

# 0.96(K<sub>0.49</sub>Na<sub>0.51-x</sub>Li<sub>x</sub>)(Nb<sub>0.97</sub>Ta<sub>0.03</sub>)O<sub>3</sub>-0.04Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>ZrO<sub>3</sub> 无铅压电陶瓷的结构与电性能

沈万程, 沈宗洋, 李月明, 王竹梅, 骆雯琴, 宋福生

(景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 江西 景德镇 333403)

**摘要:** 采用固相法制备 0.96(K<sub>0.49</sub>Na<sub>0.51-x</sub>Li<sub>x</sub>)(Nb<sub>0.97</sub>Ta<sub>0.03</sub>)O<sub>3</sub>-0.04Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>ZrO<sub>3</sub> (0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ,  $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 无铅压电陶瓷, 研究 Li 掺杂量对 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ 陶瓷相结构、微观形貌和电性能的影响。结果表明: 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ 陶瓷为纯钙钛矿结构, 随着 Li 掺杂量  $x$  的增加, 陶瓷由正交-四方两相共存逐渐转变为四方相。在  $x \leq 0.01$  时, 陶瓷为正交-四方两相共存的多型相转变(polymorphic phase transition, PPT)结构; 而当  $x \geq 0.02$  时, 陶瓷转变为四方相结构。在 PPT 向四方相转变的组成边界( $x=0.02$ )处, 陶瓷具有优异的电性能: 压电常数  $d_{33}=335$  pC/N, 机电耦合系数  $k_p=38.40\%$ , 机械品质因数  $Q_m=43$ , 介电常数  $\epsilon^T_{33}/\epsilon_0=1350$ , 介电损耗  $\tan\delta=2.70\%$ , 剩余极化强度  $P_r=23.50$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 矫顽场  $E_c=1.52$  kV/mm, Curie 温度  $T_C=325$   $^\circ\text{C}$ 。分析了组成  $x=0.02$  陶瓷在不同温度和不同频率下的交流阻抗谱, 表明晶粒和晶界对电传导机制共同起作用, 介电弛豫激活能与高温下氧空位移动的激活能相吻合,  $E_{\text{relax}}=1.15$  eV。

**关键词:** 无铅压电陶瓷; 铌酸钾钠; 锆酸铋钠; 多型相转变; 阻抗谱

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0367-08

网络出版时间: 网络出版地址:

## Structure and Electrical Properties of 0.96(K<sub>0.49</sub>Na<sub>0.51-x</sub>Li<sub>x</sub>)(Nb<sub>0.97</sub>Ta<sub>0.03</sub>)O<sub>3</sub>-0.04Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>ZrO<sub>3</sub> Lead-free Piezoelectric Ceramics

SHEN Wancheng, SHEN Zongyang, LI Yueming, WANG Zhumei, LUO Wenqin, SONG Fusheng

(Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

**Abstract:** 0.96(K<sub>0.49</sub>Na<sub>0.51-x</sub>Li<sub>x</sub>)(Nb<sub>0.97</sub>Ta<sub>0.03</sub>)O<sub>3</sub>-0.04Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>ZrO<sub>3</sub> (0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ,  $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) lead-free piezoelectric ceramics were prepared via a solid state reaction method. The effect of Li doping amount  $x$  on the crystal structure, microstructure and electrical properties of the ceramics was investigated. The results indicate that all the samples possess a pure perovskite structure. The phase structure of the ceramics gradually changes from the coexisted orthorhombic and tetragonal phases to tetragonal phase when Li doping amount  $x$  increases. A polymorphic phase transition (PPT) structure with the coexisted orthorhombic and tetragonal phases appears when  $x \leq 0.01$ , while the structure is transformed to tetragonal phase when  $x \geq 0.02$ . The ceramics when  $x=0.02$  on the compositional side from PPT to tetragonal exhibit the optimal electrical properties *i.e.*, piezoelectric coefficient  $d_{33}$  of 335 pC/N, planar electromechanical coupling  $k_p$  of 38.40%, mechanical quality factor  $Q_m$  of 43, dielectric permittivity  $\epsilon^T_{33}/\epsilon_0$  of 1350, dielectric loss  $\tan\delta$  of 2.70%, remnant polarization  $P_r$  of 23.50  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , coercive field  $E_c$  of 1.52 kV/mm, and the Curie temperature  $T_C$  of 325  $^\circ\text{C}$  as well. The complex impedance spectra of the ceramics when  $x=0.02$  were measured at different temperatures and frequencies, and it is indicated that the conduction mechanism is referred to both the grains and the grain boundaries. The activation energy for dielectric relaxation calculated is 1.15 eV, which well coincides with the activation energy associated with the movement of the oxygen vacancy at a high temperature.

**Keywords:** lead-free piezoelectric ceramics; potassium sodium niobate; bismuth sodium zirconate; polymorphic phase transition; complex impedance spectroscopy

收稿日期: 2015-11-06。 修订日期: 2015-11-27。

基金项目: 国家自然科学基金(51262011); 江西省科技支撑计划(20132BBE50014); 江西省高等学校科技落地计划(KJLD13076); 江西省青年科学家“井冈之星”培养对象计划(20142BCB23202); 江西省研究生创新基金(YC2014-S302)资助。

第一作者: 沈万程(1990—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 沈宗洋(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2015-11-06. Revised date: 2015-11-27.

First author: SHEN Wancheng (1990—), male, Master candidate.

E-mail: 326072342@qq.com

Correspondent author: SHEN Zongyang (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shenzongyang@163.com

压电陶瓷可实现机械能与电能的相互转换，是一类重要的功能陶瓷材料，被广泛应用于传感器、换能器、滤波器等电子元器件。以  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  (PZT) 为代表的铅基压电陶瓷具有优异的性能。然而，铅的毒性使得铅基压电陶瓷产品在生产、使用和废弃后处理过程中都会给人类和生态环境造成严重的危害，这与人类社会的可持续发展相悖，基于环境保护和人类社会的可持续发展需求，无铅压电陶瓷取代铅基压电陶瓷是社会经济发展的必然趋势，因此，迫切需要开发新型环境友好的无铅压电陶瓷材料<sup>[1-3]</sup>。在众多的无铅压电陶瓷体系中， $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  (KNN) 基无铅压电陶瓷具有优异的电性能、较高的 Curie 温度和适中的介电常数，被认为是最有前景的无铅压电陶瓷体系之一<sup>[4-5]</sup>。

纯的 KNN 压电陶瓷能够通过优化 K/Na 的比例获得准同型相界 (morphotropic phase boundary, MPB)，从而提高其压电性能，文献[6]报道了  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  陶瓷的 MPB 位于  $x=0.49$  处，其压电常数  $d_{33}$  达到 146 pC/N。KNN 还可以通过掺杂改性来进一步提高其压电性能，如 A 位掺杂  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ag}^+$ 、B 位掺杂  $\text{Sb}^{5+}$  和  $\text{Ta}^{5+}$  等<sup>[7-10]</sup>，或者引入具有钙钛矿结构的第二组元形成固溶体<sup>[11-13]</sup>。目前，这些掺杂改性剂除  $\text{Li}^+$  或一些含 Li 的组元外均会明显降低陶瓷的 Curie 温度  $T_C$ ，在一定程度上限制了 KNN 基陶瓷在高温领域的应用。

选取  $0.96(\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51})(\text{Nb}_{0.97}\text{Ta}_{0.03})\text{O}_3-0.04\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$  (0.96KNNT-0.04BNZ) 为基础体系<sup>[14]</sup>，在 A 位引入 Li，研究了 Li 掺杂量对  $0.96(\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.97}\text{Ta}_{0.03})\text{O}_3-0.04\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$  (0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ,  $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 陶瓷相结构、微观形貌和电性能的影响，获得了  $T_C > 320$  °C 且综合电性能优良的 KNN 基无铅压电陶瓷体系。对于 KNN 基无铅压电陶瓷，弛豫现象可用成分不均匀理论<sup>[15]</sup>和有序-无序模型来解释<sup>[16]</sup>。对于本研究基础体系，K、Na 和 Bi 占据  $\text{ABO}_3$  结构中 A 位，Nb、Ta 和 Zr 占据  $\text{ABO}_3$  结构中 B 位，各离子在钙钛矿单元上呈现一个无序分布，而 Li 的掺入，可使 KNN 基无铅压电陶瓷在结构上形成多个不同的相变温度微区，不同铁电相变温度微区和 A、B 位阳离子之间的无序化共同作用，将导致弛豫现象的产生<sup>[17]</sup>。掺杂后的 KNN 基无铅压电陶瓷会表现出一定的弛豫性<sup>[18-21]</sup>。研究了 KNN 基无铅压电陶瓷体系的交流阻抗谱，分析其在高温下的阻抗特性，计算弛豫活化能并探讨介电弛豫机

理。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

以分析纯的  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  为原料，按  $0.96(\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.97}\text{Ta}_{0.03})\text{O}_3-0.04\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$  ( $x=0.00 \sim 0.04$ ) 的化学计量配料，将原料在球磨罐中球磨 24 h，球磨介质为二氧化锆磨子和无水乙醇。将球磨后的浆料烘干，压制成片并置于刚玉坩埚中，850 °C 预烧 4 h，合成 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ 粉体。预烧后的粉料再次置于球磨罐中，二次球磨 24 h 后出料，干燥，将干燥后的粉料加入质量分数为 3% 的聚乙烯醇 (PVA) 溶液作为黏结剂造粒，陈腐 24 h 后，在 100 MPa 压力下用普通压片机将粉体制成直径为 13 mm、厚度约为 1.30 mm 的圆片，在 200 MPa 等静压 2 min，650 °C 排出黏结剂，升温速率为 1 °C/min，之后于 5 °C/min 的升温速率升至 1 200 °C，保温 3 h，烧结后随炉冷却至室温。

### 1.2 样品表征

用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪检测样品的相结构。用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。将样品抛光后被烧银电极，置于 130 °C 的硅油中，以 3~4 kV/mm 的直流电场极化 30 min，放置 24 h 后，用 ZJ-3A 型准静态  $d_{33}$  测量仪测量样品的压电常数  $d_{33}$ 。用 HP4294A 型精密阻抗分析仪测量样品的电容和介电损耗，计算相关介电、压电性能参数。用 HP4294A 型阻抗分析仪测量样品从室温至 500 °C 的介电温谱，升温速率为 3 °C/min，测量在 500~380 °C 降温过程中的阻抗。用 Precision Workstation 型铁电分析仪测量样品的电滞回线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相结构分析

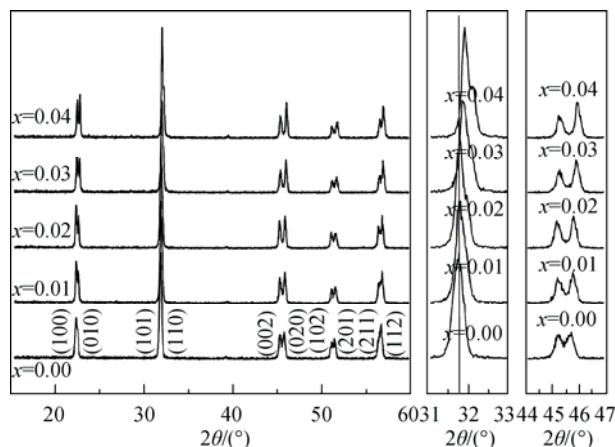
图 1 为  $0.96\text{KNNTL}_x-0.04\text{BNZ}$  陶瓷的 X 射线衍射 (XRD) 谱。由图 1a 可以看出：在 XRD 检测限内，未观察到其他杂相的出现，表明在 Li 掺杂范围内，陶瓷形成了纯的钙钛矿结构。从图 1b 可以看出：当 Li 取代  $\text{ABO}_3$  结构中 A 位的 K 和 Na 时，随着 Li 掺杂量  $x$  的增加，衍射峰逐渐向高角度偏移，说明 Li 可以固溶进陶瓷的晶格。由于  $\text{Li}^+$  的半径 ( $r_i=0.076$  nm) 小于  $\text{K}^+$  的半径 ( $r_i=0.138$  nm) 和  $\text{Na}^+$  的半径 ( $r_i=0.102$  nm)<sup>[22]</sup>，Li 固溶进晶格，会使晶胞收缩，导致衍射峰向高角度偏移。从图 1c 中 45° 附近的分

裂峰可以看出: 随着 Li 掺杂量  $x$  的增加, 样品衍射峰由等高逐渐转变为左低右高, 说明晶体结构由正交-四方两相共存逐步转变为四方相, 当  $x \leq 0.01$  时, 能观察到近似等高的双衍射峰(002)和(020), 陶瓷为正交-四方两相共存的多型相转变(polymorphic phase transition, PPT)结构; 当  $x \geq 0.02$  时, (002)和(020)两个衍射峰的峰形变成左低右高, 此时陶瓷转变为四方相结构, 而  $x=0.02$  为该体系由 PPT 转变为四方相的组成边界。

### 2.2 显微结构分析

图 2 为 0.96KNNTL <sub>$x$</sub> -0.04BNZ 陶瓷的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 2 可以看出: 所有陶瓷均具有较高的烧结致密度, 但也能观察到少量气孔的存在, 这是由于 KNN 基无铅压电陶瓷晶粒具有立方块状生长习性, 晶粒与晶粒之间堆积, 容易造成小气孔存在。当  $x \leq 0.02$  时, 随着 Li 掺杂量  $x$  的增加, 陶瓷大部分晶粒尺寸逐渐变小, 晶粒排列紧密, 致密性提高, 说明适量 Li 的掺入, 能够抑制晶粒生

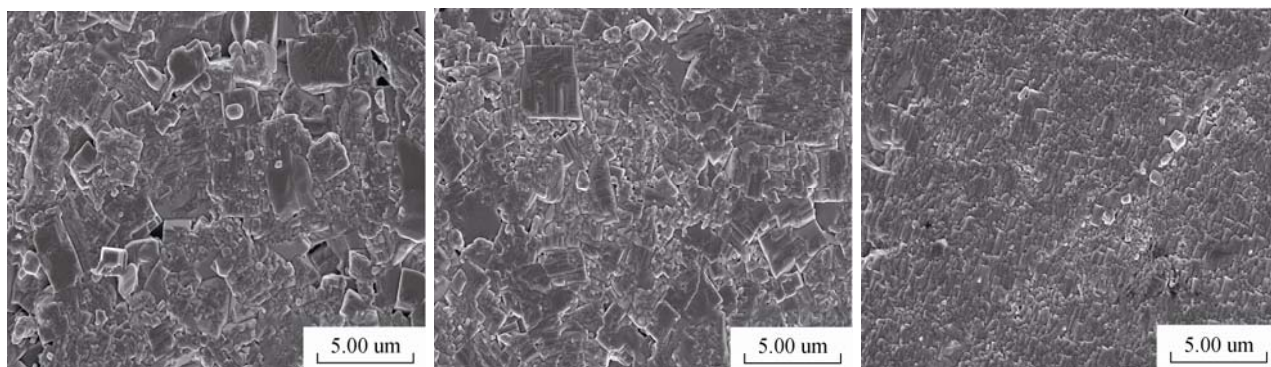
长。由于低熔点的 Li 在陶瓷烧结过程中, 产生液相, 促进陶瓷烧结致密化。当 Li 掺杂量  $x$  继续增加时, 陶瓷部分晶粒尺寸异常长大, 生长不规则, 气孔较多, 致密度降低。



(a) XRD patterns (b) Enlarged XRD patterns (c) Enlarged XRD patterns

图 1 0.96KNNTL <sub>$x$</sub> -0.04BNZ 陶瓷的 XRD 谱

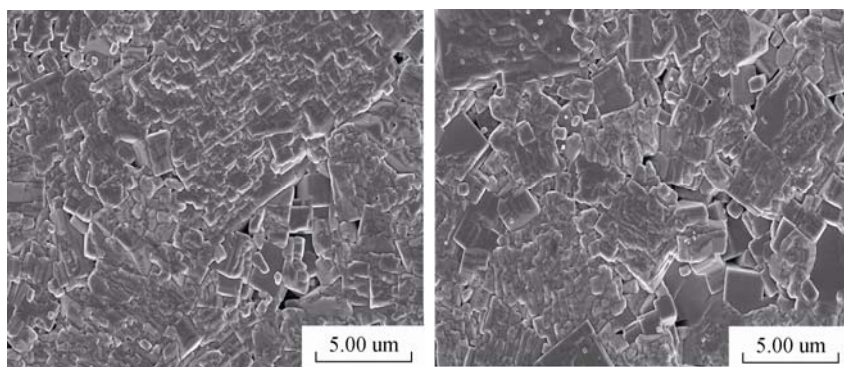
Fig. 1 XRD patterns of 0.96KNNTL <sub>$x$</sub> -0.04BNZ ceramics



(a)  $x=0.00$

(b)  $x=0.01$

(c)  $x=0.02$



(d)  $x=0.03$

(e)  $x=0.04$

图 2 0.96KNNTL <sub>$x$</sub> -0.04BNZ 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of 0.96KNNTL <sub>$x$</sub> -0.04BNZ ceramics with different Li contents

### 2.3 电性能分析

2.3.1 压电性能 图 3 为最佳烧结温度下 0.96KNNTL <sub>$x$</sub> -0.04BNZ 陶瓷样品的压电常数  $d_{33}$ 、机

电耦合系数  $k_p$  及机械品质因数  $Q_m$  随 Li 掺杂量  $x$  变化关系曲线。从图 3 可以看出, 随着 Li 掺杂量  $x$  的增加, 陶瓷样品的  $d_{33}$  呈现先增大后减小趋势, 并在

$x = 0.02$  时出现峰值, 为  $335 \text{ pC/N}$ 。结合图 1 晶体相结构分析, 当  $x=0.02$  时, 陶瓷样品为 PPT 转变为四方相的组成边界, 多相共存的状态能够提供更多的电畴取向和极化方向, 使得电畴在外场下较单相组成更容易翻转, 从而提高压电性能。这种 PPT 转变为四方相的组成边界性能增强现象与文献[23]报道一致。结合图 2c 可知, 气孔少、致密度高的陶瓷 ( $x=0.02$ ) 有利于获得优异的电性能。

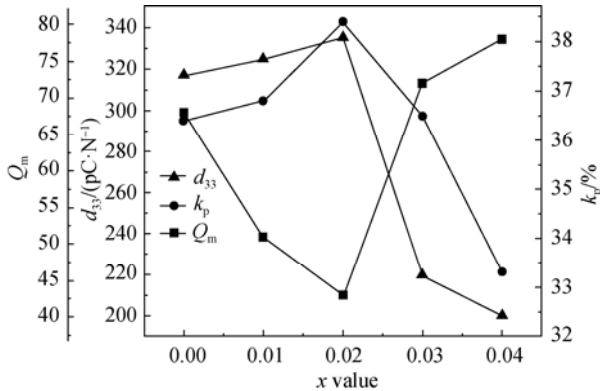


图 3 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ 陶瓷样品的  $d_{33}$ 、 $k_p$  和  $Q_m$  随  $x$  变化关系曲线

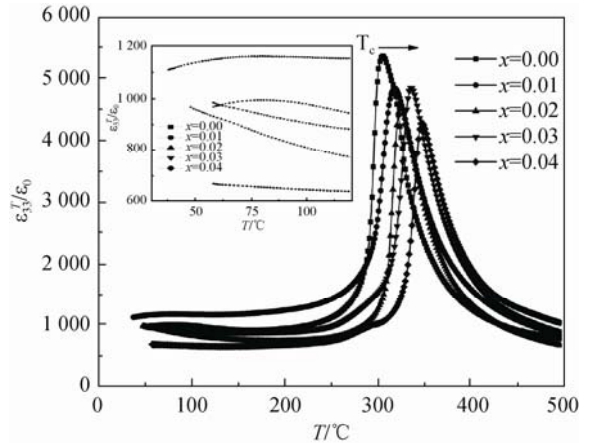
Fig. 3 piezoelectric coefficient  $d_{33}$ , planar electromechanical coupling  $k_p$  and mechanical quality factor  $Q_m$  of 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ ceramics as a function of  $x$  value

当  $x$  值继续增加时, 样品  $d_{33}$  呈现下降趋势。结合图 1 可知, 该组分在相结构上发生了改变, 晶体为四方相结构, 四方相结构较多相共存结构电畴转向更为困难。从对图 2d 和图 2e 分析也可以得出: 部分晶体尺寸不均匀、异常长大, 陶瓷样品气孔率较高也导致陶瓷电性能降低。样品  $k_p$  变化规律与  $d_{33}$  相同, 在  $x = 0.02$  时, 取得较大值(38.40%), 而  $Q_m$  则随着 Li 掺杂量  $x$  的增加, 先降低后增加, 呈现出与  $d_{33}$  和  $k_p$  相反的趋势, 并在  $x = 0.02$  时取得最小值(43)。

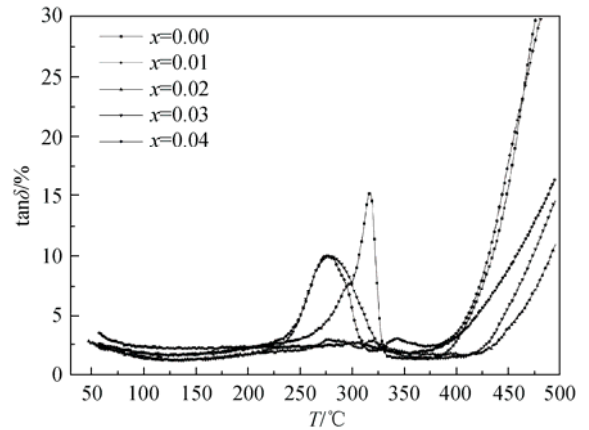
2.3.2 介电性能分析

图 4 为 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ 陶瓷样品在 100 kHz 下的介电温谱。从图 4a 可以看出, 在所测的温度范围内, 所有样品均可观察到陶瓷的四方-立方相转变, 且  $T_c$  随着 Li 掺杂量  $x$  的增加逐渐向高温方向移动, 当  $x=0.02$  时, 陶瓷样品的  $T_c$  为  $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由图 4a 中的插图可以看出: 当  $x \leq 0.01$  时, 可以观察到接近室温且宽化的正交-四方相转变温度  $T_{O-T}$ , 说明陶瓷为正交-四方两相共存结构, 这与图 1 中 XRD 分析结果一致。而当  $x \geq 0.02$  时, 陶瓷的  $T_{O-T}$  相变温度点已移至室温以下, 与图 1 中检测到的室温四方相相

吻合。从图 4b 损耗谱可以看出: 从室温~ $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 所有陶瓷样品的介电损耗  $\tan\delta$  均小于 5%, 在  $T_c$  处出现损耗峰; 而当测试温度超过  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  之后, 由于高温电导贡献, 使得损耗急剧增加<sup>[24]</sup>。当  $x=0.02$  时, 陶瓷的室温介电常数  $\epsilon_r^{T_{33}}/\epsilon_0 = 1350$ , 介电损耗  $\tan\delta = 2.70\%$ 。



(a) Temperature dependence of dielectric constant



(b) Temperature dependence of dielectric loss

图 4 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ 陶瓷在 100 kHz 的介电温谱  
Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ ceramics at 100 kHz

图 5a 为 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ ( $x=0.02$ ) 陶瓷在不同频率下(100 Hz、1 kHz、10 kHz、100 kHz 和 1 MHz)的介电温谱图。从图 5a 中可以看出, 介电常数与频率存在一定的依赖性, 在相同温度下, 低频下的介电常数高于高频下的介电常数, 从图 5a 中的插图可以看出, 随着频率的升高, 介电峰逐渐向高温方向移动, 表现出弛豫铁电体的特征。图 5b~ 图 5f 为 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ 陶瓷在 100 kHz 频率下  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$  与  $\ln(T - T_m)$  随 Li 掺杂量  $x$  变化关系曲线。对于弛豫铁电体, 在  $T_c$  附近



服从 Curie-Weiss 定律<sup>[25]</sup>:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{r,\max}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (1)$$

式中:  $\epsilon_{r,\max}$  为最大介电常数;  $T_m$  为最大介电常数  $\epsilon_{r,\max}$  处对应的温度;  $C$  为 Curie 型常数;  $\gamma$  为弥散度。

当  $\gamma=1$  时, 陶瓷为正常铁电体; 当  $\gamma=2$  时, 陶瓷为典型弛豫铁电体<sup>[25]</sup>。为进一步分析陶瓷的弛豫性能, 以  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$  和  $\ln(T - T_m)$  作图, 拟合后直线的斜率表示弥散度  $\gamma$ , 从图 5b~f 可以看出, 所有陶瓷均表现出弛豫型铁电体的特征。

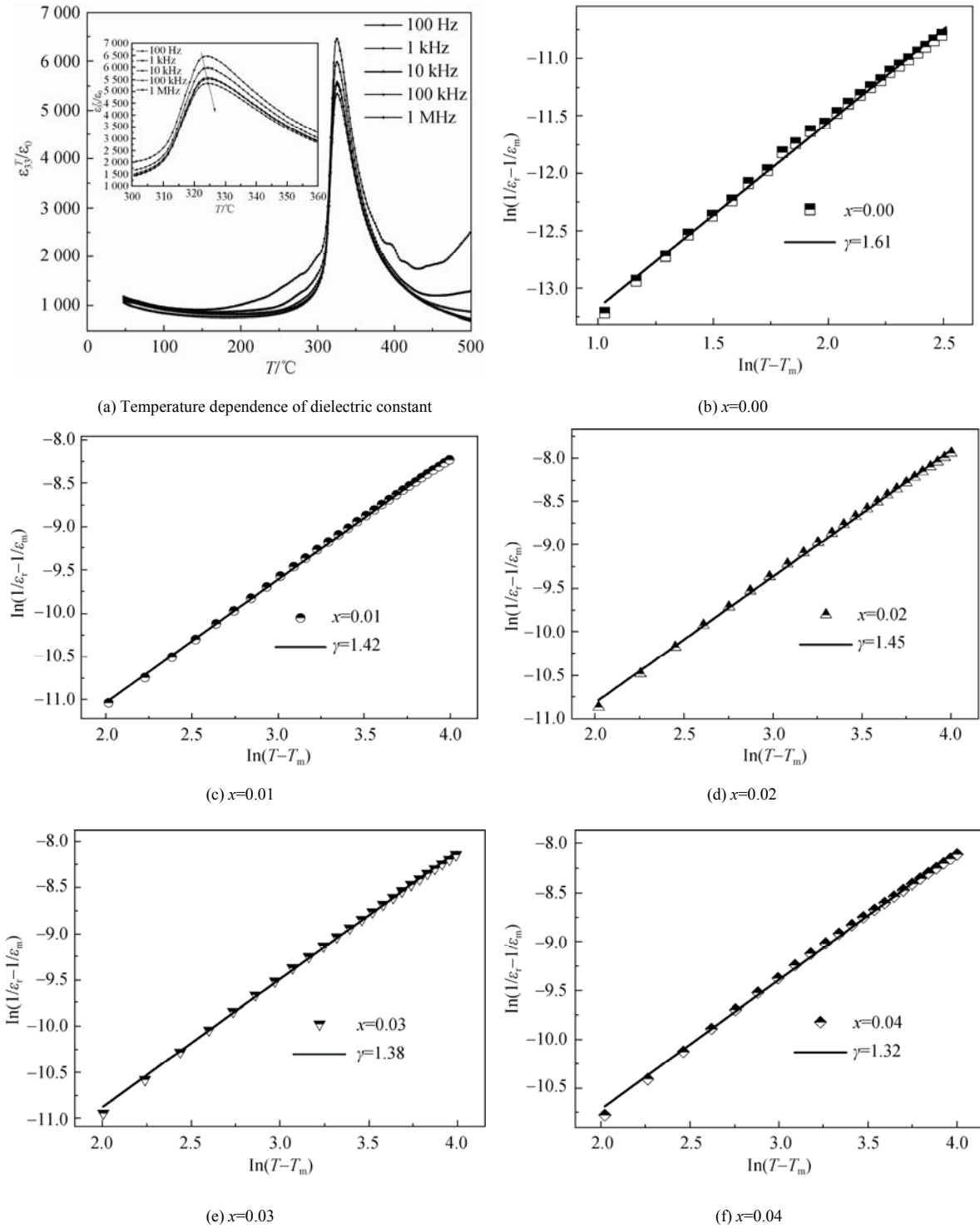


图 5 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ( $x=0.02$ )陶瓷在不同频率下的介电温谱和 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ 陶瓷  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$  与  $\ln(T - T_m)$  关系曲线

Fig. 5 Temperature dependence of dielectric constant of 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ( $x=0.02$ ) ceramics at different frequencies and the relationship between  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$  and  $\ln(T - T_m)$  for 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ ceramics with different Li contents

**2.3.3 铁电性能分析** 图 6 为 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ 陶瓷在室温下的电滞回线曲线。从图 6 可以看出：样品在外加电场为 40 kV/cm 条件下，均呈现出饱和的电滞回线。随着 Li 掺杂量  $x$  的增加，样品矫顽场  $E_c$  呈现出先减小后增大趋势， $E_c$  减小，说明材料变得更加容易极化，同时陶瓷的剩余极化强度  $P_r$  呈现出先增大后减小趋势。当  $x=0.02$  时，陶瓷的  $P_r=23.50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c=1.52 \text{ kV}/\text{mm}$ 。不同晶体结构的自发极化方向数目不同，两相共存时的自发极化矢量比单相多，极化强度大，在电场作用下沿电场方向翻转变更为容易。组分  $x=0.02$  的样品致密度高，且晶粒尺寸较小，按照晶粒尺寸和电畴尺寸的一般规律，晶粒尺寸越小，电畴尺寸也会越小<sup>[26]</sup>，晶粒尺寸的减小会提高电畴的密度，使  $E_c$  减小，有益极化。

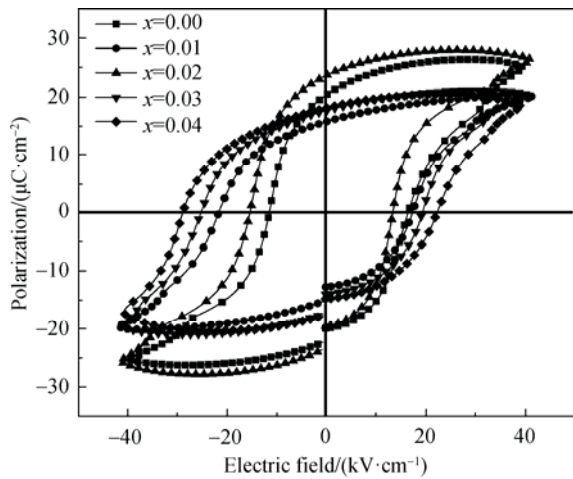


图 6 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ 陶瓷的电滞回线

Fig. 6  $P-E$  hysteresis loops of 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ ceramics

**2.3.4 阻抗性能分析** 图 7 为 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ( $x=0.02$ )陶瓷在不同温度下的交流阻抗谱。从图 7 可以看出，在所测的温度范围内，随着温度的升高，阻抗谱逐渐趋近半圆，表明随着温度的升高，电阻值不断减少，符合负温度系数阻抗效应。且这些半圆的圆心均在实轴以下，表明晶界和晶粒对电传导机制共同起作用。该阻抗谱可以等效成 2 个 RC 电路并联<sup>[27-28]</sup>。

图 7 插图 7 为 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ( $x=0.02$ )陶瓷在不同温度下阻抗虚部  $Z''$  与测试频率关系曲线。从图 7 插图可以看出：阻抗虚部  $Z''$  在低频段有较高值，且随着频率的升高， $Z''$  值逐渐减少，在某一频率下，所有温度下的  $Z''$  值变化很小，并趋于和实轴平行。随着温度的升高，材料势垒下降，引起空间电荷释

放<sup>[29]</sup>。陶瓷在每一个温度下都对一个特征频率，阻抗虚部  $Z''$  的最大值在此频率下取得最大值。随着温度的升高， $Z''$  最大值逐渐向高频方向移动，峰型逐渐宽化，表明这种弛豫过程是一种热激活过程。

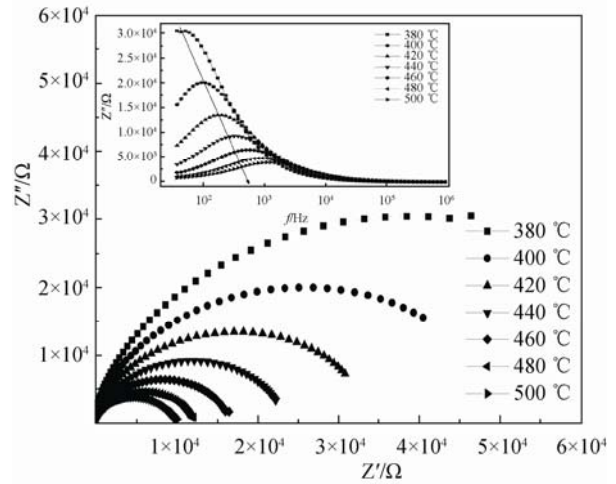


图 7 不同温度条件下 0.96KNNTL<sub>0.02</sub>-0.04BNZ 陶瓷的交流阻抗谱

Fig. 7 Complex impedance plot of 0.96KNNTL<sub>0.02</sub>-0.04BNZ ceramic sample Inset shows variation of imaginary part  $Z''$  with measuring frequency at different temperature points.

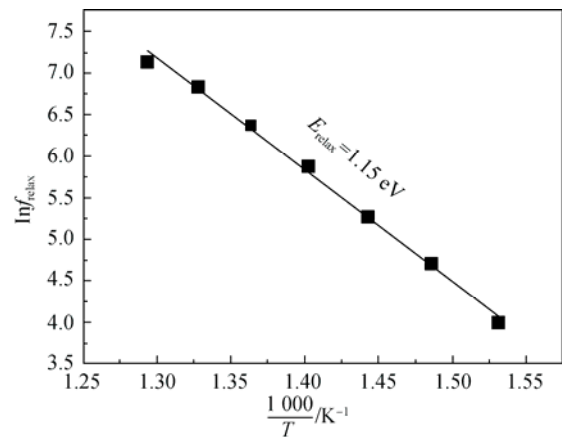


图 8 0.96KNNTL<sub>0.02</sub>-0.04BNZ 陶瓷的  $\ln(f_{relax})$  与  $1000/T$  关系曲线

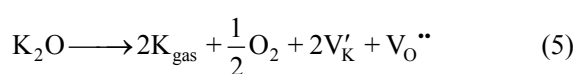
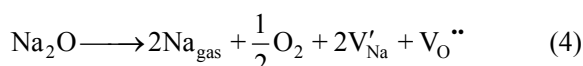
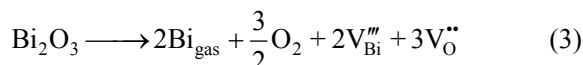
Fig. 8  $\ln(f_{relax})-1000/T$  of 0.96KNNTL<sub>0.02</sub>-0.04BNZ ceramic sample

图 8 为 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ( $x=0.02$ )陶瓷的  $\ln f_{relax}$  与  $1000/T$  关系曲线。从图 8 可以看出： $\ln f_{relax}$  与  $1000/T$  满足线性关系，符合 Arrhenius 关系，如式(2)所示<sup>[30]</sup>：

$$f_{relax} = f_0 \exp(-E_{relax}/K_B T) \tag{2}$$

其中： $f_{relax}$  为图 7 中插图所示各温度下  $Z''$  最大值对

应的弛豫频率;  $K_B$  为 Boltzmann 常数;  $E_{\text{relax}}$  为激活能;  $T$  为热力学绝对温度。由图 8 的线性拟合直线的斜率计算出激活能  $E_{\text{relax}}=1.15$  eV,  $f_0=4.67 \times 10^{10}$  Hz, 该陶瓷的激活能接近高温下钙钛矿型氧空位移动的激活能  $E_a$  约为 1.00 eV<sup>[31]</sup>, 表明在高温时, 氧空位是 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ( $x=0.02$ )陶瓷的主要载流子。氧空位主要来源 Bi 元素在高温烧结过程中的挥发, 另一部分来源 Na、K 元素在高温烧结时的挥发。以下为其缺陷反应方程式:



### 3 结论

用固相法成功制备具有纯钙钛矿结构的 0.96KNNTL<sub>x</sub>-0.04BNZ 无铅压电陶瓷。随着 Li 掺杂量  $x$  的增加, 陶瓷在  $x=0.02$  组成附近由正交-四方两相共存(PPT)转变为四方相。高温下晶粒和晶界对电传导机制共同起作用, 且高温下介电弛豫归因于氧空位的移动, 激活能为  $E_{\text{relax}}=1.15$  eV。在该组成边界处陶瓷能够获得最佳的综合电性能:  $d_{33}=335$  pC/N,  $k_p=38.40\%$ ,  $Q_m=43$ ,  $\epsilon_r^{T_{33}}/\epsilon_0=1350$ ,  $\tan\delta=2.70\%$ ,  $P_r=23.50$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c=1.52$  kV/mm,  $T_c=325$  °C。该陶瓷优异的压电铁电性能是一种应用前景良好的无铅压电候选材料, 有望替代部分含铅压电陶瓷产品。

#### 参考文献:

- 沈宗洋, 李敬锋. (Na,K)NbO<sub>3</sub> 基无铅压电陶瓷的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 510-520.  
SHEN Zongyang, LI Jingfeng. J Chin Ceram Soc. 2010, 38(3): 510-520.
- SAITO Y, TAKAO H, High performance lead-free piezoelectric ceramics in (K,Na)NbO<sub>3</sub>-LiTaO<sub>3</sub> solid solution system[J]. Ferroelectrics, 2006, 338(1): 17-32.
- CHANG Yunfei, YANG Zupei, HOU Yuting, et al. Effects of Li content on the phase structure and electrical properties of lead-free (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O<sub>3</sub> ceramics[J]. J Appl Phys, 2007, 90(23): 232905-1-3.
- THOMAS R S, ZHANG Shujun, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?[J]. J Electroceram, 2007, 19(1): 113-126.
- XIAO Dingquan, WU Jiagang, WU Liang, et al. Investigation on the composition design and properties study of perovskite lead-free piezoelectric ceramics[J]. J Mater Sci, 2009, 44(19): 5408-5419.
- LI Yueming, SHEN Zongyang, JIANG Liang, et al. Microstructure, phase transition, and electrical properties of K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> lead-free piezoceramics[J]. J Electron Mater, 2012, 41(3): 546-551.
- 李月明, 吴芬, 潘铁政, 等. Li 含量对 KNNLTBSZ 无铅压电陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(1): 1-5.  
LI Yueming, WU Fen, PAN Tiezheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(1): 1-5.
- 张利民, 张波萍, 李敬锋, 等. Ag 掺杂 Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> 无铅压电陶瓷的无压烧结及性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(z1): 509-512.  
ZHANG Limin, ZHANG Boping, LI Jingfeng, et al. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2007, 36(z1): 509-512.
- WANG Xiaopeng, WU Jiagang, XIAO Dingquan, et al. Large  $d_{33}$  in (K,Na)(Nb,Ta,Sb)O<sub>3</sub>-(Bi,Na,K)ZrO<sub>3</sub> lead-free ceramics[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(12): 4122-4126.
- HOLLENSTEIN E, DAVIS M, DAMJANOVC D, et al. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics [J]. J Appl Phys, 2005, 87(18): 182905-182907.
- ZUO Ruzhong, FANG Xusheng, YE Chun, et al. Phase structure and electrical properties of new lead-free (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics[J]. J Appl Phys, 2007, 90(9): 092904(1-3).
- WANG Zhuo, XIAO Dingquan, WU Jiagang, et al. New lead-free (1-x)(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-xBi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>ZrO<sub>3</sub> ceramics with high piezoelectricity[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(3): 688-690.
- 江民红, 陈何欣, 刘心宇, 等. BiFeO<sub>3</sub>-K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> 无铅压电陶瓷的烧结工艺[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 363-368.  
JIANG Minhong, CHEN Hexin, Liu Xinyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(3): 363-368.
- 沈万程, 沈宗洋, 李月明, 等. (1-x)(K<sub>0.49</sub>Na<sub>0.51</sub>)(Nb<sub>0.97</sub>Ta<sub>0.03</sub>)O<sub>3</sub>-xBi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>ZrO<sub>3</sub> 无铅压电陶瓷的结构与电性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(10): 2793-2797.  
SHEN Wancheng, SHEN Zongyang, LI Yueming, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2015, 44(10): 2793-2797.
- 张福学, 王丽坤. 现代压电学(中册)[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 92.
- WESTPHAL V, KLEEMANN W, GLINCHUK M D. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the relaxor ferroelectric Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>[J]. Phy Rev Lett, 1992, 68(6): 847-850.
- 宋学平, 张永光, 罗晓婧, 等. (1-x)(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-xSrTiO<sub>3</sub> 陶瓷的弛豫铁电性能[J]. 物理学报, 2009, 58(7): 4980-4986.  
SONG Xueping, ZHANG Yongguang, LUO Xiaojing, et al. Acta Phys Sin(in Chinese), 2009, 58(7): 4980-4986.
- HAO Jigong, XU Zhijun, CHU Ruiqing, et al. Relaxor behavior and dielectric properties of (La,Ta)-modified (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics[J]. J Alloy Compd, 2009, 467(1): 233-238.
- WU Wenjuan, XIAO Dingquan, WU Jiagang, et al. Microstructure and electrical properties of relaxor (1-x)[(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.95</sub>Li<sub>0.05</sub>](Nb<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramic[J]. Ceram Int, 2012, 38(2): 2277-2282.
- RAY Geeta, SINHA Nidhi, BHANDARI Sonia, et al. Achieving high piezoelectricity and fatigue free hysteresis in lead free relaxor ferroelectric ceramic 0.94[Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>]-0.06LiSbO<sub>3</sub>[J]. Mater Chem Phys, 2015, 159:107-113.
- SUN Xiaojun, DENG Jianming, LIU Laijun, et al. Dielectric properties of BiAlO<sub>3</sub>-modified (Na,K,Li)NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics[J]. Mater Res Bull, 2016, 73:437-445.
- SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies

- of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallogr A*, 1976, 32: 751–767.
- [23] SHEN Zongyang, LI Yueming, JIANG Liang, et al. Phase transition and electrical properties of LiNbO<sub>3</sub>-modified K<sub>0.49</sub>Na<sub>0.51</sub>NbO<sub>3</sub> lead-free piezoceramics[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2011, 22(8): 1071–1075.
- [24] GUO Yiping, KAKIMOTO Kenichi, OHSATO Hitoshi. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(18): 4121–4123.
- [25] UCHINO K, NOMURA S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals[J]. *Ferroelectrics*, 1982, 44(1): 55–61.
- [26] CAO Wenwu, RANDALL Clive A. Grain size and domain size relations in bulk ceramic materials[J]. *J Phys Chem Solids*, 1996, 57(10): 1499–1505.
- [27] SHARMA D K, KUMAR N, SHARMA S, et al. Effect of BaTiO<sub>3</sub> additive on the electrical properties of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> lead free ceramics[J]. *Mater Chem Phys*, 2013, 141 (1): 145–152.
- [28] ZHENG Shaoying, SHI Danping, LIU Laijun, et al. Oxygen vacancy-related dielectric relaxation and electrical conductivity in La-doped Ba(Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> ceramics[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2014, 25(9): 4058–4065.
- [29] LI Chunchun, WEI Xiaoyong. Complex impedance analysis on a layered perovskite-like ceramic:La<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>TaO<sub>11</sub>[J]. *J Mater Sci*, 2012, 47(9): 4200–4204.
- [30] ZHANG Lei, TANG Zhongjia. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>[J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(17): 174306.1–174306.6.
- [31] LIU Laijun, WU Meixia, HUANG Yanmin, et al. Frequency and temperature dependent dielectric and conductivity behavior of 0.95(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05BaTiO<sub>3</sub> ceramic[J]. *Mater Chem Phys*, 2011, 126(3): 769–772.