

Mn 掺杂对热压烧结(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ 无铅压电陶瓷电学性能的影响

钟子晴¹, 张乾宇¹, 徐 泽¹, 曾繁达¹, 邢志鹏¹, 刘亦轩^{1,2}, 赵纯林³, 王 轲¹

(1. 清华大学材料学院, 新型陶瓷材料全国重点实验室, 北京 100084; 2. 乌镇实验室先进功能陶瓷材料研究中心, 浙江 嘉兴 314500; 3. 福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘 要: (K, Na)NbO₃(KNN)基无铅压电陶瓷具有较高的居里温度和优异的综合性能, 被认为是替代铅基压电陶瓷的重要候选材料之一。为进一步提升其性能, 研究者们采用元素掺杂等方法进行优化。Mn 元素的化学改性机理在常压烧结的 KNN 陶瓷中被广泛研究, 然而, 掺杂后的 KNN 陶瓷致密度差异明显, 从而给解析 Mn 元素掺杂改性的物理化学机制带来挑战。本工作以热压烧结制备的 KNN 陶瓷为研究对象, 系统探究 Mn 掺杂对热压烧结的 KNN 陶瓷微观结构及电学性能的影响。结果表明, 所制备的陶瓷均具有高的致密度, 相对密度超过 98%, 且 Mn 掺杂并未改变 KNN 的相结构。同时 Mn 掺杂后材料依然保持了较高的压电性能, 当掺杂量为 1.5%(摩尔分数)时, d_{33} 达到 106 pC/N, 剩余极化提高至 15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; 而 PFM 微观畴翻转测试表明, 随着 Mn 掺杂量的增加, 铁电畴的局域翻转电压逐渐提升, 陶瓷机械品质因数 Q_m 提高到 175, 表现出“硬性”掺杂效应。上述结果表明, Mn 掺杂在热压烧结制备的 KNN 陶瓷中展现出与传统掺杂机制所不同的 Q_m 和 P_r 同时提升、 d_{33} 保持在较高值的非典型“硬性”掺杂效应。本研究为理解 Mn 掺杂对 KNN 的作用机制提供了新的视角, 并为无铅压电陶瓷的设计与优化提供参考。

关键词: 热压烧结; 铌酸钾钠; 锰掺杂; 掺杂效应; 电学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2613-09

网络出版时间: 2025-08-13



压电陶瓷是一类能够将机械能与电能相互转换的功能性材料, 广泛应用于传感器、致动器和能量收集器等领域。目前, 市场上大规模使用的压电材料主要为铅基压电陶瓷, 如锆钛酸铅(PZT), 因其卓越的压电性能备受关注^[1-3]。然而, 铅基材料的毒性及环境污染问题引发了广泛关注。随着环保意识的增强, 推动无铅压电材料的发展至关重要^[4]。其中, 铌酸钾钠(KNN)基无铅压电陶瓷作为一种环境友好型材料, 因其较高的居里温度和优异的综合性能, 逐渐成为压电领域的研究焦点^[5]。如 Saito 等^[6]成功制备了 Li、Ta、Sb 共掺杂的 KNN 基结构陶瓷, 其压电常数达到 416 pC/N, 展现出与 PZT 基陶瓷相媲美的优异性能, 为无铅压电材料的开发提供了重要

参考。在当前的研究中, 针对 KNN 基无铅压电陶瓷的性能优化, 研究者们主要通过元素掺杂调控相变行为(如多晶型相变)至室温附近, 以显著提升其压电性能^[7-9]。如 Wang 等^[10]报道的 KNN 基陶瓷在四方-菱方两相共存区中实现了高达 490 pC/N 的压电常数; Tao 等^[11]通过多相共存设计, 获得了具有 650 pC/N 压电常数的无铅压电陶瓷。这些研究成果展现了与 PZT 中类似的准同型相界的作用机理, 为无铅压电材料的设计与研究提供了参考。

目前, 在 PZT 材料体系中, 非等价化学元素的软性或硬性掺杂已被证明是有效调控其性能的重要方法。软性掺杂(如 La³⁺取代 Pb²⁺、W⁶⁺取代 Ti⁴⁺)通过引入阳离子空位(如铅空位)以实现电学补偿, 促

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2025-01-31。

基金项目: 国家自然科学基金(52421001, 52325204)。

第一作者: 钟子晴(2000), 女, 硕士研究生。

通信作者: 徐 泽(1995), 男, 博士, 助理研究员;

刘亦轩(1995), 男, 博士, 助理研究员;

赵纯林(1990), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-12-31. Revised date: 2025-01-31.

First author: ZHONG Ziqing (2000-), female, Master candidate.

E-mail: zhongzq23@mails.tsinghua.edu.cn

Correspondent author: XU Ze (1995-), male, Ph.D., Research Associate.

LIU Yixuan (1995-), male, Ph.D., Research Associate.

ZHAO Chunlin (1990-), male, Ph.D., Associate Professorial Fellow.

E-mail: xu-ze@mail.tsinghua.edu.cn; liuyx2022@mail.tsinghua.edu.cn; zhaochunlin@fzu.edu.cn

进畴壁运动,从而提高材料的压电常数。然而,由于畴壁的高移动能力,软性掺杂通常会导致材料损耗增加并降低机械品质因数。相对地,硬性掺杂(如 K^+ 或 Na^+ 取代 Pb^{2+} 、 Sc^{3+} 取代 Zr^{4+} 或 Ti^{4+})通过引入氧空位钉扎畴壁,抑制畴壁运动,从而降低材料的极化强度和压电性能,但可显著提高材料的机械品质因数,并有效降低介电损耗^[12–14]。在这一背景下, Mn 作为一种典型的硬性掺杂元素,其在钙钛矿型压电材料中的调控作用受到了广泛关注。研究发现, Mn 离子在调控钙钛矿型压电材料的电学性能中扮演着重要角色。如Du等^[15]发现在 MnO_2 掺杂的PZT陶瓷中表现出稳定且可重复的应变记忆效应,这主要归因于 Mn 掺杂引入的点缺陷及其对畴结构的稳定作用。Zhang等^[16]研究了 Mn 掺杂对PMN–PZT单晶性能的调控作用,发现其通过硬化效应显著降低介电损耗并提升机械品质因数 Q_m ,增强了材料在高功率宽带换能器中的应用潜力。基于此,研究 Mn 掺杂在KNN基压电陶瓷中的调控效果,有望进一步提升KNN的电学性能。

然而,由于KNN和PZT两种体系在晶格结构、离子半径及价态配位上存在差异, Mn 掺杂对KNN基陶瓷性能的具体影响及其软硬掺杂作用机制仍需进一步研究^[17–18]。此外,在复杂体系中,掺杂不仅涉及化学组成的变化(如元素扩散等),还会显著影响材料的微观结构,包括相结构、晶粒尺寸及致密度等。这些结构变化会不可避免地引入新的研究变量,相比之下,单一组分 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 陶瓷具有简单的化学组成和室温下的单相结构,成为能够研究 Mn 掺杂机制及其对KNN陶瓷结构与性能影响的理想模型;然而,传统的常压烧结方法很难制备出高致密度的KNN陶瓷,而热压烧结工艺能够有效降低烧结温度、缩短烧结时间,并制备出致密且均匀的KNN陶瓷^[19–22]。

本工作采用热压烧结工艺制备不同比例 MnO_2 掺杂的 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 基无铅压电陶瓷,并系统分析 Mn 掺杂对其微观结构和电学性能的影响,讨论 Mn 掺杂在KNN基压电陶瓷中的作用机理,不仅为 Mn 元素对KNN陶瓷的改性机制提供新的理解,更为掺杂元素调控压电陶瓷材料性能提供全新研究视角。

1 实验

1.1 样品制备

采用热压烧结法制备不同含量 MnO_2 掺杂的

KNN陶瓷,其组分为 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-x\%$ (摩尔分数) MnO_2 (简称为KNN– $x\%$ (摩尔分数) MnO_2 ,其中 $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$)。其中,用到的 K_2CO_3 (99.0%,质量分数)、 Na_2CO_3 (99.8%)、 Nb_2O_5 (99.99%)和 MnO_2 (98.8%)由国药集团化学试剂有限公司生产。首先,按照配方称取相应质量的 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 和 Nb_2O_5 放入装有氧化锆磨球的尼龙球磨罐中,以无水乙醇为介质球磨24h;待球磨结束后,将球磨浆料烘干,在730℃预烧4h;然后将预烧后的粉末再次球磨24h,并在930℃2次预烧4h;研磨后根据摩尔比,分别称取一定量的 MnO_2 加入到KNN粉末中,并再次球磨24h使其混合均匀;最后进行干燥,研磨制备出 MnO_2 掺杂的KNN粉末。将合成的粉末在氩气气氛、950℃、30MPa条件下热压烧结2h。

将烧结后的陶瓷切割成尺寸为5mm×5mm的陶瓷片,经砂纸打磨至1mm厚后进行不同温度的退火。将退火后的陶瓷片抛光以进行微观形貌和结构表征。为测试陶瓷的电学性能,需在陶瓷片的两面涂覆银浆,并在600℃保温30min形成银电极,然后将样品放置在120℃的硅油浴中,以3.5kV/mm电场极化30min。

1.2 样品表征

使用Merlin型扫描电子显微镜表征陶瓷的表面微观形貌。采用D/Max 2500型X射线衍射仪研究样品的晶体结构。利用阿基米德排水法测量样品的密度。使用TH2827型阻抗分析仪测试样品的介电常数及介电损耗随温度的变化情况。利用TF Analyzer 2000型铁电分析仪测试样品的电滞回线及应变曲线。利用ZJ-3A型准静态 d_{33} 测试仪测量样品室温下的准静态压电系数 d_{33} 。使用TH2839型阻抗分析仪测试样品的机械品质因数 Q_m 。采用MFP-3D型的具有压电力显微功能的原子力显微镜进行样品的微观铁电畴测试和Litho写畴测试。

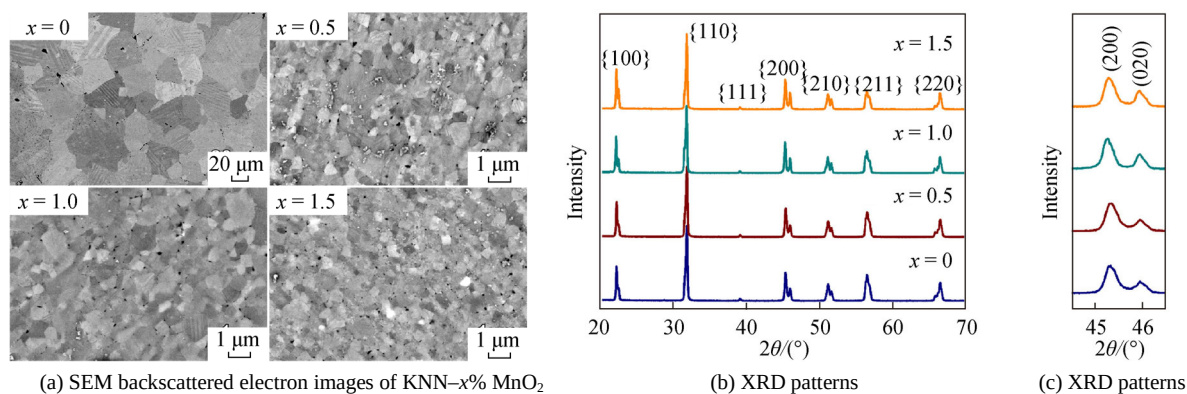
2 结果与讨论

2.1 微观形貌与相结构分析

图1a为不同 MnO_2 掺杂量的KNN陶瓷经抛光后的SEM背散射电子图像。由图1a可以看出,所有陶瓷的晶粒分布均匀且孔洞较少,未掺杂KNN陶瓷的晶粒尺寸为40~50μm,随着 Mn 掺杂量的增加,晶粒尺寸整体呈减小趋势,当掺杂量达到1.5%(摩尔分数)时,陶瓷平均晶粒尺寸显著减小至0.6μm左右。表1为KNN– $x\%$ MnO_2 的密度、压电性能和介电性能。由表1可知,不同 MnO_2 掺杂比

例的陶瓷密度逐渐增长, 从 98.0% 提升至 99.3%, 致密度进一步提升, 相对密度逐渐接近 100%, 这表明相对于传统烧结, 热压烧结方法制备的陶瓷具有优异的致密度和均匀性, 为进一步研究其性能奠定了基础。由图 1b 可见, 所有掺杂比例的 KNN 样品均呈现单一的钙钛矿结构, 且随着 MnO_2 掺杂量的增加, 未观察到明显的第二相。KNN 基压电陶瓷的相结构可以通过分析 $2\theta = 45^\circ$ 附近 (200) 与 (020) 2 个衍射峰的相对强度来进行判断^[23]。对于正交相陶瓷, (200) 与 (020) 衍射峰的强度比为 2:1; 对于四方

相的陶瓷, 该比值则为 1:2。由图 1c 可以看出, 所有陶瓷在该区域均出现双峰, 且 (200) 与 (020) 衍射峰的强度比均约为 2:1, 这表明不同 MnO_2 掺杂量的 KNN 的陶瓷均为正交相, MnO_2 的掺杂并未引起 KNN 陶瓷相结构的明显改变。且随着掺杂量的增加, 衍射峰出现向低角度偏移的趋势, 这是由于 Mn 离子半径大于 Nb 离子半径, Mn 部分取代 Nb 后引起晶格体积的扩大。根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$, 晶面间距 d 的增大会导致衍射角 θ 向低角度移动。



x% is mole fraction.

图 1 KNN-x% MnO_2 的 SEM 背散射电子图像和该陶瓷体系的 XRD 谱

Fig. 1 SEM backscattered electron images of KNN-x% MnO_2 and XRD patterns of ceramic system

表 1 KNN-x% MnO_2 的密度、压电性能和介电性能

Table 1 Density, piezoelectric properties and dielectric properties of KNN-x% MnO_2

x	Relative density/%	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	Q_m	ε_r	$\tan\delta$	$T_C/^\circ\text{C}$	$P_r/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_d/(\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1})$
0	98.0	100	64	737	0.080	400	7	1.3
0.5	98.0	84	106	777	0.025	393	12	1.4
1.0	99.1	84	125	433	0.048	408	18	0.8
1.5	99.3	106	175	628	0.159	407	15	0.9

2.2 电学性能分析

图 2a 和图 2b 分别为不同频率下 MnO_2 掺杂 KNN 陶瓷的介电温谱和介电损耗。由图 2a 可以看出, 所有陶瓷在所测温度范围内均存在 2 个相变峰, 分别对应陶瓷从正交相到四方相的铁电-铁电相变点(T_{O-T})和四方相到立方相的铁电-顺电相变点(T_C)。 MnO_2 掺杂的 KNN 陶瓷与未掺杂样品的 T_C 均稳定在约 400°C ; 而低温区 T_{O-T} 随着 Mn 含量的增加而逐渐呈现弥散化特征, 这是由 Mn 掺杂导致 KNN 陶瓷的离子无序度增加及晶格畸变加剧引起的^[24-25]。

此外, 在 1 kHz 测试频率下, Mn 掺杂陶瓷的介电常数(ε_r) 在正交到四方相转变温度之后显著上升, 且这种趋势随着 Mn 掺杂量的增加而愈加明显, 这一现象可归因于 Mn 掺杂引入了更多的缺陷。在较

低频率下, 这些缺陷及额外的电荷载流子在电场作用下发生迁移, 形成空间电荷区, 进而导致介电常数的提升。同时, 由图 2b 可见, 所有样品在室温下均具有较低的介电损耗, 而在高温条件下, 介电损耗随着 Mn 掺杂量的增加显著上升, 这一现象是由于 Mn 掺杂引入的缺陷在高温下会更加活跃, 促进载流子的迁移, 从而增加介电损耗^[26-27]。

由图 2c~图 2d 可以看出, 所有陶瓷均表现出典型的电滞回线和蝶形应变曲线, MnO_2 掺杂后陶瓷的剩余极化强度(P_r)、饱和极化强度(P_s) 均比未掺杂 KNN 陶瓷高, 其中, 1.0% 掺杂陶瓷的 P_r 和 P_s 最大, 分别为 $18\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $23\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 少量 MnO_2 掺杂后矫顽场有所增加, 这是因为 Mn^{4+} 经扩散会进入晶格 B 位取代 Nb^{5+} , 由于受主掺杂离子与取代离子之间的价态不同, 形成带负电

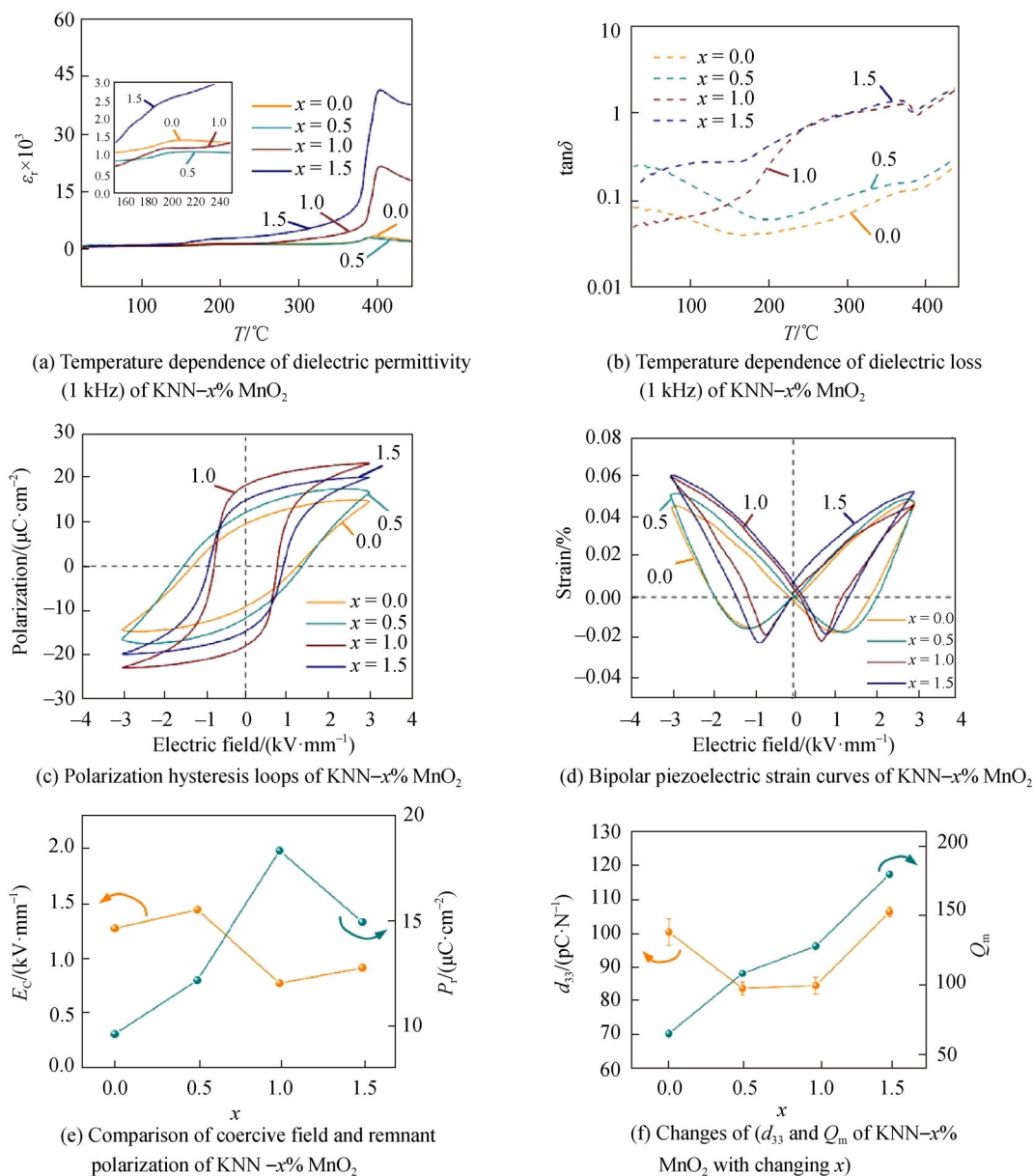


图2 KNN-x% MnO₂ 的电学性能
Fig. 2 Electrical properties of KNN-x% MnO₂

的 Mn'_{Nb} 。为维持电中性，在晶格中会产生带正电的氧空位 $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ，从而形成缺陷偶极子 ($\text{Mn}'_{\text{Nb}} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) 对畴壁产生钉扎效应，限制其移动，使得陶瓷表现出“硬性”掺杂特征，导致矫顽场轻微上升^[24, 28–29]。然而，由图 2e 可以看出，1.0%和 1.5%掺杂陶瓷的矫顽场又有所降低，这是由于适量的 Mn 掺杂减少了氧空位并形成“软钉扎”，即降低畴壁的钉扎效应，从而降低矫顽场。此外，适量 Mn 掺杂通过电荷补偿有效抑制了陶瓷内部的漏电现象。漏电现象是影响压电陶瓷性能的因素之一，特别是在高电场下，漏电会导致极化电荷的流失，从而影响材料的极化行为和电学性能的稳定性^[30–31]。Mn 掺杂减少了漏

电流的产生，使陶瓷中的极化电荷得以更好地累积，从而提高 P_r 并进一步提高其电性能稳定性^[32–33]。当掺杂量为 1.0%时，样品具有最高的剩余极化强度 $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，但由图 2f 可以看出，掺杂量为 1.5%时，样品有最高的压电常数， d_{33} 为 $106 \text{ pC}/\text{N}$ 。多数材料体系在 P_r 最大 E_c 最小时对应压电系数最大值，但通过 $d_{33} \sim P_r \cdot \epsilon_r$ 关系式可以得到， d_{33} 与 P_r 不是绝对的正相关，而同时也与 ϵ_r 有关。由表 1 可知，1.0%Mn 的 P_r 和 ϵ_r 分别为 $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 433，而 1.5%Mn 的 P_r 和 ϵ_r 分别为 $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 628，二者的乘积分别是 $7.79 \times 10^{-3} \text{ C}/\text{cm}^2$ 和 $9.42 \times 10^{-3} \text{ C}/\text{cm}^2$ ，相较于掺杂量为 1.0%的样品，1.5%的样品的 $P_r \cdot \epsilon_r$ 更大，因此，

其压电系数应更大。由图 2d 可以看出, 各组分陶瓷的正向应变在 0.04%~0.06% 范围内; 负向应变在 0.02% 附近。随着掺杂量的增加, 陶瓷的正负应变均有一定增加, 其中, 1.5% 掺杂的陶瓷具有最大的正向应变和负向应变, 这是由于适量的 Mn 掺杂导致陶瓷极化强度提升, 一定程度上增强了应变性能。由图 2f 可见, 随着 MnO_2 掺杂量的增加, d_{33} 先减少后增加, 在掺杂量为 1.5% 时达到最大值 106 pC/N, 这是由于在少量 Mn 离子掺杂时, 其与氧空位形成缺陷偶极子, 对畴壁产生了一定的钉扎效应, 限制局域畴壁的移动, 从而使得陶瓷的压电常数 d_{33} 降低, 表现出“硬性”掺杂特征; 然而, 随着掺杂量

的进一步增加, 适量 Mn 的掺杂又可有效抑制陶瓷内部的漏电现象, 从而提升陶瓷的剩余极化和压电响应^[32]。同时, Q_m 随着 MnO_2 掺杂量的增加逐渐提高, 在 1.5% 时的 Q_m 达到了 175。 Q_m 的提高可归因于 Mn 离子的“硬性”掺杂效应, Mn 离子通过受主掺杂在 B 位上形成缺陷偶极子 ($\text{Mn}'_{\text{Nb}} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$), 这些偶极子会对畴壁产生钉扎效应, 从而一定程度上降低了畴壁移动的活性, 引发材料的“硬化”行为^[28]。最终, 在该陶瓷中呈现出 Q_m 和 d_{33} 同时提升的非典型“硬性”掺杂特征。

2.3 铁电畴测试

图 3 为样品铁电畴测试结果。由图 3a~图 3h 可

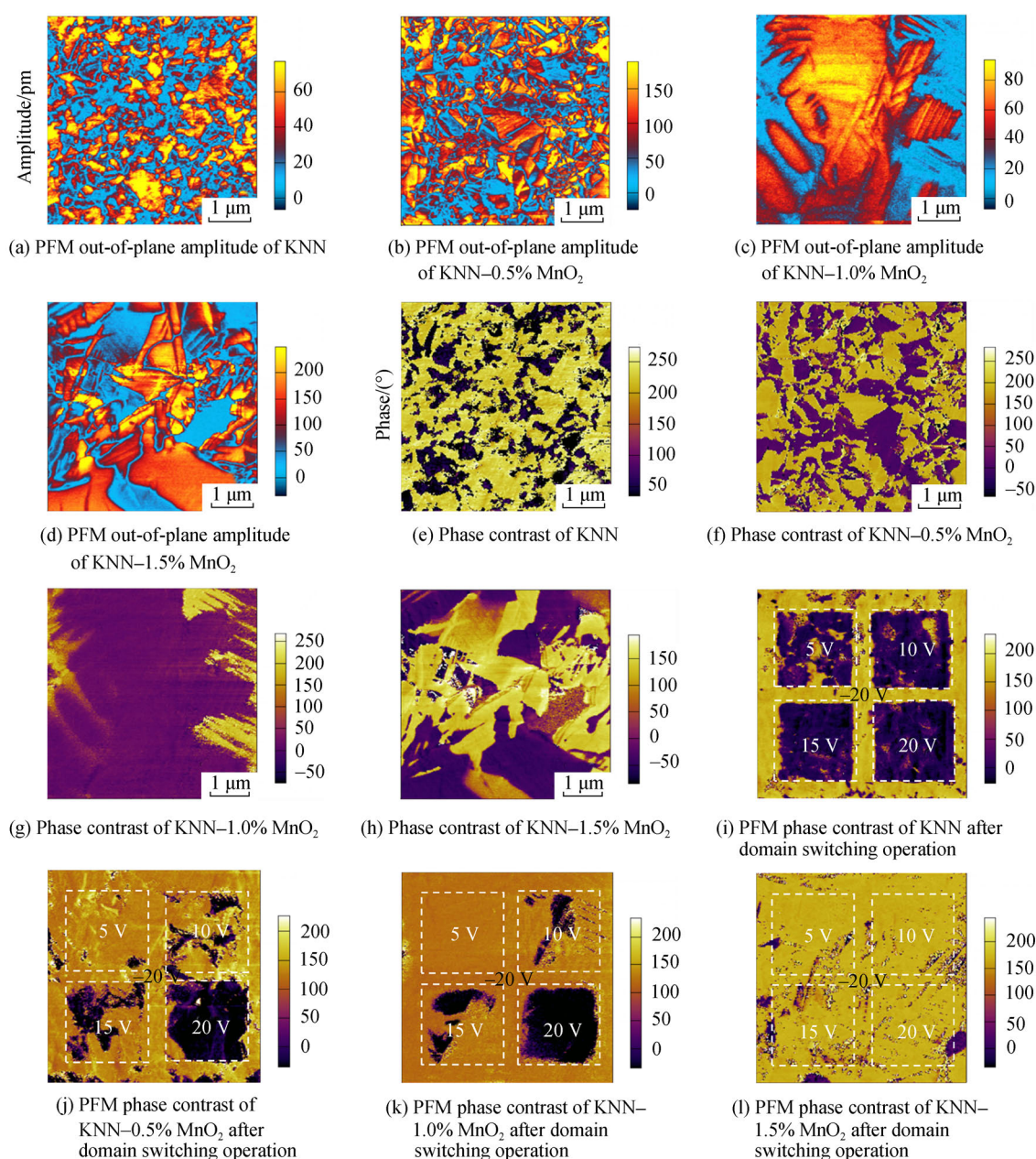


图 3 样品铁电畴测试结果

Fig. 3 Ferroelectric domain sample test results

以看出,电畴形貌呈现出水印状,且随着掺杂比例的增加,电畴尺寸逐渐增大。为进一步验证 Q_m 的提高是否是由 Mn 离子的“硬性”掺杂引起,采用 Litho 写畴研究了 Mn 掺杂 KNN 陶瓷的电畴在电压下的局域翻转行为。在测试中,向陶瓷微观特定区域施加 20 V 直流电压,使该区域的电畴完全取向。随后,在选定区域施加不同大小的反向直流电压,并通过观察区域内面外相位衬度来比较电畴翻转的难易程度。由图 3i~图 3l 可以看出,在 5 V 的直流电压下,纯 KNN 的电畴已开始发生畴翻转,而 Mn 掺杂 KNN 陶瓷的电畴尚未翻转;当直流电压升高至 15 V 时,纯 KNN 的电畴可以完全翻转,而 Mn 掺杂 KNN 陶瓷仅部分发生翻转,这表明,纯 KNN 陶瓷的电畴翻转最为容易。随着 Mn 掺杂量的增加, KNN 陶瓷的电畴翻转电压逐渐升高,需达到 20 V 才能使电畴完全翻转。当掺杂量达到 1.5% 时,甚至在 20 V 直流电压下电畴仍未翻转,表明 Mn 掺杂使微观电畴翻转变得更加困难,这是由于 Mn 离子掺杂进入晶格 B 位后,与氧空位形成缺陷偶极子,对畴壁产生钉扎效应,限制畴壁的移动,表现出硬化效应,并最终导致陶瓷 Q_m 值的上升;但在高电场作用下,陶瓷微观电畴依然能够充分翻转,表明陶瓷在高电场作用下依然可以表现出高的铁电、应变和压电性能。

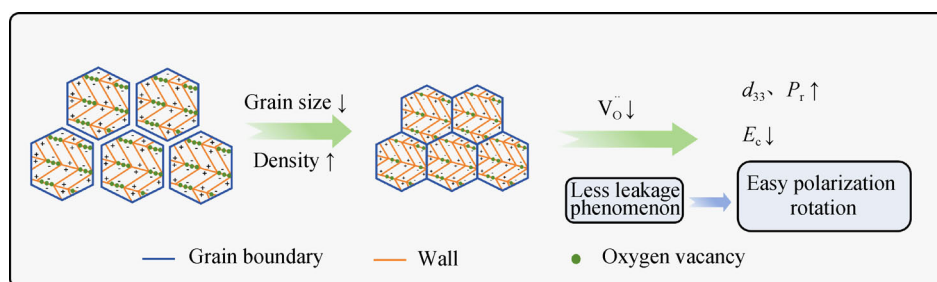
2.4 非典型硬性掺杂效应

KNN 与 PZT 均属于 ABO_3 钙钛矿结构,但由于

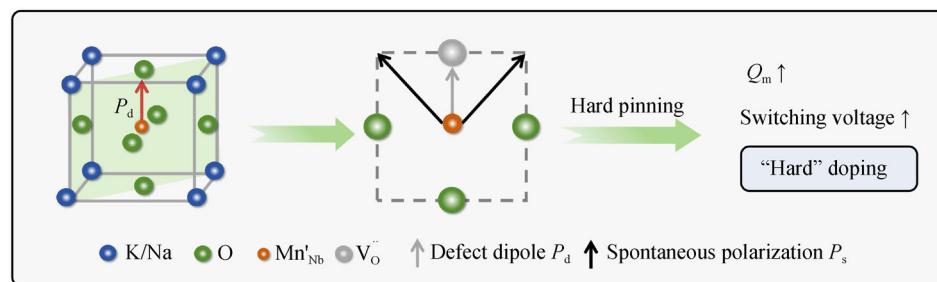
2 种材料在晶体结构上存在差异,特别是在晶格匹配、价态配位以及离子半径等方面的不同, Mn 掺杂在 2 个体系中会表现出不同的影响。在 PZT 中, Mn 离子作为受主掺杂离子进入 B 位,同时引入氧空位 $V_O^{\bullet\bullet}$ 以保持电中性。Mn 离子与 $V_O^{\bullet\bullet}$ 形成的缺陷偶极子会钉扎畴壁,限制畴壁运动,从而导致 Q_m 显著提升而铁电、压电及介电性能下降。

然而,采用热压烧结工艺制备的 Mn 掺杂 KNN 陶瓷表现出 Q_m 和 P_r 同时提升、 d_{33} 保持在较高值的非典型硬性掺杂效应。首先,实验结果表明在微观结构方面, Mn 掺杂提高了陶瓷的致密度,且随着 Mn 掺杂量的增加,晶粒尺寸明显减小。此外, Mn 掺杂并未显著改变 KNN 的相结构。在宏观电学性能方面, Mn 掺杂提高了 KNN 的剩余极化强度和最大极化强度并降低了矫顽场,并使陶瓷保持较高的压电性能。在 Mn 掺杂量为 1.5% 时, d_{33} 保持在 106 pC/N, 剩余极化提高至 15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 同时,矫顽场降低至 0.9 kV/mm, 这是因为适量的 Mn 掺杂可以减少氧空位,导致“软钉扎”的效果,并通过电荷补偿有效抑制了陶瓷内部的漏电现象,使得陶瓷宏观上的极化翻转变得容易,使 P_r 上升、 E_c 降低、 d_{33} 保持在较高值(见图 4a)。

然而,在进行 Q_m 和微观畴翻转电压的测试过程中可以发现,随着掺杂量的增加, Q_m 有所提升,当 Mn 掺杂量为 1.5% 时, Q_m 提高至 175, 表现出“硬化”作用。同时,通过 Litho 写畴测试结果可以看出,



(a) Analysis of the mechanism of “soft” doping effect



(b) Analysis of the mechanism of “hard” doping effect

图 4 非典型“硬性”掺杂效应
Fig. 4 A typical hard doping effect

Mn 掺杂的 KNN 陶瓷的局域电畴翻转在低电场下相较于未掺杂的 KNN 较为困难,这是由于 Mn 离子掺杂进入晶格 B 位后,与氧空位形成缺陷偶极子,对畴壁产生了一定的钉扎效应,限制局域畴壁的移动,从而表现出“硬性”掺杂的现象,如图 4b 所示。

综上所述,热压烧结制备的 Mn 掺杂 KNN 陶瓷中, Mn 的引入展现出非典型“硬性”掺杂特性。在低掺杂量下, Mn 掺杂导致的缺陷偶极子起主导作用,陶瓷表现出“硬性”掺杂效应,这些缺陷偶极子通过对畴壁运动的钉扎作用,导致铁电畴的翻转电压增加和提高机械品质因数;而在较高掺杂量下, Mn 掺杂表现出非典型“硬性”掺杂效应。此时, Mn 掺杂后会降低氧空位的浓度,并通过电荷补偿有效抑制陶瓷内部的漏电现象^[30, 34],使极化电荷得以更好地累积,从而提高 P_r 。此外, Mn 的非典型“硬性”掺杂效应还有助于 KNN 陶瓷保持较高的压电系数(d_{33}),从而提升其综合电学性能。

3 结论

采用热压烧结法制备了接近理论密度的高致密($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 -x% MnO_2 陶瓷 ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$),系统研究了不同 MnO_2 掺杂量对 KNN 陶瓷相结构、微观结构以及介电、铁电、压电等性能的影响。

所制备的陶瓷相对密度均超过 98%,表现出高的致密度,且 MnO_2 掺杂不会改变 KNN 的相结构。随着掺杂量的增加,陶瓷的剩余极化强度呈现出先增大后减小的趋势。在掺杂量为 1.0%~1.5%时具有最高的剩余极化强度 15~18 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, d_{33} 最高达到 106 pC/N,且陶瓷的正负应变均有一定增加,这表明 Mn 掺杂进一步提升了 KNN 陶瓷的铁电与压电性能。随着 Mn 掺杂量的增加,铁电畴的局域翻转电压逐渐提升,从 5 V 提升至 20 V;陶瓷的机械品质因数 Q_m 提高,最高达到 175,这表明 MnO_2 的掺杂对 KNN 陶瓷具有硬化作用。

热压烧结制备的 Mn 掺杂 KNN 陶瓷表现出与 PZT 掺杂机制所不完全相同的非典型的“硬性”掺杂效应。在 KNN 中, Mn 掺杂并没有导致机械品质因数的显著提升和铁电、压电性能的急剧下降,而是表现出同时提升 Q_m 和 P_r 并使 d_{33} 保持在较高值的现象,这种由 Mn 掺杂诱导的非典型“硬性”掺杂效应为理解元素掺杂对 KNN 的作用机制提供了新的视角,也为开发高性能钙钛矿铁电材料提供了新思路。

参考文献:

- [1] WANG K, MALIČ B, WU J G. Shifting the phase boundary: Potassium sodium niobate derivatives[J]. MRS Bull, 2018, 43(8): 607–611.
- [2] RÖDEL J, LI J F. Lead-free piezoceramics: Status and perspectives[J]. MRS Bull, 2018, 43(8): 576–580.
- [3] RÖDEL J, WEBBER K G, DITTMER R, et al. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(6): 1659–1681.
- [4] KORUZA J, BELL A J, FRÖMLING T, et al. Requirements for the transfer of lead-free piezoceramics into application[J]. J Materiomics, 2018, 4(1): 13–26.
- [5] WU J G, XIAO D Q, ZHU J G. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries[J]. Chem Rev, 2015, 115(7): 2559–2595.
- [6] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432(7013): 84–87.
- [7] GUO Y P, KAKIMOTO K I, OHSATO H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 - LiNbO_3 ceramics[J]. 2004, 85(18): 4121–4123.
- [8] WU B, MA J, WU W J, et al. Enhanced electrical properties, phase structure, and temperature-stable dielectric of ($\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}$) NbO_3 - $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{ZrO}_3$ ceramics[J]. Ceram Int, 2018, 44(1): 1172–1175.
- [9] WEN Y, FAN G F, HAO M M, et al. Balanced development of piezoelectricity and curie temperature in KNN-BC-xBNH lead-free ceramics[J]. J Electron Mater, 2020, 49(2): 931–936.
- [10] WANG X P, WU J G, XIAO D Q, et al. New potassium-sodium niobate ceramics with a giant d_{33} [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(9): 6177–6180.
- [11] TAO H, WU H J, LIU Y, et al. Ultrahigh performance in lead-free piezoceramics utilizing a relaxor slush polar state with multiphase coexistence[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(35): 13987–13994.
- [12] WANG X J, HUAN Y, JI S J, et al. Ultra-high piezoelectric performance by rational tuning of heterovalent-ion doping in lead-free piezoelectric ceramics[J]. Nano Energy, 2022, 101: 107580.
- [13] FEI X, LIN X J, WANG C, et al. Sb_2O_3 -modified lead zirconate titanate piezoelectric ceramics with enhancing piezoelectricity and low loss[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(1): 501–512.
- [14] GUO F F, ZHANG S K, LONG W, et al. SnO_2 modified PNN-PZT ceramics with ultra-high piezoelectric and dielectric properties[J]. Ceram Int, 2022, 48(16): 23241–23248.
- [15] DU G, LIANG R H, WANG L, et al. Large stable strain memory effect in poled Mn-doped $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(16): 162907.
- [16] ZHANG S J, LEE S M, KIM D H, et al. Characterization of Mn-modified $\text{Pb}(\text{Mg}_{13}\text{Nb}_{23})\text{O}_{(3)}-\text{PbZrO}_{(3)}-\text{PbTiO}_{(3)}$ single crystals for high power broad bandwidth transducers[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(12): 122908.
- [17] 徐泽, 娄路遥, 赵纯林, 等. Mn 掺杂对 KNbO_3 和($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) 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.
- [17] 徐泽, 娄路遥, 赵纯林, 等. Mn 掺杂对 KNbO_3 和($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) 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.
- [18] YAO F Z, ZHANG M H, WANG K, et al. Refreshing piezoelectrics:

- Distinctive role of manganese in lead-free perovskites[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(43): 37298–37306.
- [19] LIU Y X, QU W B, THONG H C, et al. Isolated-oxygen-vacancy hardening in lead-free piezoelectrics[J]. Adv Mater, 2022, 34(29): e2202558.
- [20] XU Z, LIU Y X, AZADEH M, et al. Identifying the interfacial polarization in non-stoichiometric lead-free perovskites by defect engineering[J]. Angew Chem Int Ed, 2023, 62(9): e202216776.
- [21] TAO C Y, CHEN B J, LIN T, et al. Simultaneously enhanced electrical properties and high-power characteristics of (K, Na)NbO₃ lead-free piezoceramics by hot-pressing[J]. Ceram Int, 2024, 50(16): 28047–28053.
- [22] 朱东泽, 刘亦轩, 黄浩峰, 等. 压力辅助烧结钙钛矿型压电陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(2): 451–470.
ZHU Dongze, LIU Yixuan, HUANG Haofeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(2): 451–470.
- [23] WANG K, LI J F. Analysis of crystallographic evolution in (Na, K)NbO₃-based lead-free piezoceramics by X-ray diffraction[J]. 2007, 91(26): 262902.
- [24] TAN P, HUANG X L, WANG Y, et al. Deciphering the atomistic mechanism underlying highly tunable piezoelectric properties in perovskite ferroelectrics via transition metal doping[J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 10619.
- [25] CUI A Y, CAO X H, YE Y, et al. Phase transitions and phonon thermodynamics in giant piezoelectric Mn-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-LiBiO₃ crystals studied by Raman spectroscopy[J]. Phys Rev B, 2020, 102(21): 214102.
- [26] ZHOU C R, LIU X Y, LI W Z, et al. Dielectric relaxor behavior of A-site complex ferroelectrics of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃-BiFeO₃[J]. Solid State Commun, 2009, 149(11/12): 481–485.
- [27] NI F, LUO L H, PAN X Y, et al. Effects of A-site vacancy on the electrical properties in lead-free non-stoichiometric ceramics Bi_{0.5+x}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5-3x}TiO₃ and Bi_{0.5+y}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃[J]. J Alloys Compd, 2012, 541: 150–156.
- [28] ZHAO Z H, DAI Y J, LI X L, et al. The evolution mechanism of defect dipoles and high strain in MnO₂-doped KNN lead-free ceramics[J]. 2016, 108(17): 172906.
- [29] REN X B. Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching[J]. Nat Mater, 2004, 3(2): 91–94.
- [30] RAFIQ M A, TKACH A, COSTA M E, et al. Defects and charge transport in Mn-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(37): 24403–24411.
- [31] SAHOO S, PRADHAN D K. Effect of Mn doping on structural, dielectric and ferroelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead free ceramics[C]//66th Dae Solid State Physics Symposium, Ranchi, India. AIP Publishing, 2024.
- [32] ZHANG Y, MENG X D, HUANG F, et al. Effects of Mn-doping on anti-fatigue and anti-leakage current characteristics in KNN single crystals[J]. 2021, 118(4): 042903.
- [33] DENG Y F, WANG J J, ZHANG C X, et al. Structural and electric properties of MnO₂-doped KNN-LT lead-free piezoelectric ceramics[J]. Crystals, 2020, 10(8): 705.
- [34] MGBEMERE H E, HINTERSTEIN M, SCHNEIDER G A. Structural phase transitions and electrical properties of (K_xNa_{1-x})NbO₃-based ceramics modified with Mn[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(16): 4341–4352.

Effects of Mn Doping on Electrical Properties in Hot-Pressed (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Lead-Free Piezoceramics

ZHONG Ziqing¹, ZHANG Qianyu¹, XU Ze¹, ZENG Fanda¹, XING Zhipeng¹, LIU Yixuan^{1,2}, ZHAO Chunlin³, WANG Ke¹

(1. State Key Laboratory of New Ceramic Materials, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Research Center for Advanced Functional Ceramics, Wuzhen Laboratory, Zhejiang, Jiaxing 314500, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Extended Abstract

Introduction (K, Na)NbO₃ (KNN)-based lead-free piezoelectric ceramics are considered to be one of the important candidates to replace lead-based piezoelectric ceramics due to their high Curie temperature and excellent comprehensive performance. To further improve its performance, the strategy of element doping is employed. The doping behavior of the Mn element in pressure-sintered KNN ceramics has been extensively studied. However, there are significant differences in the density of Mn-doped KNN ceramics in different works, which poses a challenge to the analysis of the underlying mechanism of Mn doping and its modification effect. Therefore, this study takes hot-pressed KNN ceramics as the research object due to their high densification, and systematically explores the impact of Mn doping on the microstructure and electrical properties of KNN ceramics.

Methods In this study, KNN ceramics with MnO₂ doping were prepared by hot-pressed sintering. The specific composition is (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-x% MnO₂ (abbreviated as KNN-x% MnO₂, x = 0, 0.5, 1.0, 1.5). The raw materials include K₂CO₃ (99.0%), Na₂CO₃ (99.8%), Nb₂O₅ (99.99%), and MnO₂ (98.8%), all of which were purchased from Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. First, carbonate and Nb₂O₅ were placed in a nylon ball mill with zirconia balls according to the formula ratio, and ball milled for 24 h using anhydrous ethanol as the medium; the ball-milled slurry was dried and calcined at 730 °C for 4 h, and then ball-milled again and calcined again at 930 °C for 4 hours. Subsequently, different amounts of MnO₂ were added to the calcined powder, mixed and ball-milled for 24 h, and then dried and ground to obtain Mn-doped KNN ceramic powder. Finally, the ceramic block was prepared by hot pressing and sintering at 950 °C and 30 MPa for 2 h under argon atmosphere. After cutting, grinding, and annealing at different temperatures, the sample surfaces were subsequently coated with silver electrode for electrical measurements. The poling process

was performed at 3.5 kV/mm in 120 °C silicone oil for 30 min.

The surface micromorphology of the ceramics was characterized by Merlin scanning electron microscope (SEM). The crystal structure was analyzed by D/Max 2500 X-ray diffractometer (XRD). The density of the samples was measured using the Archimedeian drainage method. The dielectric properties were tested using a TH2827 impedance analyzer. The ferroelectric properties were obtained using a TF Analyzer 2000 ferroelectric analyzer. The piezoelectric constant d_{33} was measured using a ZJ-3A quasi-static d_{33} tester. The mechanical quality factor Q_m was measured using a TH2839 impedance analyzer. The local domain structure and domain switching behavior were tested and analyzed using an MFP-3D atomic force microscope with piezoelectric force microscopy (PFM).

Results and discussion High-density (relative density > 98%) KNN- $x\%$ MnO_2 ceramics were successfully prepared by hot pressing sintering process. XRD results show that MnO_2 doping does not change the perovskite phase structure of KNN. With the increase of Mn doping amount, the P_r of the ceramic shows a trend of first increasing and then slightly decreasing. At $x = 1.0\text{--}1.5\%$, P_r reaches 14.92–18.32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, d_{33} can reach up to 106 pC/N, and both positive and negative strains are improved, reflecting enhanced ferroelectric and piezoelectric responses after Mn doping. PFM test shows that the switching voltage of the local ferroelectric domain gradually increases from 5 V to 20 V, indicating that Mn doping enhances the domain wall pinning effect. At the same time, the mechanical quality factor Q_m of the ceramic is significantly improved, with the highest value reaching 175, reflecting the typical "hard" doping behavior.

Conclusions This study found that Mn-doped KNN ceramics exhibit an atypical "hard" doping effect for the high-density hot-pressed ceramics that is different from the traditional doping mechanism in lead-based ceramics, in which Q_m and P_r are simultaneously improved and d_{33} is maintained at a high value. This atypical "hard" doping effect induced by Mn doping provides a new perspective for understanding the mechanism of element doping in the KNN system, and also provides significant guidance for the optimized design of high-performance lead-free piezoelectric ceramics.

Keywords hot-pressed sintering; potassium-sodium niobate; manganese doping; doping effect; electrical property