

二氧化锰改性对 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 陶瓷结构与介电性能的影响

杨文虎^{1,2}, 张豪杰¹, 刘木华¹, 陈智勇¹, 何 敏¹, 郑明军¹

(1. 广东海洋大学电子与信息工程学院, 广东 湛江 524088; 2. 广东海洋大学深圳研究院, 广东 深圳 518105)

摘 要: 研究了二氧化锰(MnO_2)掺杂对铌酸钾钠($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$)基陶瓷介电性能的影响。采用固相法制备了不同掺杂量的 KNN 陶瓷, 并对其介电性能进行了全面表征和分析。结果表明, 所有掺杂 MnO_2 的 KNN 陶瓷样品均呈现出典型的四方钙钛矿结构, 适量的 MnO_2 掺杂显著提高了 KNN 陶瓷的介电性能。然而, 过量掺杂会导致性能下降, 但仍优于纯 KNN 陶瓷。在最佳的 MnO_2 掺杂条件下, 介电常数逐渐升高, 表明极化强度和介电性能得到增强。此外, MnO_2 掺杂降低了 KNN 陶瓷的介电损耗。在低频下, 由于掺杂引起的结构变化, 所有 KNN 陶瓷样品的介电常数均随温度升高而增大; 然而, 超过某一温度阈值后, 其介电常数开始下降, 这一发现对于在特定温度范围内工作的电子设备至关重要。

关键词: 铌酸钾钠; 掺杂; 介电常数; 阻抗; 耐压强度

中图分类号: TM282 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-2007-10

网络出版时间: 2026-05-12



近年来, 锆钛酸铅(PZT)基陶瓷因其优异的压电和介电性能统治了电子陶瓷市场。然而, PZT 中含有高比重的有毒重金属铅, 其生产、使用和废弃过程中对环境和人类健康构成严重威胁。随着全球环保法规日益严苛, 开发高性能的无铅压电基材料已成为材料科学界的迫切任务和共识^[1-2]。在这些陶瓷材料中, $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN)陶瓷因其出色的介电性能和环境相容性, 作为传统压电材料的无铅替代品而备受关注^[3-5]。高介电常数、低损耗的 KNN 基陶瓷是制造多层陶瓷电容器(MLCC)的理想无铅材料。MLCC 是现代电子产品中用量最大的被动元器件之一。另外, 具有高击穿电场强度和较大饱和极化强度的 KNN 基薄膜或陶瓷, 在脉冲功率领域具有作为环保型介电储能电容器的应用潜力。尽管 KNN 材料前景广阔, 但其大规模商业应用仍面临诸多挑战, 例如在材料制备、组分控制、微观结构调控以及电学性能等方面存在短板, 这些挑战同时影响着其性能和应用。掺杂改性是提升 KNN 陶瓷性能的关键技术, 现有研究表明, 掺入锂、钽、铋等元素可提高其压电常数和居里温度^[6-8]。此外, 不同过渡金属的存在会显著影响 KNN 的相变和电学性能^[9-12]。适量添加 Ni_2O_3 据报道能显著提升 KNN 陶瓷在室温

下的压电系数、介电系数和介电性能。相反, 掺入 Co_2O_3 则明显削弱其介电性能。分析表明, 电学性能的差异主要源于四方相变温度趋势的变化。二氧化锰(MnO_2)掺杂已成为一种提升 KNN 陶瓷介电性能的有效策略, 通过改变其微观结构, 进而增强其功能特性^[13-14]。各种锰化合物的性能, 例如 $0.97K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-0.03(La_{0.5}Na_{0.5})(Zr_{0.55}Ni_{0.45})O_3+xMnO_2$, 均表现出卓越的特性, 包括显著高的压电系数^[15]。然而, 掺杂量对这些性能的影响以及控制这些效应的潜在机制尚未完全阐明。

由于优化介电性能是获得高性能无铅压电器件的前提, 这篇研究论文旨在通过探究二氧化锰(MnO_2)掺杂对铌酸钾钠(KNN)陶瓷的结构和介电性能的影响, 探索掺杂量对介电效应的潜在物理机制, 来应对实际应用中的挑战。将二氧化锰作为掺杂剂加入其中, 预期会促使微观结构发生改变, 从而提高 KNN 陶瓷的密度、机械强度和介电性能, 进而扩大其在电子工业中的实际应用范围。

1 实验

1.1 原材料

MnO_2 掺杂的 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN- $x\%$ Mn)陶瓷

收稿日期: 2025-07-08。 修订日期: 2025-08-25。

基金项目: 国家自然科学基金(62575121)。

第一作者: 杨文虎(1979—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-07-08. Revised date: 2025-08-25.

First author: YANG Wenhui (1979—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: dellon9960@163.com

的主要原材料及其质量分数为 Na_2CO_3 (99.8%)、 K_2CO_3 (99.0%)、 Nb_2O_5 (99.99%)和 MnO_2 (99.9%)，其中， x 的值分别为 0.010%(摩尔分数)、0.020%、0.035%、0.060% 和 0.095% 的 MnO_2 被掺入 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 中。

1.2 样品制备

首先，将原材料按照一定的质量比例放入尼龙球磨罐中，与乙醇(99.7%)一起在活化剂的参与下行行星球磨 24 h；其次，将干燥的混合物在烘干箱中以 800~900 °C 的温度煅烧 2 h，然后再次球磨；最后，加入聚乙烯醇(PVA)作为黏合剂，将混合物放在压机上，压成直径为 10 mm 的圆柱形样品；最后，将得到的样品在管式炉中以 1050~1070 °C 的温度烧结 3 h。接下来，为了测量电学性能，以 2 kV/mm 的电场强度进行 20 min 的极化处理；同时，将球形样品涂上银浆并在 750 °C 烧结 10 min。

1.3 样品表征

该陶瓷的相结构通过 X 射线衍射(XRD, Rigaku ULTIMA IV)进行表征，所用辐射为铜 $\text{K}\alpha$ 射线，扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ ，步长为 0.02° 。陶瓷的横截面通过扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 300)进行观察。陶瓷的介电性能在 40~ 10^6 Hz 的频率范围内使用 LCR 网络分析仪(TH2829, 20 Hz ~1 MHz)进行测量。随后，通过考虑测量的厚度和电容来确定介电常数。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

图 1 为纯 KNN 陶瓷和不同浓度 MnO_2 掺杂的 KNN 陶瓷的横截面扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 1 可见， MnO_2 的掺入对 KNN 陶瓷的晶粒尺寸产生了显著影响，纯 KNN 的平均晶粒尺寸约为 $1.2\ \mu\text{m}$ ，而掺入 0.01% MnO_2 的 KNN 的平均晶粒尺寸约为 $1.8\ \mu\text{m}$ 。相比之下，掺入 0.020%、0.035%、0.060% 和 0.095% MnO_2 的样品的平均晶体尺寸接近 $3.5\ \mu\text{m}$ 。在最佳烧结条件下，Orayech 等^[16]报道了 KNN 晶体尺寸超过 $3\ \mu\text{m}$ 的情况。晶粒尺寸的变化主要受液相烧结的影响，相应证据见 Li^+ 和 Cu^{2+} 掺杂的 KNN 陶瓷^[17-18]。当 Mn 掺入 KNN 陶瓷中，Mn 的氧化物会与 KNN 基体中的其他组分(例如 Na_2O 、 K_2O)在低于纯 KNN 熔点的温度下形成共熔物。这意味着在烧结过程中，颗粒间会出现少量液态第二相，实现了液相烧结。此时烧结机制则从以缓慢的固相扩散为主，转变为以高效的液相辅助的“溶解-沉淀”机制为主。这个过程强烈地激发了物质从小晶粒运输到粗大晶粒、低表面能的区域沉淀下来，从而在宏观上表现为平均晶粒尺寸的显著增大，这与图 1 所观察到晶粒尺寸的变化规律一致。

图 2 为 KNN-0.060% Mn 陶瓷样品的能谱(EDS)。由图 2 可见，在不同位置存在 O、Na、K、Mn 和

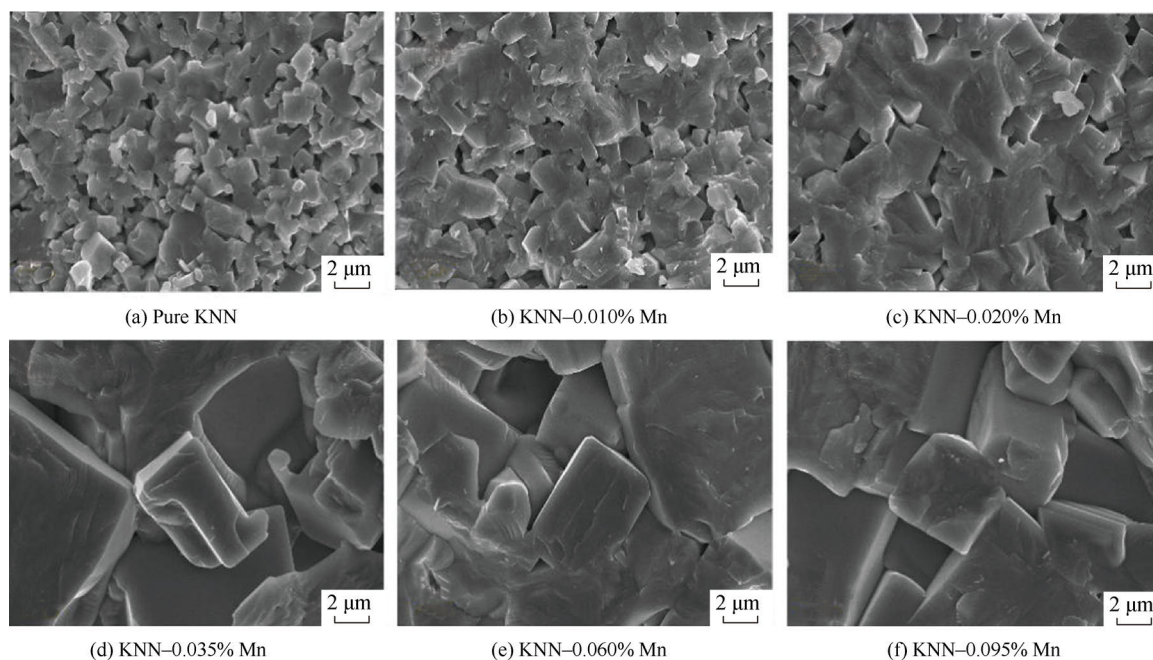


图 1 不同锰氧化物含量的 KNN 和 KNN 陶瓷断裂面的扫描电子显微镜照片

Fig. 1 SEM images of fracture surfaces of the KNN and KNN ceramics doped with different amounts of MnO_2

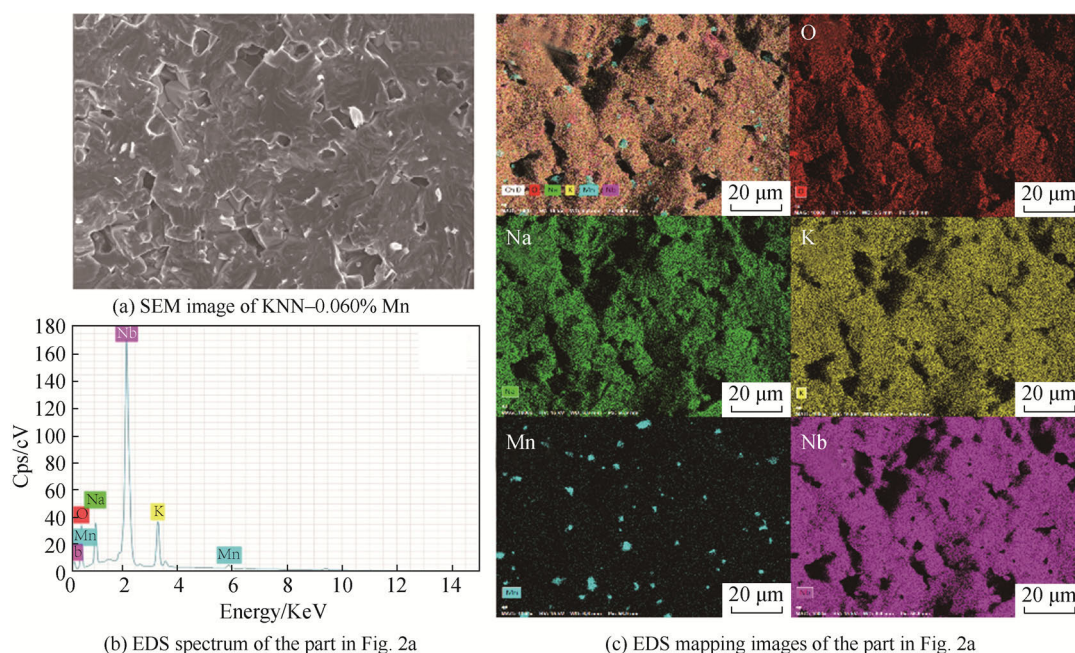


图 2 KNN-0.060% Mn 的 EDS 能谱分析

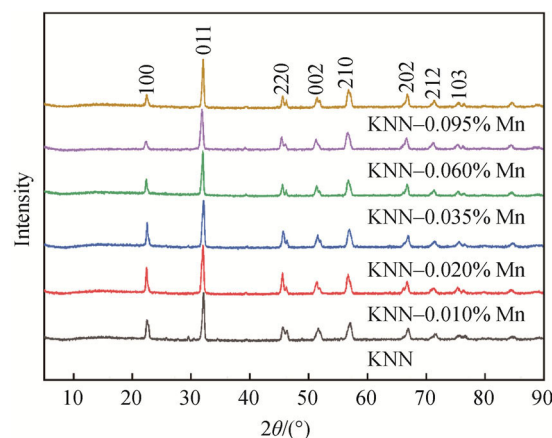
Fig. 2 EDS analysis of KNN-0.060% Mn

Nb 等元素, 大部分锰元素呈均匀分布, 其余一小部分集中分布, 但主要附着在陶瓷晶界上。如图 2(b) 中的 EDS 光谱所示, 检测到了样品中的所有元素, 并且在 0.26 keV 和 5.86 keV 处观察到了 Mn 的峰值, 这表明存在锰的氧化物(MnO_2)。

2.2 物相分析

图 3 为在空气中烧结的 KNN- $x\%$ Mn 陶瓷的 XRD 谱。由图 3 可见, 在所有掺有 MnO_2 的 KNN 陶瓷样品中^[19], 均未观察到明显的杂质相, 这表明锰离子已掺入钙钛矿晶格中。在纯 KNN 陶瓷样品中观察到了四方(O)、菱面体(R)和四方柱(T)相。在 22° 和 46° 处的衍射峰呈现出前部强度低、后部强度高的特征, 表明所有掺有 MnO_2 的 KNN 陶瓷样品都具有典型的四方钙钛矿结构, 这是其密度和压电性能的基础^[20]。在约为 $2\theta = 46^\circ$ 处, (220)/(002) 峰的分裂表明存在单一的四方相。同时, $I(200)/I(002)$ 的强度比随掺杂量的变化而变化, 这表明存在菱面体相。此外, 在添加 Mn 元素后, 虽然没有出现与 Mn 有关的第二相衍射峰, 但掺有 MnO_2 的 KNN 陶瓷在 (220)/(002) 峰的 2θ 值相较于纯 KNN 有明显向低角度偏移, 这种现象是由于掺杂陶瓷中存在不同价态的锰离子(Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+})所致。绝大部分 Mn 并没有形成化学计量比截然不同的新相, 而是在烧结后期溶解到了 KNN 的晶格中, 即形成了固溶体, 因此, 形成固溶体不会产生新的衍射峰, 但会导致 KNN 主相晶格常数发生微小变化。剩余的微小部分

Mn 元素则以氧化物的形式存在于晶界中, 由于这些第二相含量极低, 未能在 XRD 表征中体现出新的衍射峰, 但在图 2 的 EDS 能谱元素图中能发现 Mn 元素在个别区域出现集聚。

图 3 空气中烧结的 KNN- $x\%$ Mn 陶瓷的 X 射线衍射谱Fig. 3 XRD patterns of KNN- $x\%$ Mn ceramics sintered in air

2.3 介电性能分析

图 4 为不同浓度 MnO_2 掺杂的 KNN 陶瓷在室温下的介电常数和介电损耗因子的频率相关变化曲线。由图 4 可见, MnO_2 的掺入显著提高了 KNN 陶瓷的介电常数。在低频段, 样品的介电常数与 MnO_2 的掺入量成正比增加, 表明陶瓷的极化强度和整体介电性能得到了改善, 然而, 在 $10^2 \sim 10^6$ Hz 的频率范围内, 介电常数起初随着锰氧化物掺入浓

度的增加而增加, 随后又开始逐渐下降。最大值出现在掺入量为 0.060% 时, 表明该掺入量是最佳的掺入水平; 在低掺杂区间内 (0 ~ 0.060%), Mn 的掺入促进了液相烧结, 减少了孔隙率, 极大地提高了陶瓷体的致密度; 同时, Mn 掺入 KNN 陶瓷内部导致晶粒长大、晶界比例降低, 有助于提高整体的介电常数水平。当掺杂量高于 0.060% 时, Mn 离子在 KNN 中主要以 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 形式存在并取代 B 位的 Nb^{5+} 。由于价态不同, 此时受主掺杂成了主导, 形成的“受主-氧空位”对牢牢钉住电畴, 阻碍

了畴壁在交变电场下的翻转和移动。介电常数(尤其在铁电材料中)很大一部分来源于畴壁的贡献, 而“畴钉扎”会严重影响极化响应, 导致介电常数显著下降。除了氧空位缺陷的影响外, 过量的 Mn 无法完全溶入 KNN 晶格内, 从而在晶界处析出富含 Mn 的第二相。如果这些第二相本身具有较低的介电常数, 或者它们的存在增加了晶界阻力, 进而导致整体介电常数下降。即使因含量低未能通过 XRD 表征检测到, 但其对极化以及介电常数的负面影响仍可能存在。

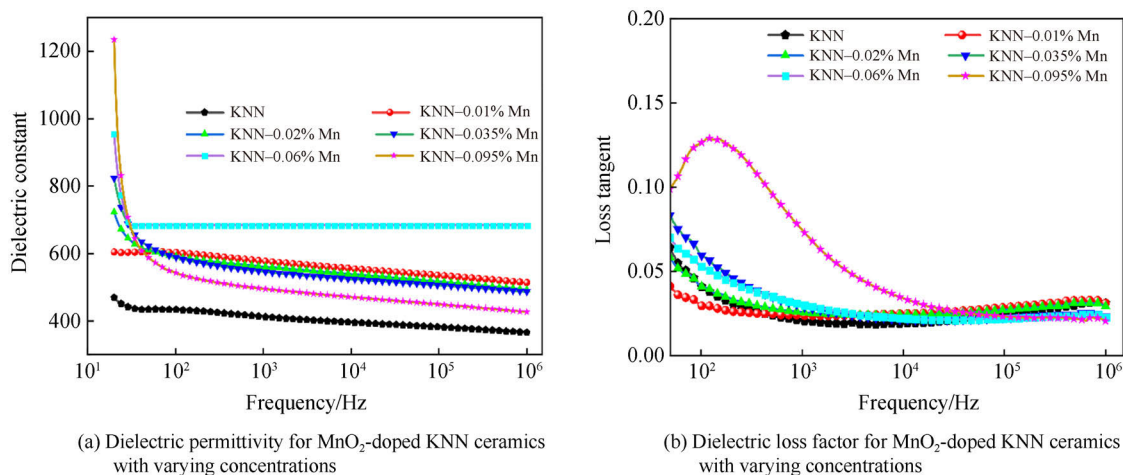


图4 不同浓度 MnO_2 掺杂的 KNN 陶瓷在室温下的介电常数和介电损耗因子的频率相关变化曲线

Fig. 4 Frequency-dependent variations of dielectric permittivity and dielectric loss factor at room temperature for MnO_2 -doped KNN ceramics with varying concentrations

此外, 所有测量的介电常数曲线在室温下随着频率的增加而呈现下降趋势。这种行为可归因于空间电荷极化和极化分子在较低频率下的主导作用^[21]。在 $10^2 \sim 10^6$ Hz 之间, 这些曲线几乎呈水平下降趋势, 这是由于陶瓷材料内部的高电阻阻碍了极化的反转速度所致; 或者, 在较高频率下, 极化会与频率无关, 从而导致介电常数的值减小且趋于稳定^[22]。由于微观极化机制的响应时间不同, 宏观介电常数必然表现为频率的函数。而电阻是控制那些慢极化机制响应时间的关键因素。电阻反映了材料对载流子移动的阻碍程度。高电阻表明材料内部电荷很难移动。在低频下(如 10^2 Hz), 电场变化很慢, 电荷有充足的时间完成反转过程。因此, 几乎所有类型的极化都能跟得上电场的变化, 并对介电常数作出贡献, 故此时测得的介电常数最高。在高频下, 那些随频率变化慢的极化机制, 如空间电荷极化等, 因为本身极化速度较慢, 加上高电阻的阻碍, 彻底跟不上频率的变化。这些极化行为刚刚开始响应时, 电场方向就已经发生了反转。因此, 它们无法贡献

到最终的极化强度中, 当介电常数下降到一个较低的水平后, 就基本不再随频率变化, 曲线变得平坦稳定。

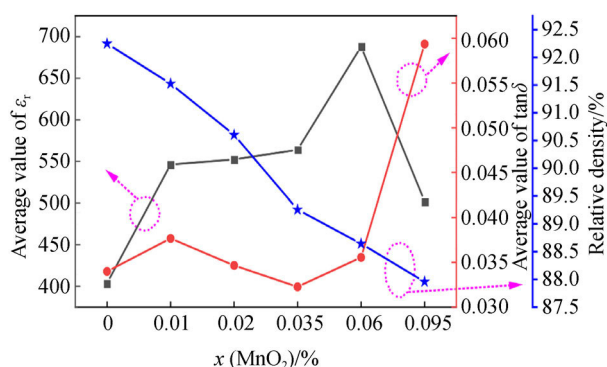
在室温下测量得到的介电损耗曲线会随着频率的增加而降低。这可归因于晶粒内部电子运动速度的加快超过了晶界和缺陷的极化速度, 从而减少了电荷移动和泄漏, 导致介电损耗降低; 或者, 这一现象可以根据德拜关系来解释^[23]。根据德拜的观点, 在低频区域, $\tan\delta$ 的值与频率成反比关系。这种陶瓷材料在低频范围内表现出介电分散现象, 这在铁电材料中很常见; 相反, 在高频区域没有观察到介电分散现象, 这表明主要是界面空间电荷在较低频率时起主导作用导致了这种分散现象^[24]。在低频下, 样品的介电损耗因子随着 MnO_2 掺杂量的增加而降低, 这表明锰氧化物掺杂促进了晶粒尺寸的均匀性, 并减少了晶间间隙, 从而提高了陶瓷密度。密度的增加会减少颗粒之间的泄漏电流, 从而降低介电损耗因子。在中频和低频范围内, 所有样品的介电损耗没有显著差异, 因为它们的曲线高度重合。但在 10^2 Hz

至 10^6 Hz 的频率范围内, 掺入 0.095% MnO_2 样品的介电损耗曲线值高于其他样品。

对于这种情况, 有几个因素需要加以考虑:

1) 在这个频率范围内, 晶界和晶粒内部缺陷处的极化现象会变得更加明显, 从而导致电荷移动和泄漏, 增加介电损耗; 2) 这个频率范围会增强趋肤效应, 使电流在导体中的路径变短, 从而减小其等效横截面的有效宽度。因此, 等效电阻会增加, 随之而来的损耗也会增大; 3) 在这个频率范围内, 样品的自然振动频率会暂时更接近其自谐振频率, 从而导致介电损耗增加; 4) 在这个频率范围内, 电路中存在瞬时的寄生电容和寄生电感, 这会导致振荡电流增加, 这些因素与电流在电阻器的传导过程中因热能而损失的电阻增大相结合, 使损耗进一步放大; 5) 孔隙的形成会增加样本内的缺陷密度, 从而导致介电损耗整体上升^[25]。

图 5 为 $\text{KNN-x}\%$ 锰陶瓷样品的相对密度与其介电性能之间关系曲线。由图 5 可以看出, 随着 MnO_2 掺杂量从 0 增加到 0.060%, 平均介电常数也相应增加, 而平均介电损耗略有增加, 但变化并不显著。然而, 当 MnO_2 掺杂量增加到 0.095% 时, 平均介电常数开始迅速下降, 平均介电损耗也迅速增加, 这与相对密度随着 MnO_2 掺杂量的增加而降低的现象一致, 因为锰离子的半径与 KNN 陶瓷中现有的钾离子、钠离子和铌离子的半径不同, 导致晶格变形。同时, 锰掺杂会导致 KNN 陶瓷中形成新的相, 所以当掺杂量更高时, 会形成更多的锰酸盐相或其他异质相, 这些新的相会改变陶瓷的微观结构, 也会使更多的界面空隙或不连续性增加, 从而导致整体相对密度降低。



x—Mole fraction.

图 5 $\text{KNN-x}\%$ 锰陶瓷样品的相对密度与其介电性能之间关系曲线

Fig. 5 Relationship between the relative density and the dielectric properties of $\text{KNN-x}\%$ Mn ceramic samples

2.4 介电性能的温度依赖性

由于陶瓷电容器的温度特性也是一个衡量其性能的指标, 陶瓷内部的微观物理运动容易受温度的影响。为了凸显本工作成果在不同温度环境下的适应能力, 扩展该材料的应用场景, 对介电以及电导都进行了温谱分析。结果表明, 所有 $\text{KNN-x}\%$ 锰陶瓷样品的介电常数随温度的升高而增加, 但在达到一定温度后(KNN 陶瓷为 240°C , MnO_2 掺杂的 KNN 陶瓷为 200°C)会随着温度的降低而下降。因此, 选择了 KNN 陶瓷样品和 MnO_2 掺杂量为 0.060% 的样品作为代表, 并对其介电常数和介电损耗进行了研究。

图 6 为 KNN 陶瓷以及掺入 0.060% MnO_2 的 KNN 陶瓷的介电常数和介电损耗因子随温度变化关系曲线。由图 6a~图 6d 可见, 无论在何种温度下, 它们的介电常数和介电损耗都呈现随着频率的升高而减小的变化趋势。为了更好地确定样品的最佳工作频率和工作温度, 分别在 20 、 10^2 、 10^3 、 10^4 、 10^5 Hz 和 10^6 Hz 的频率下研究了样品的介电常数和介电损耗与温度之间的关系, 在 20 Hz 的频率下, 尽管介电常数随着温度的升高而迅速增加, 但其稳定性极差。当达到某一温度时, 介电常数持续下降, 这是由于分子的热振动增加以及偶极子的无序程度增加所致^[26]。在 10^2 、 10^3 、 10^4 、 10^5 Hz 和 10^6 Hz 的频率下, 尽管介电常数随着温度的升高而缓慢增加, 但其稳定性极佳。此外, 无论是在低频、中频还是高频下, 240°C 和 200°C 都是 KNN 陶瓷和 MnO_2 掺杂 KNN 陶瓷的介电常数达到最佳的温度。由图 6f 和图 6h 可见, 在 20 Hz 的频率下, 介电损耗随着温度的升高而迅速增加。在较高温度下, 介电损耗的急剧上升趋势是由于高烧结温度导致晶格缺陷产生^[26]。在 10^2 Hz 和 10^3 Hz 的频率下, 随着温度的升高, 介电损耗变得极其不稳定。在 10^4 、 10^5 Hz 和 10^6 Hz 的频率下, 介电损耗随着温度的升高而稳定变化。此外, 无论是在低频、中频还是高频下, 240°C 和 200°C 都是 KNN 陶瓷和掺杂 MnO_2 的 KNN 陶瓷介电损耗最低的温度。因此, 通过对图 6 的综合分析可知, 在 200°C 至 240°C 的温度条件以及 10^4 Hz 至 10^6 Hz 的频率条件下, $\text{KNN-x}\%$ 锰陶瓷的介电性能是最优的。

图 7 为不同温度下 $\text{KNN-x}\%$ Mn 陶瓷的导电性随频率变化曲线。由图 7 可以看出, 所有陶瓷的电导率均随着频率的增加而逐渐增大, 这主要是由于陶瓷的跳跃传导行为所致^[27]。此外, $\text{KNN-x}\%$ Mn

陶瓷的导电性并不随温度的升高而显著增加, 这进一步反映了钙钛矿陶瓷的高晶体稳定性。另外, MnO_2 掺杂确实能够在一定程度上提高 KNN 陶瓷

的导电性, 这是因为 MnO_2 掺杂会导致晶格畸变, 产生空位、间隙离子等缺陷, 从而为载流子迁移提供了更多的通道和更低的迁移能垒。

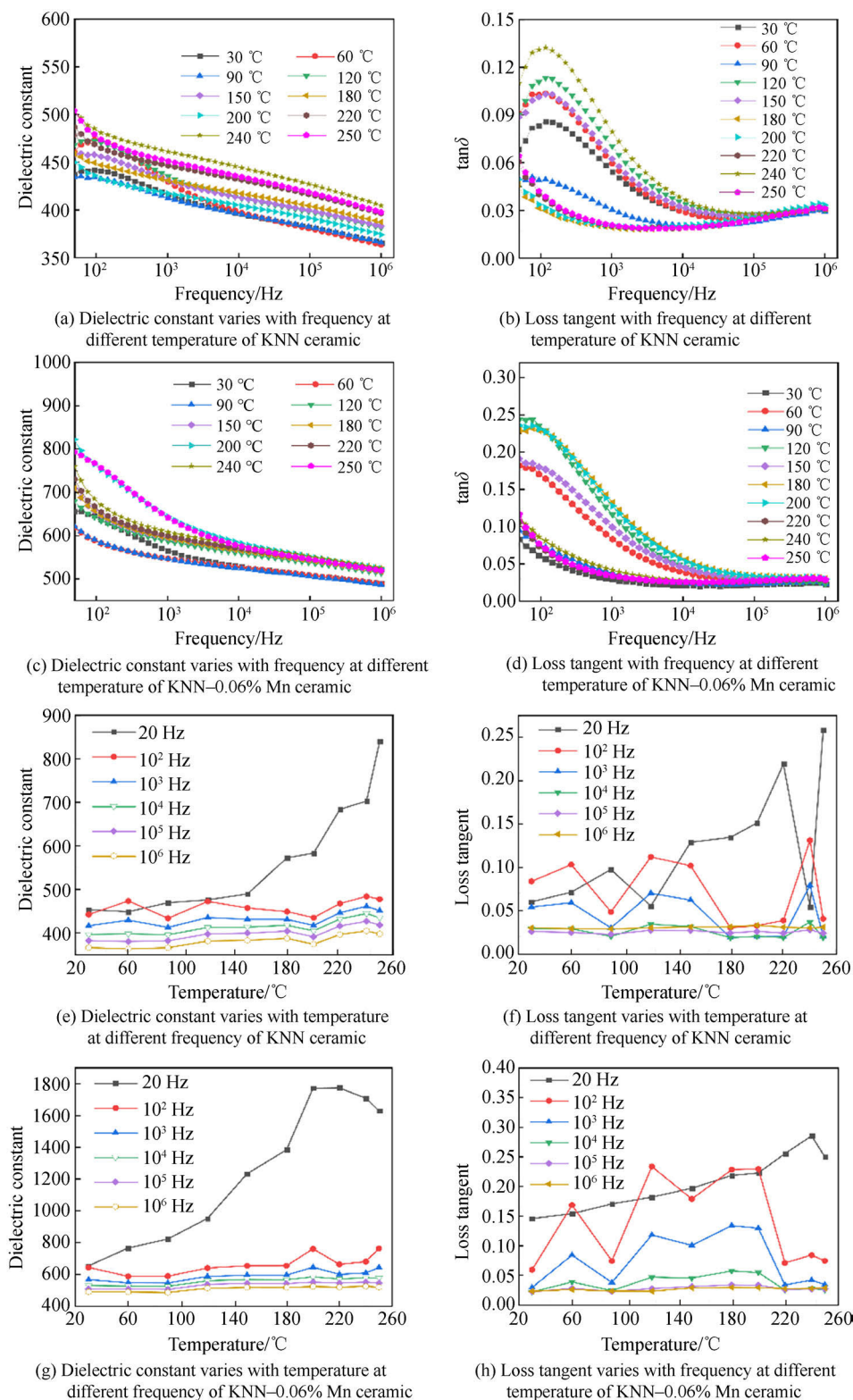
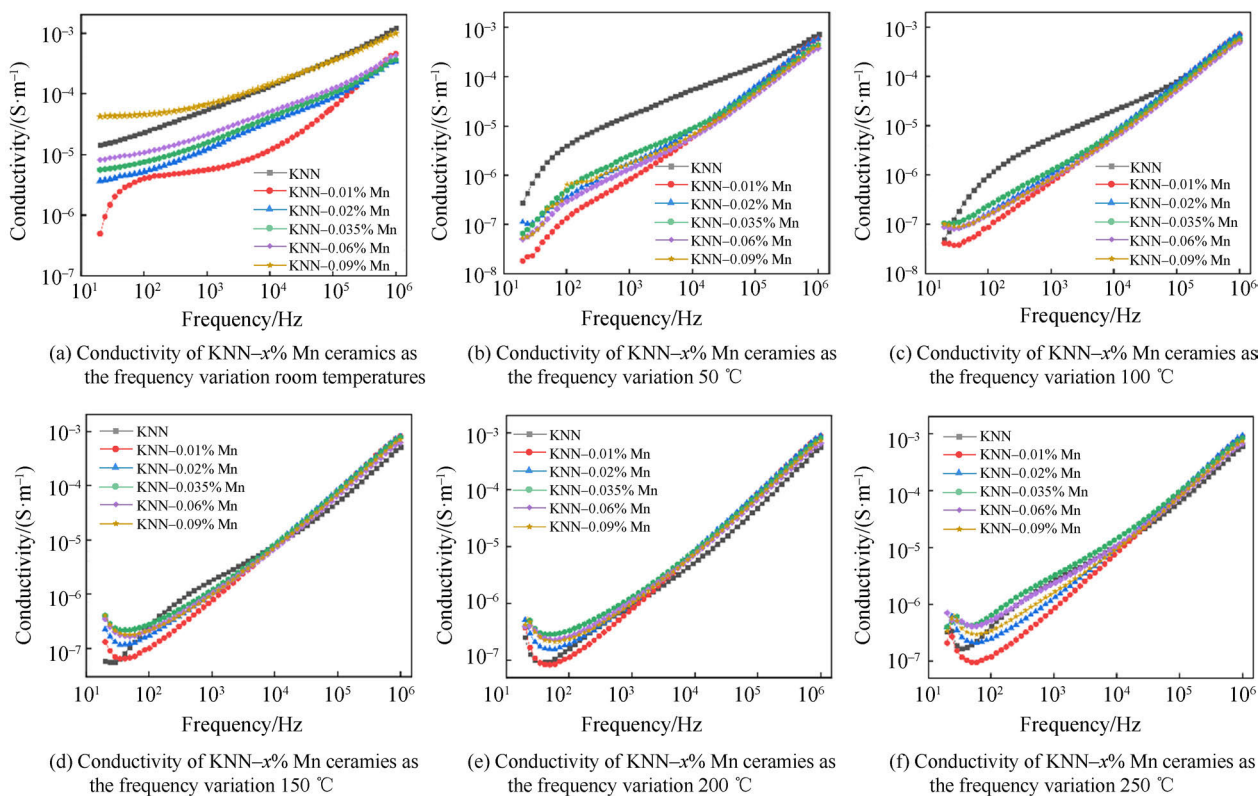


图 6 KNN 陶瓷以及掺入 0.060% MnO_2 的 KNN 陶瓷的介电常数和介电损耗因子随温度变化关系曲线

Fig. 6 Dielectric permittivity and dielectric loss factor as functions of temperature of KNN ceramic and KNN ceramic doped with 0.060% MnO_2

图 7 KNN- $x\%$ Mn 陶瓷的导电性在不同温度下的频率变化情况Fig. 7 Conductivity of KNN- $x\%$ Mn ceramics as the frequency variation at different temperatures

2.5 非欧姆特性分析

图 8 为在 KNN- $x\%$ Mn 陶瓷样本中观察到的非欧姆特性(非线性 J - E 特性), 这种非欧姆特性由文献[28]给出:

$$J = KE^\alpha \quad (1)$$

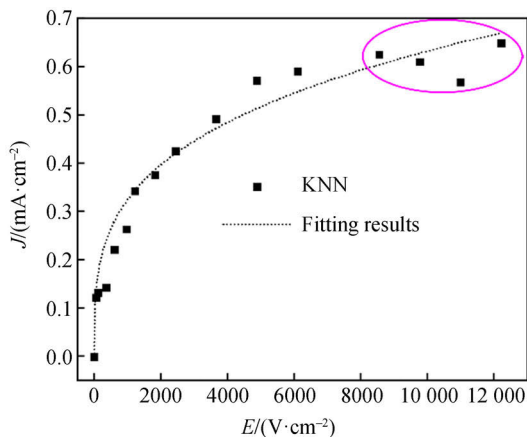
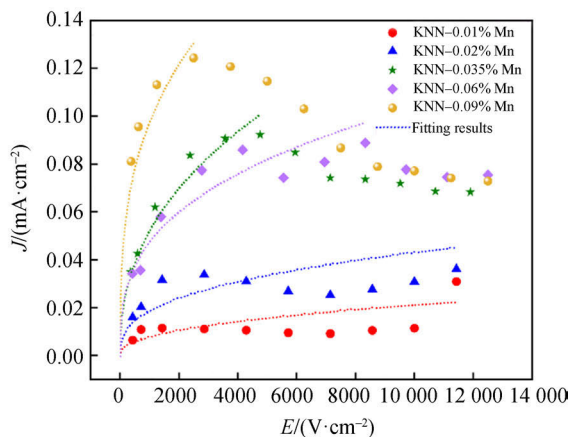
式中: E 为施加的电场; J 为流经样品的电流密度; K 为常数; α 为非线性系数。结果汇总在表 1 中。

与纯 KNN 陶瓷的非线性系数 0.29 相比, MnO_2 掺杂后样品的非线性系数仅略有增加, 这主

要源于钙钛矿结构的高对称性与离子排列的有序性, 使得其在电场作用下的离子位移与电子极化响应(以线性为主), 缺乏产生显著非线性效应的物理根源。

表 1 KNN- $x\%$ 锰陶瓷的非线性系数的拟合参数Table 1 Fitted parameters of nonlinear coefficient of the of KNN- $x\%$ Mn ceramics

$x(\text{MnO}_2)/\%$	0	0.010	0.020	0.035	0.060	0.095
α	0.298	0.421	0.362	0.421	0.342	0.421

(a) J - E of the KNN ceramics(b) J - E of the KNN- $x\%$ Mn ceramics图 8 KNN- $x\%$ Mn 陶瓷的非线性 J - E 特性Fig. 8 Nonlinear J - E behaviors of the KNN- $x\%$ Mn ceramics

此外, KNN 陶瓷中铁电畴壁迁移能垒较高、运动能力受限, 也削弱了其对非线性导通的贡献。但更有趣的是, 在泄漏电流密度出现之前, 所有陶瓷样品都会经历一个先减小后增大的过程, 如图 8a 中圈出的部分所示。由此推测, 此区域的导电机制可能发生了转变: 在中等电场下, 由电击穿机制(如场致发射)主导; 随着电场进一步增强, 热击穿机制开始占据主导地位。焦耳热效应导致介质损耗产生的热量不断累积, 引起样品局部温度持续升高, 进而导致电阻率下降和电流增大; 电流的增大又进一步加剧发热, 形成正反馈循环, 最终引发材料的绝缘性能热失控和最终的电击穿。

2.6 阻抗频谱特性分析

图 9 展示了在不同温度下, KNN 和 KNN-0.060% Mn 晶体的阻抗归一化虚部($Z''/Z''_{\max}$)的频率依赖性。可以观察到, 2 种样品在不同温度下均表现

出相似的弛豫行为。每个温度点的 $Z''/Z''_{\max}$ 谱均呈现出一个近似对称的弛豫峰, 且弛豫峰对应的特征频率 $f_{\max}$ 随温度升高而向高频方向移动。这明确表明该弛豫过程是一个热激活过程。随着温度升高, 偶极子转向或载流子(如氧空位)迁移的动能增加, 其弛豫时间缩短, 从而能够在更高的外场频率下跟上电场的变化并完成弛豫。通过绘制特征频率 $f_{\max}$ 的倒数, 即弛豫时间 τ 与 $1000/T$ 的阿伦尼乌斯关系图, 可以计算该弛豫过程的活化能。初步判断, 此弛豫过程与氧空位的迁移或缺陷偶极子的反转密切相关。活化能的计算结果将为明确其具体原子起源提供关键证据。KNN-0.060% Mn 样品的弛豫峰宽化且略微不对称, 暗示其弛豫时间分布较宽, 这通常与材料中存在的成分涨落或多种缺陷共存导致的多个弛豫过程叠加有关。

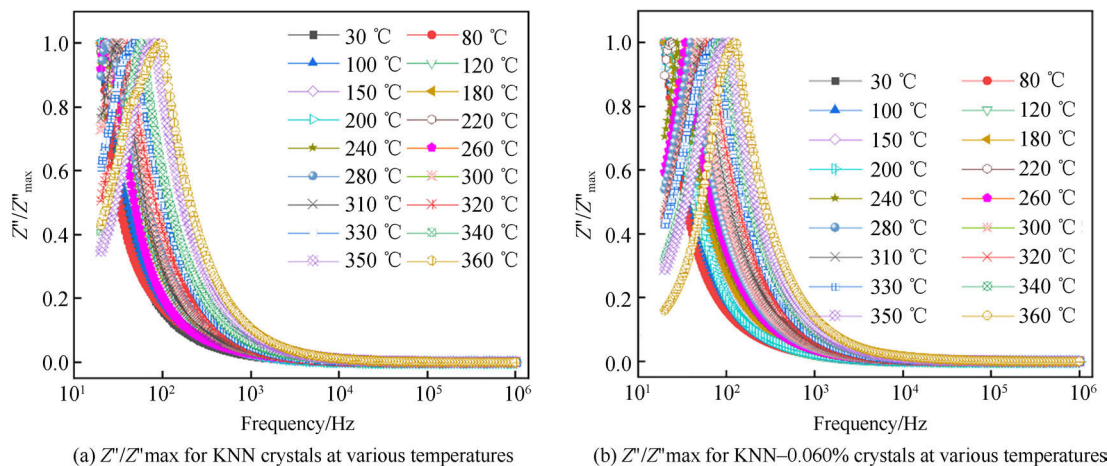


图 9 不同温度下, KNN 和 KNN-0.060% Mn 晶体的阻抗归一化虚部($Z''/Z''_{\max}$)的频率依赖性

Fig. 9 Frequency dependence of normalized imaginary parts ($Z''/Z''_{\max}$) of impedance for KNN and KNN-0.060% Mn crystals at various temperatures

3 结论

针对无铅压电材料 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN)陶瓷,研究了二氧化锰(MnO_2)在不同浓度掺杂下,分别作为烧结助剂或受主掺杂剂,对其结构和介电性能的调控作用,在凸显“材料-结构-性能”内在联系的同时得出的结论如下:

1) 所有掺杂样品均保持四方钙钛矿结构,且适量掺杂显著增大晶粒尺寸,这源于液相烧结效应及 $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$ 取代 Nb^{5+} 引发的晶格膨胀。

2) 在介电性能方面, 0.060% 为最优掺杂量。0.060% 浓度掺杂样品在低频区($<10^2$ Hz)介电常数显著提升, 晶粒均匀化、减少漏电流导致介电损耗大

幅降低; 但在高频区($10^2 \sim 10^6$ Hz), 0.095% 浓度掺杂样品损耗略高, 归因于晶界极化与趋肤效应。

3) 温度特性显示: 介电常数随温度升高至阈值(纯 KNN 为 240 °C; KNN- $x\%$ Mn 为 200 °C)后下降, 且在 $10^4 \sim 10^6$ Hz 频段内介电损耗变化稳定, 表明 200~240 °C 温度范围结合高频段为最佳工作条件。过量掺杂会因晶格变形和新相生成导致密度下降、性能劣化。此外, MnO_2 掺杂能小幅提升电导率和非线性系数。

综上, MnO_2 掺杂通过优化微观结构及缺陷态, 在明确温度或频率适用窗口的前提下能显著提升 KNN 陶瓷的介电性能, 为无铅电子器件的开发提供材料基础。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 吴家刚, 王轲, 李飞. 先进铁电压电陶瓷材料[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(3): 555.
WU Jiagang, WANG Ke, LI Fei. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(3): 555.
- [3] 姚方周, 吴超峰, 李敬峰, 等. 面向应用的(K, Na)NbO₃基无铅压电陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(3): 587–597.
YAO Fangzhou, WU Chaofeng, LI Jingfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(3): 587–597.
- [4] 李海涛, 李冉, 王广欣, 等. 钙-硼共掺铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的微波制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(9): 1396–1404.
LI Haitao, LI Ran, WANG Guangxin, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(9): 1396–1404.
- [5] 王孟丽, 桑秀杰, 周静, 等. 煅烧温度对铌酸钾钠基铁电陶瓷压电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(6): 1935–1941.
WANG Mengli, SANG Xiujie, ZHOU Jing, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(6): 1935–1941.
- [6] ZHAO R J, LI Y L, ZHENG Z S, et al. Phase structure regulation and enhanced piezoelectric properties of Li-doped KNN-based ceramics[J]. Mater Chem Phys, 2020, 245: 122806.
- [7] LEAL-PEREZ J E, HERRERA-PEREZ G, UMOH G V, et al. Band gap, complex dielectric function, and optical properties of Sb-doped lead-free KNN piezo-ceramics analyzed by VEELS-TEM[J]. Mater Chem Phys, 2022, 284: 126033.
- [8] FUENTES J, PORTELLES J, DURRUTHY-RODRÍGUEZ M D, et al. Dielectric and piezoelectric properties of the KNN ceramic compound doped with Li, La and Ta[J]. Appl Phys A, 2015, 118(2): 709–715.
- [9] XU F, CHEN J, LU Y M, et al. Exploration on the origin of enhanced piezoelectric properties in transition-metal ion doped KNN based lead-free ceramics[J]. Ceram Int, 2018, 44(14): 16745–16750.
- [10] MGBEMERE H E, HERBER R P, SCHNEIDER G A. Effect of MnO₂ on the dielectric and piezoelectric properties of alkaline niobate based lead free piezoelectric ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(9): 1729–1733.
- [11] 张钊伟, 江民红, 李林, 等. Ta、Mn共掺铌酸钾钠基压电单晶的无籽晶固相生长、结构和电学性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(9): 2358–2365.
ZHANG Zhaowei, JIANG Minhong, LI Lin, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(9): 2358–2365.
- [12] 李德东, 江民红, 李林, 等. 降温速率对无籽晶固相法生长铌酸钾钠基单晶结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(9): 1446–1454.
LI Dedong, JIANG Minhong, LI Lin, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(9): 1446–1454.
- [13] KIM J S, AHN C W, LEE S Y, et al. Effects of LiNbO₃ substitution on lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics: Enhanced ferroelectric and electrical properties[J]. Curr Appl Phys, 2011, 11(3): S149–S153.
- [14] 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]. Appl Phys Lett, 2016, 108(17): 172906.
- [15] JIANG X P, CHEN Y, LAM K H, et al. Effects of MnO doping on properties of 0.97K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-0.03(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ piezoelectric ceramics[J]. J Alloys Compd, 2010, 506(1): 323–326.
- [16] ORAYECH B, FAIK A, LÓPEZ G A, et al. Mode-crystallography analysis of the crystal structures and the low- and high-temperature phase transitions in Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃[J]. J Appl Crystallogr, 2015, 48(2): 318–333.
- [17] SONG H C, CHO K H, PARK H Y, et al. Microstructure and piezoelectric properties of (1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-xLiNbO₃ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(6): 1812–1816.
- [18] PARK H Y, AHN C W, CHO K H, et al. Low-temperature sintering and piezoelectric properties of CuO-added 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(12): 4066–4069.
- [19] SUN X Y, DENG J X, CHEN J, et al. Effects of Li substitution on the structure and ferroelectricity of (Na, K)NbO₃[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(12): 3033–3036.
- [20] DENG B Y, JIANG J H, LI H, et al. Enhanced piezoelectric property in Mn-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics via cold sintering process and KMnO₄ solution[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(9): 5774–5782.
- [21] MONIKA ANIZ I, MAISNAM M. Microwave sintering of MnO₂ added potassium sodium niobate ceramics and studies of their electrical properties[J]. Ferroelectrics, 2022, 588(1): 78–87.
- [22] LOPEZ-JUAREZ R, GOMEZ-VIDALES V, CRUZ M P, et al. Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of Mn-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free ceramics[J]. J Electron Mater, 2015, 44(8): 2862–2868.
- [23] BIREY H. Dielectric properties of aluminum oxide films[J]. J Appl Phys, 1978, 49(5): 2898–2904.
- [24] KUMAR S, SHANDILYA M, THAKUR S, et al. Effect of Sol-gel synthesis method on the structural, electrical, and ferroelectric properties of lead-free K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramic[J]. J Sol Gel Sci Technol, 2019, 92(1): 215–223.
- [25] LI J Q, WANG J J, WU F M, et al. Microstructure and electric properties of Bi₂O₃-doped (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free ceramics[J]. Coatings, 2022, 12(4): 526.
- [26] SHARMA J P, KUMAR D, SHARMA A K. Structural and dielectric properties of pure potassium sodium niobate (KNN) lead free ceramics[J]. Solid State Commun, 2021, 334: 114345.
- [27] CHINNATHAMBI M, SAKTHISABARIMOORTHY A, JOSE M, et al. Study of the electrical and dielectric behaviour of selenium doped CCTO ceramics prepared by a facile sol-gel route[J]. Mater Chem Phys, 2021, 272: 124970.
- [28] SWATSITANG E, PUTJUSO S, PUTJUSO T. Effect of Mg²⁺ and Sr²⁺ doping on dielectric and non-ohmic properties in binary compound CaCu₃Ti₄O₁₂/TiO₂ ceramics[J]. Results Phys, 2024, 64: 107955.

作者贡献声明:

杨文虎: 负责课题构思、研究设计与实验方案制定, 撰写论文初稿, 提供研究资源与项目资助

张豪杰: 参与陶瓷材料制备实验, 协助撰写论文初稿, 开展相关文献调研

刘木华: 参与陶瓷材料制备实验, 负责数据整理与管理, 完成实验数据的统计与分析

陈智勇: 负责软件使用、验证、绘制图表

何敏: 参与实验数据验证与结果复核

郑明军: 承担课题指导、论文审阅与修改, 负责项目管理

Effect of MnO₂ Modification on Structure and Dielectric Properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Ceramics

YANG Wenhui^{1,2}, ZHANG Haojie¹, LIU Muhua¹, CHEN Zhiyong¹, HE Min¹, ZHENG Mingjun¹

(1. School of Electronic and Information Engineering, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, Guangdong, China;

2. Shenzhen Institute of Guangdong Ocean University, Shenzhen 518116, Guangdong, China)

Extended Abstract

Introduction In recent years, lead titanate (PZT) based ceramics are used in the electronic ceramics due to their excellent piezoelectric and dielectric properties. However, PZT contains a high proportion of toxic heavy metal lead, which poses a serious threat to the environment and human-being health during production, use, and disposal. With increasingly strict global environmental regulations, the development of high-performance lead-free piezoelectric-based materials becomes an urgent task and consensus in the field of materials science. Among these ceramic materials, K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ (KNN) ceramics have attracted much attention as a lead-free alternative to conventional piezoelectric materials due to their excellent electromechanical properties and environmental compatibility. This study was to address these limitations *via* implementing a manganese dioxide (MnO₂) doping strategy. The primary objectives were to establish structure–property relationships and optimize dielectric performance for high-temperature/high-frequency electronic applications, while elucidating the underlying defect-mediated mechanisms governing the performance enhancement.

Methods The KNN ceramics with controlled MnO₂ doping concentrations (*i.e.*, $x = 0, 0.010\%, 0.020\%, 0.035\%, 0.060\%$, and 0.095%) were synthesized *via* conventional solid-state reaction. High-purity precursors (*i.e.*, Na₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅, MnO₂) were stoichiometrically weighed, ground in a planetary mill with ethanol, calcined (at 800–900 °C), re-ground, and pressed into pellets with a polyvinyl alcohol binder. The sintering was conducted at 1050–1070 °C for 3 h. The poling was performed at 2 kV/mm for electrical characterization. The phase purity and crystal structure were analyzed by X-ray diffraction (XRD). The microstructure and elemental distribution were characterized by scanning electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The dielectric permittivity and loss tangent were determined at 40 Hz–10 MHz and varied temperatures using an LCR meter. The electrical conductivity, nonlinear “*J–E*” characteristics, and impedance spectroscopy were systematically evaluated.

Results and discussion The XRD patterns confirm that all the compositions retain a pure tetragonal perovskite structures (space group *P4mm*). As 0.060% as an optimal doping concentration, Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺ substitution for Nb⁵⁺ induces lattice expansion and forms defect dipoles. The SEM images reveal a substantial grain growth from 1.2 μm (undoped) to 3.5 μm (doped at 0.060%), due to liquid-phase sintering and lattice strain. The doping concentration of 0.060% can achieve a synergistic enhancement of dielectrical property, *i.e.*, ϵ_r increases significantly, while $\tan\delta$ decreases dramatically at low frequencies, governed by grain homogenization suppressing electron-hopping conduction. Conversely, the doping concentration of 0.095% has anomalous high-frequency losses due to the intensified grain-boundary polarization and skin effects. The temperature-dependent studies demonstrate a reduced dielectric maximum temperature from 240 °C (undoped) to 200 °C (doped), with a superior stability in $\tan\delta$ at 10⁴–10⁶ Hz. The impedance spectra reveal an accelerated ion mobility at > 200 °C. The optimal operational window is identified at 200–240 °C and 10⁴–10⁶ Hz. The excessive doping concentration (*i.e.*, 0.095%) degrades the performance due to the secondary phase formation, reduces relative density, and increases porosity. The moderate improvements in DC conductivity (attributed to defect-assisted hopping) and nonlinear coefficient α are obtained.

Conclusions In this study, a series of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ (KNN) ceramics with different manganese oxide (MnO₂) concentrations were synthesized. The results showed that the optimal doping concentration of MnO₂ was 0.060%. At this optimal concentration, manganese ions in multiple oxidation states replaced Nb⁵⁺, causing the lattice expansion and the formation of beneficial defect dipoles. This doping strategy simultaneously improved the microstructure, promoted a significant grain growth from 1.2 μm to 3.5 μm, and enhanced dielectric properties, achieving a significant synergistic enhancement effect. This improvement could be mainly attributed to the uniformity of the microstructure, which inhibited a harmful electron hopping conduction. The study also clarified that the optimal window for stability performance could be 200–240 °C and 10⁴–10⁶ Hz. Beyond the optimal doping level, the excessive doping concentration (*i.e.*, 0.095%) led to a performance degradation due to the formation of secondary phases, increased porosity, and increased losses at high frequencies due to grain boundary polarization and surface effects. This study could provide a basic framework for developing manganese-doped potassium sodium nickel oxide ceramics for specific electronic applications.

Keywords potassium sodium niobate; doping; dielectric constant; impedance; withstand voltage strength