

专题：电介质材料和物理

Mn 掺杂对  $\text{KNbO}_3$  和  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  无铅钙钛矿陶瓷铁电压电性能的影响\*徐泽<sup>1)</sup> 娄路遥<sup>1)</sup> 赵纯林<sup>1)</sup> 汤浩正<sup>1)</sup> 刘亦轩<sup>1)</sup> 李昭<sup>1)</sup>  
齐晓梅<sup>2)</sup> 张波萍<sup>2)†</sup> 李敬锋<sup>1)</sup> 龚文<sup>3)‡</sup> 王轲<sup>1)††</sup>

1) (清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

2) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

3) (浙江清华长三角研究院, 先进陶瓷材料与器件研究中心, 嘉兴 314006)

(2020年2月24日收到; 2020年3月9日收到修改稿)

$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  基无铅压电陶瓷具有出色的综合铁电压电性能, 已经初步满足了部分实际应用场景的需求. 近期的研究发现, 某些元素的掺杂对优化  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  基陶瓷的机电耦合性能起着至关重要的作用. 本文将  $\text{MnO}_2$  添加到  $\text{KNbO}_3$  和  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  两种压电陶瓷中, 对比研究了 Mn 掺杂对两种陶瓷微观结构和宏观电学性能的不同影响, 分析了造成这些差异的微观物理机理. 实验结果表明, 掺杂后的两种陶瓷中均存在  $\text{Mn}^{2+}$ . Mn 掺杂会使  $\text{KNbO}_3$  陶瓷的铁电畴尺寸减小、居里温度降低、拉曼光谱中的振动峰宽化、相变过程变得弥散, 并呈现出束腰电滞回线和可回复的双极场致应变曲线; 在  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  陶瓷中掺杂 Mn 后, 其性能变化却显著不同, 陶瓷的铁电畴尺寸无明显变化、居里温度未发生变化、拉曼光谱中的振动峰未发生宽化, 呈现出饱和的矩形电滞回线和不可回复的双极场致应变曲线. 这可能是因为,  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  陶瓷相比  $\text{KNbO}_3$  陶瓷具有更大的离子无序度和晶格畸变, 从而使得 Mn 掺杂所产生的影响相对减小.

关键词: 铌酸钾, 铌酸钾钠, 缺陷偶极子, 锰掺杂

PACS: 77.84.-s, 77.84.Ek, 77.80.B-

DOI: 10.7498/aps.69.20200277

## 1 引言

几十年来, 铅基压电陶瓷材料 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , PZT 等) 已经广泛应用于传感器、驱动器等重要领域<sup>[1]</sup>. 然而, 尽管铅基压电材料具有优异的机电耦合性能, 但含铅材料对环境的危害性很大. 随着人们环保意识的日益提高, 探索无铅压电材料取代含铅材料已成为重要的研究方向<sup>[1-4]</sup>. 2004年, 日本

的 Saito 等<sup>[5]</sup> 采用特殊工艺制备出了高性能的铌酸钾钠 ( $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ , KNN) 基结构陶瓷材料, 其性能与部分主流铅基压电陶瓷材料性能相当. 自此, KNN 被认为是非常有潜力的无铅压电陶瓷材料之一<sup>[6-8]</sup>. 在过去十年中, 世界各国的研究人员致力于通过元素掺杂 (例如 Li, Ta, Sb, Bi 和 Zr 等) 在室温附近构造多晶型相变 (polymorphic phase transition, PPT) 或者准同型相界 (morphotropic phase boundary, MPB) 来提高 KNN 基压

\* 国家自然科学基金优秀青年科学基金 (批准号: 51822206)、科学挑战专题 (批准号: TZ2018003) 和清华大学自主科研计划 (批准号: 20183080006) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bpzhang@ustb.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: gongwen@tsinghua-zj.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: wang-ke@tsinghua.edu.cn

电材料的压电常数  $d_{33}$ <sup>[9–16]</sup>. Tao 等<sup>[17]</sup> 研究发现所制备的  $(0.96-x)\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-0.04\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3-0.4\%\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{AgSbO}_3$  陶瓷体系的  $d_{33}$  最高可达  $650 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ; Zhang 等<sup>[18]</sup> 发现在  $0.92(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.02(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaZrO}_3$  陶瓷中加入 1.5 wt%  $\text{MnO}_2$  后, 陶瓷不仅具有较高的  $d_{33}$  ( $340 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ), 还具有较好的温度稳定性, 从而使 KNN 基压电陶瓷更有可能走向实际应用.

通常来讲, 只需要引入一种掺杂元素, 即可于室温下在 KNN 无铅陶瓷中构建出 PPT 或 MPB, 但 KNN 陶瓷中掺杂较少的元素时却很难获得较高的  $d_{33}$ <sup>[19]</sup>. 因此, 研究人员通常同时使用多种掺杂元素以期望获取更高的性能<sup>[7,14–18,20]</sup>. 例如, 在 KNN 陶瓷中只添加 Li 就可以在室温附近构建四方相 (tetragonal system, T)、正交相 (orthorhombic system, O) 共存的 PPT 结构, 但其  $d_{33}$  仅为  $200 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$  左右<sup>[19]</sup>. 而掺杂 Sb, Bi, Zr, Fe 和 Ag 后, 体系仍然是多相共存结构, 但其  $d_{33}$  却可以提高至  $650 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ <sup>[17]</sup>. 由此可见, 构建特定的相结构只是压电陶瓷具有高压电性能的必要条件, 而某些特定元素的掺杂可能对陶瓷压电性能的提升起着至关重要的作用.

铌酸钾 ( $\text{KNbO}_3$ , KN)<sup>[21,22]</sup> 和 KNN<sup>[23–25]</sup> 是两种典型的简单成分铌酸盐钙钛矿无铅压电材料, 二者具有相似的晶体结构和相变顺序, 以及相近的相变温度. 然而, 在室温下, KNN 陶瓷的  $d_{33}$  比 KN 陶瓷超出近 30%. 到目前为止尚无法完全地解释造成这种现象的微观物理机理. 因此, 理解 KN 和 KNN 陶瓷宏观性能差异的微观机制, 对于进一步优化 KNN 基无铅压电陶瓷的综合性能具有重要意义. 本工作使用多种测试手段, 对比研究了 Mn 掺杂对 KN 和 KNN 陶瓷相结构、微观形貌和宏观电学性能的不同影响, 分析了以氧空位为代表的缺陷对陶瓷铁电压电性能的影响规律, 进而尝试提出了产生此种差异的微观机制.

## 2 实验部分

### 2.1 实验工艺

本文采用传统固相法制备了 KN,  $\text{KNbO}_3-2 \text{ wt}\% \text{ Mn}$  (KN-Mn), KNN 和  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-2 \text{ wt}\% \text{ Mn}$  (KNN-Mn) 无铅钙钛矿陶瓷. 原料均

是由国药集团化学试剂有限公司生产, 分别为:  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.8%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.95%) 和  $\text{MnO}_2$  (98.8%). 首先, 按照 KN 和 KNN 的化学计量比将  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  放入装有氧化锆磨球的尼龙罐中, 以酒精为介质球磨 24 h 后干燥; 将干燥的粉末在  $650-750 \text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 4 h; 然后, 将煅烧后的粉末进行二次球磨 24 h, 干燥、研磨, 制备出 KN 和 KNN 粉末. 根据质量比, 分别将一定量的  $\text{MnO}_2$  加入到 KN 和 KNN 粉末中, 并再次球磨 24 h 使其均匀混合, 而后干燥、研磨制备出 KN-Mn 和 KNN-Mn 粉末. 将合成的四种粉末干压制成直径为 10 mm 的圆片, 再在 150 MPa 下冷等静压 2 min. 最后将这些圆片在  $1020-1120 \text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 2–4 h.

将烧结后的陶瓷抛光至 1 mm 以进行微观形貌和结构表征. 为测试陶瓷的铁电压电性能, 在其表面涂覆银浆后于  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 30 min 形成银电极. 用已烧好银电极的样品进行铁电性能测试; 将样品在  $3 \text{ kV}/\text{mm}$  的电场下、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$  的硅油浴中极化 30 min. 经极化的样品在室温状态下老化 24 h 后再进行铁电压电性能测试.

### 2.2 测试方法

用高分辨率 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD, Rigaku, D/Max 2500, 东京, 日本) 对抛光后的样品进行晶体结构表征; 使用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, JSM-6460 LV, JEOL, 东京, 日本) 表征样品经热腐蚀后的表面形貌; 使用具有压电力显微功能的原子力显微镜 (MFP-3D, Asylum Research, 美国) 进行微观铁电畴测试; 利用 EMX plus 10/12 电子自旋共振 (electron spin resonance, ESR) 波谱仪在 Bruker X 波段 (9.4 GHz) 上进行 ESR 测试; 利用拉曼光谱 (LabRAM HR, HoRIBA Jobin Yvon, France, 法国) 研究样品的相结构; 利用阿基米德排水法测量样品的密度; 使用阻抗分析仪 (TH2827, 常州市同惠电子股份有限公司, 中国) 分析样品介电常数和介电损耗随温度的变化情况; 利用铁电压电综合测试系统 (aixACCT Systems GmbH, TF1000 Analyzer, 德国) 测试电滞回线和场致应变曲线; 采用准静态  $d_{33}$  测试仪 (ZJ-3A, 中国科学院声学研究所, 北京, 中国) 测量室温下的  $d_{33}$ ; 使用阻抗分析仪 (HP 4294A, Palo Alto, 美国) 测出谐振谱和

相角  $\theta_{\max}$ , 并依据电气和电子工程师协会 (IEEE) 标准 [26], 通过谐振峰、反谐振峰计算出机电耦合系数  $k_p$  和机械品质因数  $Q_m$ .

### 3 结果与讨论

#### 3.1 微观形貌与结构分析

图 1 分别为 KN, KN-Mn, KNN 和 KNN-Mn 四种陶瓷与正交相 KN 粉末标准衍射卡片 (PDF#32-0822) 的 XRD 图谱. 从图 1 可以观察到, 所有样品均呈现典型的钙钛矿结构, 没有杂相出现. 图 2 表征了 KN, KN-Mn, KNN 和 KNN-Mn 陶瓷经热腐蚀后的表面形貌. 图像显示四种陶瓷的晶粒均为多边形块状, KNN 陶瓷的晶粒尺寸在 Mn 掺杂后明显增大.  $MnO_2$  在 KNN 陶瓷烧结过程中可能起到了助烧的作用, 从而促进晶粒长大 [2,27]. 从表 1 所列的相对密度的变化可以发现, 在 Mn 掺杂之后, KN 陶瓷的相对密度从 92.0% 提高至 95.1%, KNN 陶瓷的相对密度从 94.9% 变为 94.3%. 由于使用阿基米德排水法测量陶瓷片密度的方法存在一定的误差 [28], 所以认为 Mn 掺杂后 KNN 陶瓷的致密度变化不显著.

图 3 显示了利用压电力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM) 观察到的铁电畴形貌图. Mn 掺杂前, KN 和 KNN 陶瓷都显示出较大尺寸、较为规则的畴形貌. 在 Mn 掺杂后, KN-Mn 陶瓷中的铁电畴尺寸明显减小; KNN-Mn 陶瓷中的铁电畴尺寸虽然变化不大, 但铁电畴的形状变化明显. 因此, Mn 掺杂会较明显地改变 KN 和 KNN 陶瓷中铁电畴的形貌. 为了研究 Mn 掺杂在 KN 和 KNN 陶瓷中的价态, 对样品进行了 ESR 测试. 图 4(a) 和图 4(b) 分别显示了 KN-Mn 和 KNN-Mn 陶瓷在 X 波段的 ESR 谱. 由电子自旋共振原理可知, 具有奇数个未成对电子的  $Mn^{2+}(3d^5)$  会表现出自旋共振现象, 即在特定频率电磁波的作用下未成对电子会发生能级间的共振跃迁, 从而在 ESR 谱

中表现出共振强度的变化 [29,30]. 如图 4 所示, KN-Mn 和 KNN-Mn 陶瓷在 3400 G ( $1\text{ G} = 10^{-4}\text{ T}$ ) 左右均具有明显的共振强度变化, 这表明两种陶瓷中都存在  $Mn^{2+}$  [31,32], 而具有偶数个未成对电子的  $Mn^{3+}(3d^4)$  不会表现出自旋共振现象, 因此 ESR 谱无法证明在两个系统中是否有  $Mn^{3+}$  的存在.

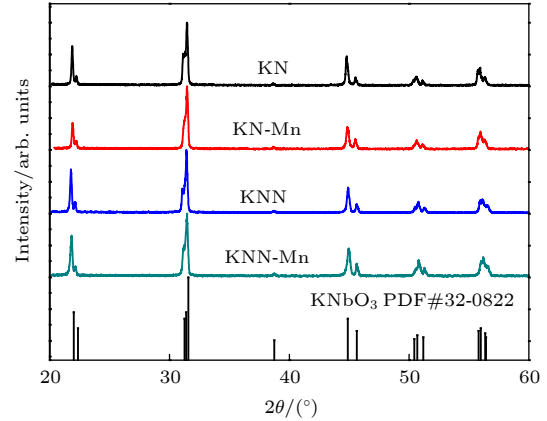


图 1 KN, KN-Mn, KNN 和 KNN-Mn 陶瓷 XRD 图谱  
Fig. 1. XRD patterns of KN, KN-Mn, KNN, and KNN-Mn ceramics.

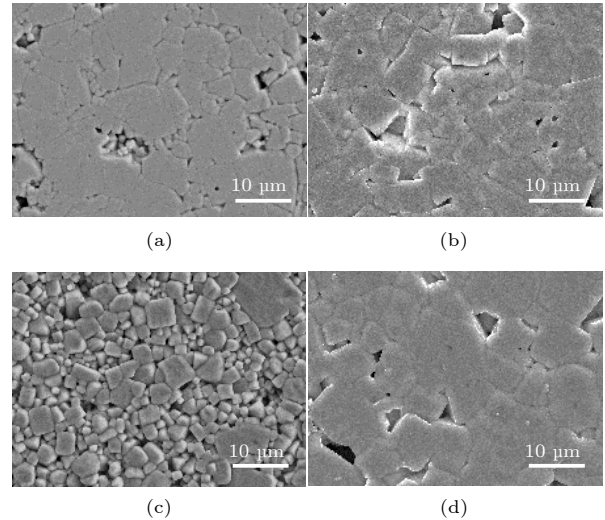


图 2 经热腐蚀的表面 SEM 形貌图 (a) KN 陶瓷; (b) KN-Mn 陶瓷; (c) KNN 陶瓷; (d) KNN-Mn 陶瓷

Fig. 2. SEM images of the thermally etched surface: (a) KN, (b) KN-Mn, (c) KNN, (d) KNN-Mn ceramics.

表 1 KN, KN-Mn, KNN 和 KNN-Mn 陶瓷的相对密度、压电性能和介电性能  
Table 1. Relative density, piezoelectric and dielectric properties of KN, KN-Mn, KNN, and KNN-Mn ceramics.

	$d_{33}/pC \cdot N^{-1}$	Relative density/%	$k_p$	$Q_m$	$\theta_{\max}/(^{\circ})$	$\tan\delta$	$\epsilon_r$ (1 kHz)
KN	90	92.0	0.26	177	66	0.042	576
KN-Mn	83	95.1	0.27	185	77	0.015	526
KNN	115	94.9	0.29	85	64	0.060	393
KNN-Mn	109	94.3	0.32	330	83	0.024	355



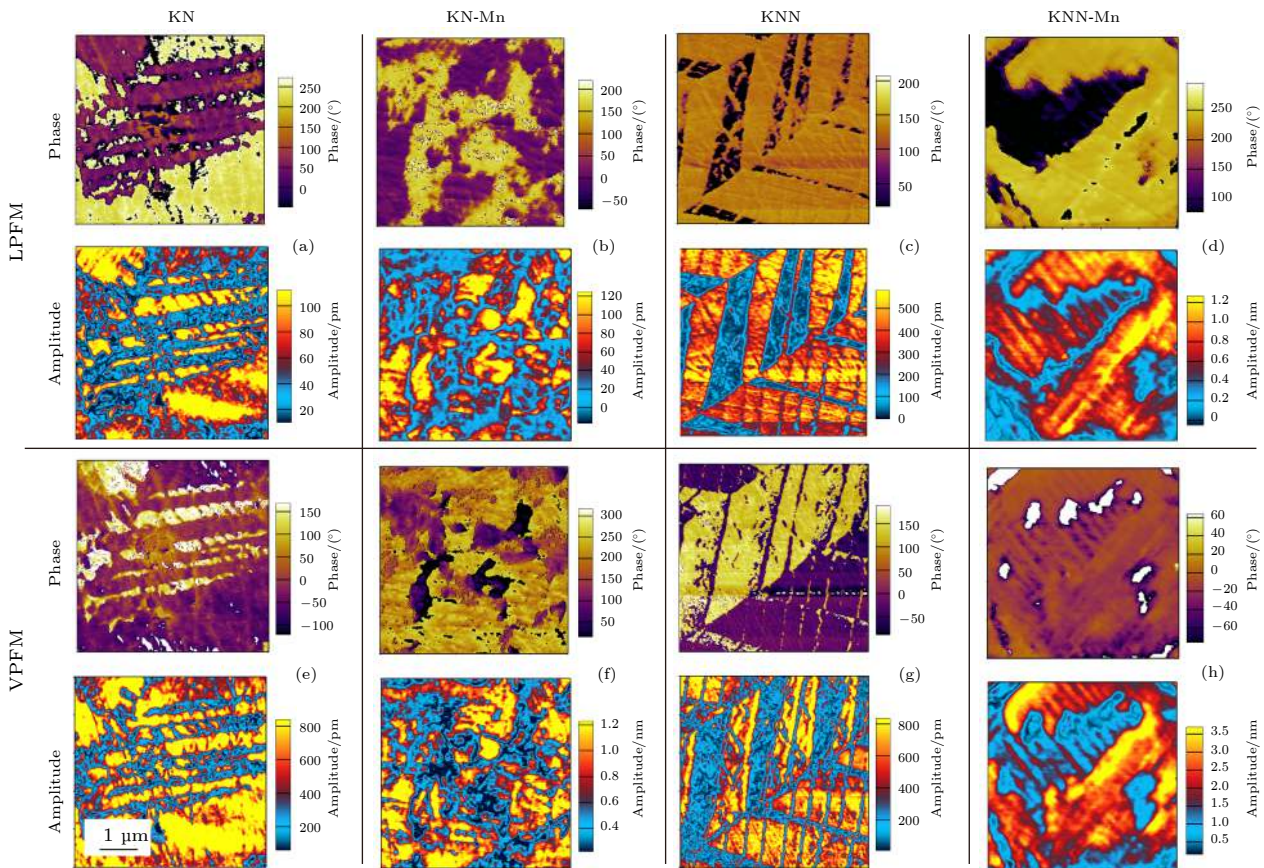


图 3 (a)–(d) 纵向压电响应模式 (VPFM)、(e)–(h) 横向压电响应模式 (LPFM) 下测试的未极化 KN, KN-Mn, KNN, KNN-Mn 陶瓷的铁电畴形貌图

Fig. 3. Domain images of unpoled KN, KN-Mn, KNN, KNN-Mn ceramics tested in (a)–(d) vertical piezoresponse force microscopy (VPFM) and (e)–(h) lateral piezoresponse force microscopy (LPFM).

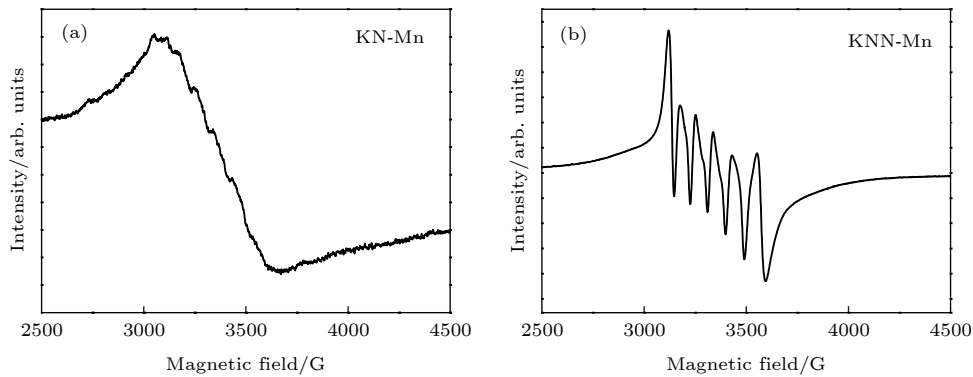


图 4 X 波段 ESR 谱图 (a) KN-Mn 陶瓷; (b) KNN-Mn 陶瓷

Fig. 4. X-band ESR spectra: (a) KN-Mn ceramics; (b) KNN-Mn ceramics.

拉曼散射对晶格畸变具有很高的灵敏度, 因此可以用来分析精细的物相结构和不同化学键的光学振动模. 钙钛矿正交相结构的典型光学振动模为  $4A_1+4B_1+3B_2+A_2$ , 它们都具有拉曼活性<sup>[33,34]</sup>. 图 5 显示了室温下未被极化的 KN, KN-Mn, KNN 和 KNN-Mn 陶瓷的拉曼散射光谱图. 图 5 中

KN 陶瓷拉曼声子振动峰的位置与报道<sup>[33,34]</sup>中一致, 在 KN-Mn 陶瓷拉曼光谱中也可以观察到 KN 陶瓷中的所有振动峰. 然而, 在 KN-Mn 陶瓷拉曼光谱中  $296\text{ cm}^{-1}$  处, 振动峰呈现出宽化的现象, 对应于铌离子与氧八面体的振动. 这种宽化是由于 Mn 离子进入  $\text{NbO}_6$  八面体中所产生的, Mn

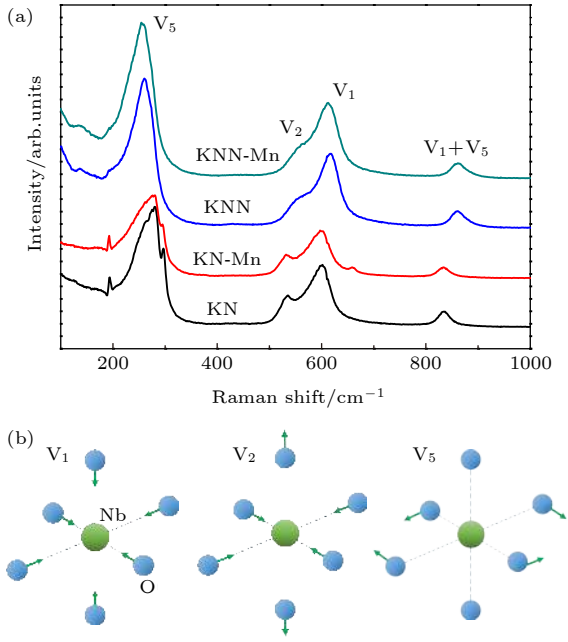


图 5 (a) KN, KN-Mn, KNN 和 KNN-Mn 陶瓷的拉曼散射光谱图; (b) NbO<sub>6</sub> 八面体三种内部振动模的示意图, 其中 V<sub>1</sub> 和 V<sub>2</sub> 为拉伸振动模、V<sub>5</sub> 为弯曲振动模

Fig. 5. (a) Raman spectra of KN, KN-Mn, KNN, KNN-Mn ceramics; (b) schematic illustration of three internal vibrational modes of NbO<sub>6</sub> octahedra. V<sub>1</sub> and V<sub>2</sub> are stretching modes, and V<sub>5</sub> is bending mode.

离子的掺入很可能引起了离子无序度增大和晶格畸变, 从而在拉曼光谱中表现为宽化的散射谱线 [35,36]. 离子无序度增大和晶格畸变还可能破坏铁电畴的长程有序性, 从而导致 KN-Mn 陶瓷铁电畴尺寸减小 (如图 3 所示). 此外, 在 KN 和 KN-Mn 陶瓷中的低频位置 (194 cm<sup>-1</sup>) 出现了 1 个窄峰, 它是 A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub> 的混合模式; 在 261, 272 和 289 cm<sup>-1</sup> 处还有 3 个波段相互重叠, 分别属于 B<sub>1</sub>(TO), A<sub>1</sub>(LO) 和 A<sub>1</sub>(LO) + A<sub>1</sub>(TO) 振动模 [37]. 比较 KN (或 KN-Mn) 和 KNN (或 KNN-Mn) 陶瓷的拉曼光谱可以发现, 部分 K 被 Na 替换后低频声子振动峰 (279 cm<sup>-1</sup>) 会向低频方向移动, 而高频声子振动峰 (535, 598 和 834 cm<sup>-1</sup>) 向高频方向移动. 由于 K<sup>+</sup> 与 Na<sup>+</sup> 的离子半径和质量不同, 导致 A 位的原始能级扰动, 致使具有较低能量的光学声子能量减少, 具有较高能量的光学声子能量增加, 分别表现为低频和高频声子的红移和蓝移 [37]. 该现象说明无论 Mn 离子是否存在, Na<sup>+</sup> 的引入都改变了 KN 陶瓷中的局域晶体结构. 从图 5 还可以发现, Mn 掺杂导致 KN 陶瓷在 200 和 300 cm<sup>-1</sup> 之间、500 和 600 cm<sup>-1</sup> 之间以及 800 和 900 cm<sup>-1</sup> 之

间的 3 处拉曼峰变得平缓, 说明 Mn 离子的掺入对 KN 陶瓷的晶格振动产生了较显著的影响. 部分 K<sup>+</sup> 被 Na<sup>+</sup> 取代使得 KNN 陶瓷相比 KN 陶瓷具有较大的离子无序度和晶格畸变, 这导致在 Mn 掺杂后, KNN 陶瓷中的离子无序度和晶格畸变所受影响相对较小, 所以表现在拉曼光谱上 Mn 掺杂对 KNN 陶瓷的影响相对较小.

### 3.2 宏观电学性能分析

图 6 分别表示未极化的 KN, KN-Mn, KNN 和 KNN-Mn 陶瓷相对介电常数和介电损耗随温度的变化. 在 220 °C 和 420 °C 左右观察到 2 个峰, 分别对应于正交-四方 (O-T) 相变温度 (T<sub>O-T</sub>) 和居里温度 (T<sub>C</sub>). Mn 掺杂 KN 陶瓷的 O-T 相变峰出现明显宽化, 这是因为 Mn 掺杂增大了 KN 陶瓷的离子无序度和晶格畸变, 所以 O-T 相变峰出现弥散现象. 这与拉曼测试的振动峰变化相对应. 但是由于 KNN 陶瓷中 Na<sup>+</sup> 的存在, 已经使其具有相对较大的离子无序度和晶格畸变, Mn 掺杂对离子无序度和晶格畸变的进一步影响被弱化, 所以在 KNN 陶瓷中 O-T 相变峰的宽化现象并不明显. Mn 掺杂还导致 KNN 陶瓷的 T<sub>O-T</sub> 减小约 30 °C,

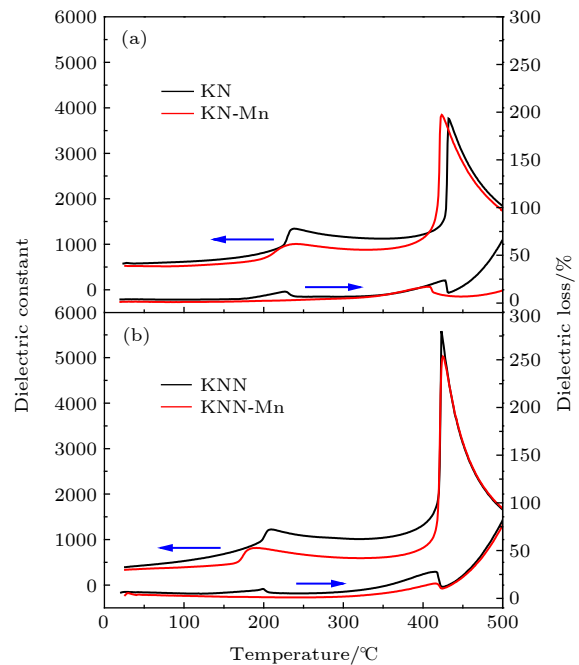


图 6 陶瓷的相对介电常数和介电损耗随温度的变化 (a) KN, KN-Mn 陶瓷; (b) KNN, KNN-Mn 陶瓷

Fig. 6. Temperature dependence of dielectric permittivity and dielectric loss of unpoled for ceramics: (a) KN, KN-Mn ceramics; (b) KNN, KNN-Mn ceramics.



这与 Mgbemere 等<sup>[11]</sup>的报道结果一致,即在 KNN 陶瓷中进行元素掺杂普遍使其  $T_{O-T}$  减小<sup>[38]</sup>. 除此之外, Mn 掺杂对两种陶瓷的影响差异还在于  $T_C$  的变化. Mn 掺杂后 KNN 陶瓷的  $T_C$  没有明显变化,而 Mn 掺杂后 KN 陶瓷的  $T_C$  却明显降低. 这是因为 Mn 离子在 KN 陶瓷中很可能替换  $B$  位的  $Nb^{5+}$ , 对  $B$  位替换产生的晶格畸变会使陶瓷  $c/a$  比下降,四方相稳定性降低<sup>[4,31]</sup>,向立方相转变的能量势垒降低,所以 KN 陶瓷的  $T_C$  会有明显的降低. 而在 KNN 陶瓷中,因为 Na 对 K 的替换可能会弱化 Mn 掺杂所产生的晶格畸变程度,所以  $T_C$  没有明显变化. 从图 6 还可以发现 Mn 掺杂会同时降低两种陶瓷在室温到  $T_C$  附近范围内的介电常数和介电损耗. 这可能是因为 Mn 掺杂诱导的氧空位容易对极化进行钉扎而产生的<sup>[39]</sup>. 此外, Mn 元素可变的价态可以减少陶瓷中被激发的自由电子数量,这也会导致陶瓷介电损耗降低<sup>[4]</sup>. 室温下 KN, KN-Mn, KNN 和 KNN-Mn 陶瓷的压电和介电性能如表 1 所列. Mn 掺杂后 KN 与 KNN 陶瓷的  $d_{33}$  和  $k_p$  基本不变,但 KNN 陶瓷的  $Q_m$  提高了近 3 倍(从 85 增加到 330). 这可能和 Mn 离子在 KN 和 KNN 陶瓷中的占位以及产生缺陷的存在形式有关. 对于 PZT 体系,普遍认为 Mn 离子占据钙钛矿  $ABO_3$  结构的  $B$  位<sup>[30,32]</sup>; 但 KNN 体系中关于 Mn 离子占位的研究仍在进行之中,在复杂成分中 Mn 离子可能同时占  $A, B$  位<sup>[32]</sup>,但在简单成分中一般认为 Mn 离子占  $B$  位<sup>[4,24]</sup>.

图 7(a)—(d) 是 KN 和 KN-Mn 陶瓷的电滞回线和场致应变曲线. KN 陶瓷呈现出饱和的矩形电滞回线,但 Mn 掺杂后转变为束腰电滞回线,剩余极化强度接近于零. 同时,在 KN-Mn 陶瓷中呈现出与 KN 陶瓷不同的可回复的双极场致应变曲线. 图 7(e)—(h) 分别是 KNN 和 KNN-Mn 陶瓷的电滞回线和双极场致应变曲线. 与 Mn 在 KN 陶瓷中的作用不同, Mn 掺杂的 KNN 陶瓷呈现出饱和的电滞回线和蝶形双极场致应变曲线. 从点缺陷的短程有序对称一致性原理<sup>[40,41]</sup>出发,可以解释 KN-Mn 陶瓷中出现的束腰电滞回线现象. Mn 离子最有可能取代 KN 陶瓷中的  $Nb^{5+}$ , 为保持电中性,晶格中出现氧空位<sup>[11]</sup>. 掺杂 Mn 离子后,晶胞由立方相转变为四方相时, Mn 离子会沿立方相的六个等效氧位方向之一发生位移,此时 Mn 离子不是氧八

面体的几何中心. 由库仑作用定律可知,氧空位容易迁移到距 Mn 离子最近的氧位. 迁移后的氧空位容易与相邻的 Mn 离子形成与晶胞对称性一致的缺陷偶极子,缺陷偶极子的极化与自发极化取向一致<sup>[41]</sup>. 对含有缺陷偶极子的 KN-Mn 陶瓷施加电场时,自发极化会随着外电场发生翻转. 但是氧空位的迁移速率相对较低,相应缺陷偶极子依旧会保持原有的方向. 当外加电场降低时,缺陷偶极子的存在会为自发极化提供一个本征的回复力,驱动铁电畴沿缺陷偶极子方向发生重排;当电场降为零时,自发极化重新回到初始状态,整个陶瓷的铁电畴恢复到施加电场之前的无序状态. 在宏观上,卸载电场后剩余极化强度和剩余应变减小,甚至恢复为零. 经过反向施加电场循环,形成了图 7 的束腰电滞回线和可回复的双极场致应变曲线<sup>[40-42]</sup>.

然而, Mn 掺杂对 KNN-Mn 陶瓷的影响则不同. Voas 等<sup>[43]</sup>认为在 KNN 陶瓷中,取代  $K^+$  的  $Na^+$  倾向于偏离  $A$  位中心,因此, KNN-Mn 陶瓷中氧空位的迁移不仅受制于对称一致性原理,还要考虑  $Na^+$  偏离  $A$  位中心的影响. 除此之外,  $Na-O$  和  $K-O$  的键强不同导致  $Na^+$  对氧空位迁移的束缚力不同于  $K^+$ , 这也会影响氧空位的分布<sup>[44]</sup>. 加之  $Na^+$  的随机分布,更容易导致 KNN-Mn 陶瓷中氧空位的分布也是随机的,这不同于 KN-Mn 陶瓷中主要由自发极化方向限制. 所以 KNN-Mn 陶瓷中的氧空位相比 KN-Mn 陶瓷中较为无序,不容易和 Mn 离子耦合生成短程有序的缺陷偶极子,在极化过程中不具有类似于 KN-Mn 陶瓷中自发极化的回复力. 所以, KNN-Mn 陶瓷并未呈现类似 KN-Mn 陶瓷的束腰电滞回线和可回复的双极场致应变曲线. 与图 3 相对应, KN-Mn 中的小畴也可能是与其晶格中缺陷偶极子的分布相关,原本较大的铁电畴(图 3(a) 和图 3(e)) 被“切割”成较小的铁电畴(图 3(b) 和图 3(f)). 相比之下,由于 Mn 掺杂后 KNN-Mn 陶瓷中存在较多氧空位,这可能导致铁电畴形状发生变化,但是这些氧空位难以形成短程有序的缺陷偶极子,因此保留了连续的铁电畴形态<sup>[45-47]</sup>. 然而,不排除 KNN-Mn 陶瓷中带电荷的氧空位在 PFM 测试中造成了非铁电畴的响应,从而混淆了测试的结果与分析. 还需要在未来进行更多的实验对材料进行表征,以确认该材料的真实铁电畴结构.

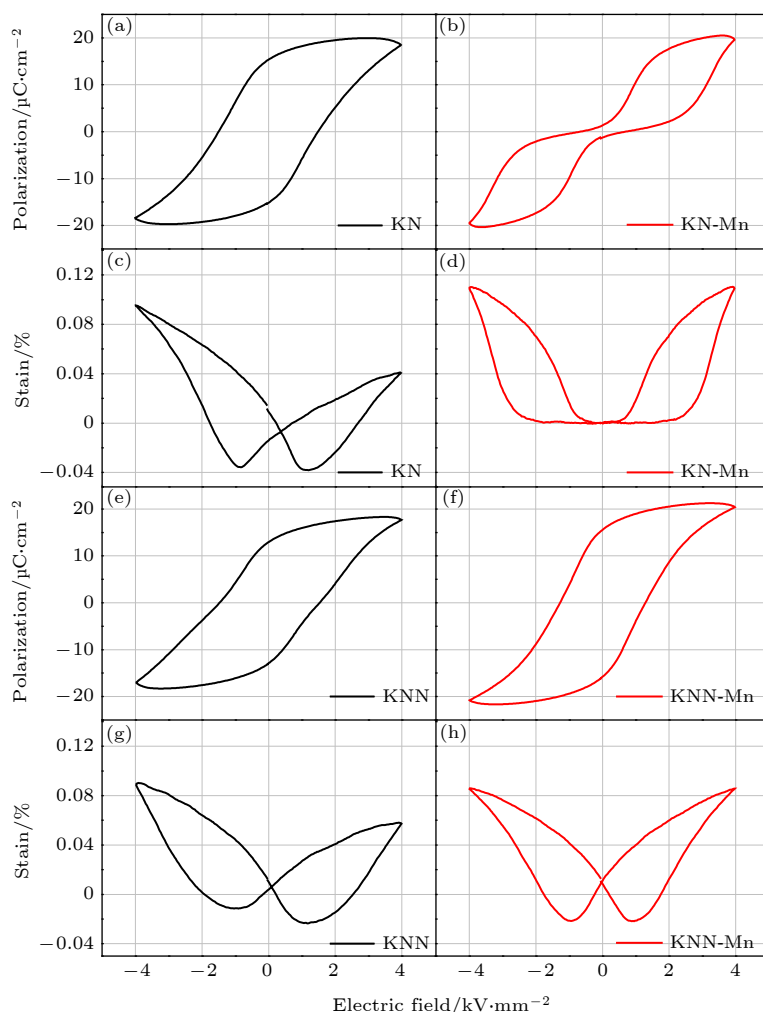


图 7 (a) KN, (b) KN-Mn, (e) KNN, (f) KNN-Mn 陶瓷的电滞回线; (c) KN, (d) KN-Mn, (g) KNN, (h) KNN-Mn 陶瓷的双极场致应变曲线

Fig. 7. Polarization hysteresis loops of (a) KN, (b) KN-Mn, (e) KNN, (f) KNN-Mn ceramics; bipolar piezoelectric strain curves of (c) KN, (d) KN-Mn, (g) KNN, (h) KNN-Mn ceramics.

## 4 结 论

本文采用传统固相法制备了  $\text{KNbO}_3$ - $x\text{wt}\%$  Mn 和  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $x\text{wt}\%$  Mn 陶瓷 ( $x = 0, 2$ ), 并讨论了 Mn 掺杂对两种陶瓷样品铁电和压电性能的影响. ESR 谱表明, 两种 Mn 掺杂的陶瓷中都存在  $\text{Mn}^{2+}$ . 在 KN-Mn 陶瓷中, Mn 离子的掺入可能引起了离子无序度的增大, 导致拉曼光谱中振动峰宽化, 同时使铁电畴尺寸减小. 在 KN-Mn 陶瓷中, 氧空位容易和 Mn 离子耦合产生缺陷偶极子, 样品表现出束腰电滞回线和可回复的双极场致应变曲线. 然而, 由于部分 K 被 Na 替换, KNN 中存在着相对较大的离子无序度和晶格畸变, 这弱化了 Mn 掺杂的影响.  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的差异或许还会影

响氧空位的迁移和分布, 使得 KNN-Mn 陶瓷中不易产生短程有序的缺陷偶极子. 本工作将为通过调控元素掺杂来制备高性能 KNN 基压电陶瓷提供重要参考.

感谢中国科学院强磁场科学中心的陈峰教授对 ESR 测试的大力支持及相关部分的讨论.

## 参考文献

- [1] Wang K, Malič B, Wu J 2018 *MRS Bull.* **43** 607
- [2] Thong H C, Zhao C, Zhou Z, Wu C F, Liu Y X, Du Z Z, Li J F, Gong W, Wang K 2019 *Mater. Today* **29** 37
- [3] Wu J G, Gao X Y, Chen J G, Wang C M, Zhang S J, Dong S X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 207701 (in Chinese) [吴金根, 高翔宇, 陈建国, 王春明, 张树君, 董蜀湘 2018 *物理学报* **67** 207701]
- [4] Liu T, Ding A L, He X Y, Zheng X S, Qiu P S, Cheng W X 2007 *J. Inorg. Mater.* **22** 469 (in Chinese) [刘涛, 丁爱丽, 何夕

- 云, 郑鑫森, 仇萍荪, 程文秀 2007 *无机材料学报* **22** 469]
- [5] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M 2004 *Nature* **432** 84
- [6] Koruza J, Bell A J, Frömling T, Webber K G, Wang K, Rödel J 2018 *J. Materiomics* **4** 13
- [7] Liu Q, Zhang Y, Gao J, Zhou Z, Yang D, Lee K Y, Studer A, Hinterstein M, Wang K, Zhang X, Li L, Li J F 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 355
- [8] Zhang J, Pan Z, Guo F F, Liu W C, Ning H, Chen Y B, Lu M H, Yang B, Chen J, Zhang S T, Xing X, Rödel J, Cao W, Chen Y F 2015 *Nat. Commun.* **6** 1
- [9] Wang Y, Luo C, Wang S, Chen C, Yuan G, Luo H, Viehland D 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 1900949
- [10] Wu J, Xiao D, Zhu J 2015 *Chem. Rev.* **115** 2559
- [11] Mgbemere H E, Herber R P, Schneider G A 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 1729
- [12] Cheng X, Wu J, Lou X, Wang X, Wang X, Xiao D, Zhu J 2014 *ACS Appl. Mater. Inter.* **6** 750
- [13] Hao J, Li W, Zhai J, Chen H 2019 *Mat. Sci. Eng. R* **135** 1
- [14] Wang K, Yao F Z, Jo W, Gobeljic D, Shvartsman V V, Lupascu D C, Li J F, Rödel J 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 4079
- [15] Yao F Z, Wang K, Jo W, Webber K G, Comyn T P, Ding J X, Xu B, Cheng L Q, Zheng M P, Hou Y D, Li J F 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 1217
- [16] Zheng T, Wu J, Xiao D, Zhu J 2018 *Prog. Mater. Sci.* **98** 552
- [17] Tao H, Wu H, Liu Y, Zhang Y, Wu J, Li F, Lü X, Zhao C, Xiao D, Zhu J, Pennycook S J 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 13987
- [18] Zhang M H, Wang K, Du Y J, Dai G, Sun W, Li G, Hu D, Thong H C, Zhao C, Xi X Q, Yue Z X, Li J F 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 3889
- [19] Wang K, Shen Z Y, Zhang B P, Li J F 2014 *J. Inorg. Mater.* **29** 13 (in Chinese) [王轲, 沈宗洋, 张波萍, 李敬锋 2014 *无机材料学报* **29** 13]
- [20] Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, Setter N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 182905
- [21] Birol H, Damjanovic D, Setter N 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 1754
- [22] Kim D H, Joung M R, Seo I T, Hur J, Kim J H, Kim B Y, Lee H J, Nahm S 2014 *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 4193
- [23] Du H, Li Z, Tang F, Qu S, Pei Z, Zhou W 2006 *Mat. Sci. Eng. B* **131** 83
- [24] Lin D, Kwok K W, Chan H L W 2008 *J. Alloys Compd.* **461** 273
- [25] Wu L, Zhang J L, Wang C L, Li J C 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 084116
- [26] Standards Committee of the IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Society 1988 *IEEE Standard on Piezoelectricity* (New York: IEEE) ANSI/IEEE Std. 176-1987
- [27] Thong H C, Xu Z, Zhao C, Lou L Y, Chen S, Zuo S Q, Li J F, Wang K 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 836
- [28] Camargo J, Espinosa P A, Zabotto F, Ramajo L, Castro M 2020 *J. Alloys Compd.* **826** 154129
- [29] Li R 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 167303 (in Chinese) [李睿 2015 *物理学报* **64** 167303]
- [30] He L X, Li C E 2000 *J. Inorg. Mater.* **15** 293 (in Chinese) [贺连星, 李承恩 2000 *无机材料学报* **15** 293]
- [31] Kamiya T, Suzuki T, Tsurumi T, Daimon M 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 3058
- [32] Yao F Z, Zhang M H, Wang K, Zhou J J, Chen F, Xu B, Li F, Shen Y, Zhang Q H, Gu L, Zhang X W, Li J F 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 37298
- [33] Cheng L Q, Wang K, Yu Q, Li J F 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 1519
- [34] Shen Z X, Hu Z P, Chong T C, Beh C Y, Tang S H, Kuok M H 1995 *Phys. Rev. B* **52** 3976
- [35] Sundarakannan B, Kakimoto K, Ohsato H 2004 *Ferroelectrics* **302** 175
- [36] Lu P X, Xu D H, Ma Q H, Wang G M, Hou Y G, Zhou W J, Li Z X 2007 *J. Infrared Millm. W.* **26** 69 (in Chinese) [路朋献, 许德合, 马秋花, 王改民, 侯永改, 周文俊, 栗政新 2007 *红外与毫米波学报* **26** 69]
- [37] Wang Z, Gu H, Hu Y, Yang K, Hu M, Zhou D, Guan J 2010 *Cryst. Eng. Comm.* **12** 3157
- [38] Li J F, Wang K, Zhu F Y, Cheng L Q, Yao F Z 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 3677
- [39] Liu X, Xu X M, Du H L 2018 *J. Inorg. Mater.* **33** 683 (in Chinese) [刘霄, 徐小敏, 杜慧玲 2018 *无机材料学报* **33** 683]
- [40] Lee D, Jeon B C, Baek S H, Yang J S, Kim T H, Kim Y S, Yoon J G, Eom C B, Noh T W 2012 *Adv. Mater.* **24** 6490
- [41] Ren X 2004 *Nat. Mater.* **3** 91
- [42] Feng Z, Ren X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 032904
- [43] Voas B K, Usher T M, Liu X, Li S, Jones J L, Tan X, Cooper V R, Beckman S P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 024105
- [44] Steiner S, Seo I T, Ren P, Li M, Keeble D J, Frömling T 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 5295
- [45] Herber R P, Schneider G A, Wagner S, Hoffmann M J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 252905
- [46] Nakamura K, Tokiwa T, Kawamura Y 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9272
- [47] Qin Y, Zhang J, Yao W, Wang C, Zhang S 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 1027



## SPECIAL TOPIC—Dielectric materials and physics

Effect of manganese doping on ferroelectric and piezoelectric properties of  $\text{KNbO}_3$  and  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free ceramics\*

Xu Ze<sup>1)</sup> Lou Lu-Yao<sup>1)</sup> Zhao Chun-Lin<sup>1)</sup> Tang Hao-Cheng<sup>1)</sup>  
 Liu Yi-Xuan<sup>1)</sup> Li Zhao<sup>1)</sup> Qi Xiao-Mei<sup>2)</sup> Zhang Bo-Ping<sup>2)†</sup>  
 Li Jing-Feng<sup>1)</sup> Gong Wen<sup>3)‡</sup> Wang Ke<sup>1)††</sup>

1) (State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

3) (Advanced Ceramic Materials & Devices Research Center, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Zhejiang, Jiaxing 314006, China)

( Received 24 February 2020; revised manuscript received 9 March 2020 )

## Abstract

Potassium sodium niobate  $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3)$ -based lead-free piezoelectric ceramics are excellent ferroelectric materials and have been demonstrated to have many practical applications. Recent studies have revealed that chemical doping plays a crucial role in optimizing the electromechanical coupling properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based piezoelectric ceramics. In this paper,  $\text{MnO}_2$  is doped into potassium niobate ( $\text{KNbO}_3$ ) and  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics prepared by the conventional solid-state reaction method. The influences of doped Mn cation on  $\text{KNbO}_3$  and  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics including microstructure and macroscopic electrical properties are systematically investigated. The doping effects of Mn cation on the  $\text{KNbO}_3$  and  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics are significantly different from each other. For the Mn-doped  $\text{KNbO}_3$  piezoelectric ceramics, the sizes of ferroelectric domains are reduced. Meanwhile, the diffused orthorhombic-tetragonal phase transition is observed, which is accompanied by reducing dielectric loss and Curie temperature, and broadening vibration peaks in Raman spectrum. It is known that the oxygen vacancy can be formed to compensate for the charges created by the acceptor doping of Mn into the *B* site of perovskite, and thus forming a defect dipole with the acceptor center. From the ferroelectric measurement, a double hysteresis loop (*P-E* curve) and a recoverable electric-field-induced strain due to the formation of defect dipole are observed. On the contrary, for the Mn-doped  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics, the sizes of ferroelectric domains are not reduced. Meanwhile, the Curie temperature and vibration peaks in Raman spectrum are not changed. A rectangular hysteresis loop (*P-E* curve) and an unrecoverable electric-field-induced strain are observed in the ferroelectric measurement. The difference between these systems might originate from the greater ionic disorder and lattice distortion in  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics. The difference in ionic radius between  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  can affect the migration and distribution of oxygen vacancies, which makes it difficult to form stable defect dipoles in the Mn-doped  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics. The results will serve as an important reference for preparing high-performance  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based piezoelectric ceramics via chemical doping.

**Keywords:** potassium niobate, potassium-sodium niobate, defect dipoles, Mn-doping

**PACS:** 77.84.-s, 77.84.Ek, 77.80.B-

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200277

\* Project supported by the Excellent Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51822206), the Science Challenge Project, China (Grant No. TZ2018003), and the Tsinghua University Initiative Scientific Research Program, China (Grant No. 20183080006).

† Corresponding author. E-mail: [bpzhang@ustb.edu.cn](mailto:bpzhang@ustb.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [gongwen@tsinghua-zj.edu.cn](mailto:gongwen@tsinghua-zj.edu.cn)

†† Corresponding author. E-mail: [wang-ke@tsinghua.edu.cn](mailto:wang-ke@tsinghua.edu.cn)