第 68 卷 第 2 期
2022 年 4 月

武汉大学学报(理学版)
J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.)

Vol. 68 No. 2
Apr. 2022,195~202

DOI: 10.14188/j.1671-8836.2021.0018

锆酸钡掺杂铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的相结构及电学性能

张　源[1],吴　波[2†],李美亚[3†],朱永丹[1],刘显明[1],任达华[1]

1. 湖北民族大学 信息工程学院,湖北 恩施 445000;
2. 西南民族大学 电子信息学院,四川 成都 610041;
3. 武汉大学 物理科学与技术学院,湖北 武汉 430072

收稿日期:2021-01-22　† 通信联系人 E-mail:wubo7788@126.com,myli@whu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金(51932010,ZZG19004,51332003,51722208);湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队项目(T201712);湖北省青年人才基金(Q20181903);湖北民族大学校内培育项目(4205007,4205009)

作者简介:张　源,男,博士生,现从事磁电复合材料与器件方面的研究。E-mail:413351449@qq.com

摘　要:采用传统固相法制备了一系列锆酸钡掺杂铌酸钾钠基无铅压电陶瓷$(0.97-x)K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.965}Sb_{0.035}O_3$-$0.03Bi_{0.5}Na_{0.5}Zr_{0.8}Sn_{0.2}O_3$-$xBaZrO_3$(KNNS-BNZS-$x$BZ),系统地研究了$BaZrO_3$(BZ)对$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$(KNN)基无铅压电陶瓷相结构和电学性能的影响。研究结果表明,随着BZ的加入,陶瓷组分在室温下的相结构从正交-四方(O-T)相界转变为三方-四方(R-T)相界。当x=0.015时,陶瓷具有较为优异的电学性能,压电常数d_{33}=454 pC/N,单轴应变S_{uni}=0.138%,介电损耗tanδ=0.036,居里温度T_C=241 ℃。另外,还研究了该陶瓷组分的单轴应变温度稳定性,当测试温度在20~140 ℃之间时,S_{uni}仍然保持在80.1%以上,表明该陶瓷组分的应变性能具有较好的温度稳定性,且优于部分典型的KNN或Pb(Zr, Ti)O_3(PZT)基陶瓷的应变温度稳定性。

关　键　词:无铅压电陶瓷;铌酸钾钠;相界;电学性能

中图分类号:O469　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1671-8836(2022)02-0195-08

Phase Structure and Electrical Properties of $BaZrO_3$ Doped KNN-Based Lead-Free Piezoceramics

ZHANG Yuan[1], WU Bo[2†], LI Meiya[3†], ZHU Yongdan[1], LIU Xianming[1], REN Dahua[1]

1. School of Information Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, Hubei, China;
2. School of Electronic Information, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, Sichuan, China;
3. School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China

Abstract: A series of $BaZrO_3$ doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (KNN) based lead-free piezoceramics $(0.97-x)K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.965}Sb_{0.035}O_3$-$0.03Bi_{0.5}Na_{0.5}Zr_{0.8}Sn_{0.2}O_3$-$xBaZrO_3$ (KNNS-BNZS-xBZ) were prepared by the conventional solid-state technique, and the effect of $BaZrO_3$ (BZ) on phase structure and electrical properties of KNN-based ceramics was systematically investigated. The results show that the phase structure at room temperature changes from O-T to R-T in KNNS-BNZS-xBZ ceramics with the increase of BZ content. The ceramic with x=0.015 exhibits optimal properties: piezoelectric constant d_{33}=454 pC/N, unipolar strain (S_{uni})=0.138%, dielectric losses tanδ=0.036, Curie temperature T_C=241 ℃. In addition, S_{uni} stability is also studied in the ceramics with x=0.015. The S_{uni} in the temperature range of 20-140 ℃ still keeps over 80.1%, showing excellent temperature stability in such a broad temperature range, which is also superior to other typical KNN-based materials and some Pb(Zr, Ti)O_3 (PZT)-based counterparts.

引用格式:张源,吴波,李美亚,等. 锆酸钡掺杂铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的相结构及电学性能[J]. 武汉大学学报(理学版),2022,68(2):195-202. DOI:10.14188/j.1671-8836.2021.0018.

ZHANG Yuan, WU Bo, LI Meiya, *et al*. Phase Structure and Electrical Properties of $BaZrO_3$ Doped KNN-Based Lead-Free Piezoceramics [J]. *J Wuhan Univ (Nat Sci Ed)*, 2022, 68(2): 195-202. DOI: 10.14188/j.1671-8836.2021.0018(Ch).

Key words: lead-free piezoceramics ceramics; potassium sodium niobate; phase boundary; electrical properties

0 引 言

压电陶瓷作为一种可实现机械能与电能相互转换的功能材料,已被广泛应用于人类日常生活、工业生产活动以及国防安全领域[1,2]。压电陶瓷应用领域以性能优异的锆钛酸铅$Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT)基压电陶瓷为代表的铅基压电陶瓷占据主导地位[3,4]。然而,生产PZT基压电陶瓷的原料中含高达60%以上的PbO或Pb_3O_4。铅是有毒的重金属元素,在大规模的生产、使用和废弃过程中易对人类健康和生态环境造成严重危害。目前,为了维护环境的可持续发展,一些国家如中国、日本已经颁布法令,禁止或限制铅基压电陶瓷的使用。因此,发展无铅压电陶瓷具有重大的科学价值和紧迫的市场需求[1~4]。

2004年,Saito等[4]采用反应模板晶粒生长法,制备了织构化$(K,Na,Li)(Nb,Sb,Ta)O_3$无铅压电陶瓷,构建了正交-四方(O-T)相界,其压电常数d_{33}高达416 pC/N,性能与传统$Pb(Zr, Ti)O_3$(PZT)基陶瓷相当,使得铌酸钾钠($(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$, KNN)基陶瓷引起了极大关注。为了进一步提高KNN基陶瓷的性能,在KNN基陶瓷中构建类似于PZT体系的三方-四方(R-T)准同型相界的新型相界已成为目前研究的热点之一[5~8]。近几年来,学者们分别研究了Sb元素、$Bi_{0.5}M_{0.5}NO_3$(M=K, Na, Li, Ag; N=Ti, Zr, Sn, Hf)及ABO_3型化合物对KNN基陶瓷相结构及电学性能的影响,如利用Sb元素取代KNN中B位Nb[9~15],同时移动三方-正交(R-O)和正交-四方(O-T)相界至室温附近,构建多相共存相界;在KNN中引入$Bi_{0.5}M_{0.5}NO_3$(M=K, Na, Li, Ag; N=Ti, Zr, Sn, Hf)[16~20]化合物也能同时移动R-O和O-T相界,并在室温附近获得多相共存区域;另外,ABO_3[9, 10, 16~18]型化合物同样也对多相共存相界的构建有积极作用。虽然Sb、$Bi_{0.5}M_{0.5}NO_3$及ABO_3型化合物对构建多相共存相界都有促进作用,但对相界的移动速度、相界中相比例等的影响都存在差异[8],因此深入开展相关化合物对相界结构和电学性能的研究具有重要意义。$BaZrO_3$(BZ)作为一种ABO_3型化合物,添加到KNN基陶瓷中能够明显移动其R-O相界,从而增加KNN基陶瓷的压电性能[8]。但是,仅利用BZ掺杂KNN基陶瓷,只能有限地增强其压电性能,与PZT基陶瓷的性能相比仍有一定的差距[8],亟待进一步优化BZ掺杂KNN基陶瓷体系的电学性能。

因此,本文设计了一种锆酸钡掺杂铌酸钾钠基无铅压电陶瓷$(0.97-x)K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.965}Sb_{0.035}O_3$-$0.03Bi_{0.5}Na_{0.5}Zr_{0.8}Sn_{0.2}O_3$-$xBaZrO_3$(KNNS-BNZS-$x$BZ,$x$=0, 0.010, 0.015, 0.020和0.025),系统地研究了BZ对KNN基陶瓷相结构和电学性能的影响,获得了兼具高压电性能及良好温度稳定性的陶瓷组分。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用传统固相法制备KNNS-BNZS-xBZ(x=0,0.010,0.015,0.020和0.025)陶瓷。按照化学计量比称取原材料Na_2CO_3(99.8%)、K_2CO_3(99%)、Nb_2O_5(99.5%)、Sb_2O_3(99%)、$BaCO_3$(99%)、Bi_2O_3(99%)、SnO_2(99.5%)、ZrO_2(99%),以无水乙醇为介质,在球磨罐中球磨24 h,取出,烘干,于850 ℃预烧6 h。将粉料再次球磨6 h,取出,烘干,加入适量聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)进行造粒。将颗粒在10 MPa下干压成直径10 mm,厚度1 mm的圆片,排胶后,于1 090~1 120 ℃烧结3 h得到陶瓷片。在陶瓷片的两个表面均匀涂上银浆,烘干,于700 ℃保温10 min烧制银电极。室温下在硅油中施加3 kV/mm的直流电压极化30 min,静置24 h后测其电学性能。

1.2 性能测试

采用D/Max 2500型X射线衍射仪(XRD, Rigaku公司)对陶瓷片进行物相分析;采用JSM-5900LV型扫描电子显微镜(SEM, 日本电子光学实验室公司)对陶瓷片进行表面形貌观察;采用ZJ-3A型准静态d_{33}测量仪(中国科学院声学研究所)测定陶瓷样品的压电常数;采用E4980A型LCR测试仪(Agilent公司)测试陶瓷样品的介温曲线;采用4990A型数字电桥(Agilent公司)测试室温下陶瓷样品的介电性能(介电常数和介电损耗);采用TF2000E型铁电压电综合测试系统(aixACCT公司)测试陶瓷样品的电滞回线和应变曲线。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图1(a)为KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的XRD图。

从图1(a)可以看出，所有样品的XRD图与标准PDF#71-0947、#77-1098、#71-0948相吻合，均呈现典型的钙钛矿结构，没有杂相出现，表明BZ、BNZS和KNNS形成了稳定固溶体。另外，根据上述标准PDF卡片，对比样品2θ为45°附近的衍射峰峰型特征及峰强度，可初步判断所有陶瓷组分均为混合相结构。

为进一步分析KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的相结构的变化，对x=0和x=0.015两个样品进行Rietveld结构精修，结果如图1(b)所示。其中，I_{obs}为XRD测试强度，I_{cal}为XRD计算强度，diff为I_{obs}与I_{cal}之差。图1(b)显示，利用O、T或者R、T两相拟合的结果与实验值一致，表明x=0陶瓷样品为O-T相共存，x=0.015陶瓷样品为R-T相共存。

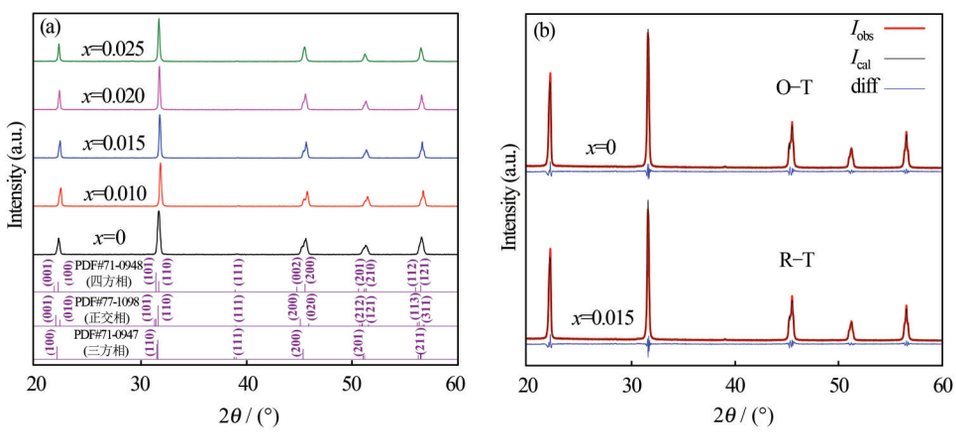

图1　KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的XRD图(a)和Rietveld精修XRD图(b)

Fig. 1　XRD patterns(a) and Rietveld refinement on XRD patterns(b) of KNNS-BNZS-xBZ ceramics

根据计算，KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的晶体结构参数如下：

1) 当x=0时，拟合优值Sig=1.87，加权图形剩余方差因子R_w=4.87%，符合精修要求；O相的体积百分含量为33.39%，T相的体积百分含量为66.61%；O相的晶胞参数a=0.396 52 nm，b=0.564 23 nm，c=0.565 93 nm；T相的晶胞参数a=0.396 81 nm，c=0.397 72 nm。

2) 当x=0.015时，其Sig=1.85，R_w=5.30%，精修结果满足要求；R相的体积百分含量为64.19%，T相的体积百分含量为35.81%；R相晶胞参数a=b=c=0.398 37 nm，α=89.879 8°；T相晶胞参数a=b=0.397 83 nm，c=0.400 12 nm；添加新组元BZ后，KNNS-BNZS-xBZ陶瓷从O-T相变为R-T相，这主要是由于BZ和Sb^{5+}作用相似，大幅提升了三方-正交相转变温度(T_{R-O})，略微降低了正交-四方相转变温度(T_{O-T})[8]。

为了更准确地判断陶瓷相结构随BZ含量的变化，测试了陶瓷组分的低温(−150～200 ℃)介温(ε_r-T)曲线、高温(25～450 ℃)介温曲线，结果如图2(a)(b)所示。结合图1和图2，推导并绘制了KNNS-BNZS-xBZ陶瓷体系的相图，如图2(c)所示。

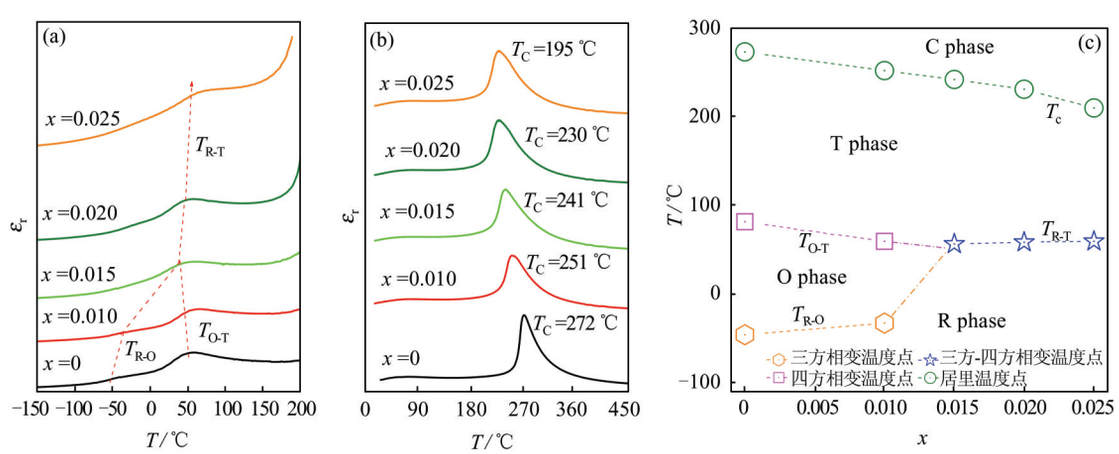

图2　KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的ε_r-T(−150～200 ℃)曲线 (a)、ε_r-T(25～450 ℃)曲线 (b)和相图(c)

Fig. 2　ε_r-T (−150-200 ℃) curves (a), ε_r-T (25-450 ℃) curves (b), and phase diagram (c) of KNNS-BNZS-xBZ ceramics

从图2(a)可以看出,所有KNNS-BNZS-xBZ陶瓷组分均呈现出明显的介电反常峰,根据其位置可判断陶瓷发生的相变情况。当x=0,0.010时,可观察到两个介电反常峰,分别为R-O相转变峰和O-T相转变峰。随着BZ含量的增加,$T_{R\text{-}O}$和$T_{O\text{-}T}$慢慢向室温靠近。当0.015≤x≤0.025时,只观察到一个介电反常峰,为R-T相转变峰,而且三方-四方相转变温度($T_{R\text{-}T}$)基本不随BZ含量的改变而改变。

从图2(b)可以看出,KNNS-BNZS-xBZ陶瓷在所测温度范围内只有一个介电反常峰,对应于居里温度T_C,其值随BZ含量的增加而略有下降。当x=0.015时,T_C=241 ℃。

由图2(c)可知,当BZ含量增加时,陶瓷的T_C从272 ℃(x=0)下降至195 ℃(x=0.025)。当x=0时,KNNS-BNZS-xBZ陶瓷在室温下为O-T相共存;随着BZ含量的增加,KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的$T_{R\text{-}O}$和$T_{O\text{-}T}$慢慢向室温靠近,并在x=0.015时合并为$T_{R\text{-}T}$,陶瓷变为R-T相共存;进一步增加BZ的含量,KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的$T_{R\text{-}T}$基本保持不变。通过添加新组元BZ,可同时提升KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的$T_{R\text{-}O}$和降低$T_{O\text{-}T}$,并在室温下成功构建R-T相共存相界。

2.2 形貌表征

x=0,0.015和0.025时,陶瓷的表面形貌和晶粒分布情况分别如图3(a)~(c)和图4(a)~(c)所示。由图3和图4可知,BZ的添加对KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的表面形貌有较大影响,平均晶体粒径分别约为3.38 μm(x=0)、3.05 μm(x=0.015)、1.54 μm(x=0.025),随BZ的含量增加而降低。未掺入BZ的陶瓷晶粒大小不一,而随着BZ含量的增加,KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的大晶粒数量降低,小晶粒数量增加,晶粒尺寸减小,变成较为均一的小晶粒。这可能是由于部分Ba^{2+}及Zr^{4+}不能进入晶格,富集于晶界,而$BaZrO_3$本身烧结困难,因此在烧结过程中阻碍了晶粒的融合长大,导致晶粒出现明显的细化[8,21~23]。

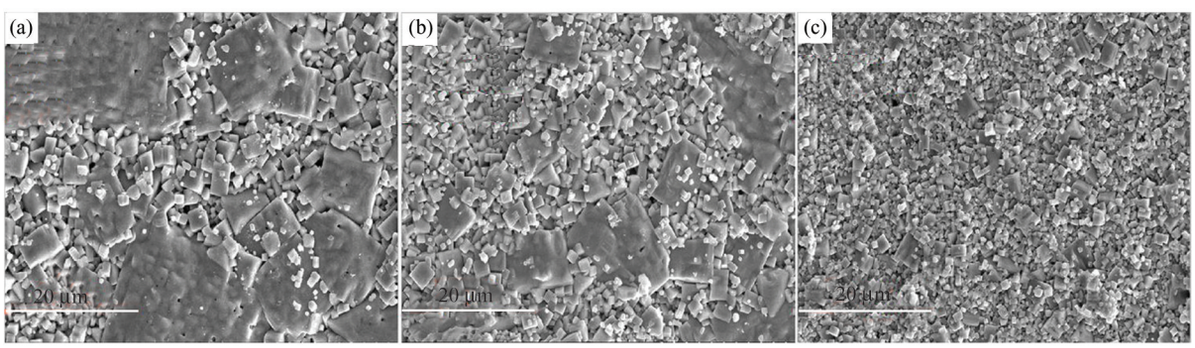

图3 KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的SEM图

Fig. 3 SEM images of KNNS-BNZS-xBZ ceramics

(a) x=0;(b) x=0.015;(c) x=0.025

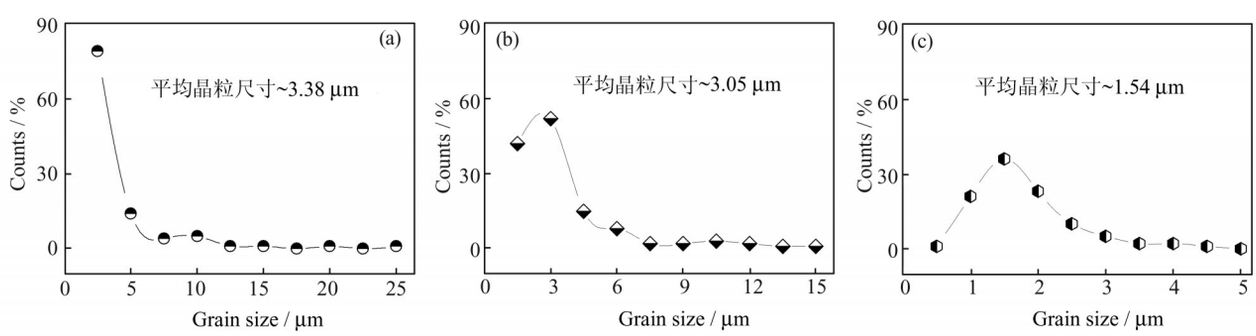

图4 KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的晶粒尺寸分布

Fig. 4 grain size distribution of KNNS-BNZS-xBZ ceramics

(a) x=0;(b) x=0.015;(c) x=0.025

2.3 电学性能

图5(a)~(c)分别为KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的电滞回线、双轴应变曲线和单轴应变曲线,测试电场为30 kV/cm,频率为1 Hz。图5中,E(kV/cm)为电场强度,P(μC/cm^2)为极化强度,Strain为应变,S_{uni}为单轴应变。从图5(a)~5(c)可以看出,所有的KNNS-BNZS-xBZ陶瓷组分均呈现出典型的电滞回线、饱和的“蝶形曲线”和标准的单轴应变曲

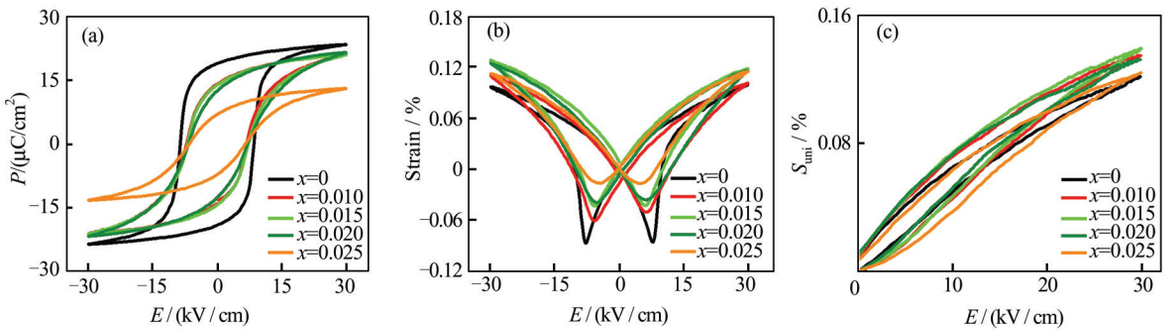

图5　KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的电滞回线(a)、双轴应变曲线(b)和单轴应变曲线(c)

Fig. 5　P-E loops (a), S-E loops (b), and S_{uni} curves (c) of the KNNS-BNZS-xBZ ceramics

线,说明在x=0～0.025范围内,所有的KNNS-BNZS-xBZ陶瓷均为铁电相。

为了进一步分析KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的铁电性能和应变性能随BZ含量的变化情况,考察了剩余极化强度(P_r)、矫顽场(E_c)、正极应变(S_{pos})、负极应变(S_{neg})、单轴应变(S_{uni})和逆压电系数(d^*_{33})随BZ的变化,结果如图6(a)～6(f)所示。

由图6(a)和6(b)可知,随着BZ含量的增加,KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的P_r单调下降,而E_c略微下降,表明添加BZ降低了KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的铁电性能。由图3和图4结果看,添加BZ使陶瓷晶粒细化,使内部电畴翻转和畴壁移动变得困难[24～26],可能是造成P_r下降的原因。

由图6(c)可知,S_{pos}随BZ含量的增加先增加后缓慢减小,在x=0.015处,S_{pos}达到最优值0.126%。由图6(d)可知,KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的S_{neg}随BZ含量的增加而减小,可能是由于相界从O-T演变到R-T过程中非180°畴数量减少[18,27]所致。

由图6(e)可知,S_{uni}随BZ含量的增加先增加后减小,当x=0.015时,S_{uni}达到最优值0.138%,推测是得益于在R-T相界的本征压电响应和非本征的电畴运动[7,18]。d^*_{33}(S_{uni}/E_{max})随BZ的变化情况与S_{uni}的变化高度一致,同样在x=0.015时,d^*_{33}达到最优值460 pm/V,如图6(f)所示。

图6(g)和6(h)分别为KNNS-BNZS-xBZ陶瓷在室温下测得的介电性能参数ε_r和tanδ随x的变化曲线。由图6(g)可知,KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的ε_r随BZ含量的增加而增加。由图6(h)可知,tanδ随着BZ的加入先减小后增加,但都保持在0.042以下,最小损耗在x=0.015时取得,为0.036。

图6(i)为KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的压电常数(d_{33})与BZ加入量的关系。可以看到,d_{33}随着BZ含量的增加先增大后减小,在x=0.015时d_{33}达到最大值454 pC/N。这是因为:1) 陶瓷在室温时为三方-四方相,具有弱的极化各向异性和低的能量势垒,因而在外电场的作用下更容易翻转,从而获得较高的压电性能;2) 一般来说,压电陶瓷的d_{33}与ε_r、P_r之间有一个经验关系,即$d_{33}\approx 2\alpha\varepsilon_r P_r$,其中$\alpha$为电致伸缩系数。简言之,大的$\varepsilon_r$和$P_r$对$d_{33}$的提高有积极作用[7,8]。为了探究陶瓷组分压电性能的物理机理,$\varepsilon_r P_r$随陶瓷BZ含量变化的关系图如图6(j)所示。可以看出,d_{33}和$\varepsilon_r P_r$的变化规律一致,即都随BZ含量的增加先增加后减小,且都在x=0.015处获得最大值,表明KNNS-BNZS-xBZ陶瓷的高压电常数主要来源于大介电常数和强极化强度的贡献。

图7(a)为KNNS-BNZS-0.015BZ陶瓷在不同温度下的单轴应变曲线。可知,KNNS-BNZS-0.015BZ陶瓷在所有测试温度下均为典型的单轴应变曲线。图7(b)为KNNS-BNZS-0.015BZ陶瓷S_{uni}随温度的变化曲线。可知,KNNS-BNZS-0.015BZ陶瓷的S_{uni}随温度的升高先增加后减小,最优值为0.138%。值得注意的是,当测试温度小于或等于140 ℃时,单轴应变仍然保持在80.1%以上,表明KNNS-BNZS-0.015BZ陶瓷的应变性能在较宽的温度范围内(20～140 ℃)变化较小,即具有较好的温度稳定性。

图7(c)对比了多种具有代表性的KNN基和PZT基压电陶瓷的归一化单轴应变($S_{uni}/S_{uni\text{-}RT}$,$S_{uni}$为单轴应变,$S_{uni\text{-}RT}$为室温单轴应变)随温度变化的情况。可以看出,LF4陶瓷[4]的$S_{uni}/S_{uni\text{-}RT}$先增大后减小,其波动范围在－30%至＋30%之间,大于KNNS-BNZS-0.015BZ陶瓷$S_{uni}/S_{uni\text{-}RT}$的变化率(－14.6%);KNNS-BNKZ陶瓷[14]和KNN-BLT-BZ6陶瓷[28]的$S_{uni}/S_{uni\text{-}RT}$几乎单调减小,减小的幅度大于KNNS-BNZS-0.015BZ陶瓷$S_{uni}/S_{uni\text{-}RT}$的变化;PZT4[29]与PZT5H[30]铅基压电陶瓷的$S_{uni}/S_{uni\text{-}RT}$单调增加,增加的幅度(PZT4:＋19%;PZT5H:＋49%)也高于KNNS-BNZS-0.015BZ陶瓷的$S_{uni}/S_{uni\text{-}RT}$的变化率。

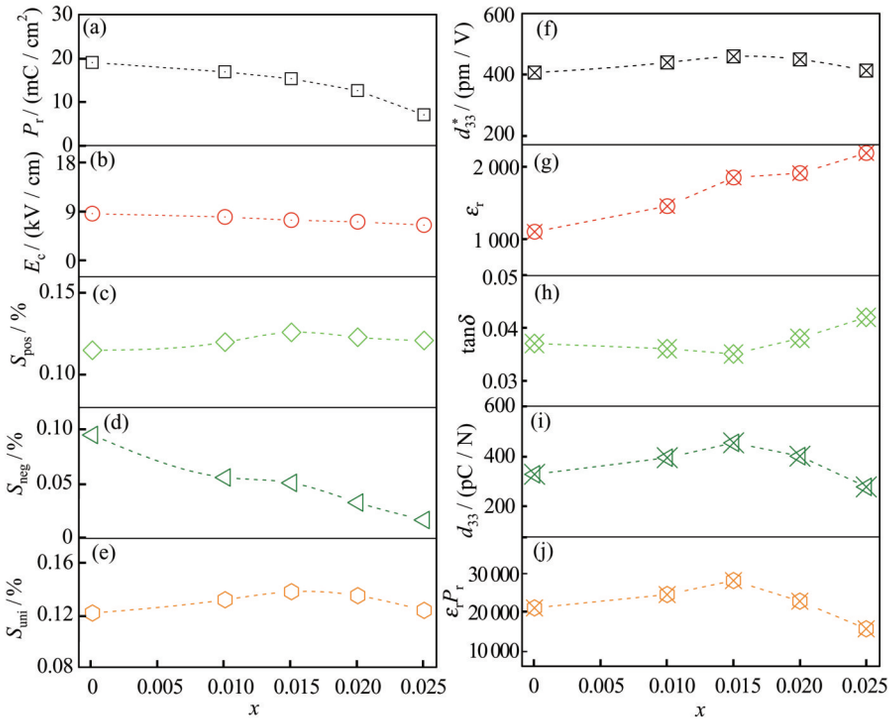

图 6 KNNS-BNZS-xBZ 陶瓷的铁电性能(P_r, E_c)(a)(b)、应变性能(S_{pos}, S_{neg}, S_{uni} 和 d^*_{33})(c)-(f)、介电性能(ε_r, tanδ)(g)(h)、压电常数 d_{33}(i)和 $\varepsilon_r P_r$(j)随 x 的变化

Fig. 6 (a)(b) Ferroelectric (P_r, E_c), (c)-(f) strain (S_{pos}, S_{neg}, S_{uni} and d^*_{33}), (g)(h) dielectric (ε_r, tanδ), (i) piezoelectric constant (d_{33}), (j) $\varepsilon_r P_r$ properties of KNNS-BNZS-xBZ ceramics

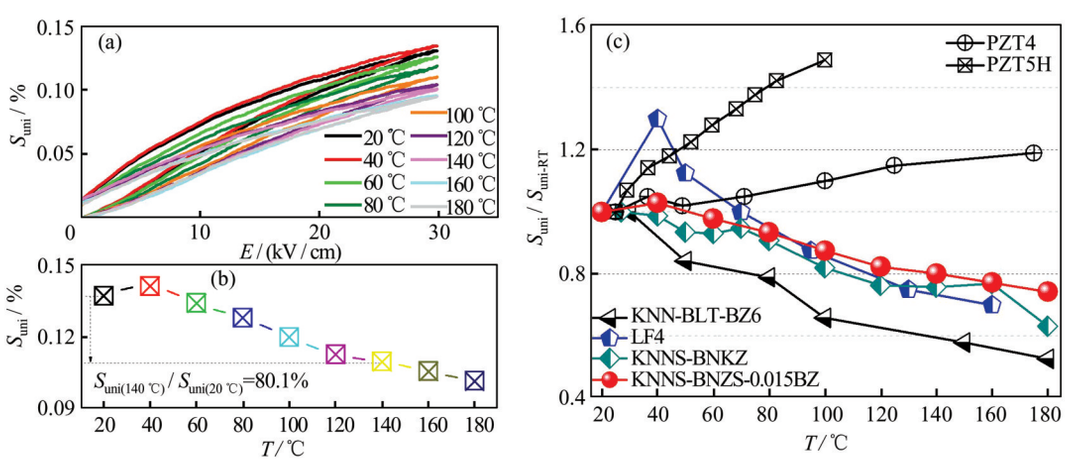

图 7 KNNS-BNZS-0.015BZ 陶瓷在不同温度情况下的单轴应变曲线(a)和 S_{uni} 随温度的变化曲线(b);几种典型的 KNN 基和 PZT 基陶瓷的归一化单轴应变随温度的变化(c)

Fig. 7 Temperature-dependent unipolar strain curves (a) and S_{uni} (b); comparison of temperature-dependent normalized S_{uni} for typical KNN-based and PZT-based materials systems (c)

3 结 语

本文通过传统固相法制备了 BZ 改性的 KNN 基陶瓷体系,并系统研究了 BZ 含量对其相结构的影响,优化了 BZ 掺杂 KNN 基无铅压电陶瓷的电学性能。KNNS-BNZS-xBZ 陶瓷的相结构从正交-四方相界转变为三方-四方相界时,其相关电学性能也得到增强。当 x=0.015 时,获得最佳性能的无铅压电陶瓷,其 d_{33} 为 454 pC/N,S_{uni} 为 0.138%, T_C 高达 241 ℃。同时,该陶瓷组分的单轴应变在 20~140 ℃范围内,能保持在 80.1% 以上,优于一些典型的 KNN 及 PZT 基陶瓷的应变温度稳定性。本文工作可望为无铅压电陶瓷在高温领域的应用提供实验基础。

参考文献:

[1] XIAO D Q. Progresses and further considerations on the research of perovskite lead-free piezoelectric ceramics [J]. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2011, **1**(1): 33-40. DOI:10.1142/s2010135x11000045.

[2] AKSEL E, JONES J L. Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators[J]. *Sensors*, 2010, **10**(3): 1935-1954. DOI:10.3390/s100301935.

[3] CROSS E. Lead-free at last [J]. *Nature*, 2004, **432**(7013): 24-25. DOI:10.1038/nature03142.

[4] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, *et al*. Lead-free piezoceramics[J]. *Nature*, 2004, **432**(7013): 84-87. DOI:10.1038/nature03028.

[5] THONG H C, ZHAO C L, ZHOU Z, *et al*. Technology transfer of lead-free (K, Na)NbO_3-based piezoelectric ceramics[J]. *Materials Today*, 2019, **29**: 37-48. DOI:10.1016/j.mattod.2019.04.016.

[6] WANG K, MALIČ B, WU J G. Shifting the phase boundary: Potassium sodium niobate derivates[J]. *MRS Bulletin*, 2018, **43**(8): 607-611. DOI: 10.1557/mrs.2018.178.

[7] LV X, ZHU J G, XIAO D Q, *et al*. Emerging new phase boundary in potassium sodium-niobate based ceramics[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49**(3): 671-707. DOI: 10.1039/c9cs00432g.

[8] WU J G, XIAO D Q, ZHU J G. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries[J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(7): 2559-2595. DOI:10.1021/cr5006809.

[9] LI P, ZHAI J W, SHEN B, *et al*. Ultrahigh piezoelectric properties in textured (K, Na)NbO_3-based lead-free ceramics[J]. *Advanced Materials*, 2018, **30**(8): 1705171. DOI:10.1002/adma.201705171.

[10] MA J, WU J, WU B, *et al*. Advances in the modification of the contradictory relationship between piezoelectricity and Curie temperature: Simultaneous realization of large piezoelectricity and high Curie temperature in potassium sodium niobate-based ferroelectrics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8**(28): 9506-9510. DOI: 10.1039/d0tc01888k.

[11] WU B, MA J, GOU Q, *et al*. Enhanced temperature stability in the O-T phase boundary of (K, Na)NbO_3-based ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(3): 1698-1708. DOI:10.1111/jace.16830.

[12] ZHOU J S, WANG K, YAO F Z, *et al*. Multi-scale thermal stability of niobate-based lead-free piezoceramics with large piezoelectricity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3**(34): 8780-8787. DOI:10.1039/c5tc01357g.

[13] XING J, TAN Z, JIANG L M, *et al*. Phase structure and piezoelectric properties of $(1-x)K_{0.48}Na_{0.52}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3$-$x(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.9}(Li_{0.5}Ce_{0.5})_{0.1}ZrO_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, **119**(3): 034101. DOI: 10.1063/1.4940191.

[14] ZHENG T, WU H J, YUAN Y, *et al*. The structural origin of enhanced piezoelectric performance and stability in lead free ceramics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10**(2): 528-537. DOI:10.1039/c6ee03597c.

[15] WU B, WU H J, WU J G, *et al*. Giant piezoelectricity and high Curie temperature in nanostructured alkali niobate lead-free piezoceramics through phase coexistence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(47): 15459-15464. DOI:10.1021/jacs.6b09024.

[16] YANG W W, LI P, LI F, *et al*. Enhanced piezoelectric performance and thermal stability of alkali niobate-based ceramics[J]. *Ceramics International*, 2019, **45**(2): 2275-2280. DOI:10.1016/j.ceramint.2018.10.141.

[17] XU K, LI J, LÜ X, *et al*. Superior piezoelectric properties in potassium-sodium niobate lead-free ceramics [J]. *Advanced materials*, 2016, **28**(38): 8519-8523. DOI: 10.1002/adma.201601859.

[18] WU B, MA J, WU W J, *et al*. Improved piezoelectricity in ternary potassium-sodium niobate lead-free ceramics with large strain[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8**(8): 2838-2846. DOI:10.1039/c9tc05629g.

[19] CHEN K, MA J, SHI C Y, *et al*. Enhanced temperature stability in high piezoelectric performance of (K, Na)NbO_3-based lead-free ceramics trough co-doped antimony and tantalum[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **852**: 156865. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156865.

[20] LIU Q, ZHANG Y C, GAO J, *et al*. High-performance lead-free piezoelectrics with local structural heterogeneity [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(12): 3531-3539. DOI:10.1039/c8ee02758g.

[21] TANG X, CHEN T, LIU Y H, *et al*. Composition dependence of phase structure and electrical properties in $(0.98-x)K_{0.35}Na_{0.65}NbO_3$-$0.02BaZrO_3$-$xBi_{0.5}Na_{0.5}ZrO_3$ ternary ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **672**: 277-281. DOI:10.1016/j.jallcom.2016.02.140.

[22] HUANG Y L, ZHAO C L, WU B, *et al*. Diffused and successive phase transitions of (K, Na)NbO_3-based ceramics with high strain and temperature insensitivity[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(5): 2648-2657. DOI:10.1111/jace.16139.

[23] ZHOU C M, ZHANG J L, YAO W Z, *et al*. Highly temperature-stable piezoelectric properties of $0.96(K_{0.48}Na_{0.52})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$-$0.03BaZrO_3$-$0.01(Bi_{0.50}Na_{0.50})ZrO_3$ ceramic in common usage temperature range[J]. *Scripta Materialia*, 2019, **162**: 86-89. DOI:10.1016/j.scriptamat.

2018.10.048.

[24] WU B, YIN J, LÜ X, *et al*. Enhanced electrical properties and temperature stability of ZnF_2-modified (K, Na)NbO_3-based ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, **125**(8): 082526. DOI:10.1063/1.5054388.

[25] RANDALL C A, KIM N, KUCERA J P, *et al*. Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81**(3): 677-688. DOI:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02389.x.

[26] ZHAO Z, BUSCAGLIA V, VIVIANI M, *et al*. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics[J]. *Physical Review B*, 2004, **70**(2): 024107. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.024107.

[27] MARTON P, RYCHETSKY I, HLINKA J. Domain walls of ferroelectric $BaTiO_3$ within the Ginzburg-Landau-Devonshire phenomenological model [J]. *Physical Review B*, 2010, **81**(14): 144125. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.144125.

[28] WANG R P, WANG K, YAO F Z, *et al*. Temperature stability of lead-free niobate piezoceramics with engineered morphotropic phase boundary [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98**(7): 2177-2182. DOI:10.1111/jace.13604.

[29] WANG D, FOTINICH Y, CARMAN G P. Influence of temperature on the electromechanical and fatigue behavior of piezoelectric ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, **83**(10): 5342-5350. DOI:10.1063/1.367362.

[30] WANG K, YAO F Z, JO W, *et al*. Temperature-insensitive (K, Na)NbO_3-based lead-free piezoactuator ceramics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(33): 4079-4086. DOI:10.1002/adfm.201203754.

□