

专题：电介质材料和物理

## 红外探测用无铅铁电陶瓷的热释电特性研究进展\*

郭少波<sup>1)2)</sup> 闫世光<sup>1)</sup> 曹菲<sup>1)</sup> 姚春华<sup>1)</sup> 王根水<sup>1)2)3)†</sup> 董显林<sup>1)2)3)‡</sup>

1) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050)

2) (中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049)

3) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(2020年2月27日收到; 2020年4月14日收到修改稿)

铁电陶瓷具有优异的热释电性能, 是红外探测器的核心敏感元材料, 目前普遍采用铅基陶瓷材料, 发展无铅铁电陶瓷用于热释电红外探测是近年来电介质物理与材料的一个热点. 本文综述了无铅铁电陶瓷的热释电性能研究进展, 主要包括钛酸钡基、钛酸铋钠基、铌酸锶钡基、铌酸钾钠基等系列铁电陶瓷的热释电效应研究现状, 归纳了不同体系增强热释电效应的手段. 通过比较分析主要无铅铁电陶瓷的热释电性能和退极化性能的制约关系, 指出钛酸铋钠基陶瓷是目前最具应用潜力的无铅材料体系, 并对无铅铁电陶瓷热释电探测应用未来的发展方向进行了展望.

关键词: 铁电陶瓷, 红外探测, 热释电效应, 钙钛矿结构

PACS: 77.84.-s, 85.60.Gz, 77.70.+a, 61.66.-f

DOI: 10.7498/aps.69.20200303

## 1 引言

铁电材料在一定温度范围内不仅具有自发极化, 而且自发极化方向能随外电场作用重新取向. 在外场(电场、应力和温度等)作用下, 铁电材料的极化强度发生改变, 这是其诸多功能效应的物理基础<sup>[1,2]</sup>. 当温度改变时, 铁电材料由于极化强度发生变化而表现出电荷释放现象, 这就是铁电材料中的热释电效应. 严格来讲, 具有单一极轴点群晶体结构的极性材料中均可产生热释电效应, 而不仅局限于铁电材料中, 但由于铁电材料中极化强度更大, 热释电效应更显著, 一直以来都是非制冷红外探测技术用敏感材料研究与应用的重点<sup>[1-3]</sup>.

铁电陶瓷因制备工艺简单, 成本低, 且易于进行掺杂取代, 可在相当大的范围内调节性能, 是目

前红外探测器应用的主流敏感材料. 目前, 作为本征热释电模式工作的铁电陶瓷一般都为钙钛矿结构的含铅(Pb)材料体系, 如锆钛酸铅( $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ , PZT)陶瓷<sup>[4-7]</sup>、钙改性钛酸铅( $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ , PCT)陶瓷<sup>[8-10]</sup>、以及铌镁酸铅-钛酸铅( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ , PMN-PT)陶瓷<sup>[11-13]</sup>等. 这些体系中铅含量超过60%, 在陶瓷生产和加工过程中伴随着大量铅损耗和挥发, 会对生态环境和人体健康造成极大危害. 随着环保理念的持续深入和可持续发展战略的提出, 各国先后实施了一系列限制或禁止含铅材料使用的法令, 如欧盟的《电子设备之有害物质限量指令》(RoHS)、日本的《家用电子产品再生法》等, 我国信息产业部也出台了《电子信息产品生产污染防治管理办法》. 因此, 发展基于无铅铁电陶瓷材料的热释电红外探测器不仅是近年来电介质物理与材料的研究热点, 而

\* 国家自然科学基金(批准号: 61475176)、中国科学院仪器研制项目(批准号: YJKYYQ20170018)和中科院科技服务网络计划(STS)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [genshuiwang@mail.sic.ac.cn](mailto:genshuiwang@mail.sic.ac.cn)‡ 通信作者. E-mail: [xldong@mail.sic.ac.cn](mailto:xldong@mail.sic.ac.cn)

且在工程应用上也具有迫切性和重要价值.

本文在介绍了铁电材料的热释电效应起源、性能评价标准的基础上, 综述了当前重要的无铅铁电陶瓷热释电性能的研究进展, 主要包括: 铌青铜结构的铌酸锶钡系列铁电陶瓷、钙钛矿结构的钛酸钡基、钛酸铋钠基、铌酸钾钠基、铌酸银基等铁电陶瓷的热释电性能研究现状, 给出了各种无铅铁电陶瓷热释电性能的比较分析, 并指出了无铅铁电陶瓷应用面临的挑战和今后的发展方向.

## 2 铁电材料的热释电效应及其性能评价

铁电材料在温度上升或下降时, 总是伴随着自发极化的改变, 材料表面的自由电荷不能完全屏蔽束缚电荷, 于是出现了多余的自由电荷在附近空间形成电场, 如果与外电路连接, 即可在电路中观测到电流. 简言之, 铁电材料中热释电效应源于温度场作用下极化改变对自由电荷的吸引能力发生变化, 从而使相应表面上自由电荷增加或减少<sup>[1]</sup>, 基本原理如图 1 所示.

热释电系数  $p$  是表征热释电效应强弱的最重要参数<sup>[1-3,14-16]</sup>, 是自发极化  $P_s$  随温度变化率的量度, 定义为

$$p = \frac{dP_s}{dT}, \quad (1)$$

其中  $P_s$  为自发极化强度. 对陶瓷材料而言, 其剩余极化  $P_r$  随温度的变化率代表了热释电系数的大小, 即

$$p = \frac{dP_r}{dT}. \quad (2)$$

除热释电系数外, 热释电优值因子 FoMs, 即电流响应优值  $F_i$ 、电压响应优值  $F_v$  和探测率优值  $F_d$  等参数<sup>[14,15]</sup>, 也被用于评估材料在不同工作模

式下的器件输出响应.

器件电流响应率正比于电流响应优值

$$F_i = \frac{p}{C_v}, \quad (3)$$

器件电压响应率正比于电压响应优值

$$F_v = \frac{p}{C_v \epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (4)$$

当噪声主要来自热释电敏感元的介电损耗时, 器件比探测率正比于探测率优值

$$F_d = \frac{p}{C_v (\epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta)^{1/2}}. \quad (5)$$

(3)—(5) 式中,  $C_v$ ,  $\epsilon_r$  和  $\tan \delta$  分别是材料的体积比热容、相对介电常数和介电损耗角正切,  $\epsilon_0$  为真空介电常数. 从 (3)—(5) 式可以看出, 高器件响应需要材料具备高热释电系数、低介电常数和介电损耗、低比热容等. 实际上, 由于陶瓷材料通常用于电压模式热释电探测, 因此电压响应优值  $F_v$  对铁电陶瓷的本征热释电性能评价更为关键.

此外, 尽管热释电红外器件一般都工作在室温附近, 但是由于在器件制造中难以避免的高温工艺 (如研磨、焊接、烘干等) 以及使用过程中对温度稳定性的要求, 本征工作模式下的铁电陶瓷需要较高的居里温度  $T_C$  或退极化温度  $T_d$ , 从而保持材料极化性能和温度稳定性.

## 3 无铅铁电陶瓷的热释电特性研究

### 3.1 影响无铅铁电陶瓷热释电性能的主要因素

1) 晶体结构: 从铁电体热释电效应的起源可见, 自发极化强度及其随温度的变化是决定热释电系数的根本因素, 而自发极化和居里温度又与材料的晶体结构密切相关, 这是铁电陶瓷与晶体一致的地方. 铁电陶瓷依据晶体结构可分为钙钛矿结构、

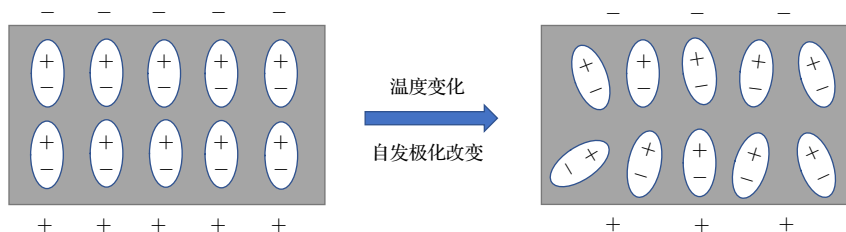


图 1 铁电材料中的热释电效应起源示意图

Fig. 1. Schematic illustration of the pyroelectric effect in ferroelectric materials.

钨青铜结构、铌酸锂结构、铋层状结构等<sup>[1]</sup>. 在无铅铁电陶瓷的热释电效应研究中, 有关钙钛矿结构的研究报道最为广泛, 以钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ , BT)、钛酸铋钠 ( $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ , BNT), 以及铌酸钾 ( $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ , KNN) 等体系为主要代表, 其中, BT 陶瓷为简单钙钛矿结构, 而 BNT 和 KNN 陶瓷晶体结构类似, 均是 A 位复合钙钛矿结构, 即 A 位由两种离子交替占据. 钨青铜结构铁电体是仅次于钙钛矿结构铁电体的第二大类铁电体, 关于其热释电效应研究同样也居于次要位置, 以铌酸锶钡 ( $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{NbO}_3$ , SBN) 体系为主要代表, 属非充满型四方钨青铜结构. 铌酸锂结构和铋层状结构无铅铁电体的热释电效应研究较少.

2) 微观结构: 铁电陶瓷与晶体的差异主要在于微结构. 陶瓷属于多晶体, 由许多小晶粒组成, 每个晶粒内部与晶体一样由原子规则排列而成, 但晶粒之间的方向不一定相同, 整体呈现各向同性状态. 对 BT 陶瓷和 PZT 陶瓷的研究发现, 晶粒尺寸对陶瓷的介电性能、居里温度、矫顽场、剩余极化强度、压电性能、热释电性能等存在不同程度的影响<sup>[17-21]</sup>, 研究者们先后提出了内应力模型、空间电荷模型、畴壁模型等以解释铁电陶瓷的晶粒尺寸效应. 其次, 对晶体结构具有明显各向异性的铁电体, 通过一定方法实现陶瓷织构化, 使得晶粒取向性排列, 可在某一方向上获得所需的最佳性能<sup>[22-25]</sup>. 此外, 陶瓷中的孔隙等缺陷也会影响其铁电、热释电性能<sup>[26,27]</sup>.

3) 极化条件: 铁电陶瓷在烧结完成后, 宏观上是各向同性的多晶体. 只有在一定温度、一定直流电场作用下并维持一定时间后, 随着晶粒中的电畴沿电场择优取向排列, 产生永久极化, 即宏观上具备极性, 才显示压电、电光和热释电等极性效应. 极化是铁电陶瓷制造工艺中最后一道工序, 不同电场、温度、时间等工艺条件的排列组合, 也会使铁电陶瓷产生性能上的差异<sup>[2,21]</sup>.

## 3.2 无铅铁电陶瓷的热释电特性研究

### 3.2.1 钛酸钡 BT 基无铅铁电陶瓷

BT 基陶瓷是研究最早、应用最广的一类无铅铁电材料, 具有优异的介电、压电和铁电性能, 是电子陶瓷最具代表性的材料之一. 钛酸钡在降温过程中经历三次相变, 120 °C 为立方顺电相-四方铁

电相变, 5 °C 为四方-正交铁电相变, -90 °C 为正交-三方铁电相变<sup>[1]</sup>.

对 BT 陶瓷热释电性能的研究最早可追溯到 20 世纪 50 年代, Perls 等<sup>[28]</sup> 采用动态热辐射方法测试了纯 BT 陶瓷在 -90—130 °C 范围的热释电响应曲线, 计算得到的室温热释电系数仅  $2.0 \times 10^{-8}$  C/(cm<sup>2</sup>·K), 且 BT 陶瓷介电常数较大, 其热释电优值 FoMs 并不高, 考虑到居里温度仅 120 °C, 钛酸钡陶瓷在本征热释电应用并不具备天然优势. 之后的研究均着力于提高 BT 无铅铁电陶瓷的热释电性能, 常用手段有 A/B 位取代、复合掺杂、构筑相界等. 在 A/B 位取代方面, 主要采用 Ca, Sr 等取代 A 位 Ba 离子<sup>[29-31]</sup>, 或者采用 Zr, Hf, Sn 等取代 B 位 Ti 离子等<sup>[32-36]</sup>. 在复合掺杂方面, 主要是采用 Ce, Nd 等稀土和过渡族金属离子进行性能改进和微结构优化<sup>[37,38]</sup>. 通常掺杂取代都能够提高 BT 陶瓷的热释电系数, 但会不同程度地降低体系的居里温度, 对居里温度本就不高的 BT 陶瓷而言得不偿失.

在构筑相界方面, 存在两种情况, 一种是形成固溶体, 将 BT 体系铁电-顺电相变调控到室温附近, 利用相变处超高的铁电畴活性获得巨大的热释电系数. 由于铁电-顺电相变为不可逆相变, 为了锁定极化, 这类应用需要保持恒定温度并施加偏置电场, 形成所谓介电测辐射热计工作模式, 又称介电增强型热释电探测模式<sup>[15,39]</sup>. 这种工作模式不仅利用热释电效应, 还掺入了偏置电场下较大的介电效应, 与单纯的本征热释电有所不同, 此处不做过多介绍. 另一种是利用  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  体系准同型相界 (MPB)、多型相变 (PPT)、三相共存点 (triple point) 等相变边界<sup>[40,41]</sup>, 提高铁电畴活性, 进而增强体系本征热释电效应. Yao 等<sup>[42]</sup> 报道了 MPB 处  $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  无铅铁电陶瓷增强的热释电效应 (见图 2(b)), 采用 Byer-Roundy 方法测试的热释电系数为  $5.84 \times 10^{-4}$  C/(m<sup>2</sup>·K). Liu 等<sup>[43]</sup> 在室温正交和四方相共存 ( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ )( $\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}$ ) $\text{O}_3$  无铅铁电陶瓷中发现了增强的热释电效应, 由于 PPT 相界的存在降低了极化反转的势垒, 极化转向更易发生, 同时最佳合成温度又避免了晶格扭曲加剧和晶粒无序长大, 使得热释电性能大幅提升, 在粉体合成温度 650 °C 的条件下, 热释电系数高达  $8.6 \times 10^{-4}$  C/(m<sup>2</sup>·K),  $F_v$  为  $1.5 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup>/C. 随后 Sr, Sn 掺杂

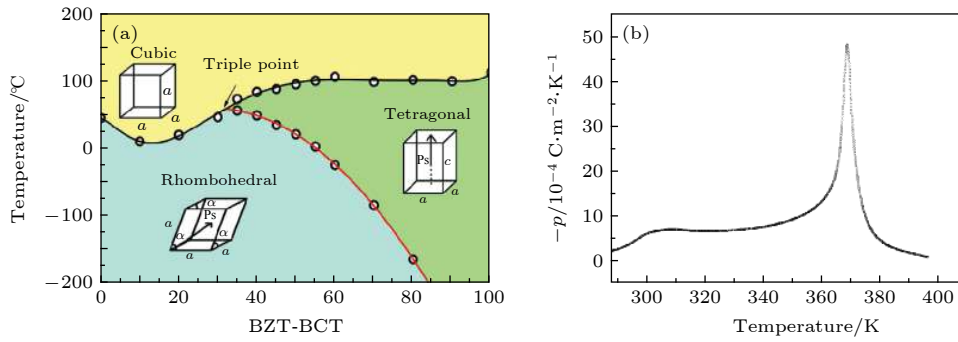


图 2 (a) BZT-BCT 相图; (b) 0.5 Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> 热释电系数温谱<sup>[40,42]</sup>

Fig. 2. (a) Phase diagram of the BZT-BCT system; (b) the pyroelectric coefficient of the 0.5Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics<sup>[40,42]</sup>.

表 1 BT 基无铅铁电陶瓷的热释电性能列表

Table 1. Pyroelectric properties of BT-based lead-free ferroelectric ceramics.

材料组成	热释电系数/ 10 <sup>-4</sup> C·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup>	介电 常数	介电 损耗	居里 温度/°C	$F_i/\text{pC}\cdot\text{V}^{-1}$	$F_v/\text{m}^2\cdot\text{C}^{-1}$	$F_d/\mu\text{Pa}^{-1/2}$	文献
BaTiO <sub>3</sub>	2.00	1200		120	80	0.0080	4.20	[28]
Ba <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> TiO <sub>3</sub>	~2.00			113				[29]
Ba <sub>0.90</sub> Sr <sub>0.10</sub> TiO <sub>3</sub>	4.70	1088	0.016	108		0.0173		[30]
Ba <sub>0.80</sub> Sr <sub>0.20</sub> TiO <sub>3</sub>	4.20	1419	0.018	77		0.0118		[30]
BaSn <sub>0.05</sub> Ti <sub>0.95</sub> O <sub>3</sub>	4.32	2520	0.029	77	228	0.0100	8.20	[35]
Porous BaSn <sub>0.05</sub> Ti <sub>0.95</sub> O <sub>3</sub>	5.57	2180	0.035	/	355	0.01800	22.00	[35]
BaZr <sub>0.025</sub> Ti <sub>0.975</sub> O <sub>3</sub>	7.50			105				[36]
BaCe <sub>0.10</sub> Ti <sub>0.90</sub> O <sub>3</sub>	7.82			83	339	0.0110	10.39	[37]
0.5Ba(Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>3</sub> -0.5(Ba <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> )TiO <sub>3</sub>	5.84			93				[32]
(Ba <sub>0.85</sub> Ca <sub>0.15</sub> )(Zr <sub>0.1</sub> Ti <sub>0.9</sub> )O <sub>3</sub> -1 wt%Li	8.60	2590	0.033	79	407.6	0.0150	15.80	[43]
(Ba <sub>0.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> )(Zr <sub>0.1</sub> Ti <sub>0.9</sub> )O <sub>3</sub>	14.00	4691	0.041	46	600	0.0150	14.50	[45]
(Ba <sub>0.84</sub> Ca <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.01</sub> )(Zr <sub>0.09</sub> Ti <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.01</sub> )O <sub>3</sub>	11.70	4200	0.020	83	479	0.0130	18.10	[44]
Modified PZT	3.80	290	0.003	230	152	0.0600	58.00	[15]
Modified PT	3.80	220	0.011	255	152	0.0800	33.00	[15]
PMN-PZT	3.56	218	0.007	226	142	0.0741	59.30	[12]

使热释电系数进一步提高到  $11.17 \times 10^{-4}$  和  $14 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ , 但  $T_C$  下降较大<sup>[44,45]</sup>.

表 1 列出了 BT 基无铅铁电陶瓷的热释电性能. 总体而言, 由于钛酸钡 BT 基体铁电-顺电相变温度较低, 而无论是离子掺杂取代, 还是形成多元固溶体构筑相界, 都会进一步降低其居里温度  $T_C$ , 从而严重影响 BT 陶瓷的应用稳定性和工艺适应性, 不利于常规热释电应用.

### 3.2.2 钛酸铋钠基 BNT 无铅铁电陶瓷

BNT 是复合钙钛矿型无铅弛豫铁电体, A 位由 Bi 和 Na 离子共同占据, 且呈无序分布, 其铁电性由 Smolenskii 和 Isupov<sup>[46]</sup> 于 1961 年发现. BNT 从低温到高温相结构演变过程较为复杂, 目前广为

接受的一种观点是当温度低于 200 °C 时, BNT 为三方铁电相; 在 200—320 °C 区间是含调制结构和正交结构的反铁电相; 在 320 °C 以上依次是四方顺电相和立方顺电相<sup>[47,48]</sup>, 其相结构随温度的演变过程见图 3. BNT 居里温度  $T_C$  约 320 °C, 对应于介电温谱峰值, 但在此之前存在退极化温度  $T_d \approx$

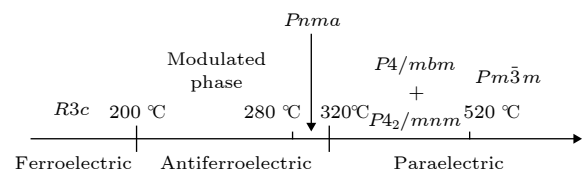


图 3 钛酸铋钠 BNT 无铅铁电材料的相结构演变过程

Fig. 3. Phase transitions of BNT lead-free material from low temperature to high temperature.

200 °C, 对应于铁电-反铁电相变温度, 经过  $T_d$  之后铁电剩余极化  $P_r$  迅速下降, 对实际应用而言 BNT 材料的退极化温度  $T_d$  是比居里温度  $T_C$  更为重要的考核指标.

室温时, BNT 陶瓷的剩余极化强度  $P_r \approx 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 相对介电常数约为 500, 从热释电系数和优值因子  $F_v$ ,  $F_d$  公式来看, BNT 陶瓷在热释电应用方面应颇具潜力. 然而, BNT 陶瓷在实用化之路上却充满挑战, 一个原因是 BNT 矫顽场高  $E_C \approx 7.3 \text{ kV}/\text{mm}$ , 极化困难, 难以充分发挥体系的性能水平, 另一个原因是 BNT 材料的 Bi, Na 元素在烧结时都易挥发且存在吸潮可能, 使陶瓷的化学计量比偏离、漏导增大, 稳定性和致密度降低, 因此纯 BNT 陶瓷的热释电系数仅  $2.5 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ [49]. 在 BNT 无铅铁电陶瓷的热释电效应研究中, 主要手段是引入其他端元形成二元或多元固溶体, 一部分通过构筑相界提高铁电畴活性来提高热释电系数 (如钛酸铋钠-钛酸钡 (BNT-BT)、钛酸铋钠-锆钛酸钡 (BNT-BZT)、钛酸铋钠-钛酸铋钾 (BNT-BKT) 等), 另一部分不依赖 MPB 相界, 仅通过改善 BNT 的烧结性能和铁电性能、降低漏导来优化热释电性能 (如钛酸铋钠-铝酸铋 (BNT-BA)、钛酸铋钠-铋镍酸钡 (BNT-BNN) 等).

BNT-BT 固溶体由于相结构丰富且存在 MPB 相界 (如图 4 所示), 不仅对无铅压电应用有利, 而且在热释电应用方面也获得了大量关注. 相比纯 BNT 陶瓷, BNT-BT 陶瓷 MPB 组分的热释电系数有所提高, 约为  $3.15 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ , 且通过调整 Bi/Na 比和 Ba 含量可提高到约  $6.99 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ [50,51], 同时通过 La, Ta 等离子掺杂可进一步提高 MPB 组分的热释电系数, 如 0.5%La 掺杂可提升至  $7.42 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ , 而 0.5%La + 0.2%Ta 共掺杂可提升至  $12.92 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ . 必须指出的是, 高热释电系数的获得均以降低退极化温度  $T_d$  为代价, 例如 MPB 组分 BNT-BT 陶瓷的  $T_d$  约为 115 °C, 而 0.5%La 掺杂将  $T_d$  降低至 69 °C, 0.5%La + 0.2%Ta 共掺杂 MPB 组分的  $T_d$  仅为 40 °C[52-54]. 由于 MPB 处退极化温度较低, Jia 等[55] 将目光投向无反铁电相的高 BT 四方铁电相区, 当 BT 组分为 0.20 时, 热释电系数  $2.42 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ , 此时  $T_d$  高达 209 °C, 显示了良好的温度稳定性, 与商用铅基陶瓷材料不相上下.

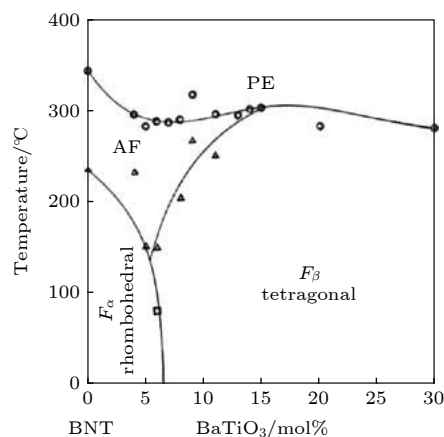


图 4 BNT-BT 固溶体组分温度相图[50]  
Fig. 4. Phase diagram of BNT-BT solid solution[50].

BNT-BZT 固溶体与 BNT-BT 类似, 具有三方和四方铁电相共存的 MPB 结构, 不仅如此, 由于半径更大的  $\text{Zr}^{4+}$  (0.72 Å) 部分取代 B 位半径较小的  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å), 打破了 Ti-O 链的长程平移对称性并产生晶格扭曲, 降低了 B 位离子位移的激活能, 从而拉低铁电-反铁电相变温度, 增强了铁电畴活性, 进一步提高了热释电系数[56,57]. 该体系 MPB 组分 0.93BNT-0.07Ba( $\text{Zr}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}$ ) $\text{O}_3$  陶瓷的热释电系数为  $5.7 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ [56], 通过 Mn 掺杂改性[58] 可提高到  $6.1 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ , 但退极化温度仅为 87 和 72 °C. Shen 等[57] 将 Zr/Ti 调整为 25/75, 使得体系铁电-反铁电相变温度  $T_d$  进一步下降到接近室温, 在  $T_d$  附近纳米铁电畴转为反铁电畴, 宏观的自发极化变化剧烈, 从而将室温热释电系数大幅提高到  $27.2 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ . 钛酸铋钾 BKT 与 BNT 或 BNT-BT 固溶的 BNT-BKT 或 BNT-BKT-BT 体系也可以形成 MPB 结构[59-61], 同时其矫顽场更低, 约为 4 kV/mm, 因此引入 BKT 对充分发挥 BNT 陶瓷的热释电性能也极其有利, 如 BNT-BKT-BT 陶瓷[62] 在 MPB 处的热释电系数为  $3.6 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ , 而经过 Mn 改性 MPB 组分 0.82BNT-0.18BKT 陶瓷[63] 热释电系数达  $17 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ .

不依赖相界或相变, 通过改善 BNT 陶瓷本身的烧结性能、降低矫顽场和漏导, 同时提高其铁电剩余极化, 也能达到优化体系热释电效应的目的, 如铋镍酸钡 BNN 优化的 BNT-BNN 固溶体[64] 或玻璃助烧的 0.715BNT-0.22ST-0.065BT 陶瓷[65] 均呈现出增强的热释电响应. 在 BNT 热释电效应研究中, 值得一提的是钛酸铋钠-铝酸铋 BNT-BA

固溶体, 该体系以高剩余极化强度  $P_r \approx 52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、低损耗以及低漏导等优点引起了研究人员的关注. 0.98BNT-0.02BA 陶瓷室温下的热释电系数为  $3.87 \times 10^{-4} \text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 退极化温度  $T_d$  达到  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ , 且  $F_i$ ,  $F_v$ ,  $F_d$  等优值因子皆优于 MPB 处的 BNT-BT 陶瓷 [66]. 此外, 通过铌酸钠 ( $\text{NaNbO}_3$ ) 或铌酸钾钠 ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) 三元固溶改性, BNT-BA 的热释电性能可获得显著优化, 例如 Peng 等 [66] 在 BNT-BA-NN 三元系中获得了综合热释电性能相当优异的组分 ( $p = 7.48 \times 10^{-4} \text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ,  $F_v = 8.07 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{C}$ ), 此时退极化温度仍有  $155 \text{ }^\circ\text{C}$ , FoMs 值在室温至  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  时保持了良好的温度稳定性, 具体如图 5 所示. Liu 等 [67] 在 KNN 改性的 0.97(0.99BNT-0.01BA)-0.03KNN 三元系中获得了  $3.7 \times 10^{-4} \text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  的热释电系数, Shen 等 [68] 通过增加 BA 比例使得热释电系数提升至  $8.42 \times 10^{-4} \text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 但退极化温度  $T_d$  下降至约  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . 表 2 列出了 BNT 基无铅铁电陶瓷的热释电性能.

### 3.2.3 铌酸锶钡基无铅铁电陶瓷

铌青铜结构无铅铁电材料的热释电效应研究

最多的是铌酸锶钡 SBN 陶瓷. SBN 是  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  二元固溶体, 四方相固溶界限为  $0.25 \leq x \leq 0.75$ , 属于非充满型 TTB 结构 [69], 其铁电相点群为  $4mm$ , 顺电相点群为  $4/mmm$ . Glass [70] 最早注意到了 SBN 晶体优异的热释电性能, 室温热释电系数和介电常数随 Sr/Ba 比的增加而增加, 但居里温度  $T_C$  则急剧下降, 温度稳定性降低, 当 Sr/Ba 比为 73/27 时, 室温热释电系数达到  $28 \times 10^{-4} \text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ . 在 SBN 陶瓷材料方面, Zhang 等 [71] 系统研究了 Sr/Ba 比 (30/70—50/50) 对 SBN 铁电陶瓷铁电、介电及热释电性能的影响, 获得了与晶体中类似的规律, 如图 6 所示. 当 Sr/Ba 为 50/50 时, 陶瓷室温热释电系数约  $2 \times 10^{-4} \text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 但由于居里温度仅  $84 \text{ }^\circ\text{C}$ , 室温以上热释电系数随温度急剧增加 (见图 6), 无法满足常规热释电探测稳定性要求. 为解决该问题, 多种手段用于协同优化 SBN 陶瓷中电性能和居里温度.

优化铌青铜结构无铅铁电热释电效应的常用手段是采用适当的元素进行掺杂改性. 铌青铜结构材料开放性的未填满结构为掺杂改性、协同提高体系的热释电性能和居里温度提供了极大的便利.

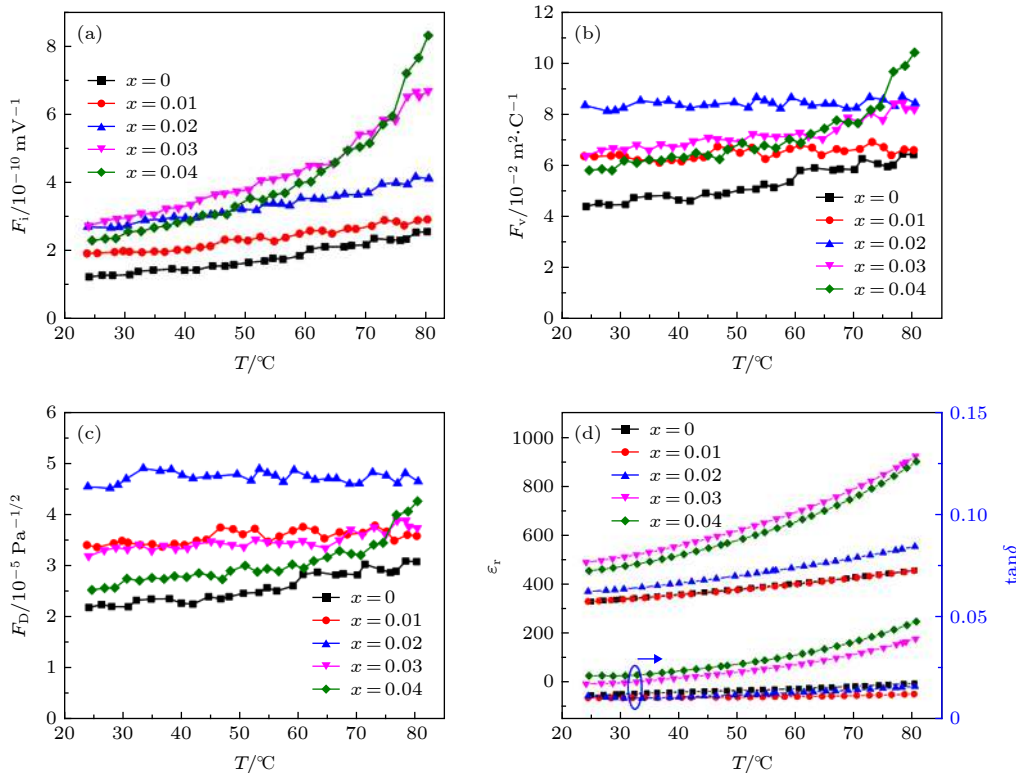


图 5 0.98BNT-0.02BA- $x$ NN 陶瓷在 20—80  $^\circ\text{C}$  范围内的热释电性能 (a) 电流响应优值  $F_i$ ; (b) 电压响应优值  $F_v$ ; (c) 探测率优值  $F_d$ ; (d) 1 kHz 下的介电温谱 [66]

Fig. 5. Pyroelectric figure of merits (a)  $F_i$ , (b)  $F_v$ , (c)  $F_d$  and (d) dielectric constant as a function of temperature within 20—80  $^\circ\text{C}$  of 0.98BNT-0.02BA- $x$ NN ceramics [66].

表 2 BNT 基无铅铁电陶瓷的热释电性能列表  
Table 2. Pyroelectric properties of BNT-based lead-free ferroelectric ceramics.

材料组成	热释电系数 $/10^{-4} \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	介电常数	介电损耗	居里温度/ $^{\circ}\text{C}$	退极化 温度/ $^{\circ}\text{C}$	$F_i/\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$	$F_v/\text{m}^2\cdot\text{C}^{-1}$	$F_d/\mu\text{Pa}^{-1/2}$	文献
$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$	2.50			320	200				[49]
0.94BNT-0.06BT	3.15	396	0.0436		115	112	0.0210	9.080	[50]
0.94 $(\text{Bi}_{0.52}\text{Na}_{0.52})\text{TiO}_3$ - 0.06BT	6.99				55	250	0.0470	16.630	[50]
0.94BNT-0.06BT- 0.005La+0.002Ta	12.92	671	0.0472		40	461	0.0780	2.760	[54]
0.94BNT-0.06BT-0.005La	7.42				69	265	0.0480	1.400	[52]
0.94BNT-0.06Ba <sub>1.02</sub> TiO <sub>3</sub>	3.54				85	124	0.0095	8.300	[51]
0.80BNT-0.20BT	2.42				209		0.0268	15.300	[55]
0.93BNT- 0.07Ba $(\text{Zr}_{0.055}\text{Ti}_{0.945})\text{O}_3$	5.70				87	203	0.0220	10.500	[56]
0.93BNT- 0.07Ba $(\text{Zr}_{0.055}\text{Ti}_{0.945})\text{O}_3$ - 0.00125Mn	6.10			~300	72	217	0.0230	12.600	[58]
0.94BNT- 0.06Ba $(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$	27.20	1462	0.0460	300	38		0.0750		[57]
0.95(0.95BNT-0.05BKT)- 0.05BT	3.25	853	0.0278			1945	0.0260	13.430	[52]
0.95(0.94BNT-0.016BLT- 0.05BKT)-0.05BT	3.60	858	0.0294			221	0.0290	14.750	[52]
0.82BNT-0.18BKT-0.008Mn	17.00	605	0.0160	~350	~150			65.600	[53]
0.88BNT-0.084BKT- 0.036BT	3.66	933	0.0235	301	165	215	0.0260	15.408	[61]
0.98BNT-0.02BA	3.87	330	0.0110	~300	190	138	0.0471	23.300	[66]
0.98(0.98BNT-0.02BA)- 0.02NN	7.48	372	0.0110	~300	155	266	0.0807	42.200	[66]
0.97(0.99BNT-0.01BA)- 0.03KNN	3.70	512	0.0290	282	118	132	0.0289	11.500	[67]
0.98(0.98BNT-0.02BA)- 0.02KNN	8.42	880	0.0400	~280		303	0.0390	17.200	[68]
0.715BNT-0.22ST-0.065BT- 0.4 wt%glass	6.80	734	0.1430	157	/		0.0370	8.850	[65]
0.98BNT-0.02BN	4.42	465	0.0080		195	171	0.0382	27.400	[64]
0.97BNT-0.03BNN	5.60	549	0.0090		143	217	0.041	30.100	[64]

Santos 等 [72] 研究了稀土元素 ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) 掺杂的  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷在宽温域内 ( $-233$ — $173$   $^{\circ}\text{C}$ ) 的相变行为和热释电性能, 均呈现三个明显的相变点, 且使相变峰向室温方向移动, 其中  $\text{Gd}^{3+}$  离子掺杂样品在室温以上获得稳定的热释电系数 (约  $2.3 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ). Yao 等 [73] 更为广泛地研究了 1 mol% 稀土元素  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  对  $\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷电学性能的影响, 结果显示当稀土离子在  $\text{Pr}^{3+}$  之前时掺杂会使介电常数增加, 在  $\text{Sm}^{3+}$  之后则会使介电常数降低, 热释电性能的结果与文献 [72, 74] 一致, 即  $\text{Gd}^{3+}$  掺杂可明显增强 SBN 的热释电效应, 适量  $\text{Gd}^{3+}$  掺杂可将样品的热释电系数提高至未掺杂样品的 3 倍以上, 同时探测率优值  $F_d$  也获得明显优化.

充满型钨青铜结构无铅铁电陶瓷中有一大类是通过在 SBN 固溶体中引入碱金属  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  等离子取代 A 位  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  碱土金属离子, 由于电荷平衡需要两个碱金属离子取代一个碱土金属离子, 由此导致原有的 A 位空位逐渐被占据形成充满型结构, 这种结构稳定性更高, 在热释电效应研究方面越来越受到关注. Rao 等 [75] 研究了  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_{1+x})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  充满型正交钨青铜结构铁电陶瓷的热释电效应, 该体系居里温度较高, 但室温热释电系数比 SBN 体系低一个数量级以上. Yao 等 [76] 设计了 Na, K 共掺杂的  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{2x}(\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{5-x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (KNSBN) 陶瓷体系,  $x$  取值为 0.24—1.15, 从分子式可见随取代量的增加, 陶瓷由未填满 TTb 结构逐渐过渡到更为稳定的填满型 TTb 结构, 居里温度  $T_C$  获得不同程度提升, 热释电系数随之降

低 (见图 7), 较优组分  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{2.3}(\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{3.85}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  居里温度  $T_C = 227\text{ }^\circ\text{C}$ , 室温下的热释电系数  $p = 2.11 \times 10^{-4}\text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ .

优化钙青铜结构陶瓷热释电效应的另一重要手段是通过引入其他同结构组元形成多元系固溶体, 从而可以在更宽的组分和结构范围内调节材料性能. 铌酸钡钙 ( $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , CBN) 晶体和陶瓷材料的铁电性能更佳, 居里温度更高 [77,78], 并且能够与 SBN 形成稳定的 TTB 结构铌酸锶钡钙

( $\text{CaNb}_2\text{O}_6\text{-SrNb}_2\text{O}_6\text{-BaNb}_2\text{O}_6$ , CSBN) 三元系 (见图 8) [79], 近年来该三元体系热释电效应的研究引起越来越多的关注. Zhang 等 [80] 采用 Ca 整体取代体系中的 A 位元素形成  $\text{Ca}_x(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  固溶体, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  半径更小、极化率更高, 适当的取代使得结构扭曲更大, 导致了更大的自发极化, 从而使体系热释电性能得以优化, 更为有趣的是其居里温度  $T_C$  并没有降低, 反而有一定程度的升高, 如图 9 所示. 当 Ca 取代量到 0.15 时, 体系性能最

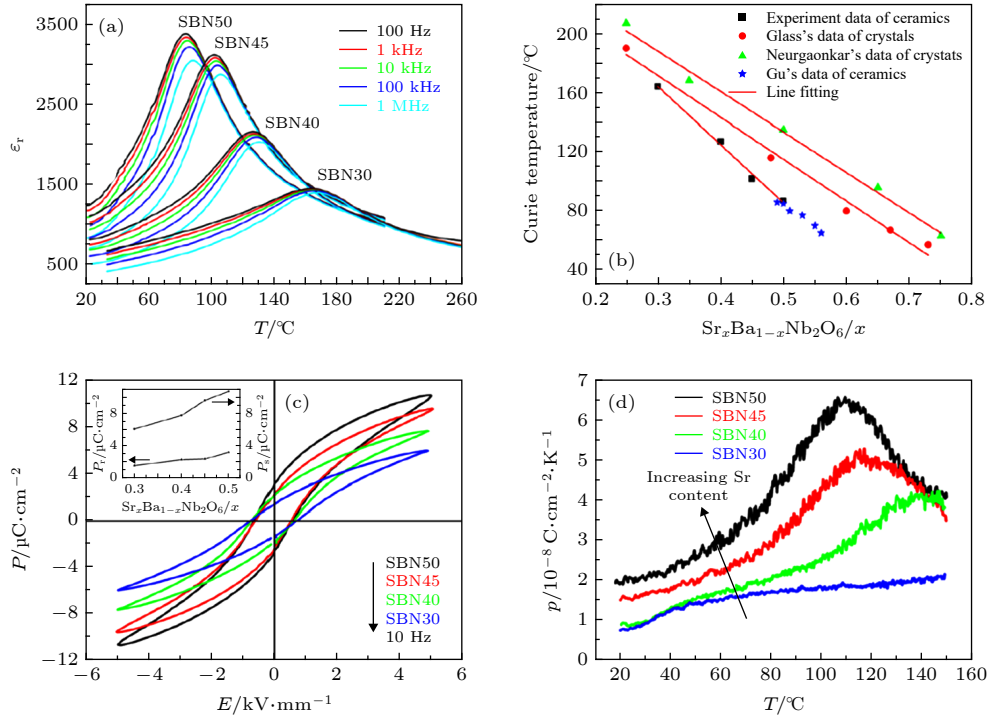


图 6 Sr/Ba 比 (30/70—50/50) 对 SBN 铁电陶瓷电性能的影响规律 (a) 介电温谱; (b) 居里温度; (c) 电滞回线; (d) 热释电系数温谱 [71]

Fig. 6. (a) Dielectric constant, (b) Curie temperature, (c)  $P$ - $E$  hysteresis loops, and (d) pyroelectric constant as a function of temperature for SBN ceramics with different Sr/Ba ratio (30/70–50/50) [71].

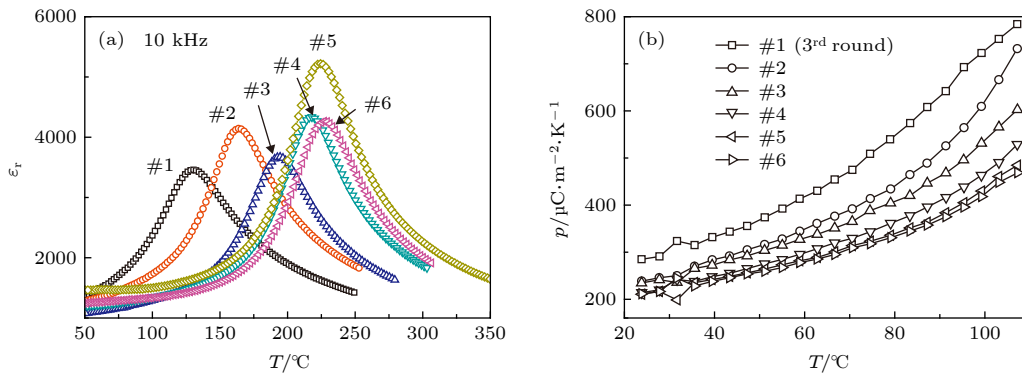


图 7  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{2x}(\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{5-x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (KNSBN) 陶瓷 (a) 介电温谱; (b) 热释电系数温谱 [76]

Fig. 7. The dependence of (a) dielectric constant and (b) pyroelectric coefficient on temperature of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{2x}(\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{5-x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (KNSBN) ceramics [76].



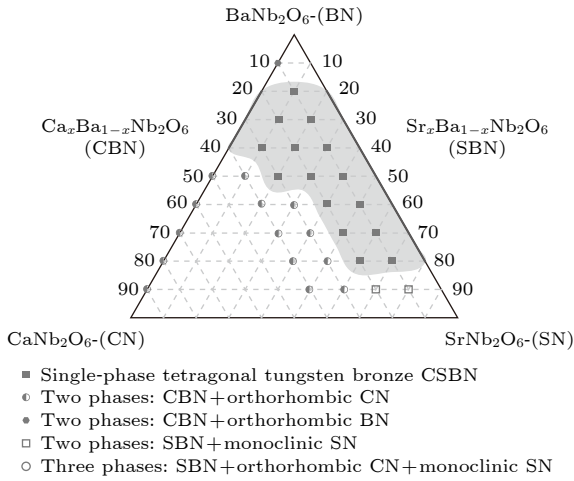


图 8  $\text{CaNb}_2\text{O}_6\text{-SrNb}_2\text{O}_6\text{-BaNb}_2\text{O}_6$  准三元系相图, 其中灰色区域为 CSBN 单相稳定存在的区域<sup>[79]</sup>  
 Fig. 8. Phase diagram of  $\text{CaNb}_2\text{O}_6\text{-SrNb}_2\text{O}_6\text{-BaNb}_2\text{O}_6$  ternary system. The grayish area marks the stability field of CSBN<sup>[79]</sup>.

佳 ( $p = 3.61 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ,  $F_v = 0.021 \text{ m}^2/\text{C}$ ). 该研究证实 Ca 取代可同时实现优化 SBN 的热释电性能和居里温度, 但由于基体  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  居里温度  $T_C$  较低, 优化组分的  $T_C$  仅  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  左右, 与商用铅基热释电陶瓷仍有一定差距. Yao 等<sup>[81]</sup> 研究了  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.65-x}\text{Ba}_{0.35}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x = 0.05\text{--}0.425$ )

三元固溶体在 Ca 含量变化时的铁电和热释电性能演变, 与文献 [80] 结果类似, 体系铁电和热释电性能有所改善, 但居里温度更低, 经历  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  的升降温循环后样品严重退极化. Chen 等<sup>[82]</sup> 选择更高居里温度的  $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$  为基体进行 Ca 取代 ( $\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), 当取代量达到 0.2 时, 体系居里温度  $T_C$  高达  $217 \text{ }^\circ\text{C}$ , 在近  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  热处理后性能无明显退化 (见图 10), 接近商用铅基热释电陶瓷, 此时材料的热释电性能为  $p = 1.24 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ,  $F_v = 0.0203 \text{ m}^2/\text{C}$ .

钨青铜铁电陶瓷工艺改性主要是利用材料的各向异性特性形成织构化微观结构, 获得在特定方向上的最佳性能. 利用普通烧结工艺制备的钨青铜型陶瓷材料, 其晶粒取向分布随机, 整个陶瓷无各向异性, 极化活性较低. 为了克服普通烧结的缺点并充分利用钨青铜结构各向异性特性, 多种织构化制备方法用于陶瓷的晶粒取向性排列, 这些制备方法通常主要指热处理技术<sup>[83-85]</sup> 和基于微形状的局部规整反应<sup>[86-89]</sup>, 前者包括热压 (H.P) 技术、热锻 (H.F) 技术等, 后者有模板晶粒生长法 (TGG)、磁场辅助流延晶粒定向法、及融盐法等. Venet 等<sup>[84,85]</sup> 采用热锻烧结 (H.F) 的方法制备了未掺杂

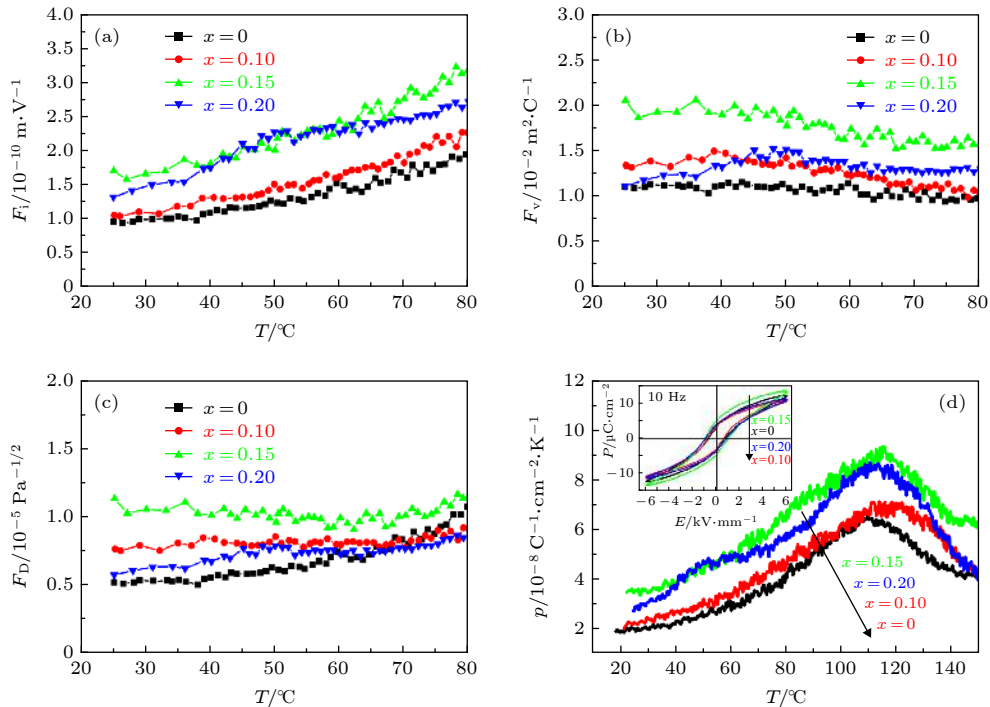


图 9  $\text{Ca}_x(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 无铅铁电陶瓷热释电性能 (a) 电流响应优值  $F_i$ ; (b) 电压响应优值  $F_v$ ; (c) 探测率优值  $F_d$ ; (d) 热释电系数<sup>[80]</sup>  
 Fig. 9. Pyroelectric figures of merits (a)  $F_i$ , (b)  $F_v$ , (c)  $F_d$ , and (d) pyroelectric coefficient as a function of temperature for  $\text{Ca}_x(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20$ ) ceramics<sup>[80]</sup>.

的  $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷, 均获得了织构化的微观结构, 呈现了电学性能的各向异性, 如图 11 所示, 垂直于热锻轴方向样品的介电常数和热释电系数大于平行于热锻轴方向, 尤其是  $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$  样品垂直于热锻轴方向的室温热释电系数, 达  $5.1 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 达到 SBN 50/50(001) 单晶的 92.7%. 除利用热处理工艺使

SBN 陶瓷获得类似单晶的各向异性, Duran 等<sup>[86]</sup> 利用模板晶粒生长法 (TGG) 制得高度取向织构化  $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷, 室温热释电系数  $2.9 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ . Chen 等<sup>[90]</sup> 采用热压烧结 (H.P) 制备出致密度达 99.98% 的  $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷, 在热压轴平行及垂直两个不同方向的衍射峰呈现取向性, 材料的介电、铁电、热释电性能各向异性明

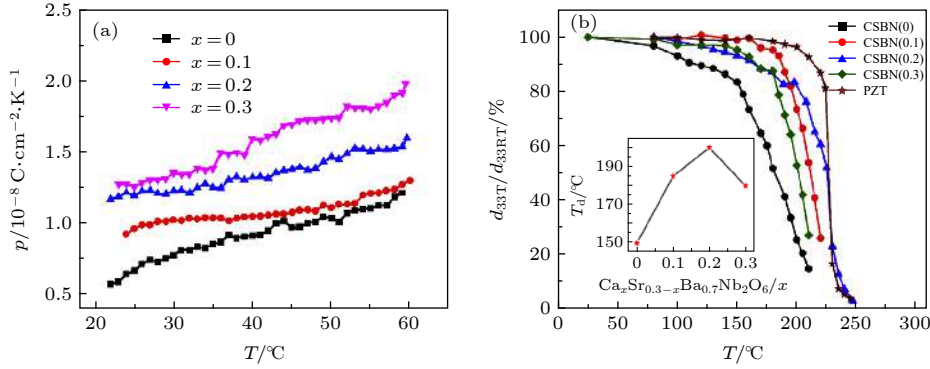


图 10  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷热释电及退极化性能 (a) 热释电系数; (b) 退极化性能 (以样品高温退火后  $d_{33T}$  与完全极化  $d_{33RT}$  比值表示)<sup>[82]</sup>

Fig. 10. (a) Pyroelectric coefficient as a function of temperature of CSBN ( $x$ ) ceramics; (b) the ratio of piezoelectric constant measured at different temperatures ( $d_{33T}$ ) to room temperature piezoelectric constant ( $d_{33RT}$ ) of ceramics and commercially PZT ceramics. The inset shows the depoling results for CSBN ( $x$ ).

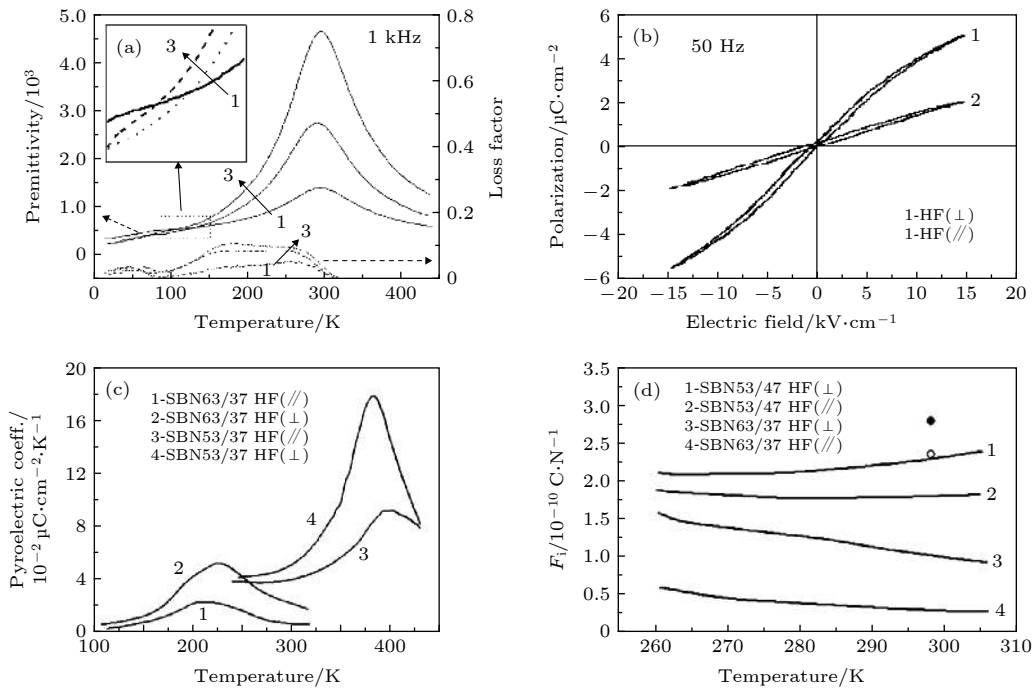


图 11 (a)  $\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷普通烧结与热锻烧结的介电温谱与损耗温谱; (b)  $\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷热锻样品的室温电滞回线; (c)  $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷热锻样品热释电系数温谱; (d)  $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷热锻样品电流响应优值温谱<sup>[84]</sup>

Fig. 11. (a) Dielectric constant and loss as a function of temperature for the  $\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ordinary sintering (O.S) and hot forging (H.F) ceramics (1. H.F//; 2. O.S; 3. H.F  $\perp$ ); (b) hysteresis loops for the  $\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{Nb}_2\text{O}_6$  H.F ceramics at room temperature and 50 Hz; (c) pyroelectric coefficient as a function of temperature for SBN textured ceramics; (d) figure of merit  $F_1$  as a function of temperature for SBN textured ceramics<sup>[84]</sup>.

显,且均优于普通烧结样品,室温热释电系数  $p$  从  $0.71 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  增加到  $2.38 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 电压响应优值  $F_v = 1.89 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{C}$ .

### 3.2.4 其他无铅铁电陶瓷

铌酸钾钠 KNN 陶瓷也是一类重要的无铅铁电材料. 自 2004 年 Saito 等<sup>[91]</sup> 采用织构化和相界设计制备了高压电性能的 KNN 陶瓷以来, 近十余年对其在压电领域进行了大量的组成设计、制备方法等研究工作, 但对其在热释电方面的应用研究还处于起步阶段. KNN 与 BT 相似, 不仅具有典型钙钛矿结构, 而且在降温过程中的相演变过程也一样, 分别经历了立方-四方 (435 °C)、四方-正交 (225 °C) 和正交-三方 (-10 °C) 三个相变过程. 纯 KNN 陶瓷由于较高的居里温度  $T_C$  的影响, 室温热释电系数仅  $1.4 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ <sup>[92]</sup>, Lau 等<sup>[62]</sup>

对比了 Ta, Li, Sb 等 A/B 位元素优化的 KNN 陶瓷与 BNT 基陶瓷的热释电性能, 优化后陶瓷的热释电系数达到了  $1.9 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 但是也与 BNT 陶瓷存在明显差距. Jiang 等<sup>[93]</sup> 在 Mn 改性的 0.97 KNN-0.03 BKT 陶瓷测得热释电系数为  $2.2 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 同样处于较低水平. 值得注意的是, KNN 材料三种相变过程如能合理利用, 这对改善体系的热释电性能一定大有裨益, 如 Zhang 等<sup>[94]</sup> 在调整 K/Na 比的同时引入  $\text{LiSbO}_3$  将正交-四方铁电相的温度降低到 35 °C, 使得热释电系数提高到  $15 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 证明相界设计对改善热释电性能的有效性. 最近 Zhou 等<sup>[95,96]</sup> 研究了 KNN 端元  $\text{NaNbO}_3$  陶瓷的热释电效应, 由于 NN 介电常数低, 通过掺入 Mn/Bi 离子和引入少量 BKT 等手段获得了高热释电优值. 与 KNN

表 3 SBN 基无铅铁电陶瓷的热释电性能列表  
Table 3. Pyroelectric properties of SBN-based lead-free ferroelectric ceramics.

材料组成	热释电系数/ $10^{-4} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	介电常数	介电损耗	居里温度/ $^{\circ}\text{C}$	$F_i/\text{p}m \cdot \text{V}^{-1}$	$F_v/\text{m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$	$F_d/\mu\text{Pa}^{-1/2}$	文献
$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.00			84				[71]
$\text{Gd}_{0.01}\text{Sr}_{0.515}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.85	2480		149			4.5	[74]
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{2.3}(\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{3.85}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	2.11	~1600		227			14.1	[76]
$\text{Ca}_{0.15}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_{0.85}\text{Nb}_2\text{O}_6$	3.61	933	0.0270	~90	172	0.0210	11.5	[80]
$\text{Sr}_{0.525}\text{Ca}_{0.125}\text{Ba}_{0.35}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.37			~50				[81]
$\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.24			217	60	0.0203	6.1	[82]
$\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ H.F( $\perp$ )	5.10	980	0.0180	~105	230	0.0281	18.7	[84]
$\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ H.F( $//$ )	4.00	468	0.0050	~115	189	0.0456	40.6	[84]
$\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ TGG( $\perp$ )	2.90	770	0.0360	148				[86]
$\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ O.F	0.71	491	0.0469	163	34	0.0078	2.4	[90]
$\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ H.P(200 MPa $\perp$ )	2.38	676	0.0534	163	113	0.0189	6.3	[90]

表 4 KNN 基铁电陶瓷的热释电性能列表  
Table 4. Pyroelectric properties of KNN-based lead-free ferroelectric ceramics.

材料组成	热释电系数/ $10^{-4} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	介电常数	介电损耗	居里温度/ $^{\circ}\text{C}$	退极化温度/ $^{\circ}\text{C}$	$F_i/\text{p}m \cdot \text{V}^{-1}$	$F_v/\text{m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$	$F_d/\mu\text{Pa}^{-1/2}$	文献
KNN	1.40	472		410					[92]
0.97KNN-0.03BKT+0.8 wt%MnO	2.21	1277	0.031	~350		90.07	0.0080	4.81	[93]
0.97KNN-0.03BKT+2 wt%MnO	2.18	980	0.035	~350		99.4	0.0114	5.71	[93]
0.96( $\text{K}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ )( $\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}$ ) $\text{O}_3$ - 0.04Li( $\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}$ ) $\text{O}_3$	1.65	1230	0.018			123.5	0.0110	8.82	[62]
0.96( $\text{K}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ )( $\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06}$ ) $\text{O}_3$ - 0.04Li( $\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06}$ ) $\text{O}_3$	1.90	1520	0.018			93.1	0.0070	5.98	[62]
0.95( $\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55}$ ) $\text{NbO}_3$ -0.05LiSbO <sub>3</sub>	15.00	891			35				[94]
$\text{NaNbO}_3$ -0.01MnO-0.005Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.85				270	67	0.0333	53.20	[96]
0.85NaNbO <sub>3</sub> - 0.15Ba <sub>0.6</sub> (Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> ) <sub>0.4</sub> TiO <sub>3</sub>	3.11	1151	0.016		110	104	0.0102	8.10	[95]
0.95AgNbO <sub>3</sub> -0.05LiTaO <sub>3</sub>	3.68	252	0.022		130	138	0.0602	19.70	[97]

表 5 BLSF 铁电陶瓷的热释电性能列表  
Table 5. Pyroelectric properties of KNN-based lead-free ferroelectric ceramics.

材料组成	热释电系数 / $10^{-4} \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	介电 常数	介电 损耗	居里 温度/ $^{\circ}\text{C}$	$F_i/\text{pC}\cdot\text{V}^{-1}$	$F_v/\text{m}^2\cdot\text{C}^{-1}$	$F_d/\mu\text{Pa}^{-1/2}$	文献
(NaBi)Bi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> +1 wt%MnCO <sub>3</sub> (O.F)	0.560	140	0.0029	658	18.70	0.015	9.88	[102]
(NaBi)Bi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> +1 wt%MnCO <sub>3</sub> (H.F)	1.300	149	0.0032	660	43.50	0.033	21.1	[102]
(NaBi) <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> +1 wt%MnCO <sub>3</sub> (O.F)	0.820	148	0.0016	680	29.10	0.027	63.5	[102]
(NaBi) <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> +1 wt%MnCO <sub>3</sub> (H.F)	1.000	134	0.0017	665	35.20	0.032	78.4	[102]
Sr <sub>1.1</sub> Bi <sub>3.9</sub> Ti <sub>3.9</sub> Ta <sub>0.1</sub> O <sub>15</sub> +0.5 wt%MnCO <sub>3</sub>	1.300	190	0.0010	~520		0.030	40.0	[100]
CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	0.359	145	0.0080	790	14.74	0.012	4.6	[99]
CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>3.95</sub> Nb <sub>0.05</sub> O <sub>15</sub>	0.440	136	0.0060	790	18.07	0.015	6.7	[99]
CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> +0.2 wt%MnO <sub>2</sub>	0.582	130	0.0050	790	23.90	0.021	10.0	[99]
CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>3.95</sub> Nb <sub>0.05</sub> O <sub>15</sub> +0.2 wt%MnO <sub>2</sub>	0.844	99	0.0020	790	34.65	0.040	24.4	[99]
Bi <sub>4</sub> Ti <sub>2.9</sub> W <sub>0.1</sub> O <sub>12</sub> -0.04%Mn	0.571	147	0.0030	655				[101]

结构类似的 AgNbO<sub>3</sub> 反铁电材料的热释电效应也引起了研究人员的兴趣, Li 等 [97] 采用 LiTaO<sub>3</sub> 在 AgNbO<sub>3</sub> 基体中构筑了反铁电-铁电 (AFE-FE) 相界, 并在该处发现了增强的热释电效应, 室温下  $p = 3.68 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ,  $F_v = 6.20 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{C}$ , 退极化温度约为 130  $^{\circ}\text{C}$ .

铋层状结构铁电 BLSF 材料一般都有很高的居里温度, 同时具有低介电常数、低损耗和低老化率等优点, 在高温传感及信息存储领域具有应用前景. 由于 BLSF 陶瓷的高居里温度特性, 热释电系数一般不高, 例如典型的 CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (CBT), (NaBi)Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (NBT) 和 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>2.9</sub>W<sub>0.1</sub>O<sub>12</sub> (BiTW) 陶瓷的居里温度分别达到 790, 660 和 652  $^{\circ}\text{C}$ , 但热释电系数分别只有  $0.359 \times 10^{-4}$ ,  $0.56 \times 10^{-4}$  和  $0.393 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ . 实践证明, Mn, Nb, Ta, W 等元素可有效地改善铋层状铁电陶瓷的烧结特性和极化强度, 进而改善其热释电性能 [98–101]. 如 CBT 陶瓷经 Nb/Mn 共掺后热释电系数可提升至  $0.844 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ , 加上较低的介电常数 (99) 和损耗 (0.002), 优化后 CBT 陶瓷的探测率优值  $F_d$  可达到  $2.44 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$ , 甚至优于很多钙钛矿结构铁电陶瓷 [99]. 此外受对称性影响, BLSF 陶瓷晶粒通常呈片状, 电学性能各向异性, 自发极化主要在  $a$ - $b$  面内, 因此利用热锻、热压、SPS、磁场辅助定向、模板晶粒生长、以及熔盐法等方法使 BLSF 陶瓷织构化 [102–107], 可在特定方向获得增强的热释电效应, 如 Takenaka 和 Sakata [102,103] 采用热锻方法制备了高度取向的 NBT 陶瓷, 在垂直于热锻轴方向获得了  $1.3 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  的热释电

系数, 是普通烧结样品的 2.3 倍. 表 3—5 列出了 SBN 基无铅铁电陶瓷、KNN 基铁电陶瓷和 BLSF 铁电陶瓷的热释电性能.

#### 4 总结与展望

当前世界范围内日益严峻的环保问题和各国相继出台的法规禁令都对热释电探测用无铅铁电陶瓷的实用化提出了迫切需求. 本文从应用角度出发, 综述了 BT, BNT, SBN, KNN, BLSF 等主要无铅铁电陶瓷的热释电效应的研究进展. 虽然在无铅铁电陶瓷的热释电效应方面开展了大量研究, 并取得了长足进步, 但目前尚未发现在性能和稳定性等方面全面达到铅基陶瓷性能水平, 并能够取代铅基陶瓷的无铅新材料.

图 12 和图 13 为不同体系铁电陶瓷的热释电系数、电压响应优值  $F_v$  与退极化温度的相互制约关系, 可见, BT 陶瓷和 SBN 陶瓷因居里点低, 性能裁剪范围有限, 同时介电常数大, 电压响应优值较低; BLSF 陶瓷由于高居里温度的原因, 热释电系数和电压响应优值均较小, 也难以在常规热释电探测中获得广泛应用; KNN 陶瓷的热释电性能和铅基陶瓷材料仍有一定差距, 但由于该体系热释电效应研究尚处于起步阶段, 且居里温度高, 有望取得进一步性能改善. 值得关注的是, BNT 基陶瓷是图中热释电性能范围与含铅铁电陶瓷均存在交集的唯一无铅体系, 特别是采用传统固相反应法制备的基于 BNT 改性的四方相 BNT-BT 体系、BNT-BA 体系等, 初步显示了热释电性、稳定性和工艺

适应性均良好的特征, 具备一定应用潜力.

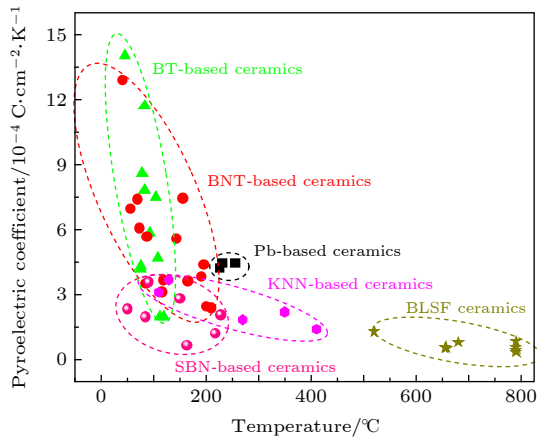


图 12 不同体系铁电陶瓷的热释电系数与退极化温度关系图  
Fig. 12. Comparison of pyroelectric coefficient and depoling temperature between lead-free and lead-based ferroelectric ceramics.

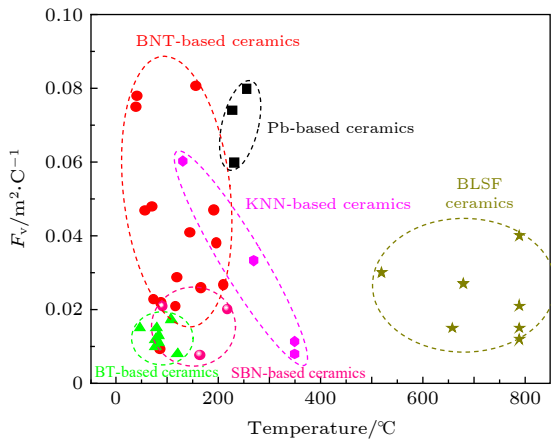


图 13 不同体系铁电陶瓷的电压响应优值与退极化温度的关系图  
Fig. 13. Comparison of pyroelectric figure of merit  $F_v$  and depoling temperature between lead-free and lead-based ferroelectric ceramics.

从实用化出发, 未来的工作重点应在于, 通过组分设计、工艺改进等手段进一步调控其微观结构, 改善相关体系的综合电性能, 发展批量化制备技术, 推动无铅铁电陶瓷在热释电探测领域的应用.

1) 面向应用的组成设计. 实用化不仅要求材料具备高热释电系数和优值, 还应具备良好的温度稳定性. 目前相当多的研究都聚焦于设计相界来增强热释电系数, 这一措施固然有效, 但相界增强铁电畴活性的同时, 一般会引起介电常数升高和温度稳定性下降, 对红外探测应用不利. 对于热释电应

用, 应选择合适的基体, 同时通过多元固溶或复合掺杂取代等手段, 扩展性能调节范围, 构建电性能和退极化性能俱佳的无铅陶瓷体系.

2) 微结构的热释电性能的影响研究. 在铅基和 BT 基铁电陶瓷中, 研究表明微观结构对其热释电性能也有重要影响, 但目前其他无铅体系微观结构对热释电性能的影响规律还不够明确. 一方面可以借鉴铅基和 BT 基陶瓷研究结果的共性部分, 另一方面也应认识到不同体系的特殊性, 大力开展相关体系的微结构对电性能的影响规律研究, 通过微结构改善进一步优化无铅铁电陶瓷的热释电性能.

3) 批量化制备技术. 当前无铅铁电陶瓷的制备工艺相比含铅材料, 多数都面临着工艺复杂、成本高的问题, 不仅不利于质量控制, 也不具备推广应用的可能. 在无铅铁电陶瓷的热释电应用方面, 应在改善关键工艺环节的基础上, 重点发展基于传统固相反应法的批量化制备技术, 降低生产成本, 满足市场需要.

### 参考文献

- [1] Zhong W L 2000 *Ferroelectric Physics* (Beijing: Science Press) p17 (in Chinese) [钟维烈 2000 铁电体物理学 (北京: 科学出版社) 第17页]
- [2] Wang Y L 2003 *Performance and Application of Functional Ceramics* (Beijing: Science Press) p3 (in Chinese) [王永龄 2003 功能陶瓷性能与应用 (北京: 科学出版社) 第3页]
- [3] Yin Z W 2003 *Dielectrics Physics* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) p715 (in Chinese) [殷之文 2003 电介质物理学 (第二版) (北京: 科学出版社) 第715页]
- [4] Wentz J L, Kennedy L Z 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 1767
- [5] Liu S T, Kyonka J 1974 *Ferroelectrics* **7** 167
- [6] Hardiman B, Reeves C P, Zeyfang R R 1976 *Ferroelectrics* **12** 163
- [7] Whatmore R W, Osbond P C, Shorrocks N M 1987 *Ferroelectrics* **76** 351
- [8] Nadoliisky M M, Vassileva T K, Yanchev R V 1991 *Ferroelectrics* **118** 111
- [9] Frutos J D, Jimenez B 1992 *Sens. Actuators A* **32** 393
- [10] Mendiola J, Alemany C, Frutos J D 1993 *Sens. Actuators A* **37** 516
- [11] Stringfellow S B, Gupta S, Shaw C P, Alcock J R, Whatmore R W 2002 *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** 573
- [12] Shaw C P, Gupta S, Stringfellow S B, Navarro A, Alcock J R, Whatmore R W 2002 *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** 2123
- [13] Whatmore R W, Molter O, Shaw C P 2003 *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** 721
- [14] Liu S T, Long D 1978 *Proc. IEEE* **66** 14
- [15] Whatmore R W 1986 *Rep. Prog. Phys.* **49** 1335
- [16] Lang S B 2005 *Phys. Today* **58** 31
- [17] Buessem W R, Cross L E, Goswami A K 1966 *J. Am. Ceram. Soc.* **49** 33

- [18] Buessem W R, Cross L E, Goswami A K 1966 *J. Am. Ceram. Soc.* **49** 36
- [19] Arlt G, Hennings D, With G D 1985 *J. Appl. Phys.* **58** 1619
- [20] Randall C A, Kim N, Kucera J P, Cao W, Shrout T R 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 677
- [21] Kamel T M, With G D 2008 *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** 851
- [22] Shaw C P, Whatmore R W, Alcock J R. Porous 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 137
- [23] Zeng T, Wang G S, Dong X L, He H L, Chen X F 2007 *Mater. Sci. Eng. B* **140** 5
- [24] Nie H C, Wang Y L, He H L, Wang G S, Dong X L 2018 *J. Inorg. Mater.* **33** 153 (in Chinese) [聂恒昌, 王永龄, 贺红亮, 王根水, 董显林 2018 *无机材料学报* **33** 153]
- [25] Jing Q, Li X J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 057701 (in Chinese) [景奇, 李晓娟 2019 *物理学报* **68** 057701]
- [26] Venet M, Guerra J L S, Santos I A, Eiras J A, Garcia D 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 026207
- [27] Wu M J, Yang Q B, Li Y X 2007 *J. Inorg. Mater.* **22** 1025 (in Chinese) [伍萌佳, 杨群保, 李永祥 2007 *无机材料学报* **22** 1025]
- [28] Perls T A, Diesel T J, Dobrov W I 1958 *J. Appl. Phys.* **29** 1297
- [29] Lang S B, Rice L H, Shaw S A 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 4335
- [30] Ianculescu A, Pintilie I, Vasilescu C A, Botea M, Iuga A, Melinescu A, Dragan N, Pintilie L 2016 *Ceram. Int.* **42** 10338
- [31] Yoo J H, Gao W, Yoon K H 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 5361
- [32] Deb K K, Hill M D, Kelly J F 1992 *J. Mater. Res.* **7** 3296
- [33] Deb K K 1994 *MRS Proc.* **360** 127
- [34] Movchikova A, Malyshkina O, Suchanek G, Gerlach G, Steinhausen R, Langhammer H T, Pientzschke C, Beige H 2008 *J. Electroceram.* **20** 43
- [35] Srikanth K S, Singh V P, Vaish R 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 3943
- [36] Jha P A, Jha A K 2014 *Indian J. Phys.* **88** 489
- [37] Srikanth K S, Vaish R 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 3927
- [38] Sagar R, Madolappa S, Raibagkar R L 2012 *Solid State Sci.* **14** 211
- [39] Whatmore R W, Watton R 2000 *Ferroelectrics* **236** 259
- [40] Liu W F, Ren X B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 257602
- [41] Benabdallah F, Simon A, Khemakhem H, Elissalde C, Maglione M 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 124116
- [42] Yao S, Ren W, Ji H, Wu X, Ye Z G 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 195301
- [43] Liu X, Chen Z H, Wu D, Fang B J, Ding J N, Zhao X Y, Xu H Q, Luo H S 2015 *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** 071501
- [44] Liu X, Wu D, Chen Z H, Fang B J, Ding J N, Zhao X Y, Luo H S 2015 *Adv. Appl. Ceram.* **114** 436
- [45] Patel S, Chauhan A, Vaish R 2015 *Solid State Sci.* **52** 10
- [46] Smolenskii G A, Isupov V A, Agranovskaya A I, Krainik N 1961 *Sov. Phys. Solid State* **2** 2651
- [47] Dorcet V, Trolliard G, Boullay P 2008 *Chem. Mater.* **20** 5061
- [48] Trolliard G, Dorcet V 2008 *Chem. Mater.* **20** 5074
- [49] Hagiyevev M S, Ismailzade I H, Abiyev A K 1984 *Ferroelectrics* **56** 215
- [50] Balakt A M, Shaw C P, Zhang Q 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 7382
- [51] Balakt A M, Shaw C P, Zhang Q 2016 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27** 12947
- [52] Balakt A M, Shaw C P, Zhang Q 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 1459
- [53] Balakt A M, Shaw C P, Zhang Q 2017 *Ceram. Int.* **43** 3726
- [54] Balakt A M, Shaw C P, Zhang Q 2017 *J. Alloys Compd.* **709** 82
- [55] Jia J, Guo S, Yan S, Cao F, Yao C, Dong X, Wang G 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 032902
- [56] Guo F, Yang B, Zhang S, Wu F, Liu D, Hu P, Sun Y, Wang D, Cao W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 182906
- [57] Shen M, Li W, Li M, Liu H, Xu, J M, Qiu S, Zhang G, Lu Z, Li H, Jiang S 2019 *J. Eur. Ceram. Soc.* **39** 1810
- [58] Zhang X, Jiang G, Guo F, Liu D, Zhang S, Yang B, Cao W 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 2996
- [59] Yang Z, Liu B, Wei L, Hou Y 2008 *Mater. Res. Bull.* **43** 81
- [60] Nagata H, Yoshida M, Makiuchi Y, Takenaka T 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 7401
- [61] Mahdi R I, Al-Bahnam N J, Abbo A I, Hmood J K, Majid W H A 2016 *J. Alloys Compd.* **688** 77
- [62] Lau S T, Cheng C H, Choy S H, Lin D M, Kwok K W, Chan H L W 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 104105
- [63] Zhang Q, Jiang S, Yang T 2012 *J. Electroceram.* **29** 8
- [64] Jia J, Guo S, Cao F, Yan S, Yao C, Dong X, Wang G 2019 *Mater. Res. Express* **6** 046308
- [65] Patel S, Chauhan A, Kundu S, Madhar N A, Ilahi B, Vaish R, Varma K B R 2015 *AIP Adv.* **5** 087145
- [66] Peng P, Nie H, Liu Z, Cao F, Wang G, Dong X 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 4044
- [67] Liu Z, Ren W, Peng P, Guo S, Lu T, Liu Y, Dong X, Wang G 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 142903
- [68] Shen M, Qin Y, Zhang Y, Marwat M A, Zhang C, Wang W, Li M, Zhang H, Zhang G, Jiang S 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 3990
- [69] Ballman A A, Brown H 1967 *J. Cryst. Growth* **1** 311
- [70] Glass A M 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 4699
- [71] Zhang J, Wang G, Gao F, Mao C, Cao F, Dong X 2013 *Ceram. Int.* **39** 1971
- [72] Santos I A, Spinola D U, Garcia D, Eiras J A 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3251
- [73] Yao Y, Mak C L, Wong K H, Lu S, Xu Z 2009 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **6** 671
- [74] Said M, Velayutham T S, Abd Majid W H 2017 *Ceram. Int.* **43** 9783
- [75] Rao K S, Prasad T N V K V, Subrahmanyam A S V, Lee J H, Kim J J, Cho S H 2003 *Mater. Sci. Eng. B* **98** 279
- [76] Yao Y B, Mak C L, Ploss B 2012 *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** 4353
- [77] Qi Y, Lu C, Zhu J, Chen X, Song H, Zhang H, Xu X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 082904
- [78] Ke S, Fan H, Huang H, Chan H, Yu S 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 024101
- [79] Muehlberg M, Burianek M, Joschko B, Klimm D, Danilewsky A, Gelissen M, Bayarjargal L, Gorler G P, Hildmann B O 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 2288
- [80] Zhang J, Dong X, Cao F, Guo S, Wang G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 102908
- [81] Yao Y, Guo K, Bi D, Tao T, Liang B, Mak C L, Lu S G 2018 *J. Mater. Sci.* **29** 17777
- [82] Chen H, Guo S, Dong X, Cao F, Mao C, Wang G 2017 *J. Alloys Compd.* **695** 2723
- [83] Nagata K, Yamamoto Y, Igarashi H, Okazaki K 1981 *Ferroelectrics* **38** 853
- [84] Venet M, Santos I A, Eiras J A, Garcia D 2006 *Solid State Ionics* **177** 589
- [85] Venet M, Vendramini A, Santos I A, Eiras J A, Garcia D 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **117** 254
- [86] Duran C, Trolier-McKinstry S, Messing G L 2000 *J. Am.*

- Ceram. Soc.* **83** 2203
- [87] Dursun S, Mensur-Alkoy E, Alkoy S 2016 *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** 2479
- [88] Chen W, Kinemuchi Y, Watari K, Tamura T, Miwa K 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 381
- [89] Kubota T, Tanaka N, Kageyama K, Takagi H, Sakabe Y, Suzuki T S, Sakka Y 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 031405
- [90] Chen H, Guo S, Yao C, Dong X, Mao C, Wang G 2017 *Ceram. Int.* **43** 3610
- [91] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, nakamura M 2004 *Nature* **432** 84
- [92] Birol H, Damjanovic D, Setter N 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 861
- [93] Jiang X P, Chen Y, Lam K H, Choy S H, Wang J 2010 *J. Alloys Compd.* **506** 323
- [94] Zhang Y Y, Zhang J P, Wang E P, Jiang S L, Lu L 2013 *Appl. Mech. Mater.* **377** 161
- [95] Zhou M, Liang R, Zhou Z, Dong X 2020 *J. Am. Ceram. Soc.* **103** 193
- [96] Zhou M, Liang R, Zhou Z, Dong X 2019 *J. Eur. Ceram. Soc.* **39** 2058
- [97] Li S, Nie H, Wang G, Liu N, Zhou M, Cao F, Dong X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 4403
- [98] Takenaka T, Sakata K 1991 *Ferroelectrics* **118** 123
- [99] Tang Y, Shen Z, Zhang S, Shrout T R 2016 *J. Am. Ceram. Soc.* **99** 1294
- [100] Zhao M, Wang C, Zhong W, Wang J, Chen H 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 1455
- [101] Tang Y, Shen Z Y, Du Q, Zhao X, Wang F, Qin X, Wang T, Shi W, Sun D, Zhou Z, Zhang S 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 5348
- [102] Takenaka T, Sakata K 1989 *Ferroelectrics* **94** 175
- [103] Takenaka T, Sakata K 1980 *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** 31
- [104] Shen Z, Liu J, Grins J, Nygren M, Wang P, Kan Y, Yan H, Sutter U 2005 *Adv. Mater.* **17** 676
- [105] Chen W, Hotta Y, Tamura T, Miwa K, Watari K 2006 *Scr. Mater.* **54** 2063
- [106] Chen W, Kinemuchi Y, Watari K, Tamura T, Miwa K 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 490
- [107] Karthik C, Varma K B R 2008 *Mater. Res. Bull.* **43** 3026

SPECIAL TOPIC—Dielectric materials and physics

# Research progress of pyroelectric characteristics of lead-free ferroelectric ceramics for infrared detection\*

Guo Shao-Bo<sup>1)2)</sup> Yan Shi-Guang<sup>1)</sup> Cao Fei<sup>1)</sup> Yao Chun-Hua<sup>1)</sup>Wang Gen-Shui<sup>1)2)3)†</sup> Dong Xian-Lin<sup>1)2)3)‡</sup>

1) (*Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

2) (*Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

( Received 27 February 2020; revised manuscript received 14 April 2020 )

## Abstract

Due to the excellent pyroelectric properties, ferroelectric ceramics containing lead element are widely used as sensitive materials in pyroelectric infrared detectors at present. The research and development of lead-free ferroelectric ceramics for this kind of detector has become a hot research spot in the areas of dielectric physics and materials in recent years. In this article, the recent research progress of the pyroelectric effect in series of important lead-free ferroelectric ceramic systems is reviewed, including barium titanate, sodium bismuth titanate, potassium sodium niobite, barium strontium niobite, etc. The methods of enhancing the pyroelectric effect are summarized, including doping modification, phase boundary design, process improvement, etc. Through comparative analysis of the relationship between pyroelectric properties and depolarization temperatures of different systems, it is concluded that bismuth sodium titanate based ceramics are the most potential lead-free materials in the future. The prospective research work of lead-free ferroelectric ceramics for infrared detection is also suggested.

**Keywords:** ferroelectric ceramics, infrared detection, pyroelectric effect, perovskite structure

**PACS:** 77.84.-s, 85.60.Gz, 77.70.+a, 61.66.-f

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200303

\* Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61475176), the Program for Research on Instruments of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. YJKYYQ20170018), and the Science and Technology Service Network Initiative (STS) of Chinese Academy of Sciences, China.

† Corresponding author. E-mail: [genshuiwang@mail.sic.ac.cn](mailto:genshuiwang@mail.sic.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [xldong@mail.sic.ac.cn](mailto:xldong@mail.sic.ac.cn)