

Mn 掺杂对 $0.77\text{NaNbO}_3\text{--}0.23\text{BaTiO}_3$ 铁电陶瓷电卡性能的影响

窦占明^{1,2}, 肖文荣², 赵小榕², 张光祖², 姜胜林²

(1. 中国振华集团云科电子有限公司, 贵阳 550018; 2. 华中科技大学光学与电子信息学院, 华中科技大学功能陶瓷工程研究中心, 武汉 430074)

摘 要: 电卡制冷基于电卡效应, 由于其能量转换效率高、环境友好、体积小易于集成等优势, 被认为是新一代高效制冷技术, 已成为铁电领域新兴研究热点之一。本工作采用传统固相反应法制备了 $0.77\text{NaNbO}_3\text{--}0.23\text{BaTiO}_3\text{--}w\text{Mn}$ ($w=0, 0.2\%, 0.4\%, 0.6\%$, 质量分数) 电卡陶瓷样品, 研究了不同 Mn 掺杂量对 $0.77\text{NaNbO}_3\text{--}0.23\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的物相组成和微观形貌, 测量了不同 Mn 掺杂量样品的介电谱、电滞回线和电卡效应。结果表明: 适量 Mn 掺杂陶瓷样品可以促进晶粒的致密化、提高介电常数和饱和极化强度、并显著提升其电卡效应, 当掺杂量 $w=0.4\%$ 时, 室温下样品的温变值 ΔT 由 0.09 K 提升到 0.39 K , 熵变值 ΔS 由 $0.17\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提升到 $0.71\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 电卡强度 $\Delta T/\Delta E=0.13\times 10^{-6}\text{ K}\cdot\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$, $\Delta S/\Delta E=0.24\times 10^{-6}\text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ ($E=30\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$), 由此可知, $0.77\text{NaNbO}_3\text{--}0.23\text{BaTiO}_3\text{--}0.4\%\text{Mn}$ 陶瓷是一种具有应用前景的电卡制冷材料。

关键词: 铌酸钠基陶瓷; 电卡效应; 锰掺杂; 介电常数

中图分类号: TU528.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3199-07

网络出版时间: 2022-11-14



Effect of Mn Doping on Electrocaloric Properties of $0.77\text{NaNbO}_3\text{--}0.23\text{BaTiO}_3$ Ferroelectric Ceramics

DOU Zhanming^{1,2}, XIAO Wenrong², ZHAO Xiaorong², ZHANG Guangzu², JIANG Shenglin²

(1. China Zhenhua Group Yunke Electronics Co., Ltd., Guiyang 550018, China; 2. School of Engineering Research Center for Functional Ceramics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The electrical refrigeration is based on the electrical effect due to its high energy conversion efficiency, environment friendly, small size and easy integration as a novel efficient refrigeration technology, which has become one of the emerging research hotspots in the field of ferroelectric. The solid solutions of $0.77\text{NaNbO}_3\text{--}0.23\text{BaTiO}_3\text{--}w\text{Mn}$ ($w=0, 0.2\%, 0.4\%$ and 0.6% , in mass fraction) electrocaloric ceramics were prepared by a conventional solid-state reaction method. The phase composition and microstructure of $0.77\text{NaNbO}_3\text{--}0.23\text{BaTiO}_3$ ceramics with different Mn doping contents were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Meanwhile, the dielectric-temperature spectra, polarization electric field hysteresis loops and electrocaloric effect of the samples with different Mn doping contents were determined. The results indicate that Mn doped ceramics can promote the grain compaction, improve the dielectric constant and saturation polarization strength, reduce the dielectric loss, and enhance the electrocaloric effect. For the ceramic with Mn doping content w of 0.4% , $\Delta T=0.39\text{ K}$, and $\Delta S=0.71\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, the electrocaloric strength of $\Delta T/\Delta E$ enhances from $0.05\times 10^{-6}\text{ K}\cdot\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$ to $0.13\times 10^{-6}\text{ K}\cdot\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$, and $\Delta S/\Delta E$ enhances from $0.08\times 10^{-6}\text{ K}\cdot\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$ to $0.24\times 10^{-6}\text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ under $30\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature. It is indicated that $0.77\text{NaNbO}_3\text{--}0.23\text{BaTiO}_3\text{--}0.4\%\text{Mn}$ ceramic could be used as an promising electrocaloric refrigeration material.

Keywords: sodium niobate-based ceramics; electrocaloric effect; manganese doping; dielectric constant

目前, 制冷技术的应用覆盖了商业、民用及军事等各个领域, 但主流的压缩机制冷大量使用氟利

昂类制冷剂, 严重影响全球生态环境, 也不利于节能环保和人类可持续发展的理念^[1-2]。新型固态电卡

收稿日期: 2022-07-06。 修订日期: 2022-07-28。

基金项目: 国家自然科学基金(51972125, 51972126, 52172114)。

第一作者: 窦占明(1989—), 男, 博士, 工程师。

通信作者: 姜胜林(1967—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-06. Revised date: 2022-07-28.

First author: DOU Zhanming (1989—), male, Ph.D., Engineer.

E-mail: douzhanming@163.com

Correspondent author: JIANG Shenglin (1967—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jsl@hust.edu.cn

制冷基于极性材料的电卡效应,即通过外部电场诱导极性材料内部偶极子定向排列,改变有序度及熵变,进而控制材料的吸/放热过程,即可实现热搬运和制冷,具有能效比高、易于集成、成本低和环境友好等优点,有望成为下一代新型制冷技术之一^[3-6]。

电卡制冷技术实用的关键在于高性能电卡材料的制备;而铁电材料在施加/撤除电场的过程中会产生较大的极化态变化,是制备电卡效应固态制冷的理想材料^[1-7]。目前,电卡效应的研究已成为铁电材料领域的热点之一。铁电材料中电卡效应的主要研究对象包括聚合物、薄膜、厚膜和块体陶瓷 4 大类,其中,块体陶瓷具有制备简单、成本低、电卡强度高和易于后期设计等优点,是制备电卡制冷的最具实用前景的材料^[8-11]。

现有电卡陶瓷材料受限于较低的击穿场强和较高的相变温度,难以在室温附近实现大的电卡效应,不利于实际应用^[6, 12-13]。不局限于 3 种常规 BaTiO₃ (BT) 基、Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) 基和 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ (KNN) 基无铅块体陶瓷材料。近年来,研究者们开始探索新的材料体系,如 Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ (BKT) 基和 NaNbO₃ (NN) 基等^[5-7, 14]。其中,有多种相变形式的反铁电陶瓷 NN 通过固溶其他材料可以形成准同型相界从而提高电卡效应,研究表明,在 NN 中固溶 BT 可降低材料相变温度^[15-16],如 Tao 等^[17]通过在 NN 中固溶 BT 和 CaZrO₃ 构建准同型相界从而获得提升的电卡性能。

采用传统固相反应法制备了一种新型的无铅 0.77NaNbO₃-0.23BaTiO₃+wMn ($w=0, 0.2\%, 0.4\%, 0.6\%$) 电卡陶瓷材料。通过改变 Mn²⁺ 掺杂量改变电卡陶瓷材料的致密度,在室温下获得提升的介电常数和极化强度,进而改善材料的电卡性能,并对各组陶瓷的物相结构、微观形貌、介电性能、铁电性能及电卡性能进行系统的研究,最终在室温下获得提升的电卡性能。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统固相反应烧结法制备 0.77NaNbO₃-0.23BaTiO₃+wMn (NNBT-wMn, $w=0, 0.2\%, 0.4\%, 0.6\%$, 质量分数) 陶瓷样品。以 Na₂CO₃ (99.8%), Nb₂O₅ (99.5%), BaCO₃ (99.77%), TiO₂ (99.9%) 为原料,按照化学计量比称量各配料质量。配料后以无水乙醇和锆球为球磨介质球磨 4 h 并在烘箱中进行烘干,在 900 °C 预烧 5 h 后,按照相应质量比加入 Mn(NO₃)₂

(50%) 水溶液。将预烧后的粉体再次球磨 4 h 并烘干后,使用质量分数为 4% 的 PVA 黏结剂进行造粒,造粒后的陶瓷粉体在 28 MPa 下压制直径为 10 mm、厚为 1 mm 的圆片,随后在 150 MPa 的压力下进行冷等静压后得到陶瓷生胚,将生胚在 1250 °C 的温度条件下烧结 2 h 得到 NNBT-wMn 陶瓷。

1.2 样品表征

采用日本岛津公司 7000S/L 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试陶瓷的物相结构。采用德国 GeminiSEM300 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察陶瓷的微观形貌。采用 DPTS-AT-600 型介电温谱仪测试陶瓷的介电常数和介电损耗。采用美国 PolyK 技术公司的 PK-CPE1701 型铁电测试仪测试陶瓷的电滞回线,频率为 10 Hz。采用 RdF P/N 27134-3 型热流量计测试称量的电卡性能。

2 结果与讨论

2.1 物相组成分析

图 1 为 NNBT-wMn 陶瓷在 20°~60° 范围内的 XRD 谱。由图 1 可知,所有陶瓷样品的衍射峰与伪立方相的钙钛矿 (ABO₃) 结构的衍射峰符合^[18-20],没有出现杂峰,表明所有陶瓷样品均生成单一的钙钛矿结构,表明不同掺杂量 Mn 的引入并未改变 NNBT-wMn 原有的晶体结构。由于 Mn²⁺ 的半径 (0.67 Å) 比 Nb⁵⁺ (0.23 Å) 和 Ti⁴⁺ (0.53 Å) 的半径大,在 0.77NaNbO₃-0.23BaTiO₃ 中引入 Mn²⁺ 后,陶瓷样品的晶格参数增大,即晶面间距 d 增大。根据公式 $d=\lambda/(2\sin\theta)$,在测试波长不变的情况下,样品晶面间距增大,则 XRD 衍射峰向低角度方向移动。由图 1b 分析可见,随着 0.77NaNbO₃-0.23BaTiO₃ 中

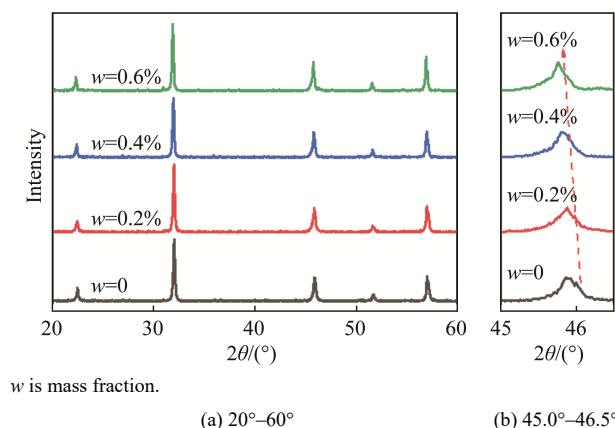


图 1 不同 Mn 掺杂含量陶瓷的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of NNBT-wMn ceramics with different Mn contents

Mn^{2+} 含量的增加, (200)峰向低角度移动。因此引入 $0.77\text{NaNbO}_3\text{--}0.23\text{BaTiO}_3$ 的 Mn^{2+} 进入了晶格内部^[21-22]。

2.2 微观形貌分析

图 2 为 NNBT- $w\text{Mn}$ 陶瓷样品的表面 SEM 照片。由图 2 可以看出, 各组陶瓷样品的晶粒发育

完整, 晶界明显, 晶粒间排布紧密, 具有良好的致密度, 孔隙率较低, 烧结效果好。

图 3 为对应的晶粒尺寸分布直方图(采用 Nano Measure 软件进行统计)。由图 3 可见, 陶瓷样品的晶粒尺寸较为均匀, 主要集中在 $2\sim 8\mu\text{m}$ 之间, 且随

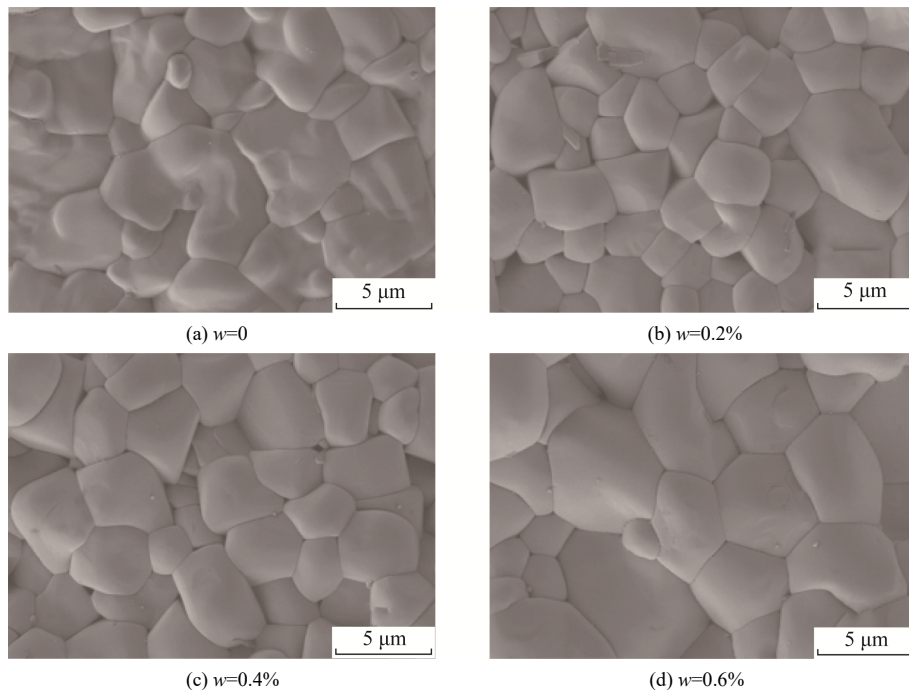


图 2 不同 Mn 掺杂含量陶瓷的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of NNBT- $w\text{Mn}$ ceramics with different Mn contents

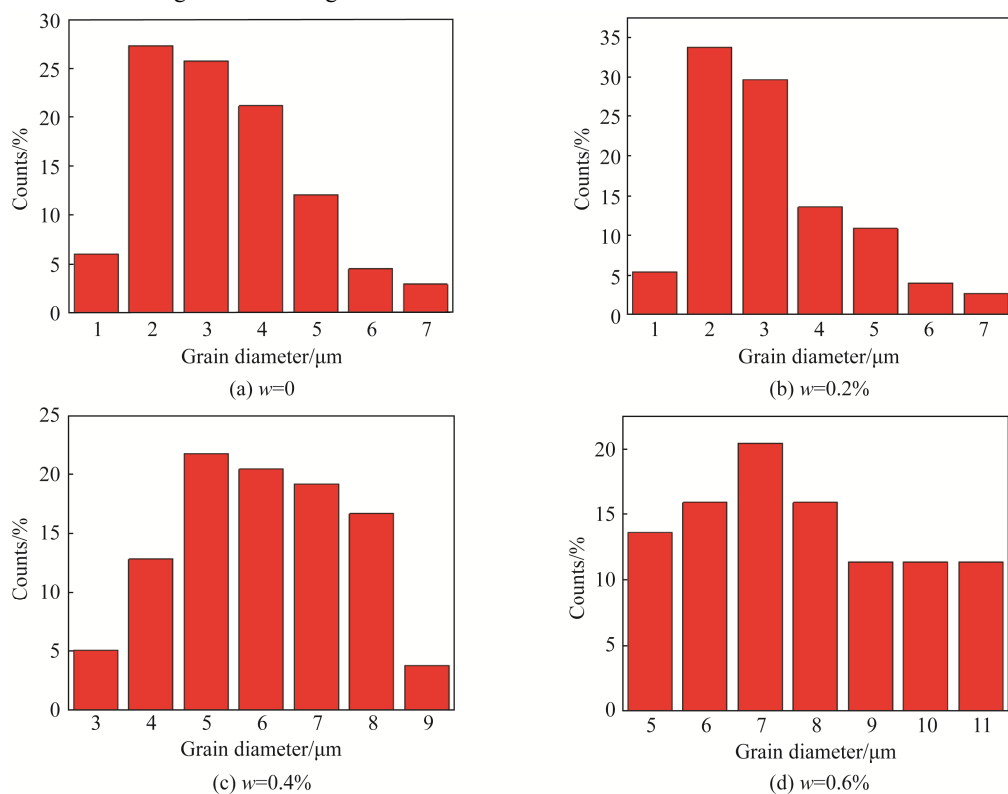


图 3 不同 Mn 掺杂陶瓷的晶粒尺寸分布图

Fig. 3 Grain size distribution of NNBT- $w\text{Mn}$ ceramics with different Mn contents

着 Mn^{2+} 掺杂量的增加, 陶瓷样品的晶粒尺寸逐渐增大, 表明掺入适量 Mn^{2+} 可以有效促进样品的致密化。

2.3 电学性能分析

图 4 为 NNBT- $w\text{Mn}$ 陶瓷样品在 1 kHz~1 MHz 频率下的介电常数 ($\varepsilon/\varepsilon_0$) 和介电损耗 ($\tan\delta$) 在 -20~100 °C 温度范围内的变化曲线。由图 4 可以看出, 各组陶瓷样品的介电常数随着频率的增加而逐渐降低, 介电损耗也随之逐渐降低, 且相变温度

都出现在 20~40 °C 之间, 即室温附近。

图 5 为各组陶瓷样品在 10 kHz 频率下的介温图谱。由图 5 可以看出, 随着陶瓷样品中 Mn^{2+} 掺杂量的增加, 介电常数逐渐增加, 这是因为 B 位被具有相对更低电子轨道的 Mn^{2+} 所取代, 从而增强了 $\text{O}(2p)$ 和 $\text{Na}(3s)$ 电子轨道杂化, 使得离子极化率增加, 介电常数也相应增加^[21–23]。并且 Mn^{2+} 的引入使得 NNBT- $w\text{Mn}$ 陶瓷样品介温峰向低温方向移动, 即相变温度降低。

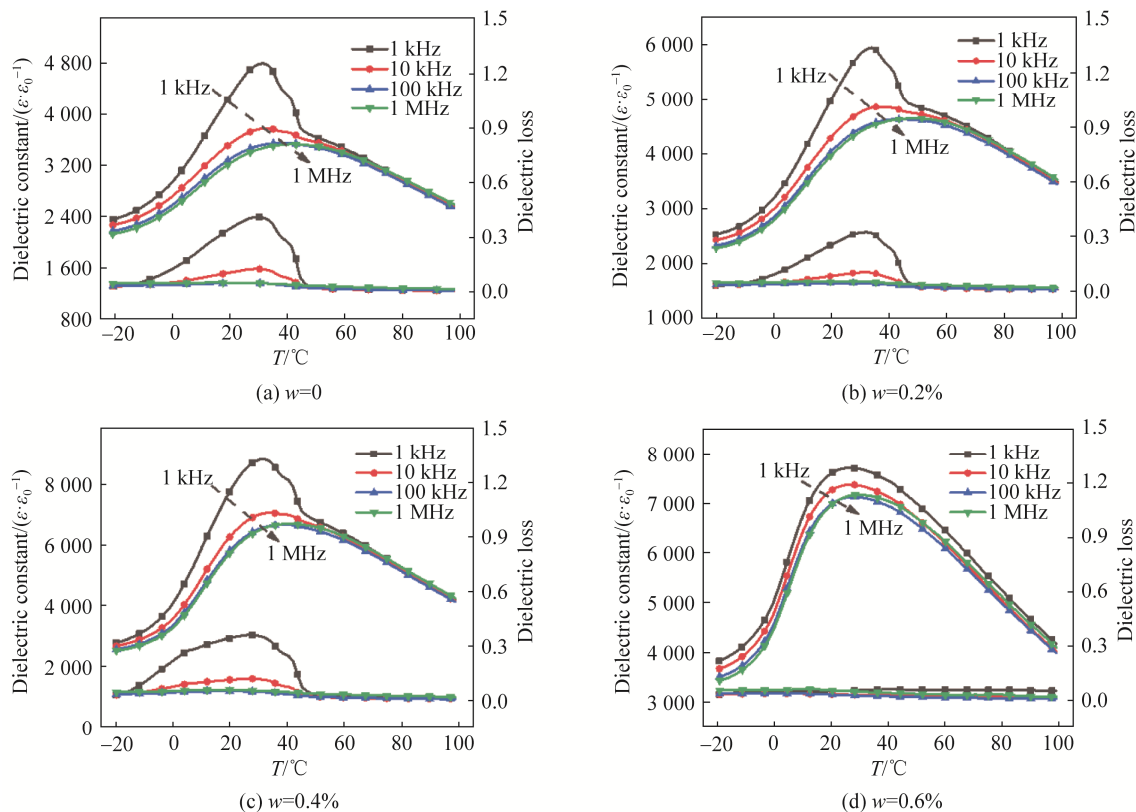


图 4 不同 Mn 掺杂含量陶瓷的介电温谱

Fig. 4 Dielectric temperature spectra of NNBT- $w\text{Mn}$ ceramics with different Mn contents

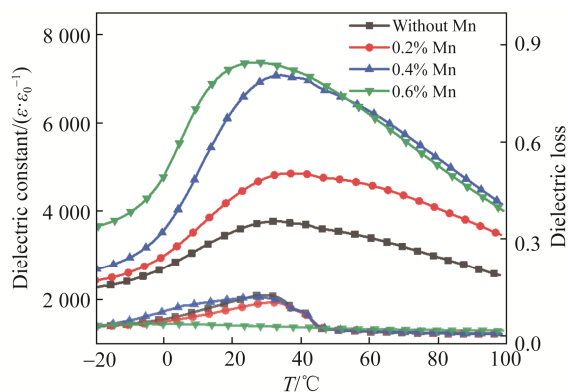


图 5 不同 Mn 掺杂含量陶瓷在 10 kHz 频率下的介温图谱

Fig. 5 Dielectric temperature spectra of NNBT- $w\text{Mn}$ ceramics with different Mn contents

图 6 为室温下各组分的 NNBT- $w\text{Mn}$ 陶瓷样品在 10~90 kV/cm 电场下的电滞回线。由图 6 可见, 由于 Mn^{2+} 的引入打破了 NNBT- $w\text{Mn}$ 的长程有序性^[21, 23–24], 随着 Mn^{2+} 含量的增加, 样品的弛豫特征更加明显^[25–26], 因此陶瓷样品电滞回线的剩余极化强度逐渐降低, 使得电滞回线越来越细。

图 7 为各组陶瓷样品在 $30 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场作用下的电滞回线对比图以及饱和极化值随电场的变化对比图。由图 7 可见, 由于 Mn^{2+} 半径 (0.67 Å) 与 B 位 Ti^{4+} 半径 (0.53 Å) 相近, Mn^{2+} 进入晶格后更易取代 Ti^{4+} 位置形成受主掺杂 Mn_{Ti}'' , 为保持电中和定律, 与氧空位 V_{O} 构成缺陷偶极子 $\text{Mn}_{\text{Ti}}'' - \text{V}_{\text{O}}$, 该缺陷偶

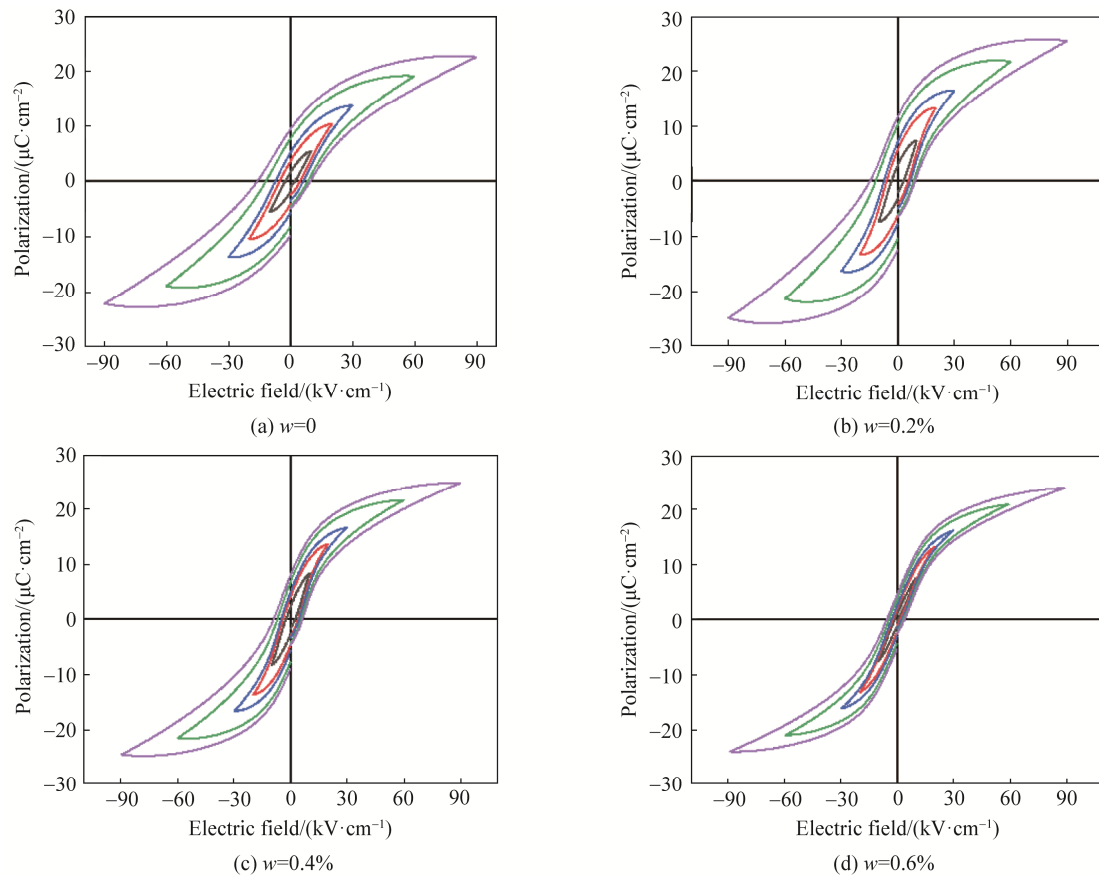


图 6 室温下不同 Mn 掺杂陶瓷的电滞回线

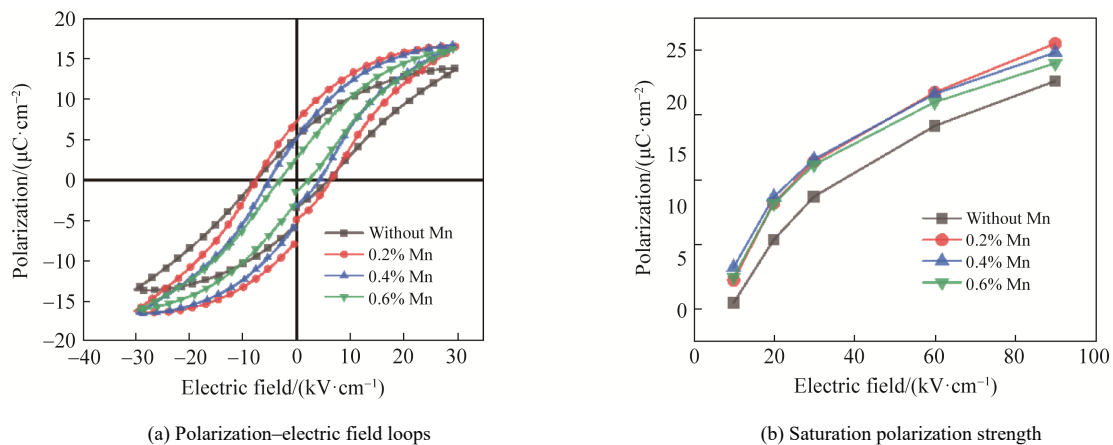
Fig. 6 Polarization electric field loops of NNBT-*w*Mn ceramics with different Mn contents

图 7 室温下不同 Mn 掺杂含量陶瓷的电滞回线和饱和极化值对比图

Fig. 7 Polarization-electric field loops and saturation polarization strength of NNBT-*w*Mn ceramics with different Mn contents

极子贡献一部分极化^[23-24], 因此陶瓷样品的饱和极化值而有所提升(图 7b)。

2.4 电卡性能分析

可通过直接法(热流传感器)测试得到 NNBT-*w*Mn 陶瓷样品的熵变值与温变值, 施加/撤除电场过程中陶瓷样品吸收/释放的热量 Q ^[2, 4], 再根据式(1)和式(2)计算可得:

$$\Delta S = \frac{Q}{(\rho \times s \times t) \times T} \quad (1)$$

$$\Delta T = \frac{Q}{(\rho \times s \times t) \times C_p} = \frac{\Delta S \times T}{C_p} \quad (2)$$

其中: ρ 为陶瓷样品的密度; s 为有效电极面积; t 为陶瓷样品的厚度; T 为测试的环境温度; C_p 为样品的比热容。

图 8 为室温下不同 Mn^{2+} 掺杂量的 NNBT- $w\text{Mn}$ 陶瓷样品分别在 10、20、30 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场作用下的电卡性能图。由图 8 可见, 随着陶瓷样品中 Mn 掺杂量的增加, 温变值先增大后减小, NNBT-0.4% Mn 陶

瓷组分获得最大温变值 $\Delta T=0.39\text{ K}$ ($E=30\text{ kV/cm}$), 这是因为 Mn^{2+} 的引入使得 NNBT- $w\text{Mn}$ 陶瓷样品的致密度增加, 击穿场强增大, 在室温下的介电常数得到提升, 饱和极化强度有所改善。

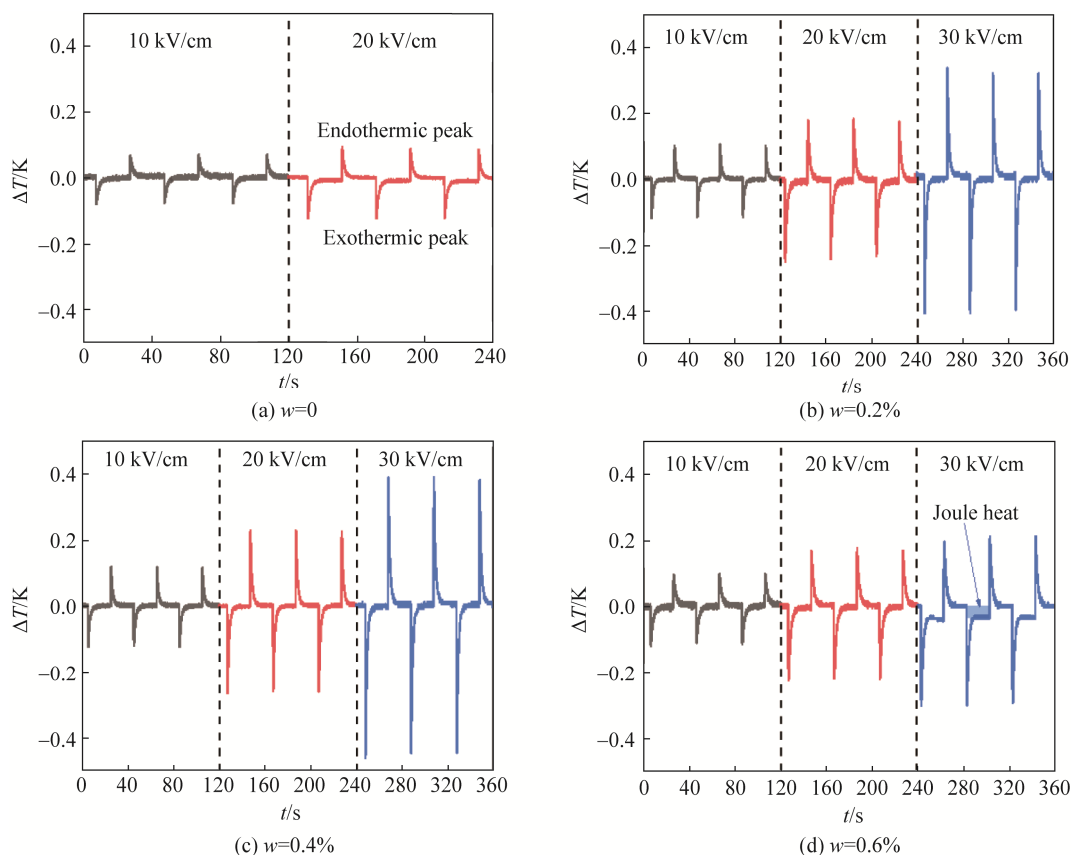


图 8 室温下不同 Mn 掺杂陶瓷的电卡性能

Fig. 8 Electrocaloric effect of NNBT- $w\text{Mn}$ ceramics with different Mn contents

由于固溶的 Mn^{2+} 增加过量, 使得 NNBT-0.6% Mn 陶瓷样品中氧空位浓度增加过多, 同时平均晶粒尺寸从 NNBT 陶瓷样品的 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $7\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ (图 3), 降低了样品的耐击穿场强, 在临近击穿电场

的 30 kV/cm 外加电场作用下, NNBT-0.6% Mn 样品漏电流较大导致了大幅增加的 Joule 热^[17, 25–26]。

表 1 为不同掺杂量的 NNBT- $w\text{Mn}$ 陶瓷样品的温变值、熵变值及对应的电卡强度。由表 1 可知, 室温下 NNBT-0.4% Mn 组分样品获得最高电卡强度 $\Delta T/\Delta E=0.13\times 10^{-6}\text{ K}\cdot\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$, $\Delta S/\Delta E=0.24\times 10^{-6}\text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ (室温, $E=30\text{ kV/cm}$)。研究表明, 热力学上铁电材料的电卡强度与极化强度和介电常数峰值密切相关^[27–28], NNBT- $w\text{Mn}$ 陶瓷样品电卡强度的提升可归因于极

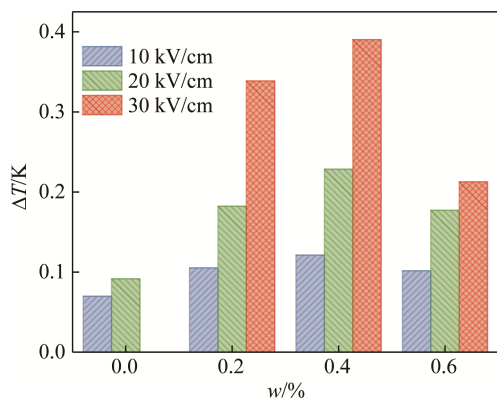


图 9 室温下不同 Mn 掺杂陶瓷电卡值对比图

Fig. 9 Electrocaloric effect of NNBT- $w\text{Mn}$ ceramics with different Mn contents

表 1 室温下 NNBT- $w\text{Mn}$ 陶瓷电卡性能对比表

Table 1 Electrocaloric performance comparison of NNBT- $x\text{Mn}$ ceramics

$w/\%$	$E/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\Delta T/\text{K}$	$\frac{\Delta T}{\Delta E} \times 10^6/(\text{K}\cdot\text{m}\cdot\text{V}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\frac{\Delta S}{\Delta E} \times 10^6/(\text{J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{V}^{-1})$
0	20	0.09	0.05	0.17	0.08
0.2	30	0.34	0.11	0.62	0.21
0.4	30	0.39	0.13	0.71	0.24
0.6	30	0.21	0.07	0.39	0.13

化强度和介电常数峰值的增加。而 NNBT-0.6% Mn 陶瓷样品电卡强度降低与极化强度的降低和 Joule 热的增加有关。

3 结论

通过不同含量 Mn²⁺ 掺杂的 0.77NaNbO₃-0.23BaTiO₃+wMn 陶瓷样品具有单一的钙钛矿结构, 晶粒表面致密, 晶界清晰, 晶粒尺寸平均为 2~8 μm。同时 Mn²⁺ 的掺杂可以提高 NNBT-xMn 陶瓷样品的介电常数, 改变陶瓷的相变温度, 使其相变温度向低温方向移动, 并对饱和极化强度有一定程度的提升效果。直接法测试表明, 陶瓷样品的电卡值及电卡强度随着 Mn²⁺ 掺杂量的增加先增大后减小, 在 NNBT-0.4% Mn 组分获得最大值 $\Delta T=0.39$ K, $\Delta S=0.71$ J·kg⁻¹·K⁻¹, $\Delta T/\Delta E=0.13\times 10^{-6}$ K·m·V⁻¹, $\Delta S/\Delta E=0.24\times 10^{-6}$ J·m·kg⁻¹·K⁻¹·V⁻¹ (室温, $E=30$ kV/cm)。

参考文献:

- [1] VALANT M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies[J]. *Progr Mater Sci*, 2012, 57(6): 980-1009.
- [2] SHI J Y, HAN D L, LI Z C, et al. Electrocaloric cooling materials and devices for zero-global-warming-potential, high-efficiency refrigeration[J]. *Joule*, 2019, 3(5): 1200-1225.
- [3] MENG Y, PU J H, PEI Q B. Electrocaloric cooling over high device temperature span[J]. *Joule*, 2021, 5(4): 780-793.
- [4] 鲁圣国, 唐新桂, 伍尚华, 等. 铁电材料中的大电卡效应[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(1): 6-12.
LU Shengguo, TANG Xingui, WU Shanghua, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2014, 29(1): 6-12.
- [5] GU H M, CRAVEN B, QIAN X S, et al. Simulation of chip-size electrocaloric refrigerator with high cooling-power density[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(11): 112901.
- [6] 张超, 岑方杰, 肖文荣, 等. 铁电陶瓷的电卡效应及其应用[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(3): 1-19.
ZHANG chao, CEN fangjie, XIAO wenrong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(3): 1-19.
- [7] DU G, LIANG R H, LI T, et al. Recent progress on defect dipoles characteristics in piezoelectric materials[J]. *J Inorg Mater*, 2013, 28(2): 123-130.
- [8] SINYAVSKY Y V, BRODYANSKY V M. Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body[J]. *Ferroelectrics*, 1992, 131(1): 321-325.
- [9] MISCHENKO A S, ZHANG Q, SCOTT J F, et al. Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃[J]. *Science*, 2006, 311(5765): 1270-1271.
- [10] BAI Y, ZHENG G P, DING K, et al. The giant electrocaloric effect and high effective cooling power near room temperature for BaTiO₃ thick film[J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(9): 1983.
- [11] ZHANG Q M, BHARTI V, ZHAO X. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer[J]. *Science*, 1998, 280(5372): 2101-2104.
- [12] BAI Y, ZHENG G, DING K, et al. The giant electrocaloric effect and high effective cooling power near room temperature for BaTiO₃ thick film[J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(9): 94103.
- [13] ROSE M C, COHEN R E. Giant electrocaloric effect around T_c [J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109(18): 187604.
- [14] ZUO R, QI H, FU J, et al. Multiscale identification of local tetragonal distortion in NaNbO₃-BaTiO₃ weak relaxor ferroelectrics by Raman, synchrotron X-ray diffraction, and absorption spectra[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(13): 132901.
- [15] ZUO R, QI H, FU J, et al. Giant electrostrictive effects of NaNbO₃-BaTiO₃ lead-free relaxor ferroelectrics[J]. *Appl Phys Letters*, 2016, 108(23): 232904.
- [16] TAO H, YANG J L, LYU X, et al. Electrocaloric behavior and piezoelectric effect in relaxor NaNbO₃-based ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(5): 2578-2586.
- [17] ZHANG C, DU Q P, LI W R, et al. High electrocaloric effect in barium titanate-sodium niobate ceramics with core-shell grain assembly[J]. *J Materomics*, 2020, 6(3): 618-627.
- [18] MISHRA S K, CHOUDHURY N, CHAPIOT S L, et al. Competing antiferroelectric and ferroelectric interactions in NaNbO₃: Neutron diffraction and theoretical studies[J]. *Phys Rev B*, 2007, 76(2): 024110.
- [19] YING Y, FENG G, FLORIAN W, et al. Significantly enhanced room temperature electrocaloric response with superior thermal stability in sodium niobate-based bulk ceramics[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(19): 11665-11672.
- [20] NIU X, JIAN X, CHEN X, et al. Enhanced electrocaloric effect at room temperature in Mn²⁺ doped lead-free (BaSr)TiO₃ ceramics via a direct measurement[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(3): 482-492.
- [21] HU Q Y, TIAN Y, ZHU Q S, et al. Achieve ultrahigh energy storage performance in BaTiO₃-Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ relaxor ferroelectric ceramics via nano-scale polarization mismatch and reconstruction[J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 11665-11672.
- [22] LI F, ZHAI J W, SHEN B, et al. Simultaneously high-energy storage density and responsivity in quasi-hysteresis-free Mn-doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-(Sr_{0.7}Bi_{0.2}□_{0.1})TiO₃ ergodic relaxor ceramics[J]. *Mater Res Lett*, 2018, 6(7): 345-352.
- [23] ZHOU M X, LIANG R H, ZHOU Z Y, et al. Superior energy storage properties and excellent stability of novel NaNbO₃-based lead-free ceramics with A-site vacancy obtained via a Bi₂O₃ substitution strategy[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(37): 17896-17904.
- [24] ZHOU M, LIANG R, ZHOU Z, et al. Potentiality of Bi and Mn co-doped lead-free NaNbO₃ ceramics as a pyroelectric material for uncooled infrared thermal detectors[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 36(6): 2058-2063.
- [25] FAN Pengyuan, ZHANG Shantao, XU Jiwen, et al. Relaxor/antiferroelectric composites: a solution to achieve high energy storage performance in lead-free dielectric ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(17): 5681-5691.
- [26] QI He, ZUO Ruzhong. Linear-like lead-free relaxor antiferroelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-NaNbO₃ with giant energy-storage density/efficiency and super stability against temperature and frequency[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(8): 3971-3978.
- [27] LU Shengguo, LI Dandan, LIN Xiongwen, et al. Influence of electric field on the phenomenological coefficient and electrocaloric strength in ferroelectrics[J]. *Acta Phys Sin*, 2020, 69(12): 127701.
- [28] LU Shengguo, LIN Xiongwen, LI Jiang, et al. Enhanced electrocaloric strengths at room temperature in (Sr₃Ba_{1-x})(Sn_{0.05}Ti_{0.95})O₃ lead-free ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 871: 159519.