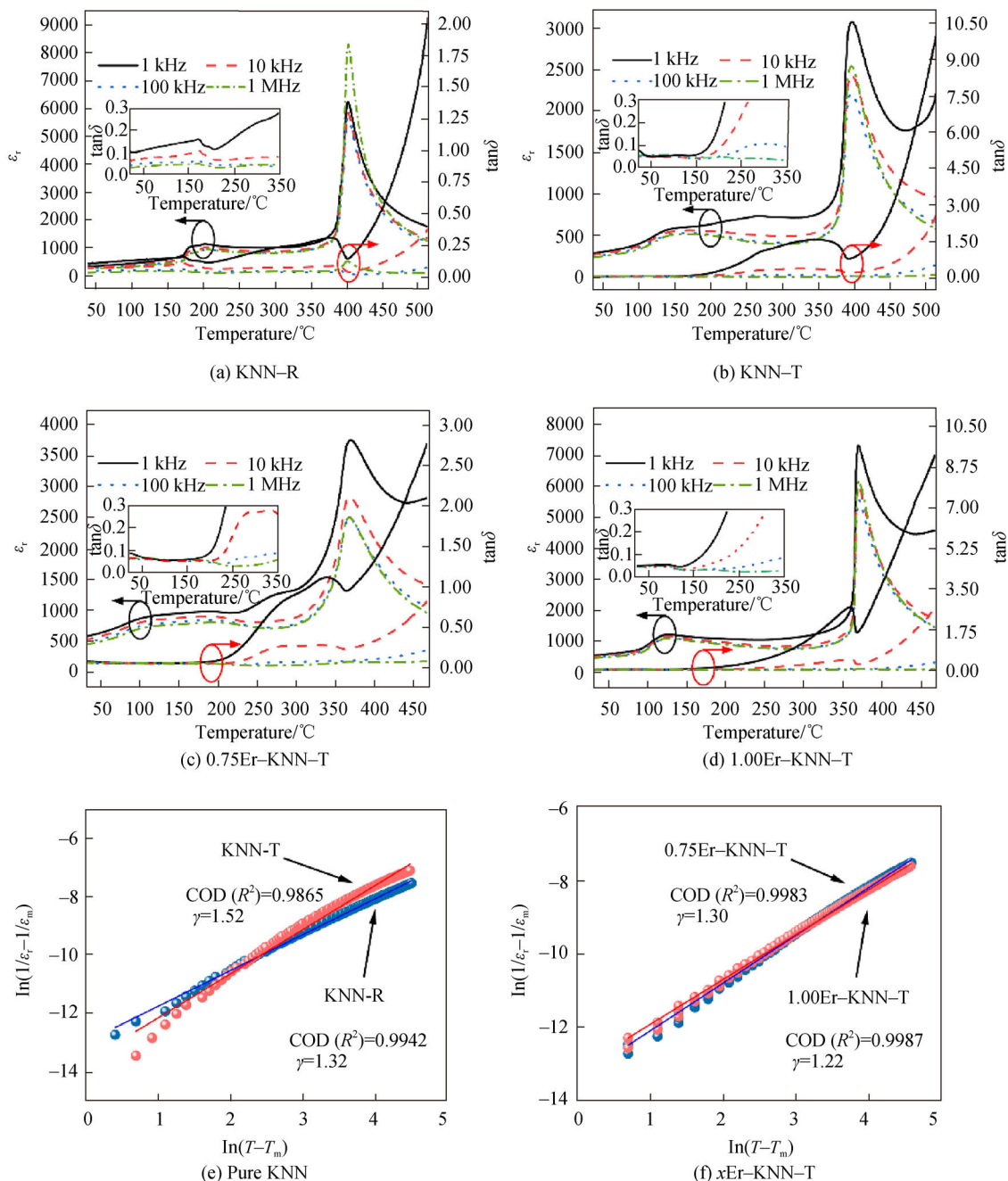


图 6 $x\text{Er-KNN-R}$ 和 $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷的介电温谱和弥散系数

Fig. 6 Dielectric temperature spectra and relaxation coefficients of $x\text{Er-KNN-R}$ and $x\text{Er-KNN-T}$ ceramics

根据修正的 Curie-Weiss 定律, 可以拟合得到陶瓷相变的弥散系数(γ)^[20]:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (5)$$

式中: C 为类 Curie-Weiss 常数; ε_m 为 ε_r 的最大值; T_m 为 ε_m 处的最大温度。 $\gamma = 1.00$ 表示正常铁电体; $\gamma = 2.00$ 表示理想的弛豫铁电体。选择 $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ 和 $\ln(T - T_m)$ 进行线性拟合计算(见图 6e 和图 6f), 获得

的回归系数(R^2)大于 98%。

拟合得到的 KNN-T 陶瓷的 γ 值为 1.52(见表 2), 大于 KNN-R 的 1.23, 均展现出类弛豫铁电特性, 并且 KNN-T 陶瓷更接近理想的弛豫铁电体。随着 Er^{3+} 含量的增加, 当 $x = 0.75$ 和 $x = 1.00$ 时的 γ 值分别下降到 1.30 和 1.22, 表明弥散程度略有降低。

图 7 为在 200 Hz 下测量的 $x\text{Er-KNN-R}$ 和 $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷的电滞回线。由图 7 可见, 随着外

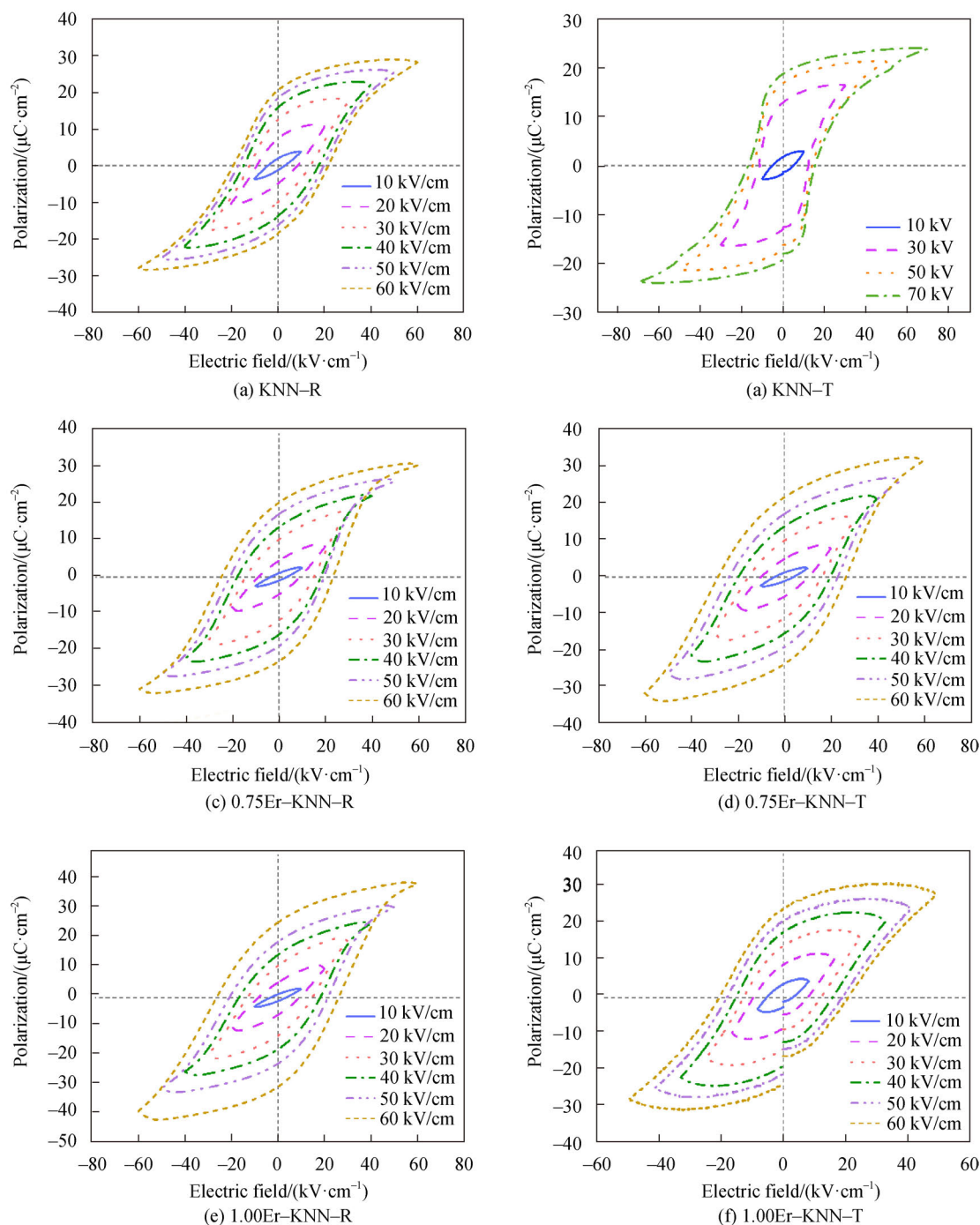


图 7 $x\text{Er-KNN-R}$ 和 $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷的电滞回线

Fig. 7 Hysteresis P - E loops of $x\text{Er-KNN-R}$ and $x\text{Er-KNN-T}$ ceramics

电场的增加, 所有样品最大极化 $P_{\max}$ 、剩余极化 P_r 和矫顽场 E_c 都逐渐增加。与 $x\text{Er-KNN-R}$ 相比, $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷显示出相对饱和的电滞回线(特别是 KNN-T)。此外, 1.00Er-KNN-T 陶瓷在不同电场下的回线均表现为 P_r 较高且 E_c 较小, 表明其具有相对优异的铁电性能, 使其内部偶极子在外电场下更容易翻转。除铁电性的差异外, 织构陶瓷与随机取向陶瓷的 d_{33} 也存在较大程度的不同。相较于 KNN-R 陶瓷的 30 pC/N (见表 2), KNN-T 陶瓷的 d_{33} 显著提高至 125 pC/N , 这得益于织构的引入使晶粒优先取向。与已有文献中报道的纯 KNN 陶瓷相比, 制备的随机取向 KNN 陶瓷 d_{33} 值偏低, 这是因为本工作采用了流延成型制备陶瓷, 在配制流延浆料时比传统固相法添加了更多有机物, 后续的排胶(添加剂排出)及烧结过程陶瓷收缩增大, 部分残留气孔难以被完全填充, 从而导致陶瓷致密度和 d_{33} 的降低^[21]。此外, 文献中提到的 KNN 陶瓷 d_{33} 值可以通过优化烧结过程、改变烧结气氛或引入烧结助剂(如 CuO)来提升^[21]。然而, 本工作中流延成型工艺的一大优势在于单单引入模板就可以显著提高 d_{33} 值, 不需要烧结助剂, 只需要掺杂一定量的 Er^{3+} 就可以使 KNN 陶瓷保持良好的压电性(即当 $x = 0.75$ 时, $d_{33} = 121 \text{ pC/N}$), 但过高浓度(即 $x = 1.00$)则会导致 d_{33} 降至 91 pC/N 。 Er^{3+} 的引入在一定程度上会减弱织构化程度(f 值下降), 进而降低压电性能(表 2 显示 d_{33} 随 f 值的降低而降低), 然而较高浓度 Er^{3+} 掺杂的织构陶瓷的 d_{33} 仍优于随机取向陶瓷。对于透光率, 织构的引入(f 值的增大)会增强各向异性, 增加光散射的概率, 使材料透光率下降。当 Er^{3+} 掺杂量为 1% 时, 1.00Er-KNN-T 陶瓷在保持远超 $x\text{Er-KNN-R}$ 陶瓷压电性能的前提下($d_{33} = 91 \text{ pC/N}$), 实现了中等的透光率(约 30%), 而兼具良好压电性和透光性的织构陶瓷较少。此外, 织构化过程引入的各向异性模板可降低晶体场的对称性, 通过优化织构陶瓷的 Er^{3+} 浓度便可增强上转换发光强度(1.00Er-KNN-T 陶瓷表现出最佳的上转换发光性能)。总之, 通过在织构陶瓷中优化 Er^{3+} 掺杂浓度, Er^{3+} 掺杂 KNN 织构陶瓷具有中等的透明度、良好的上转换发光性能、适中的铁电性、优异的压电性和较高的居里温度, 展现出多功能特性, 在光电子器件领域有潜在的应用前景。

3 结论

本工作采用流延成型技术分别制备了具有随机

取向和织构化的 Er^{3+} 掺杂 KNN 陶瓷。通过综合分析 $x\text{Er-KNN-R}$ 与 $x\text{Er-KNN-T}$ 陶瓷的显微结构及光电性能, 成功突破了传统无铅 KNN 基陶瓷在光学透明性与高压电性之间的矛盾。研究表明, 引入 NN 模板显著优化了陶瓷的微观结构, 使得晶粒沿(001)方向定向排列, 形成“砖墙”状的高致密结构(相对密度达到 98.8%)。同时, Er^{3+} 掺杂通过钉扎效应有效抑制晶粒粗化, 将晶粒细化至亚微米级($0.33 \mu\text{m}$), 这种独特的微结构设计使得 $x\text{Er-KNN-T}$ 铁电陶瓷在保持较高居里温度($T_c \approx 370^\circ\text{C}$)的前提下, 其压电系数($d_{33} = 121 \text{ pC/N}$)相比于随机取向陶瓷($d_{33} = 30 \text{ pC/N}$)大幅提升, 并且仍然展现出半透明特性(在可见光区透光率约为 30%), 填补了无铅织构陶瓷在该领域中的空白。此外, 由于各向异性的 NN 模板能够降低晶体场对称性, 通过优化织构陶瓷中 Er^{3+} 浓度, 实现增强上转换发光强度成为可能。这种 KNN 基半透明压电织构陶瓷为其他高性能无铅光电子材料的开发提供了更多可能性和启示。

参考文献:

- [1] 王亚祺, 史国庆, 付大石, 等. 透明铁电陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(3): 924–944.
WANG Yaqi, SHI Guoqing, FU Dashi, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(3): 924–944.
- [2] LI F, LIN D B, CHEN Z B, et al. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design[J]. Nat Mater, 2018, 17(4): 349–354.
- [3] QIU C R, WANG B, ZHANG N, et al. Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity[J]. Nature, 2020, 577(7790): 350–354.
- [4] ZHU L F, LIU D, SHI X M, et al. Ultrahigh piezoelectric performances of (K, Na)NbO₃ based ceramics enabled by structural flexibility and grain orientation[J]. Nat Commun, 2025, 16: 901.
- [5] WANG Y, WEN X R, JIA Y M, et al. Piezo-catalysis for nondestructive tooth whitening[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 1328.
- [6] LUBSZCZYK M, BRYLEWSKI T, KONIECZNY K, et al. Effects of doping with selected rare-earth elements (Eu^{3+} , Dy^{3+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$) on the structural characteristics as well as electrical and luminescent properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ [J]. J Alloys Compd, 2024, 996: 174814.
- [7] WU J G, XIAO D Q, ZHU J G. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries[J]. Chem Rev, 2015, 115(7): 2559–2595.
- [8] ZHANG Y M, FENG X Y, LI F, et al. Grain boundary diffusion hardening in potassium sodium niobate-based ceramics with full gradient composition and high piezoelectricity[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(42): 2306039.
- [9] ZHANG Y C, LI J F. Review of chemical modification on potassium sodium niobate lead-free piezoelectrics[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(15): 4284–4303.
- [10] LV D Y, ZUO R Z, SU S. Reactive templated grain growth and anisotropic electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics without

- sintering aids[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2012, 23(7): 1367–1372.
- [11] LI P, ZHAI J W, SHEN B, et al. Ultrahigh piezoelectric properties in textured (K, Na) NbO_3 -based lead-free ceramics[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(8): 1705171.
- [12] WANG H J, LIN J F, DENG B Y, et al. Reversible multi-mode modulations of optical behavior in photochromic-translucent Nd-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(7): 2343–2352.
- [13] YU F Y, CHI Y, WANG P, et al. Highly responsive photochromic behavior with large coloration contrast in Ba/Sm co-doped ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(13): 18899–18908.
- [14] ZHAO X M, CHAO X L, WU D, et al. Simultaneous realization of high transparency and piezoelectricity in low symmetry KNN-based ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(6): 3498–3509.
- [15] RAHMAN A, PARK S, MIN Y, et al. An easy approach to obtain large piezoelectric constant in high-quality transparent ceramics by normal sintering process in modified potassium sodium niobate ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(8): 2989–2995.
- [16] ZHANG M H, FAN H Q, CHEN L, et al. Synthesis and formation mechanisms of high aspect ratio platelike NaNbO_3 particles by topochemical microcrystal conversion[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 476(1–2): 847–853.
- [17] SUN Z X, ZHAO S B, WANG T, et al. Achieving high overall energy storage performance of KNN-based transparent ceramics by ingenious multiscale designing[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(27): 16735–16747.
- [18] ZHANG H B, XU P W, PATTERSON E, et al. Preparation and enhanced electrical properties of grain-oriented ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$) TiO_3 -based lead-free incipient piezoceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(9): 2501–2512.
- [19] LIN J F, XU J, LIU C W, et al. Effects of compositional changes on up-conversion photoluminescence and electrical properties of lead-free Er-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ - SrTiO_3 transparent ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 784: 60–67.
- [20] UCHINO K, NOMURA S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals[J]. *Ferroelectrics*, 1982, 44(1): 55–61.
- [21] CHANG Y F, POTERALA S F, YANG Z P, et al. Microstructure development and piezoelectric properties of highly textured CuO-doped KNN by templated grain growth[J]. *J Mater Res*, 2010, 25(4): 687–694.

Er-Doped ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 Multifunctional Textured Ceramics

LIN Qifa, LU Qiling, GAO Min, ZHAO Chunlin, LIN Cong, LIN Tengfei, WU Xiao
(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Extended Abstract

Introduction High piezoelectricity and optical transmittance are ordinarily difficult to simultaneously achieve in randomly oriented ceramics or textured ones, affecting their further applications in optoelectronic field. How to break this trade-off relationship becomes a challenge for realizing electrical-optical coupling. In this paper, Er^{3+} -doped randomly oriented ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 (abbreviated as xEr-KNN-R) and textured ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 (abbreviated as xEr-KNN-T) ceramics were prepared *via* tape-casting. the results showed that the xEr-KNN-T ceramics could have a high degree of orientation and a high relative density (up to 98.8%). The piezoelectric coefficient d_{33} of the textured ceramics substantially boosted to 121 pC/N compared to randomly-oriented ones (30 pC/N), without significant decrease of the Curie temperature. Also, refinement of grains with tiny pores and relaxor-like behavior could endow the textured ceramics with moderate optical transparency (about 30% in the visible region). Meanwhile, the xEr-KNN-T ceramics exhibited enhanced up-conversion green and red luminescence intensity. The translucent-piezoelectric ceramics could provide insight for further development of high-performance optoelectronic devices.

Methods $x\%$ ($x = 0, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25$) Er^{3+} doped KNN with a nominal composition of ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) $_{1-x}\text{Er}_x\text{NbO}_3$ (abbreviated as xEr-KNN) matrix powders were synthesized *via* conventional solid-state reaction with K_2CO_3 (99.99%), Na_2CO_3 (99.99%), Nb_2O_5 (99.99%) and Er_2O_3 (99.9%) as raw materials. Anisotropic plate-like NN templates (with about 20 μm in length and width and about 5 μm in thickness) were synthesized by a two-step molten salt method. The textured ceramics (abbreviated as xEr-KNN-T) were prepared *via* reaction template grain growth. Meanwhile, the non-textured randomly oriented ceramics (abbreviated as xEr-KNN-R) prepared without NN templates were used for comparison purpose. The microstructures of samples were determined by scanning electron microscopy (SEM, SUPRA 55 SAPPHERE, Carl Zeiss Co., Germany) on the surface parallel to the casting direction and the section perpendicular to the casting direction using the accelerating voltage in a range of 0.02–30 kV. To measure the electrical properties, silver paste was coated on both sides of the sintered samples, and then poled in a silicone oil under 3 kV/mm at 150 °C for 30 min. The temperature dependences of the relative dielectric permittivity (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the ceramics were recorded by an Impedance Analyzer (Agilent 4294, Agilent Technologies Inc., USA), with an oscillation voltage of 1 V, at a frequency range of 1 kHz–1 MHz and a temperature range of 25–525 °C at a heating rate of 2 °C/min. The piezoelectric coefficients (d_{33}) were characterized by a quasi-static piezoelectric constant testing meter (ZJ-6A, Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, China). The polarization-electric field (P - E) loops of the ceramics were determined by a ferroelectric test system (TF Analyzer 2000, aixACCT Co., Germany) with the frequency of 200 Hz. The optical transmittance was measured by ultraviolet-visible-near infrared spectroscopy (Lambda 950, PerkinElmer Co., USA). The PL emission spectra were recorded by a spectro-fluorometer (USB4000, Ocean Optics Co., USA) equipped with a 980-nm diode laser (MDL-III, CNI Optoelectronics Tech. Co., China).

Results and discussion Based on the SEM image of NN template, the NN grains synthesized by the topochemical microcrystal conversion (TMC) well inherit the anisotropic morphology of the precursor BNN5, showing a typical flake morphology. The length and width of NN grains are approximately 10–20 μm and the thickness is approximately 0.5–1.0 μm , meeting the size requirement of appropriate NN template used for tape-casting. From the optical transmittance curve, the addition of large size NN template with anisotropy is unfavorable to the transmittance of higher isotropy, resulting in the reduced transmittance of xEr–KNN–T. The XRD patterns of xEr–KNN–T show sharp diffraction peaks with a good crystallinity, presenting a typical ABO_3 -type perovskite structure. Er^{3+} diffuses into the KNN lattice, and the NN template has a solid solution with the KNN matrix. Based on the SEM images of all the ceramics, the conventional solid-state reaction, the tape-casting process alone cannot improve the microstructure of KNN, but leads to deterioration in density. The existence of NN template leads to relatively small-sized grains of textured KNN-T ceramics. From the up-conversion PL spectra, the introduced flake-shaped NN template can reduce the symmetry of local environment around the KNN matrix and then cause local heterogeneity and change of crystal field round Er^{3+} , thus increasing the up-conversion PL intensity of the xEr–KNN–T ceramics. In electrical tests (*i.e.*, dielectric temperature spectrum and P – E loops), compared with xEr–KNN–R, the xEr–KNN–T ceramics have an improved piezoelectric coefficient (*i.e.*, $d_{33} = 121 \text{ pC/N}$), while maintaining moderate ferroelectricity and a high Curie temperature (*i.e.*, 371 $^{\circ}\text{C}$).

Conclusions Er^{3+} -doped KNN ceramics with random orientation and texture were prepared by a tape-casting method. The xEr–KNN–T ceramics exhibited a high relative density (*i.e.*, up to 98.8%) and a uniform microscopic morphology (with the grain size of 0.33 μm). The piezoelectric performance of xEr–KNN–T ceramics was optimized to a large extent (*i.e.*, $d_{33} = 121 \text{ pC/N}$), which was higher than that of the xEr–KNN–R ceramics, without lowering T_{C} . Meanwhile, xEr–KNN–T ceramics had a moderate optical transmittance (approximately 30% in the visible region), realizing the coexistence of piezoelectricity and transparency. Enhanced up-conversion luminescence characteristics were displayed in xEr–KNN–T. The translucent-piezoelectric KNN textured ceramics could provide a possibility and an enlightenment for the research of other high-performance lead-free optoelectronic materials.

Keywords texture; potassium sodium niobate; piezoelectric; transparency; photoluminescence