

锰掺杂对 $0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{BaTiO}_3$ 陶瓷热释电性能的影响

刘亦扬, 岑方杰, 范明智, 罗方苑, 姜胜林, 李康华, 张光祖

(华中科技大学集成电路学院, 武汉 430074)

摘 要: 热释电材料在红外探测领域应用广泛, 随着器件不断向小型化、集成化方向发展, 开发兼具优异热释电性能和高退极化温度的无铅热释电材料显得尤为重要。通过组分梯度设计, 向 $0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{BaTiO}_3$ 基体材料中掺杂不同质量分数的 Mn 离子, 系统研究了掺杂量对 $0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的显微结构、铁电性能、介电和热释电性能的影响。研究表明, 当 Mn 掺杂为 0.4% (质量分数) 时, 陶瓷在该组分下具有最佳热释电性能, 其中热释电系数为 $2.11 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, 电压优值因子为 $3.74 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, 且通过 250 °C 高温处理 5 min 后, 热释电系数没有明显下降, 表明该组分具有非制冷红外探测应用前景。

关键词: 铌酸钠陶瓷; 热释电陶瓷; 锰掺杂; 高退极化温度

中图分类号: TM282 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0759-10

网络出版时间: 2023-02-28



热释电功能材料一直在热能回收、非制冷红外光电探测、热催化制氢、染料降解等方面具有广泛应用^[1], 而陶瓷基热释电材料由于制备简单、成本低廉、电性能调节手段丰富等特点, 已经成为红外探测器应用的主流敏感材料^[2-3]。目前锆钛酸铅(PZT)陶瓷、A/B 位掺杂改性钙钛酸铅(PCT)陶瓷^[4]等铅基钙钛矿材料体系因其出色的铁电和热释电性能, 已大规模投入生产使用。但是此类材料广泛使用所引发的铅污染会永久性地对人体和环境造成损害, 因此大部分国家为了实施绿色发展战略, 实施了一系列限制铅材料在电子产品中使用的法令^[5], 中国信息产业部也于 2016 年正式实施《电器电子产品有害物质限制使用管理办法》。同时使用无铅材料取代铅基材料也成为近年研究热点: 与铅基材料相比, 无铅热释电材料研究起步较晚, 虽然在性能、成本和工艺成熟度各方面仍不能完全替代铅基热释电陶瓷, 但仍有很多材料体系展现出良好的热释电

特性, 具有较高研究价值^[3]。

目前非制冷红外探测器件在集成电路中越来越小型化、模块化, 为了在不大幅改变极化水平的条件下通过回流焊工艺, 满足器件贴片自动化、集成化要求, 制备具有高退极化温度特性的材料显得尤为重要。铌酸钠(NN)因其在变温过程中具有丰富的结构相变和室温非极性反铁电结构而受到广泛关注^[6-7], NN 的退极化温度(T_d)为 280 °C 左右, 显著高于钛酸铌钠(BNT)^[8]和钛酸钡(BT)^[9]。NN 还具有较低的介电常数(~ 200)和较小的介电损耗(~ 0.01)^[10], 有利于获得较大的热释电优值因子(FOMs)。对于 NN 基固溶体, 通过固溶高容忍因子的二元组分, 可以在室温诱导出 NN 的铁电正交相或四方相, 同时保持较高的退极化温度和较低的介电常数, 有利于铌酸钠体系在热释电领域的应用^[11]。

钛酸钡(BT)作为一种常见的铁电材料, 因其具

收稿日期: 2024-11-01。 修订日期: 2024-12-28。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFA1204603); 国家自然科学基金(52172114, 52372108, 52272110, 62105110, 523B2011); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2024AFA012)。

第一作者: 刘亦扬(2000—), 男, 硕士研究生;
岑方杰(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 张光祖(1984—), 男, 博士, 教授;
李康华(1993—)男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-11-01. Revised date: 2024-12-28.

First author: LIU Yiyang (2000—), male, Master candidate;
CEN Fangjie (1997—), male, Doctoral candidate.

E-mail: m202272866@hust.edu.cn;
D202281069@hust.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Guangzu (1984—), male, Ph.D., Professor;
LI Kanghua (1993—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhanggz@hust.edu.cn;
kanghua_li@hust.edu.cn

有大的容忍因子和典型的铁电特征被广泛用于与铌酸钠的固溶,文献报道在 NN 中添加少量 BT 可在室温稳定 NN 铁电性,且退极化温度仅略微降低^[7]。其中 0.96NN–0.04BT 组分处于反铁电正交–铁电正交相界,陶瓷居里温度能够保持在 300 °C 左右,同时具有相对较高的压电系数($d_{33}=64$ pC/N)和高的机械品质因数,这是因为处在相界附近的成分具有自由能的各向异性和极化矢量的多样性,往往表现出优异的电学性能。结合以上优点,0.96NN–0.04BT 组分有希望成为一种能够应用于大规模工业生产的无铅热释电陶瓷。

铌酸钠存在烧结温度过高(1350 °C)、碱金属离子容易大量挥发、易受潮等问题,对于制备化学组成均匀、电学性能优异的陶瓷不利^[12–13]。常见的改进陶瓷电学性能的方法可分为:改进制备工艺^[14–15]、复合^[16–17]或者过渡金属掺杂^[18–21]。Mn 作为一种常见的掺杂元素,已被报导能够改善 PCT、铌酸钾钠(KNN)、BNT 等陶瓷晶粒尺寸分布,提高陶瓷致密度,能够增强陶瓷的铁电性能^[22–24]。同时 MnCO_3 是一种常见的烧结助剂,常用于烧结温度较高的陶瓷的降烧^[25–26]。总之,在 NN 基陶瓷中掺杂适量的 Mn 有助于改善陶瓷烧结表现,进而优化热释电性能。

因此,本工作使用传统固相烧结法,选择反铁电正交–铁电正交相界处的 0.96NaNbO₃–0.04BaTiO₃ 作为基体材料,通过组分梯度设计,系统研究了不同质量分数的 Mn 掺杂对 0.96NaNbO₃–0.04BaTiO₃ 陶瓷的显微结构、铁电性能、介电和热释电性能的影响,最终获得了热释电性能优异且高温下温度稳定性良好的陶瓷材料。

1 实验

1.1 样品制备

所使用的 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 BaTiO_3 、 MnCO_3 均为化学纯(99.9%,质量分数,国药集团)。目标产物组成为 0.96NaNbO₃–0.04BaTiO₃– $w\%$ Mn ($w=0, 0.2, 0.4, 0.6$,质量分数)。

使用传统固相烧结法制备梯度组分掺锰铌酸钠陶瓷。按照化学计量比称量对应原料,将称好的原料置入球磨罐中,加入 2 倍粉体质量的氧化锆球磨珠和 1.2 倍粉体质量的无水乙醇,以 400 r/min 速率球磨 6 h,烘干后,在 1000 °C 2 次预烧 4 h,再进行球磨粉碎、烘干。添加 10% (质量分数) 聚乙烯醇(PVA)进行造粒,压片,冷等静压 200 MPa 保压 5 min

制成直径为 12 mm 的生坯圆片。在 600 °C 保温 2 h 以排除有机物;考虑到 Mn 的助烧作用,针对梯度组分的烧结参数为 1240~1300 °C,为防止钠元素在高温下大量挥发,使用相同成分的垫料进行埋烧处理,在相应温度保温 3 h 后自然冷却。打磨烧好的陶瓷片至 300 μm ,在两面涂覆银电极。考虑陶瓷充分极化条件和样品击穿场强,在 80 °C 硅油中以 8~10 kV/mm 的电场极化 15 min,放置 24 h 后测试其电学性能。

1.2 样品表征

采用日本岛津有限公司的 XRD-7000S/L 型 X 射线衍射仪(XRD)对无铅热释电陶瓷的物相进行分析,扫描角度为 10°~90°,扫描速率为 0.2 (°)/min (慢扫)和 5 (°)/min (快扫)。采用德国卡尔蔡司的 G300 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对陶瓷表面微观形貌进行分析。采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Diamond DSC 型差示扫描热量计(DSC)测试无铅热释电陶瓷的比热容。采用 Archimedes 排水法测得陶瓷样品的实际密度,理论密度由单个晶胞的原子质量除以晶胞体积得到,晶胞体积由 XRD 谱手动精修得到。采用南京恩泰的 ET2673D 型压电陶瓷极化仪对陶瓷样品进行极化。采用中科院 ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 测试仪测试材料的压电应变系数(d_{33})。采用美国安捷伦 4294A 型阻抗分析仪和 VDMS-2000 型测量系统测量样品的介电常数和损耗,测试温度范围为 25~400 °C,测试频率范围为 1~100 kHz。采用美国 PolyK 技术有限公司的电滞回线测试系统测量热释电陶瓷的电滞回线及变温电滞回线。采用动态电流法测量样品的热释电系数,根据热释电电流的定义(i_p):

$$i_p = A \frac{dP_s}{dt} = A \frac{dP_s}{dT} \frac{dT}{dt} = Ap \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

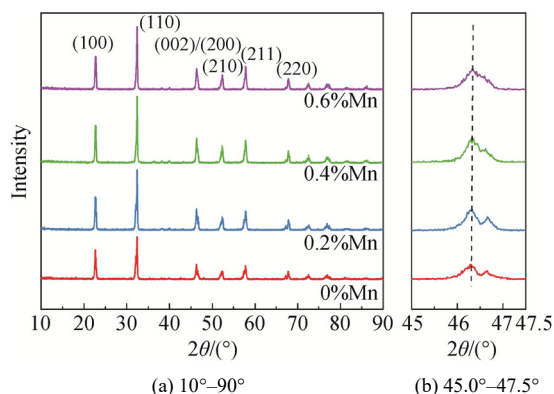
其中: A 为陶瓷片有效电极面积,通过测试热释电电流,即可获得每一测试温度点下的热释电系数 p 。采用 Byer-Roundy 方法搭建仪器设备系统,主要包含美国 PolyK 公司的 PK-SPIV17T 型高压漏电流测试仪和温度控制系统(恒温箱与温度检测设备) 2 部分,所有样品均以 2 °C/min 的速率从室温匀速加热至 80 °C。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷晶相结构

图 1 为不同 Mn 掺杂量的 NN–BT 陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可见,所有组分都展现出纯的钙钛矿结

构, 没有形成其他杂相; 在 36° 和 55° 附近没有检测到 $(11\frac{3}{4})$ 、 $(21\frac{3}{4})$ 反铁电超晶格衍射峰, 表明通过 BT 固溶, 样品在室温为铁电相; 根据文献[19], Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 在 1200 °C 高温的敞开坩埚中能够保持稳定, 如果烧结温度过高(1325 °C)和保温时间过长(5 h), 会产生 Mn^{4+} , 本工作的烧结温度为 1220 ~ 1280 °C, 保温时长 3 h, 因此认为 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 存在于已成瓷的样品中。对比所有的 XRD 谱, 随着 Mn 的添加, 衍射峰逐渐轻微向更高角度移动, 表明晶格畸变导致晶胞参数发生变化, 陶瓷晶格尺寸下降。



w is mass fraction.

图 1 样品 0.96NaNbO₃-0.04BaTiO₃-w% Mn (x=0, 0.2, 0.4, 0.6) 的 XRD 谱

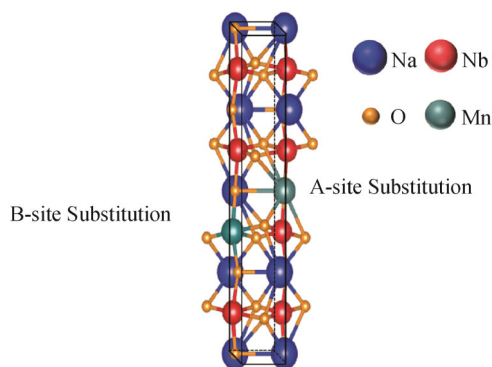
Fig. 1 XRD patterns of 0.96NaNbO₃-0.04BaTiO₃-w% Mn (w=0, 0.2, 0.4, 0.6) samples

通过慢扫 45.0°~47.5° 的衍射峰, 发现所有样品的 (002):(200) 衍射峰强度比为 2:1, 维持了左高右低的正交相典型特征, 表明 Mn 的加入未明显改变陶瓷室温的晶体结构。

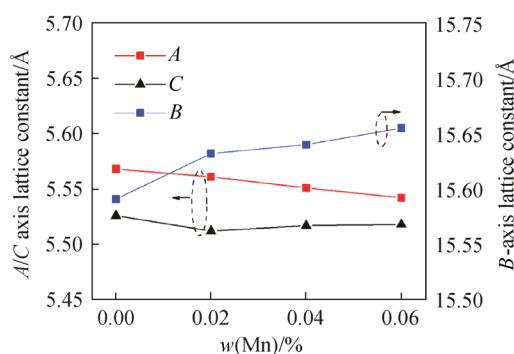
此外, 使用 Jade 软件对 4 个组分的陶瓷 XRD 结果做精修处理, 计算出晶格参数和晶胞体积变化趋势, 如图 2 所示。由图 2 可见, 随着 Mn 掺杂量的提升, 样品的晶胞体积逐渐变小。因为半径较小的 Mn(Mn^{2+} 半径 0.67 Å/ Mn^{3+} 半径 0.58 Å), 取代了原晶格中 A/B 位 Na^+ (1.39 Å)/ Nb^{5+} (0.64 Å), 符合 XRD 谱分析结果。

图 3 为所有组分的相对密度。具体计算方法为: 首先采用 Archimedes 排水法测出所有组分陶瓷片的体积密度(采用五片烧结条件一致的陶瓷样品进行测量), 然后结合 XRD 求出的晶胞体积所求出的理论密度, 最后计算得出每一组分相对密度平均值。结果表明, 所有陶瓷片的相对密度都在 90% 以上, 其中 0.4% Mn 组分的样品的相对密度达到 96.59%,

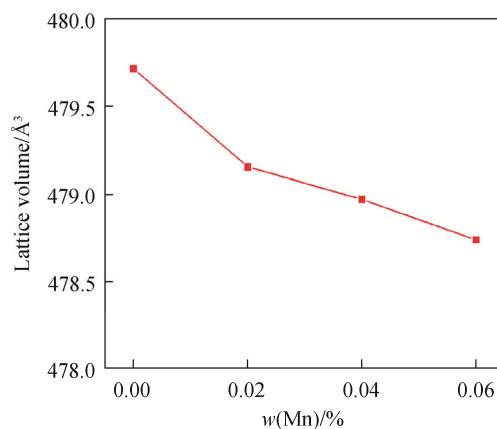
表明所制备的陶瓷造粒、烧结工艺合适, 具有较低的孔隙率和较好的致密度。



(a) Schematic diagram of Mn ion doping structure



(b) Change of lattice size with the mass fraction of Mn



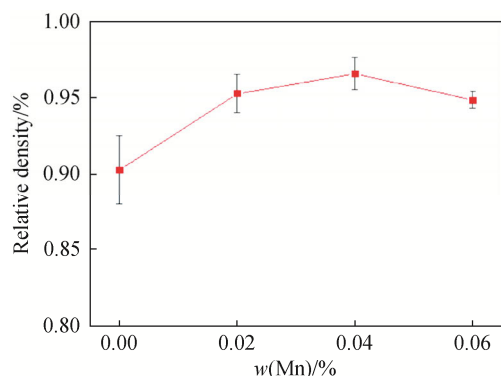
(c) Change of unit cell volume with the mass fraction of Mn

图 2 Mn 离子掺杂结构示意图, 样品的晶格尺寸和晶胞体积随 Mn 掺杂质量分数的变化

Fig. 2 Schematic diagram of Mn ion doping structure, change of lattice size and unit cell volume of samples with the mass fraction of Mn

2.2 陶瓷微观形貌

图 4 为样品 0.96NN-0.04BT-w%Mn 的 SEM 照片。各组分晶粒生长均匀, 具有清晰边界。随着 Mn 掺杂含量的增加, 样品晶粒由铌酸盐陶瓷晶粒长柱状形貌转变为多面体状, 平均晶粒尺寸增大, 致密化程度增强, 这是因为 Mn 在晶界处的聚集促进了晶粒的生长。在 Mn 掺杂量为 0.6% 时, 陶瓷具



Note: Each component was tested for density using five samples sintered under the same conditions.

图3 样品相对密度随 Mn 掺杂量的变化

Fig. 3 Change of relative density of samples with the mass fraction of Mn doping

有最大平均晶粒尺寸 $4.556\ \mu\text{m}$ ，并且未观察到不规则晶粒产生，表明 Mn 掺杂量和对应的烧结温度适中，没有生成过量液相导致重结晶的出现。晶粒尺寸对陶瓷介电常数等参数有较大影响，具体反映在晶界密度、铁电畴和氧空位的迁移速率等方面，从而显著影响热释电优质因子的大小。

2.3 陶瓷铁电及介电性能

图 5a 为所有样品在 $8\ \text{kV/mm}$ 电场下的电滞回线。所有样品均呈现出方形饱和电滞回线，具有明

显的铁电性。图 5b 为 4 个组分的最小极化(P_{max})、剩余极化(P_r)和矫顽场(E_c)。与未掺杂 Mn 的样品相比，掺 Mn 后的样品电滞回线呈更加饱和的方形；随着掺 Mn 量的增加，矫顽场先减小后增加，最高极化、剩余极化先上升后下降，因为 Mn^{2+} 的 A 位掺杂补充了因为 Na^+ 流失而缺失的正电荷，使得本征氧空位浓度减少，遏制了本征氧空位对畴壁的钉扎效应^[27]。同时 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的 B 位掺杂属于受主掺杂，根据电荷守恒定律，晶格上的 Mn 离子(Mn_{Nb}'')趋向于与氧空位(V_O)形成缺陷偶极子，在外部电场下降至零时贡献了额外的一部分极化^[28]。

结合以上分析，在 0.2% Mn 和 0.4% Mn 组分处的最高极化和剩余极化处于较高水平，为获得大的热释电系数创造了良好条件。当掺入 0.6% Mn 时，Mn 的进一步增加会产生过量缺陷偶极子，使畴壁的移动受到钉扎，造成宏观铁电性能的恶化。剩余极化强度的增加为材料在温度变化时释放更多的电荷提供了可能，有助于提升其热释电性能。

样品矫顽场大小随 Mn 掺杂量的增加呈现先下降后升高的趋势。 Mn^{2+} 取代由于 Na^+ 挥发所空出的 A 位，补充了陶瓷中的正电荷，降低了与 Na^+ 挥发相关的氧空位数量，导致氧空位固定畴的能力减弱，减小了矫顽场；同时 Mn^{2+} 取代 B 位会增加氧空位数

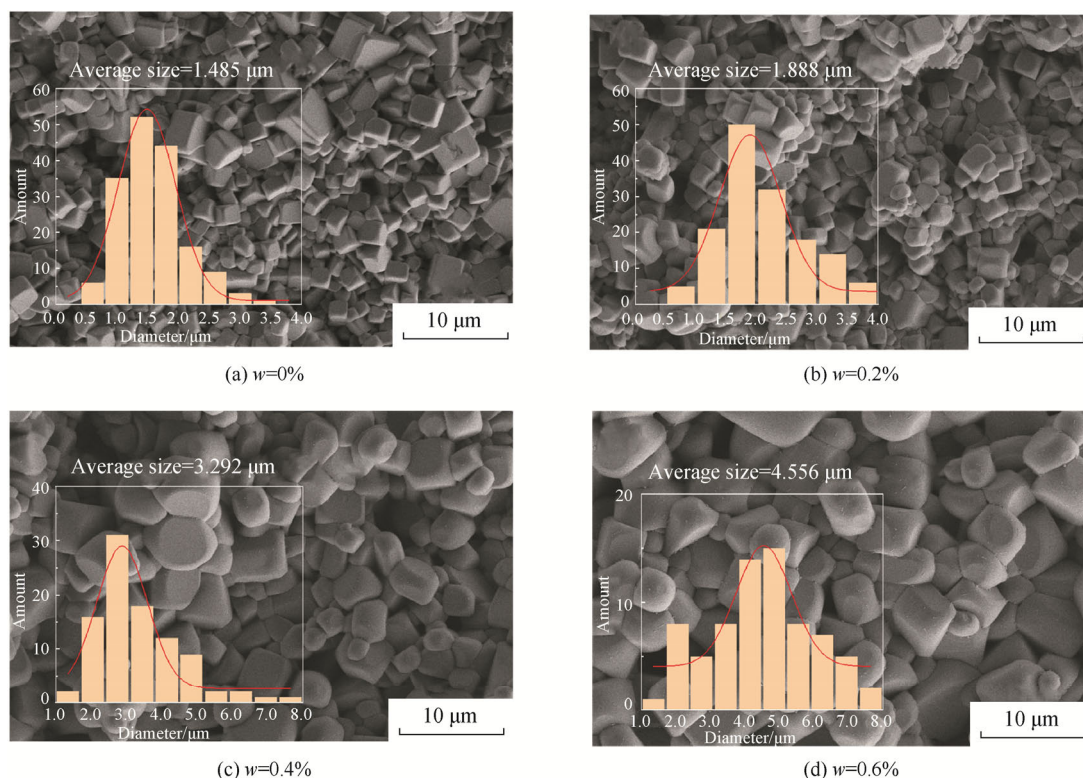


图4 不同 Mn 掺杂量样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of samples with different Mn doping contents

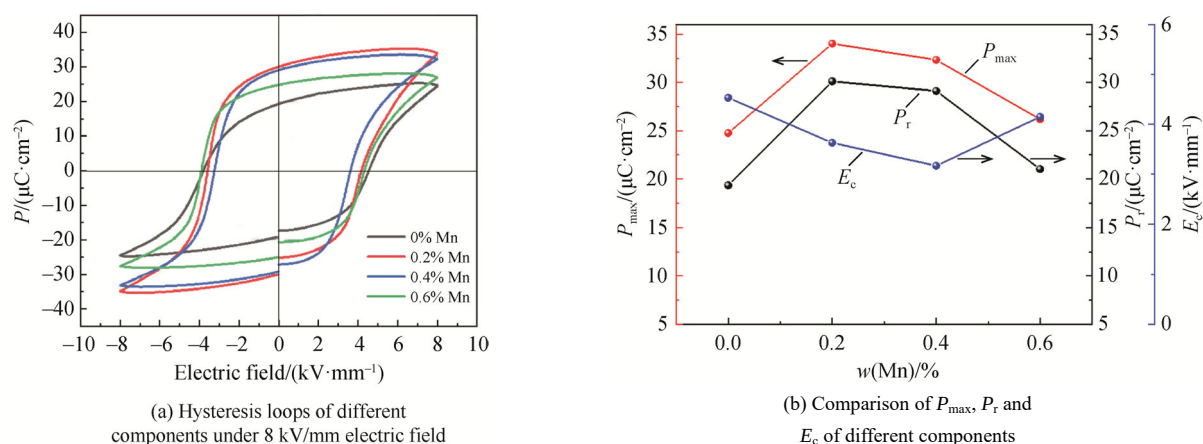


图 5 不同 Mn 掺杂量的样品在 8 kV/mm 电场下的电滞回线和对应的最大极化 $P_{\max}$ 、剩余极化 P_r 和矫顽场 E_c
 Fig. 5 Hysteresis loops and the corresponding maximum polarization $P_{\max}$, remanent polarization P_r and coercive electric field E_c of the samples with different Mn doping amounts under 8 kV/mm electric field

量,使得矫顽场增大^[29]。因此,矫顽场的变化是 Mn^{2+} 掺杂 A/B 位的综合结果。实验结果表明,掺杂 0.2%~0.4% Mn 获得了低的矫顽场和高的剩余极化,前者有利于后续的极化工艺顺利实现;后者意味着材料在温度变化时能够释放更多的电荷,获得更好的热释电性能。

图 6 为 0.96NN-0.04BT- $w\%$ Mn($w=0\sim0.6$) 的介电常数和损耗角随温度的变化,测量频率分别为 1、10 kHz 和 100 kHz。通过观察由介电峰位置所确定的居里温度(T_c),当 Mn 含量逐渐增加时, T_c 随着 Mn 含量的增加而下降。表明随着 Mn 掺杂量的增加,更多离子替换导致晶格畸变加剧。晶格畸变降低了由铁电相向顺电相转变的能量势垒,最终导致居里温度较大幅度的下降^[30]。此外在 0.6% 组分处观察到介电峰的展宽,表明在该掺杂水平下,样品出现一定的弛豫现象,这种弛豫现象可能是由于 Mn 的取代增加了晶格无序度,破坏原有晶格的长程有序性所致。在所有样品中,在最高介电峰出现之前均存在 1 个小峰,根据 NN-BT 相关文献,该小峰对应铁电正交相至铁电四方相的转变峰^[7]。

室温,样品的介电损耗随 Mn 的掺杂量增加而增加,但皆小于未掺杂的 0.96NaNbO₃-0.04BaTiO₃ 组分。比较掺杂 0.2%Mn 和未掺杂的 2 个组分,掺杂前 Na^+ 的挥发所留下的空位导致晶格无序,不利于获得较低的介电损耗;掺杂后,部分 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 填充 A 空位维护晶格有序性,同时取代 B 位 Nb^{5+} 引起的氧空位浓度上升,氧空位的钉扎效应导致介电常数和损耗角的降低^[31]。比较掺杂 0.4% 和 0.6%Mn 的 2 个组分,晶粒尺寸的明显增加导致晶界数量的减少,氧空位迁移速率加快,导致材料电

导率增加;氧空位浓度过量上升引起缺陷偶极子数目增多,偶极取向的位相跟不上高频电场的方向变化。电导率的提高和偶极子数目的增多都会导致变化电场中的能量耗散,导致介电损耗的上升。因此随着掺 Mn 量的增大,样品的介电损耗先减小后增加。

0.6% Mn 组分的室温介电常数略高于原组分,0.2% Mn 和 0.4% Mn 组分的介电常数与原组分相比有明显的下降,这与陶瓷晶粒大小密切相关:一般认为,随着晶粒粒径的增大介电常数会明显增大^[31-32],符合 SEM 测试所展现的不同样品的晶粒大小变化规律。

2.4 陶瓷的温度稳定性

为考察陶瓷极化后的温度稳定性,图 7a 和图 7b 分别为 0.4% Mn 组分在不同温度保温 5 min 后恢复到室温后静态 d_{33} 的变化规律和 30~250 °C 的变温电滞回线。由图 7a 可见,0.4% Mn 组分的 d_{33} 随温度的逐渐升高仅略微下降,当温度到达某一临界值后 d_{33} 开始严重恶化,本工作将该温度认为是陶瓷的退极化温度 T_d 。图 7b 为经过充分极化后的样品所表现出的电滞回线,在 30~180 °C 内,电滞回线能够保持比较饱满的正方形, $P_{\max}$ 和 P_r 值观察到有略微下降,表明该组分在升温过程中展现出了良好的极化稳定性;而在 180~250 °C 内,电滞回线形状发生明显改变, $P_{\max}$ 和 P_r 有略微提升,结合介电温曲线的测量结果,样品在这一温度区间经历了铁电正交相至铁电四方相的相变。

2 项实验均未在 250 °C 观察到样品不可逆的自发极化的消失,且通过后续 250 °C 保温 5 min 处理后的热释电测试表明,该组分下的样品在宽温度范围内具有很好的温度稳定性。

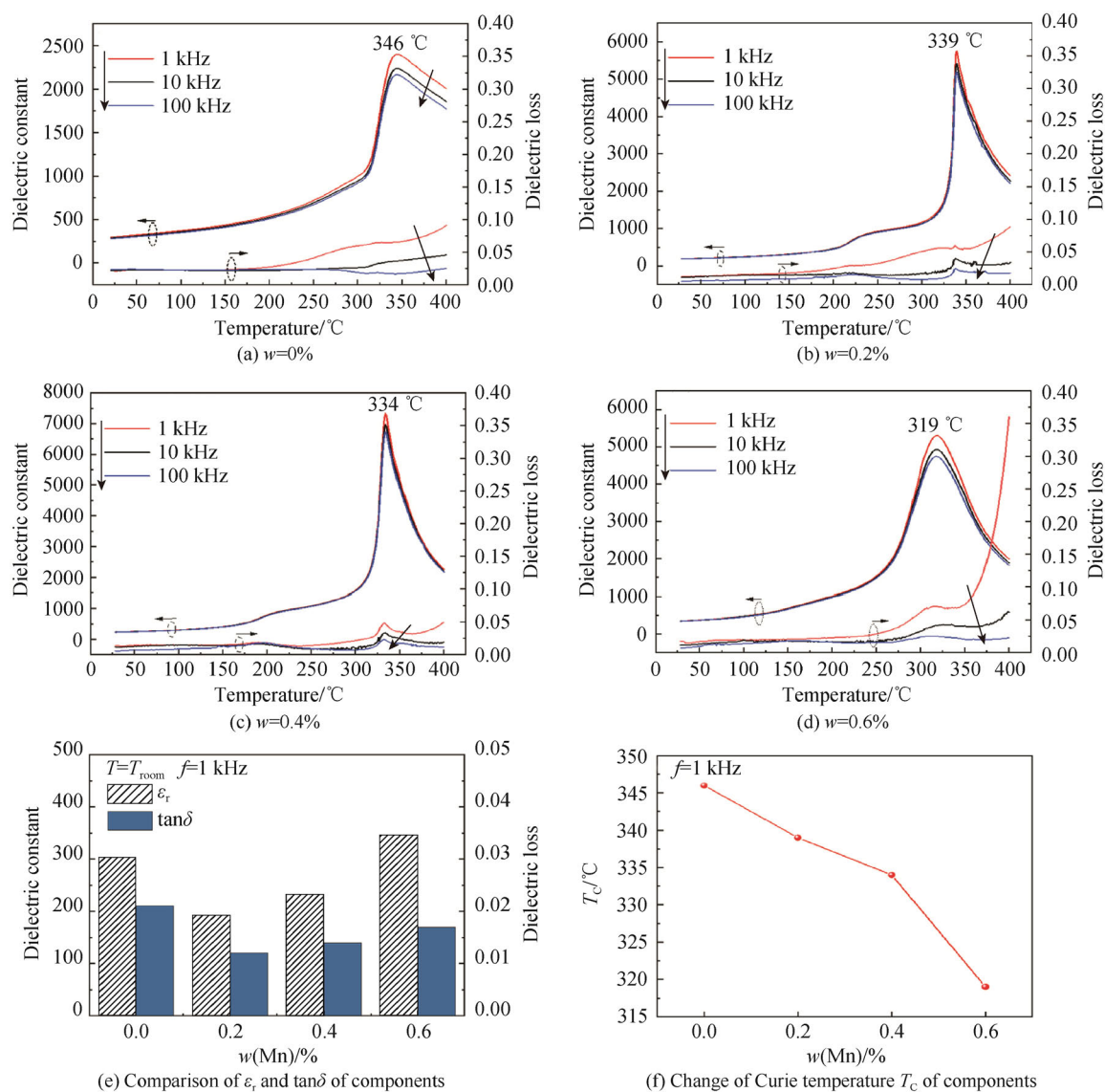
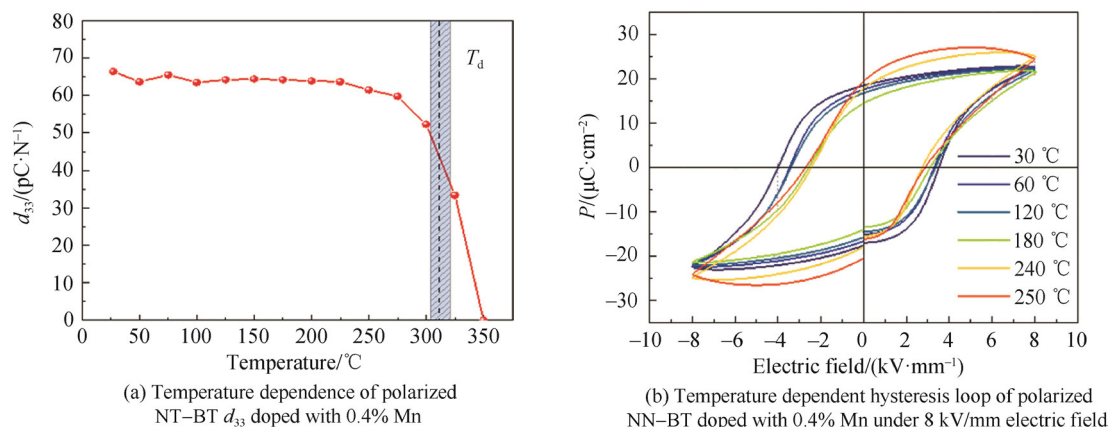


图 6 不同 Mn 掺杂质量分数的样品的介温曲线

Fig. 6 Dielectric temperature curves of samples with different mass fractions of Mn



T_d is depolarization temperature.

图 7 极化后掺杂量为 0.4% Mn 的样品的 d_{33} 和在 8 kV/mm 电场下的电滞回线随温度的变化Fig. 7 Temperature dependence of piezoelectric constant d_{33} and hysteresis loop of samples doped with 0.4% Mn

2.5 陶瓷的热释电性能

图 8 为不同掺 Mn 量样品在 27~80 °C 的热释

电系数曲线和电压优值因子 F_v 、探测优值因子 F_d 的曲线。

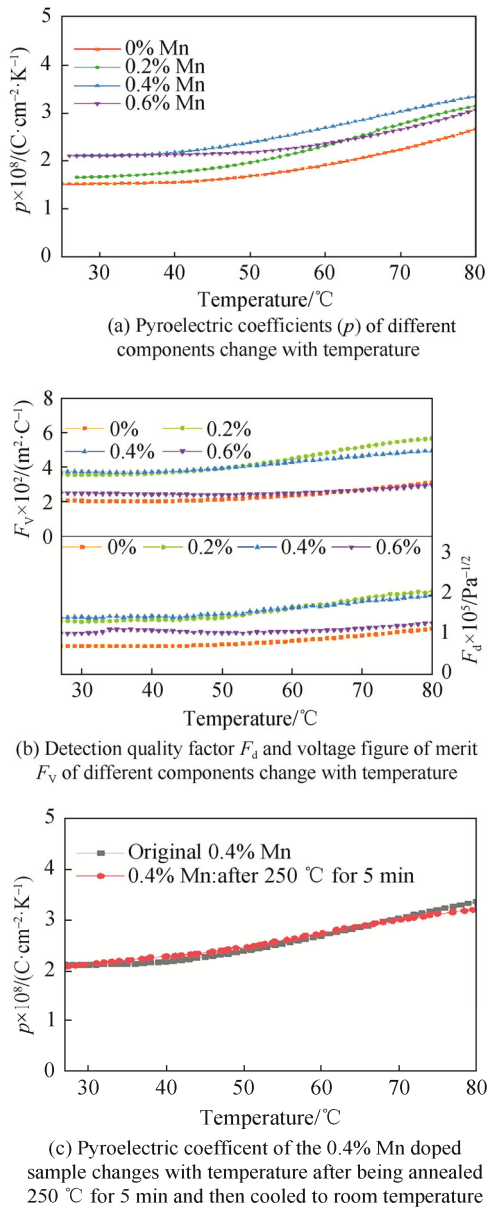


图 8 不同组分的样品的热释电系数、优值因子 F_v 和 F_d 随温度的变化, 以及掺杂 0.4% 质量分数 Mn 组分在经过 250 °C 保温 5 min 并恢复室温后热释电系数随温度的变化

Fig. 8 Pyroelectric coefficients, detection quality factor (F_d) and voltage figure of merit (F_v) of samples with different components change with temperature; pyroelectric coefficient of the 0.4% Mn doped sample changes with temperature after being annealed at 250 °C for 5 min and then cooled to room temperature

根据电流优值因子 F_i 、电压优值因子 F_v 和探测优值因子 F_d 的计算公式:

$$F_i = \frac{p}{C_v} \quad (2)$$

$$F_v = \frac{p}{C_v \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3)$$

$$F_d = \frac{p}{C_v \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta}} \quad (4)$$

其中: p 为热释电系数($\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$); C_v 为材料的比热容; ϵ_0 和 ϵ_r 分别为真空介电常数和相对介电常数; $\tan \delta$ 为介电损耗, 选择 1 kHz 下的介电常数来获得 F_v 和 F_d 。比较 3 种优值对材料的要求, F_d 考察特性最为全面, F_d 较大的材料具有较大的热释电系数, 比热容、介电常数和介电损耗也比较小, 适合用来探究材料用作热释电点探测器的可行性。

在所有组分中, 掺杂 0.4% Mn 组分的样品的综合性能最为优异, 其热释电系数室温为 $2.11 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, 80 °C 为 $3.47 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, 没有热释电系数极值的出现。优值因子测试结果同样证明了通过适量 Mn 掺杂控制了陶瓷的氧空位数量和晶粒尺寸, 0.2% Mn、0.4% Mn 组分较低的介电常数和介电损耗对获得高的优值因子极为有利。其中 0.4% Mn 组分的 F_v 和 F_d 分别从未掺杂组分的 $2.06 \times 10^{-2} \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 、 $0.74 \times 10^{-5} \text{Pa}^{-1/2}$ 增加到 $3.74 \times 10^{-2} \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 、 $1.45 \times 10^{-5} \text{Pa}^{-1/2}$ 。值得注意的是, 尽管掺杂 0.2% Mn 组分的热释电系数比 0.4% Mn 组分小, 但由于更小的介电常数和介电损耗, 其 F_v 和 F_d 在 50 °C 之后大于 0.4% Mn 组分。此外, 研究过程中对第 3 组分掺杂量为 0.4% Mn 的样品进行了 250 °C 高温保温 5 min 的耐温处理, 高温过后待样品冷却至室温后再对其进行 1 次热释电测试, 测试条件保持不变, 所得到的热释电曲线如图 8c 所示。高温处理后, 第 3 组分室温的热释电系数从 $2.11 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 浮动在 $2.05 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 附近, 没有明显的性能衰退, 属于正常性能范围, 表明该材料能够适用于高温回流焊工艺(235~250 °C)。

表 1 为不同掺 Mn 量 NN-BT 样品和其他无铅材料以及铅基材料的热释电特性比较, 所有介电常数和损耗角都是在频率为 1 kHz 情况下测得。总体来看, Mn 的加入从极化的难易程度、控制氧空位含量、控制晶粒大小等角度有效提升了 NN-BT 的热释电系数, 也有效地降低基材的介电常数和介电损耗角, 有利于取得高的优值因子。

与其他热释电陶瓷相比, 本工作所研究的掺杂 0.4% Mn 的 0.96NN-0.04BT 样品 F_v 达到了 $3.74 \times 10^{-2} \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, 其退化温度 T_d 高于大部分文献报道的陶瓷; 且使用的原料成本低廉、工艺要求较低。本工作研究结果表明, 经过 Mn 掺杂的 NN-BT 陶瓷具备较大热释电系数、较高的退化温度, 具有较好非制冷红外探测应用发展前景。

表 1 铁电陶瓷热释电系数、介电常数、介电损耗、优值因子以及退极化温度对比

Table 1 Comparison of pyroelectric coefficient, dielectric constant, dielectric loss, figures of merit and depolarization temperature of ferroelectric ceramic

Component	Pyroelectric coefficient $p \times 10^8 / (\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$	Dielectric constant ϵ_r	Dielectric loss $\tan \delta$	$F_1 \times 10^{10} /$ $(\text{m} \cdot \text{V}^{-1})$	$F_V \times 10^2 /$ $(\text{m}^2 \cdot \text{C}^{-1})$	$F_d \times 10^5 /$ $\text{Pa}^{-1/2}$	$T_d / ^\circ\text{C}$
0.96NN–0.04BT–0%(in mass)Mn	1.52	303	0.021	0.55	2.06	0.74	324
0.96NN–0.04BT–0.2%(in mass)Mn	1.66	192	0.012	0.60	3.55	1.35	315
0.96NN–0.04BT–0.4%(in mass) Mn	2.11	232	0.014	0.77	3.74	1.45	311
0.96NN–0.04BT–0.6%(in mass)Mn	2.10	346	0.018	0.76	2.49	1.03	302
NN–0.5%(in mole)Bi ₂ O ₃ –1%(in mole) MnCO ₃ ^[33]	1.85			0.67	3.33	0.90	280
0.95NN–0.05Ba _{0.6} (Bi _{0.5} K _{0.5})TiO ₃ ^[11]	1.88	332	0.033	0.63	2.13	0.63	284
0.97KNN–0.03BKT–0.8%(in mass) MnO ^[34]	2.21	1277	0.031	0.90	0.80	0.48	350
0.95AgNbO ₃ –0.05LiTaO ₃ ^[35]	3.68	252	0.022	1.38	6.20	1.97	130
(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ –0.1%(in mole)MnCO ₃ ^[36]	2.90	291	0.010	1.03	4.05	1.86	205
0.93BNT–0.07Ba(Zr _{0.055} Ti _{0.945})O ₃ –0.125%(in mole)Mn ^[37]	6.10			2.17	2.30	1.26	72
LiTaO ₃ -crystal ^[38]	2.30	47	0.001	0.72	17.00	15.70	620
Sintered PZT in normal pressure ^[4]	1.72	270	0.011	0.50	2.10	0.98	212

3 结论

对掺杂 0~0.6% Mn (质量分数)的 0.96NN–0.04BT 陶瓷的微观形貌、介电性能、温度稳定性和热释电性能进行了全面研究。结果表明, 掺杂 Mn 离子显著改善了 0.96NN–0.04BT 陶瓷的烧结特性, 提高了致密性, 烧结较好地组分相对密度均达到 95%以上, NN–BT 陶瓷晶粒尺寸随掺杂量的增大而增大。随着 Mn 掺杂质量分数的逐渐增大, 陶瓷电学性能发生变化: 当 Mn 的掺杂质量分数≤0.4%时, 降低了因 Na⁺挥发而产生的氧空位浓度, 有利于降低陶瓷介电常数和介电损耗, 从而显著提高了探测率优值。但随着 Mn 掺杂量的进一步提升, 电荷的不平衡易吸引氧空位形成缺陷偶极子, 从而产生畴壁钉扎效应。同时, 缺陷偶极子还会使得掺杂后的材料矫顽场增大而难以充分极化, 导致材料不能充分发挥其热释电性能。

当 Mn 离子掺杂质量分数为 0.4%时, 陶瓷具有梯度组分最佳热释电性能, 其中热释电系数为 $2.11 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, F_V 值为 $3.74 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, 分别约为掺杂前的 1.3 倍和 1.8 倍。矫顽场由未掺杂组分的 4.04 kV/mm 变为 3.17 kV/mm, 下降了 21.5%。同时耐温性测试结果证明, 通过 250 °C 高温处理 5 分钟后, 热释电系数极化没有明显下降显著衰退, 表明该组分具有非制冷红外探测应用前景。

参考文献:

[1] ZHANG D, WU H T, BOWEN C R, et al. Recent advances in pyroelectric materials and applications[J]. Small, 2021, 17(51): e2103960.

[2] LIU Z, LU T, DONG X L, et al. Ferroelectric ceramics for pyroelectric

detection applications: A review[J]. IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control, 2021, 68(2): 242–252.

[3] 江勤, 姜胜利, 张海波, 等. 非制冷红外探测器用热释电材料的研究进展[J]. 红外与激光工程, 2006, 35(增刊5): 127–132.

JIANG Qin, JIANG Shenglin, ZHANG Haibo, et al. Infrared Laser Eng, 2006, 35(Suppl 5): 127–132.

[4] 郭少波, 姚春华, 曹菲, 等. 非制冷红外探测器用PZT热释电陶瓷材料研究进展[C]//上海市红外与遥感学会第十七届学术年会论文集. 2011: 66–71.

GUO Shaobo, YAO Chunhua, CAO Fei, et al. Research progress of PZT pyroelectric ceramic materials for uncooled infrared detectors[C]// Proceedings of the 17th Annual Academic Conference of Shanghai Society of Infrared and Remote Sensing. 2011: 66–71.

[5] MAFI E, CALVANO N, PATEL J, et al. Electro-optical properties of sputtered calcium lead titanate thin films for pyroelectric detection[J]. Micromachines, 2020, 11(12): 1073.

[6] 马晴, 李全禄, 张晴, 等. 无铅压电陶瓷材料的研究[C]//第二届全国压电和声波理论及器件技术研讨会摘要集. 杭州, 2006: 33.

[7] 祁核. 铌酸钠基准同型无铅压电陶瓷的介电弛豫调控、机电性能及其结构机理研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.

QI He. Study on dielectric relaxation regulation, electromechanical properties and structural mechanism of sodium niobate-based lead-free piezoelectric ceramics[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.

[8] 何爽, 郭少波, 姚春华, 等. 钛酸铋钠基铁电陶瓷的热释电性能研究进展[J]. 红外, 2022, 43(12): 1–6.

HE Shuang, GUO Shaobo, YAO Chunhua, et al. Infrared, 2022, 43(12): 1–6.

[9] 全学军, 蒲昌亮. 钛酸钡的制备研究进展[C]//中国化工学会无机酸碱盐专业委员会2003年无机盐学术年会论文汇编. 北京: 中国化工学会, 2003: 237–241.

QUAN Xuejun, PU Changliang, Academician of the Chinese Academy of Chemical Technology[C]//Proceedings of the 2003 Annual Meeting of the Inorganic Salts Academic Committee of the Inorganic Acid-Base-Salt Professional Committee of the Chinese Chemical Society. Beijing: Chinese Chemical Society, 2003: 237–241.

[10] ZENG J T, KWOK K W, CHAN H L W. Ferroelectric and piezoelectric properties of Na_{1-x}Ba_xNb_{1-x}Ti_xO₃ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(9): 2828–2832.

- [11] 周明星. 铌酸钠基无铅铁电陶瓷的制备、结构及性能研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2020.
ZHOU Mingxing. Study on preparation, structure and properties of sodium niobate-based lead-free ferroelectric ceramics[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [12] 王震涛, 李达, 赵维琛, 等. NaNbO_3 基无铅储能介质陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(4): 1460–1476.
WANG Zhentao, LI Da, ZHAO Weichen, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(4): 1460–1476.
- [13] 张东升, 田爱芬. 无铅压电陶瓷KNN常压烧结及其电学性能[J]. 无机材料学报, 2013, 28(9): 967–970.
ZHANG Dongsheng, TIAN Aifen. J Inorg Mater, 2013, 28(9): 967–970.
- [14] HUANG Y, SONG X Y, SUN R B, et al. Enhanced electrical properties of lead-free sodium potassium niobate piezoelectric ceramics prepared via cold sintering assisted sintering[J]. J Mater Chem C, 2025, 13(1): 93–102.
- [15] 张光祖, 姜胜林, 张洋洋, 等. BST陶瓷场致热释电性能的研究[J]. 压电与声光, 2009, 31(4): 538–540.
ZHANG Guangzu, JIANG Shenglin, ZHANG Yangyang, et al. Piezoelectrics Acoustooptics, 2009, 31(4): 538–540.
- [16] ZOU K L, BAI P J, LI K H, et al. Electronic cooling and energy harvesting using ferroelectric polymer composites[J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 6670.
- [17] 李玲, 潘天择, 马家骏, 等. PNZST: AlN 复合陶瓷局域应力场增强热释电性能机理[J]. 物理学报, 2022, 71(21): 358–368.
LI Ling, PAN Tianze, MA Jiajun, et al. Acta Phys Sin, 2022, 71(21): 358–368.
- [18] 翟小斌, 章天金, 詹芬, 等. MnO_2 掺杂对 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 热释电陶瓷的结构和性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(3): 404–407.
ZHAI Xiaobin, ZHANG Tianjin, ZHAN Fen, et al. J Mater Sci Eng, 2010, 28(3): 404–407.
- [19] MONTERO-TAVERA C, DURRUTHY-RODRÍGUEZ M D, CORTÉS-VEGA F D, et al. Study of the structural, ferroelectric, dielectric, and pyroelectric properties of the $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ system doped with Li^+ , La^{3+} , and Ti^{4+} [J]. J Adv Ceram, 2020, 9(3): 329–338.
- [20] CEN F J, PAN Y S, FAN M Z, et al. Realizing excellent pyroelectric performance in BNT–BNN– $x\text{La}$ ceramics via an A-site engineering strategy[J]. Ceram Int, 2024, 50(9): 15591–15599.
- [21] 汤淑雯, 朱丽慧, 刘庆峰, 等. 铋锰掺杂对 $\text{Pb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{TiO}_3$ 陶瓷显微结构及性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(9): 1261–1265.
TANG Shuwen, ZHU Lihui, LIU Qingfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(9): 1261–1265.
- [22] 邓云峰. 锰掺杂铌酸钾钠基无铅压电材料的电学及光学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2021.
DENG Yunfeng. Study on electrical and optical properties of manganese-doped potassium sodium niobate-based lead-free piezoelectric materials[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2021.
- [23] 尹奇昇, 肖定全. 掺锰改性 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.06}\text{TiO}_3$ 压电陶瓷的性能和微结构[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2005(S1): 358–361.
YIN Qiqi, XIAO Dingquan. Acta Sci Nat Univ Szechuan, 2005(S1): 358–361.
- [24] ANIZ I M, MAISNAM M. The effect of ZnO and MnO_2 as sintering aids in the preparation of potassium sodium niobate ceramics and electrical characterizations[J]. Ferroelectrics, 2024, 618(1): 200–210.
- [25] LI Z K, XUN W H, HUANG X H, et al. Significant enhancement of ferroelectric performance in lead-free NaNbO_3 ceramics[J]. Ceram Int, 2024, 50(19): 36487–36494.
- [26] 窦占明, 肖文荣, 赵小榕, 等. 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[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(12): 3199–3205.
DOU Zhanming, XIAO Wenrong, ZHAO Xiaorong, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(12): 3199–3205.
- [27] MA H S, LEE M K, KIM B H, et al. Role of oxygen vacancy defects in piezoelectric thermal stability characteristics of Mn-doped (K, Na, Li) NbO_3 piezoceramics[J]. Ceram Int, 2021, 47(19): 27803–27815.
- [28] 徐泽, 娄路遥, 赵纯林, 等. Mn掺杂对 KNbO_3 和 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 无铅钙钛矿陶瓷铁电电压电性能的影响[J]. 物理学报, 2020, 69(12): 173–181.
XU Ze, LOU Luyao, ZHAO Chunlin, et al. Acta Phys Sin, 2020, 69(12): 173–181.
- [29] 徐泽, 娄路遥, 赵纯林, 等. Mn掺杂对 KNbO_3 和 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 无铅钙钛矿陶瓷铁电电压电性能的影响[J]. 物理学报, 2020, 69(12): 184–192.
XU Ze, LOU Luyao, ZHAO Chunlin, et al. Acta Phys Sin, 2020, 69(12): 184–192.
- [30] MGBEMERE H E, HERBER R P, SCHNEIDER G A. Effect of MnO_2 on the dielectric and piezoelectric properties of alkaline niobate based lead free piezoelectric ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(9): 1729–1733.
- [31] 刘亦轩, 李昭, 汤浩正, 等. 晶粒尺寸对钙钛矿型压电陶瓷压电性能的影响[J]. 物理学报, 2020, 69(21): 86–104.
LIU Yixuan, LI Zhao, TANG Haozheng, et al. Acta Phys Sin, 2020, 69(21): 86–104.
- [32] STARKOV A S, STARKOV I A. Dependence of the permittivity and of the electrocaloric effect on the ferroelectric ceramics grain size[J]. J Exp Theor Phys, 2023, 136(5): 605–619.
- [33] ZHOU M X, LIANG R H, ZHOU Z Y, et al. Potentiality of Bi and Mn Co-doped lead-free NaNbO_3 ceramics as a pyroelectric material for uncooled infrared thermal detectors[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(6): 2058–2063.
- [34] JIANG X P, CHEN Y, LAM K H, et al. Effects of MnO doping on properties of $0.97\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--}0.03(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics[J]. J Alloys Compd, 2010, 506(1): 323–326.
- [35] LI S, NIE H C, WANG G S, et al. Novel AgNbO_3 -based lead-free ceramics featuring excellent pyroelectric properties for infrared detecting and energy-harvesting applications via antiferroelectric/ferroelectric phase-boundary design[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(15): 4403–4414.
- [36] HE S, GUO S B, CAO F, et al. A sodium bismuth titanate-based material with both high depolarization temperature and large pyroelectric response[J]. 2022, 121(9): 092902.
- [37] ZHANG X R, JIANG G C, GUO F F, et al. Mn doping effects on electric properties of $0.93(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}0.07\text{Ba}(\text{Ti}_{0.945}\text{Zr}_{0.055})\text{O}_3$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(7): 2996–3004.
- [38] 张运武. 铌/钽酸锂单晶热释电性能研究与应用[D]. 济南: 济南大学, 2022.
ZHANG Yunwu. Research and application of pyroelectric properties of niobium/lithium tantalate single crystal[D]. Jinan: University of Jinan, 2022.

Effect of Mn Doping on Pyroelectric Properties of 0.96NaNbO₃–0.04BaTiO₃ Ceramics

LIU Yiyang, CEN Fangjie, FAN Mingzhi, LUO Fangyuan, JIANG Shenglin, LI Kanghua, ZHANG Guangzu

(School of Integrated Circuits, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Extended Abstract

Introduction Pyroelectric materials are widely used in the field of infrared detection. With the development of miniaturization and integration of devices, it is particularly important to develop lead-free pyroelectric sensitive elements with superior pyroelectric properties and high depolarization temperature compatible with reflow soldering process. In this paper, different mass fractions of Mn ions were doped into 0.96NaNbO₃–0.04BaTiO₃ matrix materials *via* a component gradient design. The effect of doping amount on the microstructure, ferroelectric properties, dielectric and pyroelectric properties of 0.96NaNbO₃–0.04BaTiO₃ ceramics was systematically investigated. The results show that when the doping amount of Mn is 0.4%, the ceramics have the optimum pyroelectric properties, which has a practical prospect of uncooled infrared detection.

Methods All the components of sodium niobate ceramics were prepared by a solid-phase sintering method. The series of components were weighed according to the stoichiometric ratio, and the raw materials with anhydrous ethanol were ground in a stirred bead mill with zirconia beads at 400 r/min for 6 h. After being dried and shaped, the ground material was pre-sintered at 1000 °C for 4 h, and then subjected to milling and drying. Green wafers with a diameter of 12 mm were prepared by pressure cold isostatic pressing at 200 MPa for 5 min after adding 10% PVA. The wafers were degummed at 600 °C for 2 h to remove organic matter and other impurities. To prevent the volatilization of sodium at a high temperature, the padding with the same composition was used for burial treatment, and the padding was kept at the corresponding temperature for 3 h and then cooled naturally. The sintered ceramic wafers were ground to fine particles with the size of 300 μm, coated with silver electrodes on both sides, and polarized in silicone oil under an electric field of 8–10 kV/mm at 80 °C for 15 min. The electrical properties were tested after 24 h.

Results and discussion The microstructural morphology, dielectric properties, temperature stability, and pyroelectric properties of 0.96NN–0.04BT ceramics doped with 0–0.6% Mn are investigated. The results show that doping Mn ions significantly improves the sintering characteristics of 0.96NN–0.04BT ceramics, enhances the density, and the relative densities of all components reach above 90%. The NN–BT ceramic grain size increases with the increase of the doping amount. The substitution position of Mn ions causes changes in the electrical properties of the ceramic as the Mn doping content increases gradually. The concentration of oxygen vacancies caused by Na⁺ evaporation decreases when Mn ions substitute for A-site vacancies, which is beneficial to reducing the ceramic dielectric constant and dielectric loss, thus significantly improving the detection sensitivity factor. However, as the Mn doping content further increases, the imbalance of charges is prone to attract oxygen vacancies to form defect dipoles due to the heterovalent substitution of Mn ions on the B-site, thereby producing domain wall pinning effects. Also, the defect dipoles cause the increasing coercive field of the doped material and make it difficult to fully polarize, resulting in the material that is unable to fully utilize its pyroelectric properties.

Conclusions The ceramic could have more suitable characteristics for pyroelectric requirements *via* appropriately adjusting the Mn doping concentration. The ceramic with Mn ion doping mass fraction of 0.4% had the optimal pyroelectric performance (*i.e.*, the pyroelectric coefficient of $2.11 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, and the F_v value of $3.74 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$), which was greater than 1.3 times and 1.8 times of the un-doped component. The coercive field reduced from 4.04 kV/mm of the un-doped component to 3.17 kV/mm, which was decreased by 21.5%. The results of the thermal stability test proved that the depolarization temperature could be maintained at 310 °C, which had a practical prospect for non-cooled infrared detection.

Keywords sodium niobate ceramics; pyroelectric ceramics; manganese doping; high depolarization temperature