

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

KNN-BT-BZ 无铅压电陶瓷的制备和性能研究

Preparation and research of KNN-BT-BZ lead-free piezoelectric ceramics

学 号：	201030451329
姓 名：	余 莲 娜
专业班级：	无机非金属材料工程 专业(3)班
指导老师：	王竹梅副教授
完成日期：	

工程系

摘 要

本文采用传统电子陶瓷制备工艺制备 $\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51}\text{NbO}_3-x\text{BaTiO}_3-0.06\text{BaZrO}_3$ ($x = 0 \sim 0.04$, 简称 KNN-BT-BZ) 无铅压电陶瓷, 研究体系中不同 BaTiO_3 的掺杂量对压陶瓷的晶体结构, 显微形貌以及压电、介电性能的影响。研究表明: 所研究的所有陶瓷样品在组成范围内均具有单一钙钛矿结构, 随着体系中 BaTiO_3 含量 “ x ” 的增加, 陶瓷的压电常数 d_{33} 、平面机电耦合系数 k_p 会先增加后降低, 机械品质因数 Q_m 和介电常数 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 均会增大, 同时介电损耗 $\tan\delta$ 会减小。当 $x=0.03$ 时, 该组成陶瓷具有相对较好的压电性能: d_{33} 达到 322pC/N, k_p 为 42%, $Q_m=193$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=423$ 和 $\tan\delta=0.045$ 。

关键词: 铌酸钾钠 无铅压电陶瓷 压电性能 掺杂改性

Abstract

In this dissertation, $\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51}\text{NbO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3\text{-}0.06\text{BaZrO}_3$ ($x = 0 \sim 0.04$, abbreviated as KNN-BT-BZ) was prepared by conventional solid state reaction method. The different elements influence on the microstructures, phase transitions, dielectric and piezoelectric properties in this systems of lead-free piezoelectric ceramics were investigated. The results indicated that all samples have a single perovskite structure. With the increasing of BaTiO_3 content "x", the piezoelectric constant d_{33} and the planar electromechanical coupling factor k_p increase first and then decrease, the mechanical quality factor Q_m and dielectric constant $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ increase, the dielectric loss $\tan\delta$ reduce. When $x = 0.03$, the ceramic exhibited excellent electrical performances as follows: $d_{33}=322\text{pC/N}$, $k_p = 42\%$, $Q_m = 193$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 423$ and $\tan\delta = 0.045$.

Keywords: Potassium sodium niobate Lead-free piezoceramic Electrical properties modified

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
1 引 言	1
2 文献综述	3
2.1 压电材料概述	3
2.2 压电材料的性能表征	4
2.2.1 压电材料的主要性能参数	4
2.2.2 准同型相界	6
2.3 无铅压电陶瓷的种类及特点	6
2.3.1 BaTiO ₃ (简称 BT)基无铅压电陶瓷	7
2.3.2 铋层状结构无铅压电陶瓷	8
2.3.3 钨青铜结构无铅压电陶瓷	8
2.3.4 NBT 基无铅压电陶瓷	8
2.3.5 碱金属铌酸盐陶瓷	8
2.4 (K,Na)NbO ₃ 基无铅压电陶瓷结构特点	9
2.5 (K,Na)NbO ₃ 基无铅压电陶瓷的改性研究	10
2.5.1 添加烧结助剂改性	10
2.5.2 (K,Na)NbO ₃ 基多组元体系	12
2.5.3 改善制备技术	13
2.5.4 A 位和 B 位的取代改性.....	13
2.6 KNN 基压电陶瓷的应用进展.....	14
2.7 本研究总体思路和研究内容	15
3 实 验	17
3.1 陶瓷样品的制备工艺过程	17
3.1.1 实验原料	17
3.1.2 实验仪器与设备	18
3.1.3 实验工艺流程	18
3.2 陶瓷样品的结构及其性能表征方法	20
3.2.1 物相结构分析	20
3.2.2 显微结构分析	20
3.2.3 陶瓷样品体积密度测试	20
4 KNN-BT-BZ 系无铅压电陶瓷的研究.....	21
4.1 引 言	错误!未定义书签。
4.2 实验结果分析与讨论	错误!未定义书签。
4.2.1 烧成温度对 KNN-BT-BZ 陶瓷性能的影响	21
4.2.2 KNN-BT-BZ 陶瓷的晶体结构	23

4.2.3 KNN-BT-BZ 陶瓷的压电、介电性能分析	23
5 结 论	25
6 经济分析	27
6.1 成本分析	27
6.2 销售前景分析	27
致 谢	28
参考文献	29

1 引言

压电陶瓷是一种能够实现机械能与电能之间相互转换的特种功能陶瓷材料，在电子、机械等领域均有广泛的应用。自从 1880 年压电效应被人们发现以来，压电材料以及相关器件的研究和生产也得到迅速地发展及广泛的应用^[1]。目前市面上大规模生产、使用的压电陶瓷材料主要是锆钛酸铅（ $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ ，简称 PZT）基压电陶瓷，铅基压电陶瓷具有优异的压电性能，而且还可以通过掺杂改性来调节其性能以满足各种不同的使用需求，但 PZT 基压电陶瓷材料的主要原料氧化铅，是一种易挥发的有毒物质，在其生产、使用以及废弃处理过程中都会给人们以及生态环境的健康造成严重的危害，同时也会对 PZT 基压电陶瓷材料的生产工艺控制和产品使用性能的稳定性造成不良影响。所以，近年来随着人们环保意识的增强，许多政府已经颁布了相关法令，限制和禁止一些含铅电子材料的生产及使用，例如日本，从 1997 年起就对汽车业（电池除外）中铅的含量制定了一系列目标，规定“2000 年产品中铅的含量要降低到 1996 年的一半，到 2005 年降低到 1996 年的三分之一”；欧盟制定的“报废电子电器设备指令”（WEEE）和“电子电器设备中限制使用某些有害物质指令”（RoHS）法案已于 2006 年 7 月 1 日全面实施，与此同时，美国和我国也相继通过了类似的法令。因此随着社会可持续发展进程的加快和人们环境保护意识的增强，研究开发新型无铅压电陶瓷变得迫在眉睫，因而环境友好型无铅压电陶瓷成为当前压电陶瓷研究领域的热点^[2]。

近年来，随着环境保护和生态系统可持续发展的要求不断提高，无铅压电陶瓷越来越受到国内外学者的关注。目前，无铅压电陶瓷体系主要包括：钛酸钡基、钛酸铋钠基、碱金属铌酸盐系，其中 $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 无铅压电陶瓷以其相对优越的压电性能和较高的居里温度受到研究人员的广泛关注。特别是 Saito Y 等^[3]报道的制备的组织化 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 体系无铅压电陶瓷的压电性能几乎可以与 PZT 相媲美，从而使得 KNN 体系压电陶瓷的研究更加成为热点。 $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 体系压电陶瓷与传统 PZT 体系压电陶瓷相比，它的内部结构、电畴结构以及极化机理要更为复杂。而且纯 KNN 压电陶瓷的制备，对烧结温度非常敏感，其烧成温度范围较窄，采用传统固相反应烧结技术得不到致密度较高的 KNN 陶瓷，所以使得其优异的压电性能难以得到实现。因此要获得介电、压电性能相对良好的无铅压电陶瓷并不是通过改善某一个单独体系就能够达到的，应该从以下几方面着手：

- （1）寻找新的无铅压电陶瓷体系；
- （2）探索可行的制备无铅压电陶瓷的新工艺；
- （3）对现有的无铅压电陶瓷体系做进一步的掺杂改性并研究新的掺杂物的取代机理以及其对介电、压电等电学性能，温度稳定性的影响。

通过近年的研究发现，用掺杂改性的方法可以制备出质地致密的 KNN 陶瓷，进而改善 KNN 陶瓷的烧结特性和电学性能。研究人员用掺杂的方法对很多种压电

陶瓷的性能做了改性研究，例如通过对 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的 A 位进行 Li^+ 掺杂后，形成的 $KNN-LiNbO_3$ 体系压电常数能够达到230 pC/N以上；通过对KNN的B位进行掺杂，形成的 $K_{0.5}Na_{0.5}(Nb,Ta)O_3$ 和 $K_{0.5}Na_{0.5}(Nb,Sb)O_3$ 固溶体，其压电常数相比于纯KNN陶瓷也有了较大程度的提高；而通过对 KNN 进行 A 位和 B 位的同时掺杂，得到的 $KNN-LiTaO_3$ 、 $KNN-LiSbO_3$ 、 $KNN-Li(Nb,Ta,Sb)O_3$ 、 $KNN-BaTiO_3$ 等也能获得较好的压电活性。

在已知的无铅压电陶瓷体系中，铌酸钾钠基（K,Na） NbO_3 （简称 KNN）无铅压电陶瓷以其相对优越的压电性能和较高的居里温度倍受关注。但纯 KNN 陶瓷的制备工艺性差，对烧结温度非常敏感，其烧成温度通常较窄，采用传统固相反应烧结技术得到的 KNN 陶瓷致密度差，其优异的压电性能难以得到。近年的研究发现，通过掺杂改性方法可以制备出致密的 KNN 陶瓷，进而改善 KNN 陶瓷的烧结特性和电学性能。

迄今为止，已有许多学者对 KNN 基陶瓷的掺杂改性进行了研究。利用 $CaTiO_3$ 改性 $KNN-LiSbO_3$ 陶瓷，得到了四方相和正交相共存的准同型相界；杜鹃等人^[32]的实验证明 $SrTiO_3$ 也可以与 KNN 基形成固溶体，并存在准同型相界。 $BaTiO_3$ 是最早发现的一种具有 ABO_3 型钙钛矿晶体结构的铁电体，它具有高介电常数及优异的铁电、压电性能。 $BaTiO_3$ 压电陶瓷是研究与发展得相当成熟的无铅陶瓷材料。而且 Ba 与 Ca、Sr 同为碱土金属元素，化学性质相近。

$BaZrO_3$ 是一种非铁电体，空间群为 Pm-3m，具有 6.242 g/cm^3 高的密度值，热扩散系数较小，是一种常用的移峰剂^[33]。 $BaZrO_3$ 具有立方顺电相钙钛矿结构，可以有效降低介电损耗，又可以提高介电常数。有报道称，在 KNN 里掺杂 5mol% $BaZrO_3$ 能提高材料介电常数。本文以 $0.94K_{0.49}Na_{0.51}NbO_3-0.06BaZrO_3$ 为基体，研究不同含量的 $BaTiO_3$ 取代对 $(0.94-x)K_{0.49}Na_{0.51}NbO_3-xBaTiO_3-0.06BaZrO_3$ ($x = 0 \sim 0.04$ ，简写为 KNN-BT- BZ) 体系压电、介电性能的影响。

所以通过实践表明：利用掺杂、取代改性的方式对压电陶瓷进行改性，能够使压电陶瓷的电学性能及温度稳定性得到较为显著的提高和改善，从而适应不同的实际需求；而且通过掺杂改性，我们对压电陶瓷材料的微观结构与电学性能之间的内在联系有了更加深入的认识，这些对现有材料的改性及新材料的研究发现有着重要帮助。

2 文献综述

2.1 压电材料概述

自从压电效应被发现至今，压电效应在实践领域中的应用已取得了长足发展。同时，压电陶瓷材料在性能和理论方面，也都取得了相应的发展，比如介电性能、压电性能、热释电性能、光学性能、铁电性能以及弹性性能等都有了相应的提升^[6]。压电陶瓷材料的性能和理论的一系列研究进展推动了铁电压电陶瓷在超声换能、传感器、无损检测和通讯技术等作为电、力、热、光敏感材料的广泛应用。因此，压电陶瓷的研究进展促进了现代科学技术的发展，而现代科学技术的需求又反过来促进了压电陶瓷的研究进程。

压电效应^[7]的定义是指对于中心不对称的异极晶体，承受的外力时能使晶体产生形变，同时晶体的极化状态随之改变，从而在晶体内部产生电场，最终由于机械力的作用而使介质发生极化产生电能。反之，当外电场作用于此种晶体上时，会改变晶体极化状态，其形状产生变化，这就是逆压电效应。这种性质被称为晶体的压电性，具有压电效应的材料称为压电材料。其中，逆压电效应中的形变大小是与电场的大小成正比的，正压电效应极化中电荷量与应力大小也是成正比的。

压电材料在电、磁、声、光、热、湿、气、力等功能转换器件中都有着重要的作用，是能够实现机械能与电能之间相互转换的功能材料。根据压电材料形态以及化学组成的不同可以分为：压电陶瓷、压电聚合物、复合压电材料和压电单晶四类^[8]。四类之中，压电陶瓷系列品种最为繁多，应用也是最为广泛。20 世纪 40 年代中期，美国、日本和前苏联先后各自独立的研制出了 BaTiO_3 压电陶瓷；50 年代初，美国贾菲(B.Jaffe) 发现了 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ （即 PZT）压电陶瓷，并公布了相应的研究报告，从此揭开了压电材料史上崭新的一页；60 年代，在 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 的基础上进行掺杂改性处理，研制出三元系和四元系的 PZT 压电陶瓷。1965 年，日本松下电气股份有限公司率先推出 PCM 压电陶瓷： $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ，相比之下，该 PCM 压电陶瓷性能比 PZT 压电陶瓷更为优越。在此之后，日本三洋电机股份有限公司又开发了 PSM 压电陶瓷 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 系列。

另一方面，压电材料也被广泛地应用在国民经济的各个方面，成为航空航天等一系列高新技术领域不可或缺的重要功能材料。从压电材料的各种性质分析，压电材料的主要应用可以分成 7 类：（1）逆压电效应：应用于制作声纳、扬声器、超声换能器等设备；（2）正压电效应：应用于水听器、加速度计等测振和拾音装置；（3）热释电效应：部分压电材料的热释电效应可应用在红外摄录管、红外探测器以及热释发电机等设备；（4）利用铌酸盐无铅压电陶瓷的掺杂改性研制出滤波器、继电器以及谐振器等；（5）利用压电复合材料的低频特性和高频特性可应用在材料结构的无损探测和超声医疗诊断；（6）利用耐高温、高压特性应用于航空航天领域等

高温、高压环境；（7）利用机电耦合性质可应用于驱动器、传感器、阻尼降噪等智能系统中关键节点的设备；力电耦合静动力特性的应用因作为智能结构器件的核心材料也得到了普遍重视。

2.2 压电材料的性能表征

2.2.1 压电材料的主要性能参数

压电陶瓷材料的主要性能参数有压电常数 d_{33} 、机电耦合系数 k 、介电常数 ϵ 、介质损耗 $\tan\delta$ 、机械品质因数 Q_m 、居里温度 T_c 、弹性参数 S 和频率常数 N 等^[9]。

（1）压电常数

压电材料的压电常数的特定参数，这反映了“电”和“压力”材料之间的耦合效应。压电常数越大，表示“压力”和“电”之间的耦合效应越强。压电常数不仅关系到机械边界条件和电边界条件；或者说，不仅与应力和应变有关，而且还与电场强度，电位移有关。压电常数则是联接二阶张量 X 、 x 与 D 、 E 的三阶张量，由于自变量的不同选择或者说由于边界条件在测量时所用不同，共可得到四类压电方程，同时也可得到四组压电常数 d 、 g 、 e 与 h ，其中最常用的是压电常数 d_{33} 。压电常数中的第一个脚标表示电学量（电场或电位移）的方向，第二个脚标表示力学量（应力或应变）的方向。

采用中国科学院声学研究所生产的 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪进行测量，测量频率为 110Hz。

（2）机电耦合系数

机电耦合系数 k 是综合反映压电材料压电性能的参数，它表示压电材料的机械能与电能的耦合效应，也是生产上使用最多的一个参数。 k 越大，说明机电转化能力越强。 k 是无量纲的物理量，可以定义为：

$$k^2 = \frac{\text{通过逆压电效应而转换的机械能}}{\text{输入的电能}} \quad (2-1)$$

或

$$k^2 = \frac{\text{通过正压电效应而转换的电能}}{\text{输入的机械能}} \quad (2-2)$$

压电元件的机械能与其形状及振动模式相关，因此，不同的形状和不同的振动模式对应的机电耦合系数是不一样的。对于薄圆片而言，径向伸缩振动模式的机电耦合系数 k_p ，被称为平面机电耦合系数，厚度延伸振动模式的机电耦合系数 k_t ，被称为厚度机电耦合系数。

（3）机械品质因数

机械品质因数 Q_m 表示陶瓷材料谐振时机械损耗的大小，是另一衡量压电材料性能的重要参数。材料内存在摩擦是产生机械损耗的原因。当压电元件振动时，需要克服摩擦而且消耗能量。 Q_m 与机械损耗成反比， Q_m 越大则表示材料的机械损耗

越小；反之则表示材料的机械损耗越大。

（4）介电常数

介电常数反映材料的极化性质，或者说反映材料的介电性质， ε 通常被用来表示介电常数。介电常数 ε 与电极面积 A 、元件的电容、 C 电极间距 t 之间的数学关系如下：

$$C = \varepsilon \frac{A}{t} \quad (2-3)$$

或
$$\varepsilon = \frac{Ct}{A} \quad (2-4)$$

式中，各个特征量单位为：电极面积 A (m^2)、电容 C (F)、电极间距 t (m) 以及介电常数 ε (F/m)。但是，相对介电常数 ε_r ($\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$) 在使用中一般较多，对于介电常数 ε_r ($\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$)，其与介电常数 ε 的数学关系如下：

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2-5)$$

$$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0 = \frac{4C \cdot t}{\pi \varepsilon_0 \cdot d^2} \quad (2-6)$$

式中， C 表示电容，真空介电常数 $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F m}^{-1}$ 。

（5）介质损耗

通常把在交流电压作用下，在单位时间内因发热而消耗的电能，称为介质损耗，用 $\tan\delta$ 表示。介质损耗是压电陶瓷的重要品质指标之一。引起介质损耗的原因是多方面的，在压电陶瓷中，主要原因有三种：

①外加电压变化时，陶瓷内的极化状态也要随之发生变化。当陶瓷内极化状态的变化跟不上外加电压的变化时，就要出现滞后现象，引起介质损耗；

②由于陶瓷内存在漏电流而引起介质损耗；

③由于工艺不完善，使陶瓷结构不均匀而引起介质损耗。

（6）居里温度

通过阻抗分析仪智能温控仪构成的测试系统来测量样品的介电损耗温谱和介电常数温谱，测试环境如下：测量测试频率依次定为 1kHz、10KHz、100KHz、1MHz；温度范围确定在室温至 500℃之间，升降温速率则定为 2℃/min。根据式（2-6）计算介电常数 ε_r ；采用 Angilent 公司生产的 HP4294A 精密阻抗分析仪在室温环境下，测量样品 1kHz 条件下的介质损耗和介电电容，按照强制性国家标准《GB 2414-81》中所规定的压电陶瓷材料性能测试方法代入式（2-6）计算介电常数 $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ 。

（7）弹性参数：

在外力作用下任何材料都会发生不同程度的弹性形变，而面弹性常数则是材料的弹性性质的反映参数。弹性柔顺常数是压电材料中用得最多的弹性常数，常用 s 表示。

（8）频率常数

沿振动方向的长度（或直径）与压电元件的谐振频率之间的乘积为一常数，即

频率常数 $N(\text{kHz} \cdot \text{m})$ 。由于压电振子振动方向的长度与谐振频率成反比,所以振子尺寸与频率常数 N 并不相关,只和振动模式、压电材料的性质有关,其为表征压电材料压电性能的又一重要参数。在工程上频率常数 N 是一个非常有用的参数,材料的频率常数 N 在已知的情况下,就可以根据所需要的谐振频率来确定压电振子的尺寸,也可以根据工艺上可能获得的压电振子几何尺寸来估算出谐振频率的极限。此外材料的杨氏模量也可通过公式得出。

2.2.2 准同型相界

准同型相界(Morphotropic Phase Boundary, MPB)的概念是从锆钛酸铅($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, PZT)陶瓷的研究中提出的。1954年 Jaffe 等^[10]人公布了 PZT 陶瓷的压电性能的研究结果。PZT 是锆酸铅(PbTiO_3 , PT)和钛酸铅(PbZrO_3 , PZ)的固溶体,在相变温度以下,在锆钛比 Zr/Ti 为 53/47 左右时存在准同型相界(MPB),在 MPB 的右边(富 Ti 区)为四方相,左边(富 Zr 区)为菱方相。在该相界附近,许多研究工作的对象是 PZT 陶瓷的压电常数、机电耦合系数和介电常数均出现峰值的这一区域,一系列性能优异的压电陶瓷材料并由此发展而出。

准同型相界处强压电性能的起源一直是人们研究的一个热点和重要方向。一般认为准同型相界 MPB 有一定的宽度范围,在此范围内两相(三角和四方)共存,数量关系遵从杠杆定理。准同型相界附近两相共存被普遍认为是造成附近陶瓷性能良好的原因。三角相存在 8 个(111)方向的自发极化;四方相存在 6 个(100)方向的自发极化,所以,两相共存的区域共存在 14 个自发极化方向。1999 年,通过高分辨率的粉末衍射技术在 MPB 附近发现了单斜过渡相,因为单斜相的存在,使得自发极化转向较为容易,因为引起了介电性能和压电的提升。此后也被第一性原理、热力学分析和拉曼散射等方法所验证,同时也论证了 PZT 陶瓷的高压电性能和单斜相之间存在着密切的联系^[11]。现阶段计算机模拟等方法被用于铁电微畴的研究,发现单斜相的存在并非 PZT 陶瓷中 MPB 附近优越的压电性能的原因,而应该归因于相界处纳米微畴的存在。也就是说由于畴壁的运动和新畴的形成使其表现突出的压电性能。总而言之,良好的压电性能可在准同型相界附近获得,这一思路可以用来设计和寻找新的压电材料,尤其是无铅压电材料。

2.3 无铅压电陶瓷的种类及特点

压电材料是一类重要的高技术新材料,被广泛应用于机械、电子、通讯等各个领域^[12]。目前,对压电陶瓷的研究和生产主要集中在传统的锆钛酸铅 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)系列压电陶瓷方面。但是在 PZT 基压电陶瓷中主要成分 PbO (或 Pb_3O_4)的含量高达 70%以上,环境和人类健康会在制备、使用和废弃过程中遭受严重的危害。铅与其他金属不同,易于熔化,当温度为 327°C 时,就可以化为液体,当达到 400°C 就开始大量蒸发,变成铅蒸汽,铅蒸汽进入大气之后就对大气产生了

污染。由于铅一旦被人体吸收便不易排出,铅是一种严重的环境毒和神经毒,铅中毒一般会出现神经衰弱、关节痛、头痛或头晕等,甚至会引起神经麻痹、视力下降、痴呆甚至失明。即使婴幼儿和儿童的智力发育和神经行为也能受微量的铅影响,导致智力降低等。所以铅中毒给人类带来的损失很大,危害极大。而且含铅材料在制备、使用和废弃处理过程中均会污染环境,给生物和人类健康带来很大危害^[13]。近年来,人们环保意识已逐渐增强,许多国家已经颁布了相关法令,限制和禁止一些含铅电子材料的生产和使用。如日本从 1997 年起对汽车业(电池除外)中的铅含量制定了一系列目标,规定“2000 年产品中铅的含量降低到 1996 年的 50%,到 2005 年降低到 1996 年的 1/3”;欧盟制定的“报废电子电气设备指令”(WEEE)和“电子电气设备中限制使用某些有害物质指令”(RoHS)法案已于 2006 年 7 月 1 日全面实施,与此同时,美国和我国也相继通过了类似的法令。因此随着社会可持续发展进程的加快和人类环境保护意识的提高,研究和开发新型无铅压电陶瓷已成为十分迫切的任务,具有重大社会意义和经济意义。对我国压电陶瓷产业来说,特别是加入 WTO 后,能否开发出具有原始创新性的、拥有自主知识产权的、性能优良的无铅压电陶瓷体系,是严峻的挑战,也是腾飞的机遇。

但是由于目前科学的发展和研究水平的局限性,一种可以取代 PZT 基压电陶瓷材料的无铅压电陶瓷材料至今在世界各国的研究者中还没有找到,所以无铅压电陶瓷材料的研究已然成为世界压电陶瓷领域中的一个热点和难点问题。在不断致力含铅压电陶瓷材料性能提高的同时,基于研究和生产的需要,摆在压电陶瓷材料研究者面前的一个重大课题就是展开对无铅压电陶瓷的研究,这也正是本研究工作得以开展的基础。

无铅压电材料指的是既具有较好的使用性能,又有良好的环境协调性的压电陶瓷材料;即要求材料本身中不能包含生态环境造成损害的物质,同时也不会再在制备、使用以及废弃后处理的过程中产生环境有害的物质,而且制备工艺具有耗能少等环境协调特征。当前,研究较多的无铅压电陶瓷体系有 NBT 基、铌酸钠 NaNbO_3 基和 BaTiO_3 基、铋层状结构、钨青铜结构的无铅压电陶瓷。目前,该陶瓷主要的研究体系包括 BaTiO_3 基、 $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiQ}_3$ (简称 BNT)基、碱金属铌酸盐系及铋层状和钨青铜结构的无铅压电陶瓷等。

2.3.1 BaTiO_3 (简称 BT)基无铅压电陶瓷

居里点为 120°C 的 BaTiO_3 陶瓷,在室温附近存在相变的现象,从而使得其压电性能的温度稳定性一般,工作温度区间较窄。为了能改善 BaTiO_3 的温度稳定性、拓宽工作温度区间,近几年,以 BaTiO_3 为基引入或添加各类氧化物、 SrTiO_3 及其 CaTiO_3 等对其进行改性已经成为研究热点。但引入添加物的方法很难把改善压电性能和拓宽工作区间这两个方面同时兼顾到。值得一提的是,当在 BaTiO_3 中添加金属氧化物 ZrO_2 时会形成 $[\text{Ba}_x(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3]$ (简称 BZT),不仅使 BaTiO_3 的压电常数 d_{33}

提高到 340pC/N, 压电性能较改性之前得到改善, 而且工作温度区间也相对有所拓宽, 可以在 30-80℃ 范围内使用。但是, BaTiO₃ 陶瓷终究难以取代目前被广泛使用的 PZT 基压电陶瓷, 是由于为了大幅度提升压电性能和铁电性能而采用的掺杂方式会使烧结温度提高, 致使难以得到致密烧结体。

2.3.2 铋层状结构无铅压电陶瓷

Aurivillius 等^[14]于 1949 年率先发现了由(Bi₂O₂)²⁺层和二维钙钛矿层有规则的相互之间交替排列而成的化学通式为(Bi₂O₂)²⁺(A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻的铋层结构化合物。许多铋层状的结构化合物所具有的铁电性能使其成为重要的无铅压电陶瓷体系之一。铋层结构化合物一系列的优异性能使得它被用于高温、高频的工作条件下的压电元器件, 如非常高的居里温度(>500℃)、低的介电常数(127~154)、较高的机械品质因子(Q_m一般为 2000~7200)、优良的老化性能以及较低的烧结温度等优点。

2.3.3 钨青铜结构无铅压电陶瓷

钨青铜化合物作为仅次于(类)钙钛矿型化合物的第二大类铁电体, 其特征是结构中的[BO₆]氧八面体(B 为 Nb⁵⁺, Ta⁵⁺或 W⁶⁺等离子)以顶角相连构成骨架, 并形成堆积而构成钨青铜结构。近年来, 因该化合物自发极化较大、居里温度较高, 并且其介电常数较低, 而受到了较大的重视。用稀土元素置其 A 位复合离子可使陶瓷的性能得到改善, 即 k_p 接近于 PZT 陶瓷的水平、压电常数大幅度增加、陶瓷晶粒变小、烧结性能得到改善。

2.3.4 NBT 基无铅压电陶瓷

1960 年 Smolenskii 等^[15]人发现了 A 位复合取代钙钛矿型铁电体: NBT。在室温下呈三方结构、居里温度为 320℃ 的 NBT 是目前无铅压电陶瓷材料的最大研究热点之一, 它有着 k_t 、 k_{33} 为 40%-50% 的机电耦合系数、 P_r 值为 38μC/cm² 的铁电性能、数值仅为 240-340 的介电常数、频率常数为 3200HZ m 的良好声学性能、与钛酸铅相当的热释电性能以及较低的烧结低等优良特性。不言而喻, 无铅压电陶瓷和铁电陶瓷多年来一直受到广泛的关注, 各国研究者们纷纷对其进行了深入的研究。自 20 世纪七、八十年代, 日本学者致力于 NBT 的改性研究, 几十年以来, 取得了许多研究成果, 申请了大量的专利, 并创新研发出了一系列新型 NBT 基体系。

2.3.5 碱金属铌酸盐陶瓷

具有 ABO₃ 形式的钙钛矿结构或伪钙钛矿结构的碱金属铌酸盐陶瓷, 相比于 PZT 等铅基压电陶瓷, 多年来作为电光材料而备受重视的碱金属铌酸盐陶瓷各方面都有着更为优异的性能, 即介电常数小、频率常数大、压电性高以及密度小等等。1959 年, 美国学者首次探讨的 NaNbO₃-KNbO₃ 二元系统作为碱金属铌酸盐研究的开端, 研究结果揭示了该体系具有较低的介电常数以及相对较高的机电耦合系数而在领

域内起到了里程碑式的意义。电子产品无铅化的发展是适应人类社会可持续发展潮流的,因而无铅压电陶瓷的研究和开发已成为研究热门。此外,又由于 Nb、Na、K 等金属离子对人体和自然环境来说都属无毒物质,并且 $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$ 体系在改进传统烧结工艺之后,各项性能都能大大优于其它体系的无铅压电陶瓷,毫无疑问, $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$ 体系陶瓷又成为备受瞩目的研究对象;而相对于 PZT 陶瓷, $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 陶瓷还具有更适宜的介电常数、较低的机械 Q_m 值,低密度以及高的声传播速度等优点,因而在高频换能器领域也得到了应用。最重要是, $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 陶瓷高达 400°C 的居里温度,有望实现在高温条件下的高性能器件的开发使用。SaitoY 等^[7]人成功研制的 KNN 基取向无铅压电陶瓷的电性能可与 PZT 相媲美,进而创造 KNN 基压电陶瓷的研究价值。

2.4 $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 基无铅压电陶瓷结构特点

$(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 体系无铅压电陶瓷是一种由铁电体 KNbO_3 和反铁电体 NaNbO_3 固熔而成,具有典型的 ABO_3 钙钛矿结构的材料。 NaNbO_3 作为室温下类钙钛矿结构的非极性反铁电体,其内存在的复杂的结构相变,在强电场诱发的情况下转变为铁电性。Shirane 等^[24]人对这一体系的研究发现,从纯的 KNbO_3 到成分为 $\text{K}_{0.04}\text{Na}_{0.96}\text{NbO}_3$ 附近范围内都能形成完全固溶体。Cross 对含 10mol % KNbO_3 区域处 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 陶瓷的相图(2-1)进行分析时发现,此成分处陶瓷的相结构呈现出非常复杂的多晶结构,并且当温度达到 640°C 时现象越发明显。在 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 中, K^+ 、 Na^+ 离子同时占据 A 位,在 NbO_6 八面体结构中 Nb^{5+} 位于中心位置, O^{2-} 则在八面体的顶点位置。随着温度由低慢慢升高,它发生从正交相转变为四方相,最后为立方相,其中立方相为顺电相,其它的相均为铁电相。另外,在这一成分附近,还有着准介于正交相和四方相间的准同型相界(MPB)的存在。在 MPB 附近,它与传统的 PZT 陶瓷材料类似,压电性能、机电性能都会大幅度提高。大量研究还表明,通过加入其它适当物质进行掺杂改性后的 KNN 陶瓷还可表现出很好的弛豫铁电特征及光学特性。

L.Egerton 和 D.Mdillon 首次报道^[16]了压电性能优异、居里温度较高的 $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$ 压电陶瓷。然而 $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 压电陶瓷有一个很大的缺点:很难通过传统陶瓷工艺来获得致密良好的陶瓷体。这主要有三个原因:(1)根据 $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$ 的相图可知,如图 2-1 所示, $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 的相对稳定性被限制在 1140°C 内,温度超过 1140°C , $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 将不能以固态形式存在。所以,不能达到更高的烧结温度,这就严重阻碍了 $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 陶瓷体的致密化;(2)由于在 900°C 左右 Na_2O 和 K_2O 都开始挥发,因此预烧以及烧结的气氛很难把握;(3)微量的化学配比的偏差就会产生第二相^[17]。K 的过量会有助于产生充足的液相以促进烧结,但当 K 在潮湿的环境中非常容易发生潮解,从而使化学计量发生偏离,导致另外一种杂相 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_7$ 的产生。如此一来,这就极大地限制了该类材料在潮湿环境下的应用。

综上所述, 由于 KNN 无铅压电陶瓷的传统制备方法存在着很大的不足, 难以获得致密的陶瓷, 进而使其机电性能远低于 PZT, 无法实现商业应用。因此, 国内外学者为对其做出改善, 在传统固相法的基础上, 从取代、添加第二组元和烧结助剂等方面着手, 对 KNN 无铅压电陶瓷作了大量的改性研究, 并已有不错的进展。

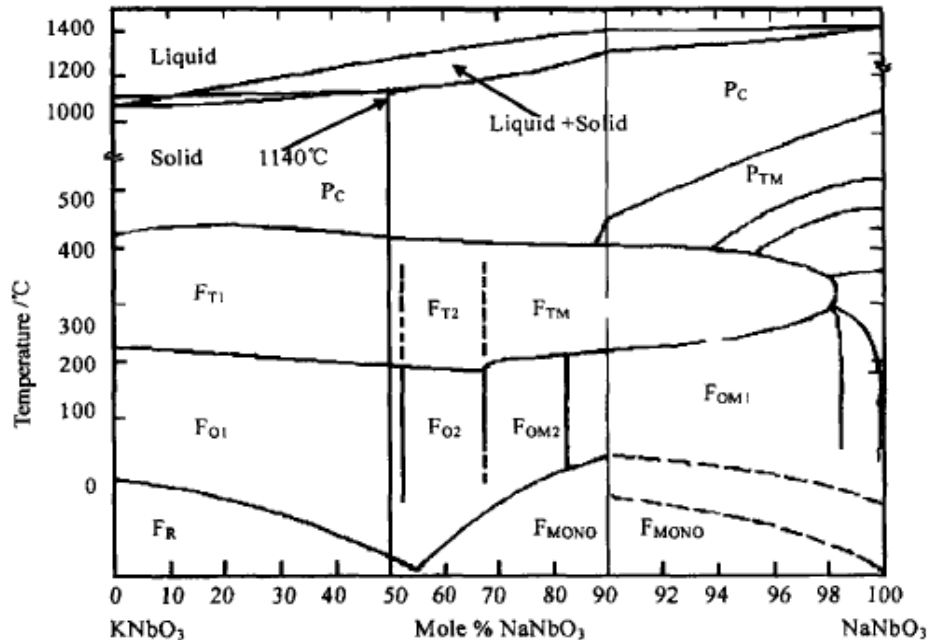


图 2-1 (K,Na)NbO₃ 体系的相图

Fig. 2-1 Phase diagram for (K,Na)NbO₃ system

2.5 (K,Na)NbO₃ 基无铅压电陶瓷的改性研究

(K,Na)NbO₃ 基无铅压电陶瓷材料具有较高的居里温度 (420°C)、介电常数低、机电耦合系数高等特性。但由于 (K,Na)NbO₃ 材料的具有烧结难以成瓷, 压电性能较差等特点, 为了克服上述缺陷, 国内外学者从添加第二组元、离子取代改性、添加烧结助剂和改善制备技术四个方面对 (K,Na)NbO₃ 无铅压电陶瓷作了大量研究。

2.5.1 添加烧结助剂改性

由于 (K,Na)NbO₃ 陶瓷难以烧结, 因而研究烧结助剂促进陶瓷的烧结成为研究热点之一。采用传统压电陶瓷工艺, 在 (K,Na)NbO₃ 系陶瓷中加入一定量的烧结助剂, 如 CuO、ZnO 等获得了性能和稳定性均较好的压电陶瓷。Saito Y 等人^[18]报道了在 (K,Na)NbO₃ 陶瓷中添加 1mol% 的 CuO 后, 其体积密度由 4.34g/cm³ 提高到了 4.46g/cm³, 达到了理论密度的 98.9%, k_p 和 Q_m 分别提高到 38.9% 和 1408, 而 $\tan\delta$ 则降低至 0.45%。与此类似的 Lin D M 等人掺杂一定量的 CuO 后, Q_m 达到 2523, k_p 达到 39%。肖定全等人通过掺杂 CuO 得到了同样的结果。Matsubara M 等人^[19]采用添加 K₄CuNb₈O₂₃ (KCN)、K_{5.4}Cu_{1.3}Ta₁₀O₂₉ (KCT) 为烧结助剂对 (K,Na)NbO₃ 基陶瓷的

影响。发现此类添加剂具有“硬性”添加物的一般特征，即陶瓷的 Q_m 增大、 $\tan\delta$ 降低。当在 $(K,Na)NbO_3$ 中添加 0.38 mol % KCT，其 d_{33} 达到了 190pC/N， Q_m 达到 1300，而 $\tan\delta$ 为 0.3%，体积密度达到了 4.60g/cm^3 ，超过了 $(K,Na)NbO_3$ 的理论密度 (4.51g/cm^3)，这因为可能是所加入的 KCT 与 $(K,Na)NbO_3$ 基体发生了反应。并且观察到烧结过程中存在液相，证实了烧结过程中液相的产生导致陶瓷致密度的提高。Ryu 等^[20]添加 0.5mol% 的 $K_{1.94}Zn_{1.06}Ta_{5.19}O_{15}$ (KZT)作为烧结助剂时，获得了相对密度高达 96.5%的陶瓷。Lin D M 等人^[21]添加 0.25 mol% MnO_2 和 0.38 mol% KCT 时， $(K,Na)NbO_3$ 陶瓷的 k_p 为 40%， Q_m 为 1900。

除了添加上述烧结助剂之外，国内外学者还报道了在 $(K,Na)NbO_3$ 压电陶瓷中添加 MnO_2 、 ZnO 、 CeO_2 和 V_2O_5 等金属氧化物，可以改善陶瓷烧结性能，提高致密度。D Gao 等人^[22]报道，在 $(K,Na)NbO_3$ 中添加 CeO_2 ，可以提高陶瓷的致密度，改善压电陶瓷的压电和介电性能；并且掺入量为 0.75mol %时最佳，压电常数 d_{33} 达到了 130 pC/N， k_p 为 38%， $\tan\delta$ 仅为 0.3%。表 2-1 列出了添加助熔剂后 $(K,Na)NbO_3$ 基压电陶瓷的压电、介电性能。从表中可以看到，在 KNN 中添加不同的适量烧结助剂后，陶瓷的致密度均有所提高， $\tan\delta$ 降低，压电、介电性能也有较大提高。此外，改变原料中碱金属的相对含量，也可以改善 KNN 的陶瓷性能。Yoo J 等^[23]在 LF_4 中添加 0.1%(质量分数) K_2CO_3 ，得到密度高达 4.65g/cm^3 、 $d_{33}=274\text{pC/N}$ 的陶瓷。Cho K H 等^[24]报道，减少了 0.1%(摩尔分数) Na_2O 的 $0.95KNN-0.05SrTiO_3$ 陶瓷后压电常数 d_{33} 达到 220pC/N。

表 2-1 添加部分助熔剂后的 $(K,Na)NbO_3$ 陶瓷的性能Table 2-1 Properties of $(K,Na)NbO_3$ ceramics doped with sintering aid

Composition	d_{33} (pC/N)	k_p (%)	$\tan\delta$ (%)	ε_r	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Q_m	Reference
KNN	115	33.4	3.56	429	415	100	[49]
KNN +CuO	82-96	37-39	—	—	—	825-2523	[94]
KNN +KCN	180	39	1	210	402	1210	[97]
KNN +KCT	190	41	0.3	—	400	1300	[98]
KNN -LS+NCS	261	47.2	2.3	1696	350	—	[99]
KNN + MnO_2 +KCT	—	40	0.3	300	—	1900	[100]
$K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.92}Sb_{0.08}O_3$ + MnO_2	187	47.2	2.71	980	287	—	[101]
KNN + Bi_2O_3	154	45	3.5	598	—	138	[102]
KNN + CeO_2	130	38	0.3	820	—	—	[103]

研究表明, 添加一定量的烧结助剂, 不会改变 KNN 陶瓷的晶体结构, 其在烧结过程中与 KNN 基体相互作用, 产生液相促进了陶瓷烧结; 另外, 烧结助剂的加入, 同时抑制晶粒长大, 从而使晶粒尺寸均匀, 陶瓷致密度及电性能得到提高。

2.5.2 (K,Na)NbO₃ 基多组元体系

(K,Na)NbO₃ 基在室温下具有钙钛矿正交相结构, 加入具有其它结构的化合物, 预示着随着添加化合物含量的变化存在一个相结构的变化, 也就是说存在准同型相界(MPB)。众所周知, PZT 陶瓷在 MPB 处具有高的性能, 这不仅是两相共存的不稳定状态造成的, 而且还是因为在 MPB 处出现了对称性更低的单斜或三斜相。因此在具有与 PZT 类似结构和相同特征的 KNN 陶瓷中引入新的组元, 以形成 MPB, 可以达到提高 KNN 陶瓷的电性能的目的。同时, 化合物的加入有可能与 KNN 形成新的固溶体, 提高 KNN 的相对稳定温度, 故可采取较高的烧结温度。另外, 从工艺性方面考虑, 由于多种氧化物的出现, 使最低共熔点降低, 因而可使陶瓷的烧结温度降低。再者, 由于多种化合物形成固溶体的过程中, 自由能有所降低, 故能促进烧结的进行。

在(K,Na)NbO₃ 中加入钙钛矿结构的钛酸盐 AETiO₃ (AE=Ca、Sr、Ba、Mg) 作为第三组元, 在烧结时可形成固溶体, 使相变温度降低, 从而提高 KNN 陶瓷的致密度及其压电性能。因此, 目前关于 KNN- AETiO₃ 的多组元体系报道较多。在 KNN 陶瓷中加入 BaTiO₃ 可以发现, 随着 BaTiO₃ 的变化有准同型相界 (MPB) 出现, 并且在准同型相界附近获得了致密性、压电、介电和铁电性能良好的 KNN 基无铅压电陶瓷 Y. F. Chang 等人^[25]研究了低含量的 AETiO₃ (AE = Mg, Ca, Sr, Ba) 对 KNN 陶瓷的相结构、微观结构、致密度、电性能的影响, 其中 CaTiO₃ 和 SrTiO₃ 的加入提高了(K,Na)NbO₃ 陶瓷的晶胞参数和致密度, 降低了相变温度, 提高了压电性能 ($d_{33}=116$ pC/N, $k_p=0.39$, $\epsilon_r=411$, $\tan \delta=0.024$ 和 $T_c=397$ °C)。M. Jiang 等人^[26]则报道了同时添加 1% (摩尔分数) 的 CuO 和 5% (摩尔分数) 的 MgTiO₃ 后, 其 Q_m 明显提高。Park H Y 等^[27]报道了 (1-x) (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-xCaTiO₃ 体系, 当 x=0.5 时 $d_{33}=241$ pC/N 的陶瓷。Zuo R Z 等^[28]研究适量掺入第三组元也可提高压电性能。如表 2-2 所示是几种具有代表性的多组元固溶体系及其性能参数。

表 2-2 多组元体系 KNN 基无铅压电陶瓷的性能

Table 2-2 The Performance of multiplex KNN-based lead-free Piezoelectric ceramics

<i>Composition</i>	d_{33} (pC/N)	k_p (%)	$\tan\delta$ (%)	ϵ_r	T_c ($^{\circ}\text{C}$)
KNN -CaTiO ₃	241	—	—	1316	—
KNN-Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	195	43	—	—	375
KNN-Bi _{0.5} K _{0.5} TiO ₃	192	45	—	—	380
KNLN-BNBT	328	48	—	702	415
KNN-BiScO ₃	210	45	—	—	340
KNN--BiFeO ₃	185	46	4	—	370

2.5.3 改善制备技术

目前，利用传统陶瓷的制备工艺人们对各类无铅陶瓷体系进行掺杂或取代改性的同时也对其制备工艺和方法进行了积极探索，并先后出现了一些制备无铅压电陶瓷的新技术方法，如溶胶-凝胶法、共沉淀法、机械化学法、自蔓延高温合成和低温燃烧合成、水热合成法、熔盐法、化学气相沉积(EVD)法、物理气相沉积(PVD)法、晶粒定向技术等。晶粒定向制备技术是利用晶粒择优定向排列而提高陶瓷性能 of 无铅陶瓷体系。当前采用较多的方法有热处理技术，如 CHF、基于粉体的晶粒定向技术、TGG、RTGG 等。

材料性能的优劣，其中一个关键因素是制备工艺，制备技术的提高，很可能使材料性能有新突破，因此要提高无铅压电陶瓷的性能，制备技术仍需作进一步的研究。晶粒定向生长技术被认为是 21 世纪制备高性能铁电压电陶瓷材料的先进技术之一。

2.5.4 A 位和 B 位的取代改性

KNN 的 A 位、B 位改性是近年来国内外学者研究的重点。KNN 的 A 位可被 Li⁺、Ag⁺等离子部分取代，B 位可由 Ta⁵⁺和 Sb⁵⁺等离子部分取代。A 位的取代，可以促进陶瓷的液相烧结，B 位对 Nb⁵⁺的取代，则可以降低介电损耗。表 2-3 列出 KNN 基取代后陶瓷性能参数。从表中可以看出，Li⁺的部分取代提高了陶瓷的性能的同时，也提高了居里温度 T_c ；Ta⁵⁺、Sb⁵⁺的取代不仅提高性能而且 T_c 有所降低。Guo Y 等人报道了 KNN-LiNbO₃ 体系，LiNbO₃ 的部分取代使陶瓷的烧结特性有明显

改善，压电性能获得了大幅度的提高。Saito Y 等^[7]用传统的制备工艺制备出良好的 Li^+ 、 Sb^{5+} 和 Ta^{5+} 共取代 KNN 体系陶瓷， $d_{33}>300\text{pC/N}$ 。以 Li^+ 、 Ag^+ 和 Sb^{5+} 对 KNN 取代可以明显增加陶瓷的居里温度；Wang Y Y 等对 KNN 体系陶瓷进行了系统的研究，发现离子以不同的组合方式进行部分取代，均可以较高的提高陶瓷的 T_c ，切 Ag^+ 的含量在 1~2mol% 时最佳。

表 2-3 (K,Na)NbO₃ 基陶瓷 A 位及 B 位的取代改性Table 2-3 Properties of (K,Na)NbO₃ based ceramics by substitution in A/B site

Composition	d_{33} (pC/N)	$k_p(\%)$	E_c (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)
NKN-LiNbO ₃	200~235	38~44	—	—	452~510
NKN-LiTaO ₃	230	50.5-	—	1	445
(K _{0.42} Na _{0.58})NbO ₃ -LiSbO ₃	270	47.2	11.1	25.7	364
(K _{0.42} Na _{0.58-x} Li _x)Nb _{1-x-y} Sb _x Ta _y O ₃	308	—	—	—	339
(1-x) (Na _{0.4725} K _{0.4725}) Li _{0.055} NbO ₃ -x(Ag _{0.5} Li _{0.5})NbO ₃	220	37	11.3-	22.4	476
(1-x) (Na _{0.4725} K _{0.4725}) Li _{0.055} NbO ₃ -xAgSbO ₃	230	39	12.3	40.3	430
(1-x) (Na _{0.5} K _{0.5}) _{0.955} Li _{0.055} NbO ₃ -x(Ag _{0.5} K _{0.5})NbO ₃	176	37	—	—	479
(Na _{0.535} K _{0.480})NbO ₃ -LiNbO ₃	280~314	41.2~ 48.3	—	13.7	475~490
(Na _{0.535} K _{0.480}) _{0.942+x} Li _{0.058-} (Nb _{0.90} Ta _{0.10})O ₃	276	46.2	1.85	21.1	—
(Na _{0.535} K _{0.485}) _{1-x} Li _{x-} (Nb _{0.942} Ta _{0.058})O ₃	276~354	—	1.47	36.6	425~445
(Na _{0.535} K _{0.480}) _{0.942} Li _{0.058-} (Nb _{1-x} Sb _x)O ₃	298	34.5	—	—	415

2.6 KNN 基压电陶瓷的应用进展

KNN 基压电陶瓷不仅在取代改性研究上取得较大进展，同时也在应用研究方面也取得了一定的突破。表 2-4 是近年来 KNN 基无铅基压电陶瓷应用实例。朱建国等^[29]发明了 $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x+y})\text{-Nb}_{1+z}\text{O}_3+\text{w}\%\text{CuO}$ (摩尔分数) 无铅压电陶瓷，并用该陶瓷制作了高 Q_m 的中频谐振器。其广泛应用于电子电气设备中。Wang X X 等^[30]制备了 $(\text{Na}_{0.46}\text{K}_{0.46})\text{NbO}_3$ (NKLN) 压电陶瓷钹式驱动器，其居里温度 $T_c(430^{\circ}\text{C})$ 和谐振频率 f_r 虽然都较高，但与以 PKI802 相比， $\tan\delta$ 较大，场致位移也较低。Chang R C 等^[31]

制备了 KNN-SrTiO₃ 声表面波装置，其频率常数和谐振频率均较高，温度稳定性差， Q_m 较低。Guo M S 等^[32]用 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ -MnO₂ (KNN-KCT-Mn) 压电陶瓷材料制备了机械品质因子达 1900 的 Rosen 型换能器，其具有与铅基陶瓷相当的 能量 - 重量比。Hagh N M^[33] 等则用 Ba²⁺ 掺杂的 $K_{0.5}Na_{0.1}NbO_3$ -LiTaO₃-LiSbO₃(KNN-LT-LS)材料制备出单元件探针，其机电耦合系数较低，导致与 PZT~SH 探针相比，差距较大。

表 2-4 KNN 基无铅压电陶瓷的应用及其性能参数

Table 2-4 Performance parameter and application of (K,Na)NbO₃ based ceramics

陶瓷器件	d_{33} (pC/N)	K_I (%)	K_p (%)	f_r MHz	ε_r 1kHz	N_p kHz-m m	Q_m 1kHz
(Na _x K _{1-x+y})-Nb _{1+z} O ₃ +w%						—	1590
CuO(摩尔分数) 中频谐振器	90~120	—	≥35	0.455	>250		
NKLN 钹式驱动器	106	—	40	0.107	532	3500	—
PKI802 钹式驱动器	215	—	48	0.085	841	2445	—
KNN-SrTiO ₃ 声表面波装置	—	42.2	36.1	39	888	3550	429
KNN-KCT-Mn Rosen 型换能器	90	—	40-	0.25	—	—	1900
KNN-LT-LS+Ba ²⁺ 单元件探针	210	36.9	34.8	5.51	1173	3139	72
PZT~SH 探针	593	50.5	65	5.83	3400	—	65

从表 2-4 所列的应用研究结果可以看出，KNN 基压电陶瓷具有一定的应用前景。但其主要性能参数与铅基陶瓷相比还是有一定的差距，因此要使 KNN 基陶瓷广泛应用在这些器件中，还必须进一步加以改进。

2.7 本研究总体思路和研究内容

1880 年居里兄弟发现石英晶体的压电效应之后，压电材料及相关器件的研究、生产得到了迅速发展，被广泛应用在人们生活的各个领域。传统压电陶瓷主要是以铅基为主，如 PbZrTiO₃（简称 PZT）陶瓷，虽然它是一类高性能的压电材料，且在电子材料领域中占有 70% 以上的市场份额，但由于 Pb₃O₄ 是一种极易挥发的有毒物质，无论是在生产和使用还是废物处理过程中都会严重危害人类健康和生态环境。随着人们环保意识的增强，各国纷纷立法和设定新的标准来限制含铅电子材料的使用。因此，压电陶瓷的无铅化必然成为未来压电材料行业的发展趋

势，替代铅基压电陶瓷的环境友好型无铅压电陶瓷的研究在目前压电陶瓷领域是一个具有重大社会意义和经济意义的热点课题。

与铅基压电陶瓷相比，无铅压电陶瓷还有许多不足之处。要获得介电电压电性能良好的无铅压电陶瓷并不是某一个单独体系所能达到的，因此，目前主要从以下几方面开展：（1）寻找新的无铅压电陶瓷体系；（2）探索可行的制备无铅压电陶瓷的新工艺技术；（3）对现有的无铅压电陶瓷体系做进一步的掺杂改性和取代并研究掺杂物及其取代机理对介电、压电等电学性能及温度稳定性的影响。通过改善粉体的制备工艺虽然能提高陶瓷的压电活性，但是效果并不理想，因此人们通常采用掺杂改性的方法来提高陶瓷材料的压电性能。迄今为止，研究人员用掺杂的方法对许多陶瓷的性能做了改性研究，例如对 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 的 A 位进行 Li^+ 掺杂，形成的 KNN-LiNbO_3 体系压电常数达 230 pC/N 以上；对 KNN 的 B 位进行掺杂，以形成 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ 及 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}(\text{Nb,Sb})\text{O}_3$ 固溶体，且其压电常数相比于纯 KNN 陶瓷有了很大的提高；而对 KNN 进行 A 位和 B 位的同时掺杂，如 KNN-LiTaO_3 、 KNN-LiSbO_3 ^[1]、 $\text{KNN-Li(Nb,Ta,Sb)O}_3$ 、 KNN-BaTiO_3 等也能获得很好的压电活性。实践表明：利用掺杂，取代改性的方法可使压电陶瓷的电学性能及温度稳定性得到显著的提高，以适应不同的需求；通过掺杂改性，人们对陶瓷材料的微观结构和电学性能之间的内在联系有了更深入的认识，这些都对现有材料进行改性及发现新材料的研究有着重要帮助。

本文以 Na_2CO_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 BaCO_3 、 TiO_2 、 K_2CO_3 为原料，采用传统固相法制备了 $(0.94-x)\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51}\text{NbO}_3-x\text{BaTiO}_3-0.06\text{BaZrO}_3$ ($x = 0 \sim 0.04$) 无铅压电陶瓷，对其压电、介电性能的组分关系进行了分析。

3 实 验

3.1 陶瓷样品的制备工艺过程

3.1.1 实验原料

原料是制造材料的基础，原料的本质将对材料的最终性能产生决定的影响，因此，必须对原料的纯度、细度、颗粒尺寸和分布、反应活性、晶型及可利用性和经济成本进行全面考虑。本课题铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的制备采用传统固相制备方法合成，材料配方中的各元素分别由其对应的氧化物或碳酸盐引入。其中 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 通常情况下可由碳酸盐引入，因为碳酸盐较氧化物有更强的反应活性。本研究采用无水乙醇（ CH_3CH_2OH ）为球磨介质，5%浓度的聚乙烯醇（PVA）为陶瓷成型时的粘结剂。

本研究所用原料主要有五氧化二铌（ Nb_2O_5 ）、碳酸钠（ Na_2CO_3 ）、碳酸钾（ K_2CO_3 ）、碳酸锂（ Li_2CO_3 ）、三氧化二锑（ Sb_2O_3 ）、五氧化二钽（ Ta_2O_5 ）、乙醇（ CH_3CH_2OH ）以及聚乙烯醇（PVA）。各原料性质和来源见表3-1。

表 3-1 原料种类

Table 3-1 Raw materials for the experiment

原料	纯度	含量	生产厂家
Na_2CO_3	A.R.	$\geq 99.0\%$	国药集团化学试剂有限公司
K_2CO_3	A.R.	$\geq 99.0\%$	国药集团化学试剂有限公司
Nb_2O_5	A.R.	$\geq 99.0\%$	国药集团化学试剂有限公司
$BaCO_3$	A.R.	$\geq 99.0\%$	国药集团化学试剂有限公司
TiO_2	A.R.	$\geq 99.0\%$	国药集团化学试剂有限公司
ZrO_2	A.R.	$\geq 99.0\%$	国药集团化学试剂有限公司
CH_3CH_2OH	C.P.	$\geq 99.7\%$	国药集团化学试剂有限公司
PVA	A.R.	—	国药集团化学试剂有限公司

3.1.2 实验仪器与设备

实验所用主要仪器与设备如表 3-2 所示：

表 3-2 实验设备

Table 3-2 The apparatuses for the experiment

设备名称	设备型号	设备来源
电子天平	JA2003N	上海精密科学仪器有限公司
行星球磨机	QM-ISP2L	南京大学仪器厂
粉末压片机	769YP40-24B	天津市科器高新技术公司
电热鼓风干燥箱	101A-2	上海实验仪器厂有限公司
电阻炉	Rx3-10-13	飞达电炉电器设备厂
极化设备	CS2671A	南京长盛仪器有限公司
准静态 d_{33} 测量仪	ZJ-3A	中国声学研究所
精密阻抗分析仪	HP4294A	安捷伦科技有限公司
铁电性能测试仪	Precision Workstation	美国 Radiant 公司
X 射线衍射仪	D8-Advance	德国 Bruker 公司
扫描电子显微镜	JSM-6700F	日本 JEOL 公司

3.1.3 实验工艺流程

制备工艺是影响材料性能的重要因素，不同的工艺流程在一定程度上会影响压电陶瓷的晶体结构及电学性能。本论文中的陶瓷样品都是采用传统的固相反应法制备的。陶瓷制备过程主要包括陶瓷原料粉体的合成、成型、烧结、被电极和极化等几个主要过程。在这些过程中，伴随着一系列的物理和化学变化。压电陶瓷的性能与材料的组分和制备工艺有直接的关系，所以一整套稳定合理的工艺参数是获得优异材料性能的重要保证。如图 3-1 所示为该材料的详细制备流程图。

首先按实验设计的配方进行称量。配料前先将原料在 120℃ 温度下干燥 2h 以去除吸附的水分，然后按所定计量比用电子称精确称量。按原料:ZrO₂ 球:酒精=1:1.5:2 加入 ZrO₂ 球和酒精，倒入尼龙球磨罐中用行星球磨机混磨 12h。混磨后，尽量快速干燥（以防止大比重原料在干燥过程中出现沉降现象而引起成分的不均匀）。将干燥后的原料在 10MPa 压力下压制成片，置于高铝瓷坩埚中预烧 4h，预烧温度为 750~850℃。粉碎预烧后的大片，以酒精为媒介置于尼龙球磨罐中进行二次球磨 12h，浆料烘干后加粘结剂（PVA）造粒。采用干压成型方法，在 15MPa 的压力下压制成直径为 12mm 厚 1.2mm 左右的圆片。而后在 700℃ 下保温 2h 进行排胶。最后将圆片用坩埚密封，按 10℃/min 升温速率升至 1060~1120℃，保温 2h 后自然冷却至室温。为避免 K 和 Na 挥发造成组分偏离，烧结时将陶瓷小圆片埋在相同组分的料粉中。烧结后样品的密度由阿基米德原理测定。为测量样品的电学特性，将烧结成瓷的坯体烧渗银电极，然后在 120℃ 的硅油中 4KV/mm 的直流电场极化 20min，得到极化的样品。

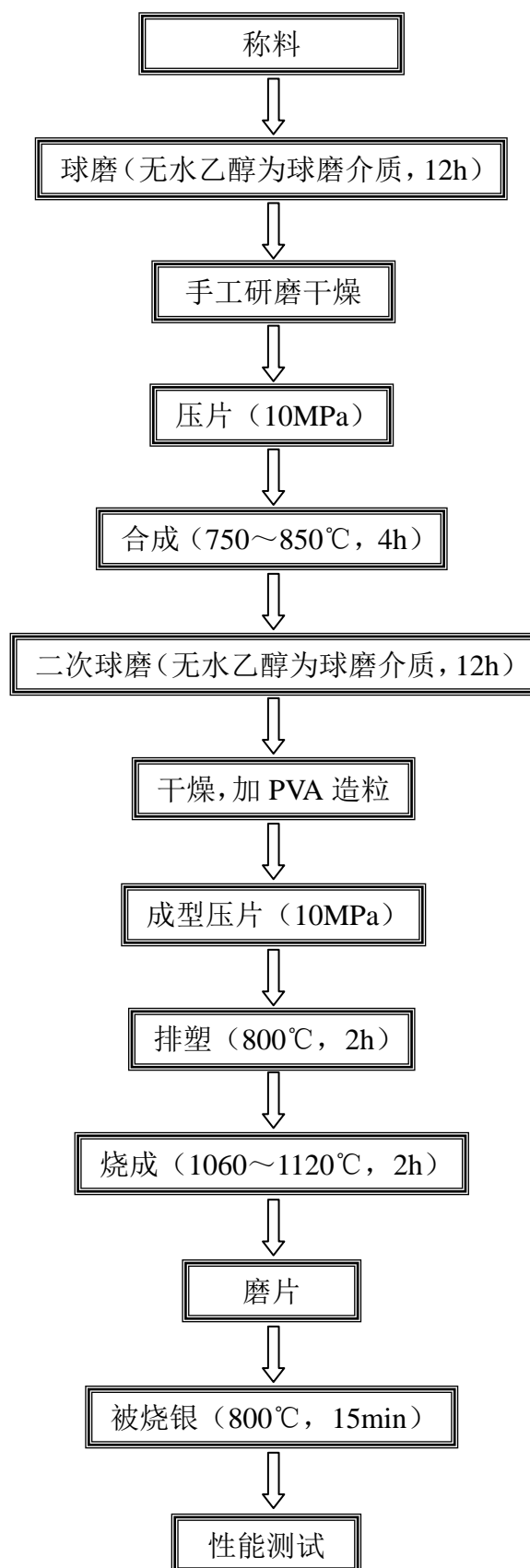


图 3-1 样品制备工艺流程图

Fig.3-1 Schematic illustration of the preparation procedure of specimen

3.2 陶瓷样品的结构及其性能表征方法

3.2.1 物相结构分析

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术是鉴定物质晶相、研究晶体结构快速而有效的方法。本研究采用德国 Bruker 公司生产的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪,测试和鉴别所制样品的物相构成。实验条件为: Cu、K α 辐射, 波长 1.5418 Å, 石墨单色器, 40 kV, 30 mA, 扫描速率: 2 °/min, 步长为 0.02 °。

3.2.2 显微结构分析

样品的微观结构主要通过扫描电镜 SEM 来观察, 实验选用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜(FESEM)来观察样品的晶体尺寸、形状等微观结构, 以讨论材料微观结构与电性能的关系。实验中主要是用 SEM 来观察样品的表面结构, 样品测试前应进行表面热腐蚀以达到最好的扫描效果。

3.2.3 陶瓷样品体积密度测试

陶瓷烧结体的体积密度根据《GB2413-81》压电陶瓷材料体积密度的测量方法, 通过对所测质量和体积进行计算得到:

$$\rho = \frac{G_0}{G_2 - G_1} \rho_w \quad (3-1)$$

式中 G_0 为干燥样品在空气中的重量, G_1 为样品充分吸水后在水中的重量, G_2 为样品充分吸水后在空气中的重量, ρ_w 为蒸馏水的密度。

4 实验结果分析与讨论

4.1 烧成温度对 KNN-BT-BZ 陶瓷性能的影响

烧结温度对陶瓷样品的微观形貌及结构有着很重要的影响，它直接影响了陶瓷压电、介电性能。为了研究烧结温度对陶瓷性能的影响，以 $x = 0.03$ 组分的样品即 $0.91\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51}\text{NbO}_3\text{-}0.03\text{BaTiO}_3\text{-}0.06\text{BaZrO}_3$ 为研究对象，图 4-1 为烧结温度对陶瓷样品体积密度影响的关系曲线。随烧结温度的升高，烧结推动力增加，颗粒与颗粒之间紧密结合，陶瓷体积密度不断提升，但当温度高于 1160°C ，由于 K、Na 易挥发，导致陶瓷的体积密度有所下降。图 4-2 为烧结温度对陶瓷样品压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 的影响曲线。从图中可以看出，随烧结温度的升高，陶瓷压电常数和机电耦合系数均为先增加后减少，在 1160°C 时，压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 均达到最大值。引起性能变化的主要原因是因为随着烧结温度的变化陶瓷的致密度发生变化引起的，这可以从图 4-3 的不同温度下陶瓷样品的表面形貌图得到验证： 1120°C 时，样品的颗粒较小但大小较为均匀，颗粒之间气孔较多，表明该温度下样品尚未烧结。 1140°C 时，样品颗粒有所长大，样品的气孔减小，致密度提高。 1160°C 时，样品颗粒进一步长大，有较多的呈立方块状的颗粒，颗粒之间紧密，气孔少，致密度良好。烧结温度进一步提高至 1180°C 时，样品中的颗粒更加不均匀，存在较多的异常长大的晶粒，导致了致密度下降，因此，本研究的最佳烧结温度为 1160°C 。

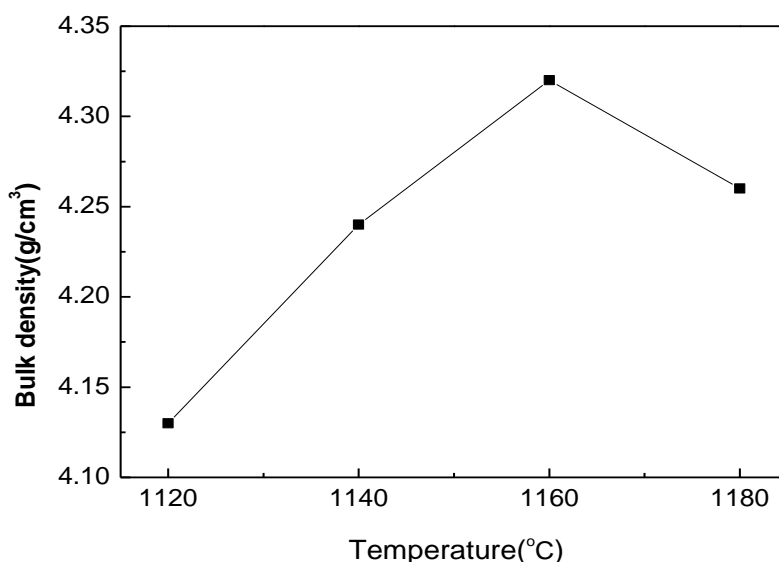


图4-1 烧结温度对 $x=0.03$ 陶瓷体积密度的影响

Fig 4-1 Bulk density of $x=0.03$ ceramics as a function of different sintering temperatures

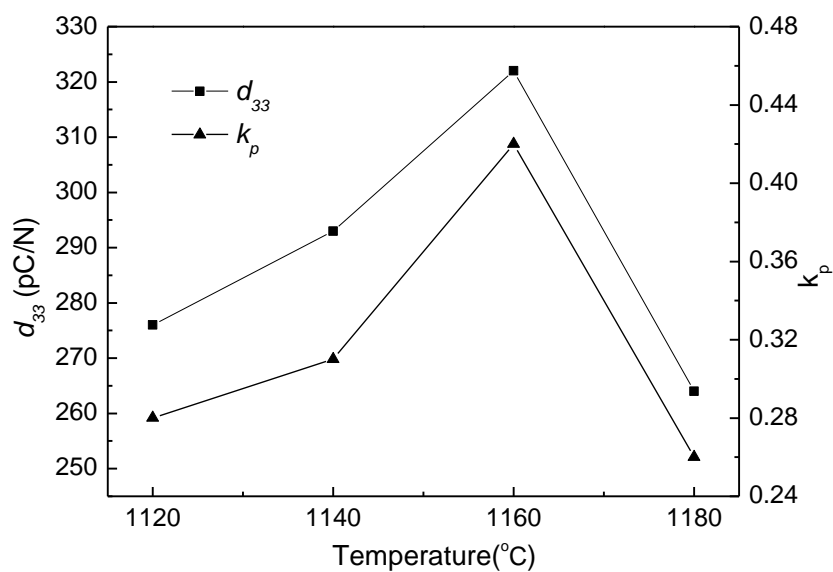


图 4-2 烧结温度对陶瓷压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 影响

Fig. 4-2 Piezoelectric constant d_{33} and planar electromechanical coefficient k_p of $x=0.03$ ceramics as a function of different sintering temperatures

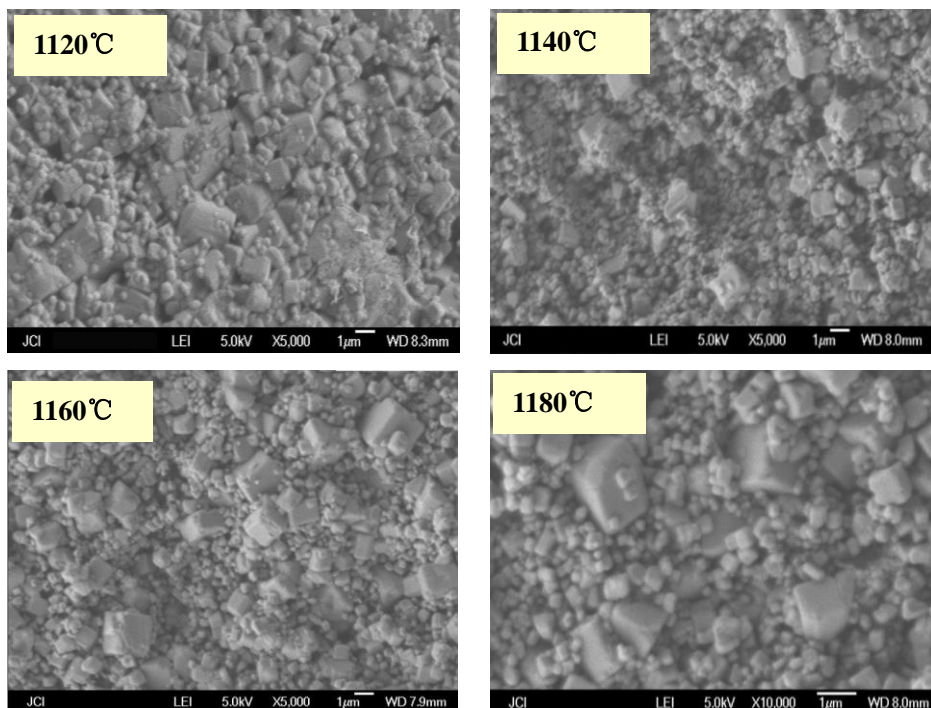


图 4-3 不同温度下 $x=0.03$ 陶瓷样品表面 SEM 照片

Fig. 4-3 SEM photographs of the $x=0.03$ ceramic samples surface at different temperatures

4.2 KNN-BT-BZ 陶瓷的晶体结构

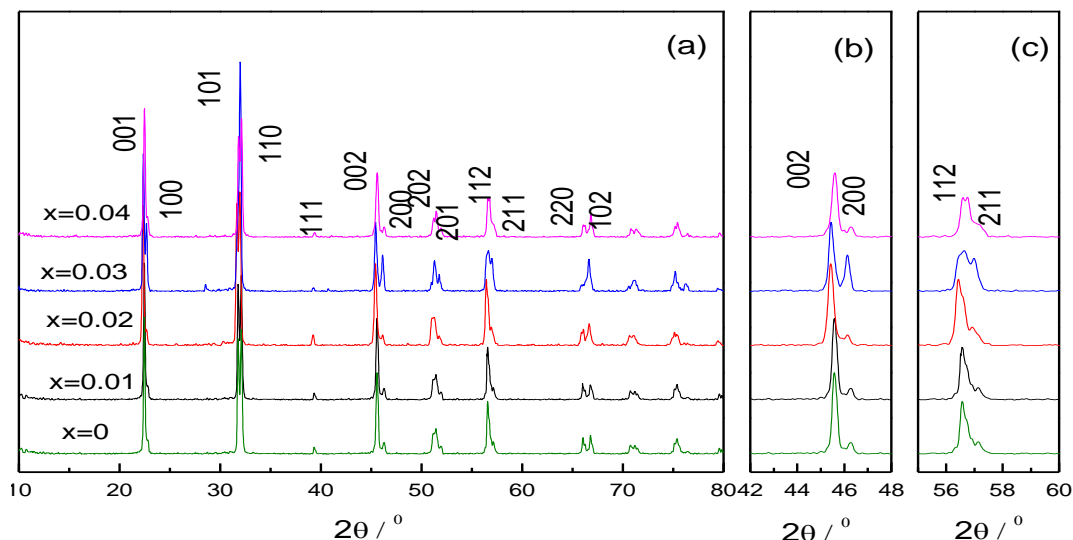


图 4-4 1160℃烧结后保温 2 h 的 KNN-BT-BZ 陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig. 4-4 XRD Patterns of KNN-BT-BZ ceramics sintered at 1160 °C for 2 h

图 4-4 为在 1160℃烧结保温 2 h 后的 KNN-BT-BZ 陶瓷样品的 XRD 图谱。从图中容易看出，所有陶瓷样品具有单一钙钛矿结构，没有杂相，表明所研究的组成范围内均形成了固溶体。从 45°和 58°的放大图里发现， $x=0.03$ 组分陶瓷样品的(200)、(211)两个衍射峰强度均高于其他组成衍射峰，表明该组成的晶格发生异常变化。

4.3 KNN-BT-BZ 陶瓷的压电、介电性能分析

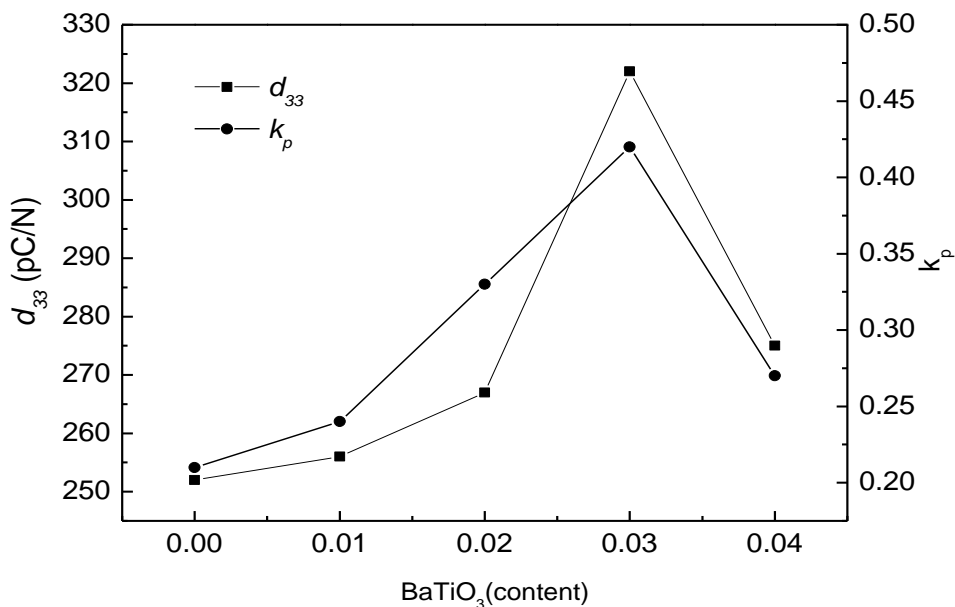


图 4-5 KNN-BT-BZ 陶瓷压电常数 d_{33} 、机电耦合系数 k_p 随 BaTiO_3 含量的变化曲线

Fig. 4-5 Piezoelectric constant d_{33} , planar electromechanical coefficient k_p of KNN-BT-BZ ceramics as a function of different BaTiO_3 content x .

图 4-5 为在 1160℃ 烧结保温 2 h 后的 KNN-BT-BZ 陶瓷样品的压电常数 d_{33} 、机电耦合系数 k_p 随 BaTiO_3 含量的变化曲线。从图中可以看出：样品的 d_{33} 、 k_p 随着 BaTiO_3 含量的增加先增加后减少，在 $x=0.03$ 时达到最大值，压电常数 d_{33} 为 322 pC/N，平面机电耦合系数 k_p 为 0.42。结合 XRD 的分析可知，在 $x=0.03$ 时，样品的晶体结构发生异常变化，导致样品的极化率增强，电畴容易转向，因而该组成陶瓷的压电常数得以提高。

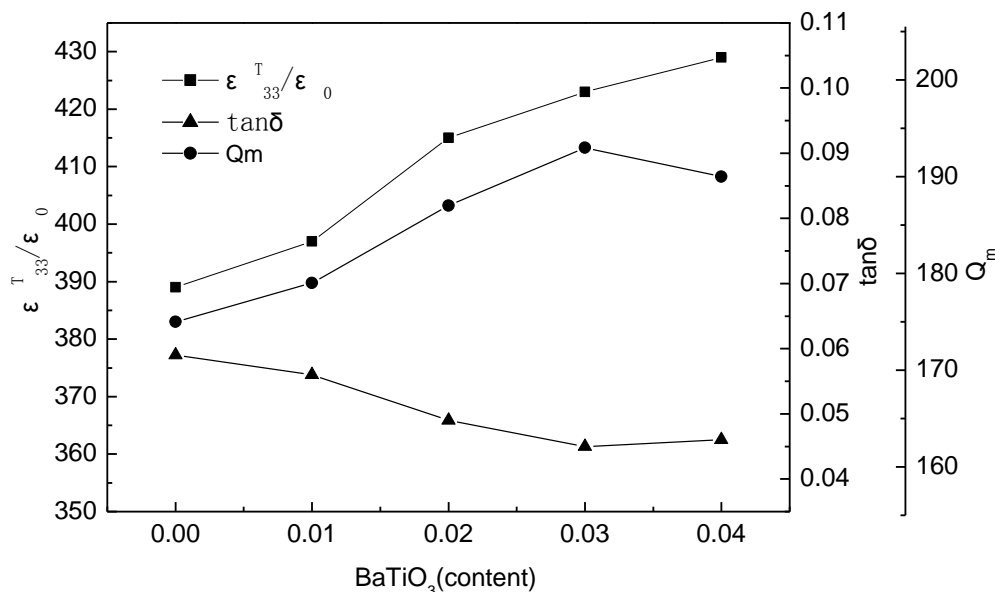


图 4-6 在 1160℃ 保温 2h 烧结后的 KNN-BT-BZ 陶瓷样品的介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、介电损耗 $\tan\delta$ 和机械品质因数 Q_m 随 BaTiO_3 含量的变化曲线。

Fig. 4-6 Dielectric constant $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, dielectric loss $\tan\delta$ and mechanical quality factor Q_m of KNN-BT-BZ ceramics as a function of BaTiO_3 content.

图 4-6 为在 1160℃ 烧结保温 2h 后的 KNN-BT-BZ 陶瓷样品的介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、机械品质因数 Q_m 和介电损耗 $\tan\delta$ 随 BaTiO_3 含量的变化曲线。从图可以看出：介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、机械品质因数 Q_m 均随着 BaTiO_3 的增加而增加。而介电损耗 $\tan\delta$ 则正好相反，随着取代量的增加而减小。 BaTiO_3 是一种具有高介电常数，低损耗的压电陶瓷材料，随着 BaTiO_3 含量的增加，容易引起 KNN-BT-BZ 陶瓷的介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 和机械品质因数 Q_m 的增加，并降低陶瓷的介电损耗 $\tan\delta$ 。

5 结 论

采用传统电子陶瓷工艺制备了 $(0.94-x)\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51}\text{NbO}_3-x\text{BaTiO}_3-0.06\text{BaZrO}_3$ ($x = 0 \sim 0.04 \text{ mol}$)无铅压电陶瓷, 研究体系中不同 BaTiO_3 的掺杂量对压电陶瓷的晶体结构, 显微形貌以及压电、介电性能的影响。得到如下结论:

1. 所研究的所有陶瓷样品在组成范围内均具有单一钙钛矿结构, 随着体系中 BaTiO_3 含量“ x ”的增加, 陶瓷的压电常数 d_{33} 、平面机电耦合系数 k_p 会先增加后降低, 机械品质因数 Q_m 和介电常数 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 均会增大, 同时介电损耗 $\tan\delta$ 会减小。

2. 当 $x=0.03$ 时, 该组成陶瓷具有相对较好的压电性能: d_{33} 达到 322pC/N , k_p 为 42% , $Q_m=193$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=423$ 和 $\tan\delta=0.045$ 。对其压电、介电性能分析, 发现该体系陶瓷的为最佳烧成温度为 1160°C 。所有陶瓷样品均可形成纯钙钛矿结构的固溶体, 在 $x=0.03$ 时, 该组成陶瓷具有的异常的晶体结构。随着 BaTiO_3 的添加量的增大, 陶瓷的压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 先增大后减小, 机械品质因数 Q_m 和介电常数 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 均增大, 而介电损耗 $\tan\delta$ 则减小, 在 $x=0.03$ 时, 陶瓷具有较佳的综合压电性能: $d_{33}=322\text{pC/N}$, $k_p=42\%$, $Q_m=193$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=423$ 和 $\tan\delta=0.045$ 。

6 经济分析

本文以 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 BaCO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、PVA 为原料，采用传统特种陶瓷生产工艺生产制备出 $0.91\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51}\text{NbO}_3\text{-}0.03\text{BaTiO}_3\text{-}0.06\text{BaZrO}_3$ 压电陶瓷， $0.91\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51}\text{NbO}_3\text{-}0.03\text{BaTiO}_3\text{-}0.06\text{BaZrO}_3$ 压电陶瓷不含铅，符合绿色环保的要求，产品性能相对稳定，因为产品的规格是根据具体的使用条件来决定的，所以接下来对 1T 材料进行经济分析。

6.1 成本分析

表 6-1 成本分析表

Table6-1 The table of cost analysis

原料名称	价格	使用量	成本（元）
Na_2CO_3	20 元/kg	125.47kg	2510
K_2CO_3	40 元/kg	301.02kg	12040
Nb_2O_5	280 元/kg	617.25kg	172830
BaCO_3	120 元/kg	90.42kg	11330
TiO_2	45 元/kg	12.24kg	550
ZrO_2	280 元/kg	37.64kg	10540
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	20 元/L	1000L	2000
水电费用	0.2 万元/T	---	2000
人工费	10 万元/T	---	100000
设备折旧费用	0.3 万元/T	---	3000
总成本	----	---	316800

设成品率为 90%，则 1T 材料的材料的成本为 348480 元。

6.2 销售前景分析

本实验采用的原料价格低廉，制备工艺简单，假如有更好的低共熔物能使材料在更低温度下烧结，降低了能耗，从而将大大降低该材料的生产成本，具有更强的市场竞争力，也必将更加受到市场的欢迎！

致 谢

本次论文能得以顺利完成离不开各位我的师长、同学与亲友给予我诸多指导、帮助、关心与支持，在此，我表示最诚挚的谢意。

首先我要由衷的感谢我的导师，老师以他那广博的学识、严谨治学态度和敏锐的学术思维不断开启学生心智、启迪学生思维。导师在事业上勤勤恳恳，锐意进取；在生活中，为人谦逊宽厚，这些都给我以无形的熏陶，使我终生受益匪浅。老师不仅是我学术上的导师，也是我为人处世方面的导师。在此论文完成之际，谨向对我的学习、生活给予了诸多的关心、帮助与信任的导师致以最崇高的敬意和最衷心的感谢。

在课题研究过程中，得到了研究生谢俊师兄和汪靓师姐的热心帮助和耐心指教，使得实验的进行和论文的撰写得以较圆满地完成。。

此外，非常感谢学校的老师们给予我的帮助和支持，感谢各位测试中心的老师在实验测试上给予的帮助和指导。

在这段时间里，我学到了许多书本上学不到的知识，培养了自己全面分析问题的能力，培养了自己动手操作以及论文撰写的能力，使自己能够将理论与实践相结合，运用所学的专业知识解决实验中遇到的问题。实验过程中的专业基础知识、基本的工作方法和基本的研究方法，为我今后的工作和学习奠定了扎实的基础。

由于首次进行课题研究撰写论文，加上水平有限，在实验方案设计和撰写论文过程中，难免有错误和不足之处，敬请各位老师、同学批评指正！

参考文献

- [1] 肖定全, 万 征, 环境协调型铁电压电陶瓷[J]. 压电与声光, 1999, 21(5): 363.
- [2] Guo R, Cross L E, Papk S E, et al. Origin of the high piezoelectric response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [J]. Phys Rev Lett, 2000, 84: 5423
- [3] 赁郭敏, 肖定全, 朱建国,等. 无铅压电陶瓷研究开发进展 [J]. 压电与声光, 2003, 24, (4): 235
- [4] Wu J, Wang Y, Yiao D, et al. Compositional dependence of phase structure and electrical properties in $\text{K}_{0.42}\text{Na}_{0.58}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics [J]. Jappl Phys, 2007, 102: 114113.
- [5] Yang Z P, Chang Y F, Wei L 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(1-3).
- [6] 贺连星, 李毅, 李广成等. 无铅压电陶瓷材料研究进展[J]. 电子元件与材料. 2004 11(23):52.
- [7] Neirman S M. The curie point temperature of $\text{Ba}_x(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ solid solutions[J]. J. Mater. Sci, 1988, 23: 3973..
- [8] Neirman S. M. The Curie Point Temperature of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ Solid Solutions[J], J. M. Sci, 1988, 23(20): 3973.
- [9] Hajime N, Tadashi T. Lead-free piezoelectric ceramics of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-KNbO}_3\text{-}1/2(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3)$ system [J]. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 5311.
- [10] Tadashi T, H Nagata. Present status of non-lead-based piezoelectric ceramics [J]. Key Eng Mater., 1999, 157-158: 57.
- [11] 杜红亮, 李智敏, 周万城等. $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ 基无铅压电陶瓷的研究进展[J]. 无机材料学报. 2006, 6(21):1284.
- [12] 郑立梅, 王矜奉, 臧国忠, 等. 无铅无铋压电陶瓷 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.06})\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{-Na}_{5.6}\text{Cu}_{1.2}\text{Sb}_{10}\text{O}_{29}$ [J]. 科学通报, 2006, 51(16): 1955.
- [13] Gao D J, Kwok K W, Lin D M, et al. Microstructure, electrical properties of CeO_2 -doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics [J]. J Mater Sci, 2009, 44(10):2466.
- [14] Akdogan E K, Raymond E B, Mehdi A, et al. Effects of molten salt synthesis (MSS) parameters on the morphology of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and SrTiO_3 seed crystals[J]. J Electroceram, 2006, 16: 159.
- [15] 张晓泳, 周科朝, 李志友, 等. 熔盐合成技术制备片状 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ 晶粒[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(6):871.

- [16] 明保全, 王矜奉, 藏国忠等. 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的 X 射线衍射与相变分析[J]. 物理学报, 2008, 9: 5962
- [17] Egerton L. and Dillon D M., Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate[J]. J Alloy Compd, 42 438 (1959).
- [18] Fukuda T. Growth and crystallographic characteristics of $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ single crystals [J]. Jap. J. Appl. Phys. 1969, 8.
- [19] Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D. and Setter N. Piezoelectric properties of Li and Ta modified $(K_{0.5} Na_{0.5})NbO_3$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(18):182905.
- [20] 山东大学压电铁电物理教研室.压电陶瓷及其应用[M].济南:山东人民出版社, 1974: 63-65.
- [21] Megaw H D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type.[J] Pro of the Phy Soc of London, 1946, 58(326):133.
- [22] Zhang S J, Yia R, Shrout R. Modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Based Lead-free Piezoelectrics with Broad Temperature Usage Range[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91 (13): 132913
- [23] Biro I H, Damjanovic D, Setter N. Preparation and characterization of $(K_{0.5} Na_{0.5})NbO_3$ ceramics[J]. J Europ Ceram Soc, 2006, 26(6): 861-866.
- [24] 明保全, 王矜奉, 藏国忠, 等. 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的 X 射线衍射与相变分析[J]. 物理学报. 2008, 57(9): 5962-5967.
- [25] 焦岗成. 铌酸钾钠基压电陶瓷制备与掺杂改性研究[硕士论文]. 西安:西北工业大学. 2007.
- [26] Park S H, Ahn C W, Nahm S, et al. Microstructure and Piezoelectric of ZnO-added $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Ceramic. [J]. Jap. J. Appl. Phys., 2004, 43: 1072-1074.
- [27] Li Lihong, Deng Jinxia, et al. , Piezoelectric and ferroelectric properties of $0.96(Na,K)(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3-0.04LiSbO_3$ ceramics synthesized by molten salt method [J]. J Alloy Compd, 2009, 471(5): 428-431.
- [28] 王评初, 孙世文, 潘晓明, 等. 高性能铌镁酸铅-钛酸铅定向压电陶瓷的研究. [J]. 无机材料学报. 2004.19(5): 1195-1198.
- [29] Niu Y K, Zhang J L, et al. Crystalline structural phase boundaries in $(K, Na, Li) NbO_3$ ceramics[J]. Solid State Commun, 2008, 146: 395.
- [30] Park S J, Park H Y, Cho K H. Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of lead-free $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05CaTiO_3$ ceramics[J]. Mater Res Bull, 2008, 43: 3580-3586.
- [31] Haertling G. H.[J]. J Am. Ceram. Soc., 1967, 50(6): 329-330.
- [32] Akdoan E K, Kerman K, Abazari M, et al. Origin of High Piezoelectric Activity in

- Ferroelectric $\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04}\text{-Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_3$ Ceramics [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92 (11): 112908.
- [33] Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H. $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Mater Lett, 2004, 59(2-3): 241-244.