

锰掺杂 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.05\sim0.35$) 无铅压电陶瓷微观结构与电学性能的研究

范修军, 王 越

(北京工业大学 应用数理学院, 北京 100124)

摘 要: 采用传统陶瓷制备工艺制备了 Mn 掺杂的钨青铜结构无铅压电陶瓷 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}+y\text{wt}\%\text{MnO}_2$ ($x=0.05\sim0.35, y=0, 0.3, 0.5$) (SCNN-M), 并对 SCNN-M 陶瓷相组成、微观结构及介电、压电、铁电性能进行了研究. 分析表明: Ca^{2+} 已进入 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 晶格之中形成固溶体; 掺杂适量的锰, 能够得到致密、单一的钨青铜结构陶瓷, 有效降低烧结温度, 促进晶粒长大, 显著提高陶瓷的介电、压电、铁电性能. 当 $x=0.05$, 添加 0.5wt% 的 MnO_2 时, 陶瓷具有较好的介电、压电和铁电性能: 介电常数 $\epsilon_r=2123$, 介电损耗 $\tan\delta=0.038$, 压电系数 $d_{33}=190\text{pC/N}$, 机械品质因数 $Q_m=1455$, 平面伸缩振动机电耦合系数 $K_p=13.4\%$, 厚度伸缩振动机电耦合系数 $K_t=36.5\%$, 剩余极化强度 $P_r=4.76\mu\text{C/cm}^2$, 自发极化强度 $P_s=9.36\mu\text{C/cm}^2$, 矫顽场 $E_c=12.68\text{kV/cm}$, 居里温度 $T_c=260^\circ\text{C}$.

关 键 词: 锰掺杂; 钨青铜结构; SCNN-M; 无铅压电陶瓷

中图分类号: TM282

文献标识码: A

Microstructure, Electrical Properties of Mn-doped $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.05\sim0.35$) Lead Free Ceramics

FAN Xiu-Jun, WANG Yue

(College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Lead-free piezoelectric ceramics $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}+y\text{wt}\%\text{MnO}_2$ ($x=0.05\sim0.35, y=0, 0.3, 0.5$) (SCNN-M) were fabricated by conventional solid-state processes, and their microstructure, phase transformation, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties were investigated systematically. Our results reveal that Ca^{2+} ions have entered into the $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ lattices to form a solid solution and the doping of MnO_2 is effective in promoting the densification of the ceramics. With the MnO_2 doping, all the ceramics can be well sintered at a relative low temperature and exhibit a dense and pure tungsten-bronze structure. The addition of Ca^{2+} has no remarkable effect on the microstructure and MnO_2 caused a significant promoted grain growth. Compared with the pure SCNN ceramics, the dielectric and piezoelectric properties of SCNN-M ceramics were greatly enhanced. At room temperature, the SCNN-M ceramics with $x=0.5$ and $y=0.5$ exhibits the optimum properties: piezoelectric coefficient $d_{33}=190\text{pC/N}$, mechanical quality factor $Q_m=1455$, planer electromechanical coupling factors $K_p=13.4\%$, thickness electromechanical coupling factors $K_t=36.5\%$, dielectric constant $\epsilon_r=2123$, loss tangent $\tan\delta=0.038$, remanent polarization $P_r=4.76\mu\text{C/cm}^2$, spontaneous polarization $P_s=9.36\mu\text{C/cm}^2$, coercive field $E_c=12.68\text{kV/cm}$, and curie temperature $T_c=260^\circ\text{C}$. Therefore, the SCNN-M ceramics are a good candidate material for lead-free piezoelectric ceramics.

Key words: Mn doped; tungsten-bronze structure; SCNN-M; piezoelectric ceramics

收稿日期: 2010-10-20; 收到修改稿日期: 2010-12-28

基金项目: 北京市教委基金(JC00615200901) Beijing Municipal Commission of Education Foundation (JC00615200901)

作者简介: 范修军(1982-), 男, 硕士研究生. E-mail: fanxiujun@emails.bjut.edu.cn

通讯作者: 王 越, 教授. E-mail: wy2001@bjut.edu.cn

压电陶瓷可以实现机械能与电能的相互转换. 不同添加物的锆钛酸铅(PZT)陶瓷一直是占主导地位的压电材料, 但是其含有的 $\text{PbO}(\text{Pb}_3\text{O}_4)$ 对环境造成严重破坏. 进入 21 世纪以来, 国际社会已达成共识, 逐步减少直至不用含铅材料. 因此, 研究和制备无铅压电材料已成为压电铁电材料领域的热点之一.

四方钨青铜结构的 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (SCNN) 晶体, 具有较高的居里温度($\sim 300^\circ\text{C}$)、较大的纵向振动压电系数 d_{33} ($\sim 270\text{pC/N}$) 和优良的电光性能而受到重视^[1-3]. 但是 SCNN 晶体生长困难, 难以实际应用. 2002 年, Xie 等利用火花放电等离子烧结技术 (SPS) 对 SCNN 陶瓷进行烧结, 并对 SCNN($x=0.05$ 、 0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 、 0.30 、 0.35) 7 个组分的介电、压电和铁电性能进行了研究, 发现 $x=0.10$ 的陶瓷体具有最大的压电常数 $d_{33}=121\text{pC/N}$, 而 $x=0.30\sim 0.35$ 的压电、铁电性能消失^[4-5]. 近年来, 钮效鹏^[6]、王越^[7]等通过传统固相反应方法制备了 SCNN 陶瓷, 但其压电系数较低, 有待进一步提高. 锰作为一种常见的硬性添加元素, 广泛用于 PZT 等钙钛矿结构压电陶瓷掺杂改性之中. 在 PZT 陶瓷中掺杂适量的 Mn 能大大提高材料的机械品质因数, 并且不会降低机电耦合系数^[8-10]. 然而, 有关 Mn 掺杂改性钨青铜结构陶瓷的报道很少^[11], 在 SCNN 陶瓷中掺杂 Mn 的研究尚未见报道. 本工作在 Ca^{2+} 部分取代 Sr^{2+} 的基础上, 引入 MnO_2 作为助烧剂, 促进陶瓷烧结, 从而提高 SCNN 陶瓷的介电、压电和铁电性能. 并研究 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} 对 SCNN-M 陶瓷相组成、微观结构、介电、压电、铁电性能的影响.

1 实验

采用常规混合氧化物的方法制备陶瓷, 陶瓷基本组成为 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15} + y\text{wt}\%\text{MnO}_2$ ($x=0.05\sim 0.35$, $y=0, 0.3, 0.5$). 制备过程为: 将按化学计量比称量好的 SrCO_3 (99.9%)、 CaCO_3 (99.9%)、 Na_2CO_3 (99.99%)、 Nb_2O_5 (99.9%) 装入入球磨罐中, 以无水乙醇为弥散剂, 球磨 24h, 在 1150°C 下预烧 12h; 烧块粉碎后, 加入不同质量分数 MnO_2 , 再次球磨 24h, 烘干后, 加入 6wt% 的 PVA 作为粘合剂, 在 100MPa 下压成 $\phi 13\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的柱状坯材; 在 $1230\sim 1300^\circ\text{C}$ 下烧结 3~7h; 最后, 将烧结的样品沿压力轴方向按 IEEE176^[12] 切割成标准切型.

采用 X 射线衍射仪(XRD; BRUKER-D8)对样品的结构进行了分析, 使用扫描电镜 (SEM; FEI Quanta200) 对样品表面进行观测. 样品被金后, 使用 Agilent 4284 精密 LCR 计测量其介电性能. 样品在 200°C 硅油中以 3kV/mm 加电场极化 30min, 静置 24h 后, 使用 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪通过谐振-反谐振法对样品的 d_{33} , K_p , K_t 和 Q_m 进行了测量.

2 结果与讨论

2.1 SCNN-M 陶瓷相结构

图 1(a) 为 SCNN-M 陶瓷烧结试样的 XRD 图谱. 所有样品的 XRD 图谱与 PDF 卡片上的 #34-0429 吻

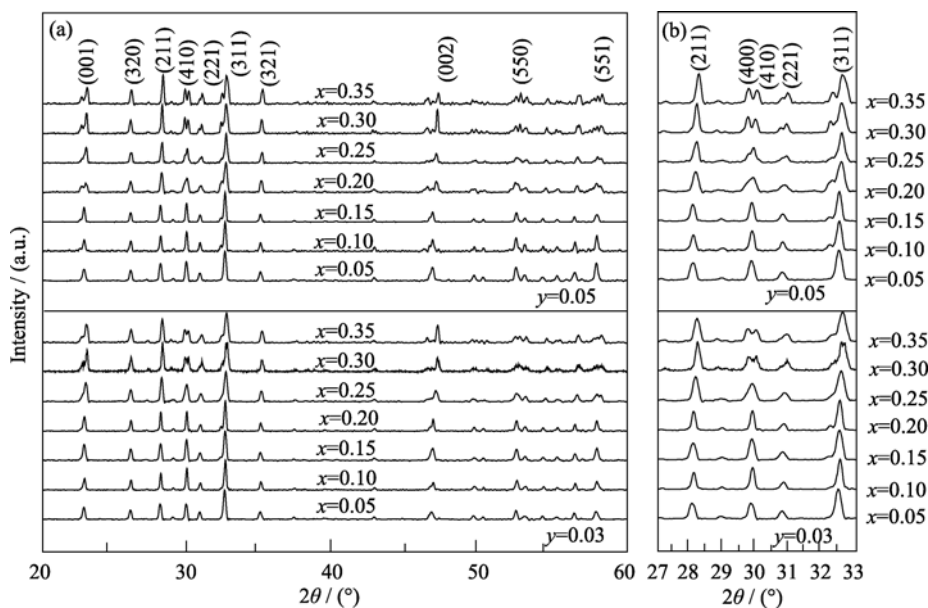


图 1 不同锰含量的 SCNN-M 陶瓷的 XRD 图谱 (a) 2θ 从 20° 到 60° , (b) 2θ 从 27° 到 33°
Fig. 1 XRD patterns of SCNN-M ceramics in the 2θ range from (a) 20° to 60° and (b) 27° to 33°

合, 这表明 Ca^{2+} 已进入 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 晶格之中形成单一的钙青铜结构固溶体. 同时可以看出, MnO_2 作为助烧剂, 对 SCNN-M 陶瓷的相结构没有显著影响. 据报道 SCNN 的晶体结构为四方相轻微畸变, 在室温下为正交相, 而本实验结果与此不符. 这可能是样品在制备过程中快速降温超越四方相向正交相的转变, 而使四方相在室温保存下来^[4]. 当 $x<0.30$ 时, SCNN-M 陶瓷为四方钙青铜结构, 当 $x\geq0.30$ 时, (410)峰劈裂为(400)和(410)两个峰, 表明样品中存在混合的两相, SCNN-M 陶瓷正逐渐由四方相向正交相过渡^[13]. 由图 1(b)看出, 随着 x 增加, 掺杂相同锰含量的 SCNN-M 陶瓷的(211)峰和(311) 峰逐渐向 2θ 增大的方向偏移. 这表明随着 Ca^{2+} 的加入, 离子半径较小的 Ca^{2+} 部分的取代半径较大的 Sr^{2+} , 产生空隙, 导致了陶瓷晶格结构的畸变 ($r_{\text{Ca}^{2+}}=0.134\text{nm}$, 12-CN, $r_{\text{Sr}^{2+}}=0.144\text{nm}$, 12-CN).

2.2 SCNN-M 陶瓷微观结构

图 2 所示为不同锰掺杂量的 SCNN-M 陶瓷表面的 SEM 照片, 样品 $x/y=0.05/0, 0.25/0.3, 0.10/0.5$ 和 $0.35/0.5$ 对应的烧结条件分别为 $1300^\circ\text{C}/7\text{h}$, $1230^\circ\text{C}/3\text{h}$, $1230^\circ\text{C}/3\text{h}$ 和 $1230^\circ\text{C}/3\text{h}$, 空气中烧结. 由图 2(a) 可以看出, 未掺杂陶瓷样品晶粒尺寸较小, 形状较为规则, 气孔较多. 锰掺杂的陶瓷样品表面 SEM 显示: 样品气孔较少, 晶粒饱满, 晶界平直^[14]; 平均晶粒尺寸较大, 晶粒形态分布不均; 由大小为 $10\sim15\mu\text{m}$ 和 $3\sim5\mu\text{m}$ 的两种晶粒组成, 若干大晶粒包裹在小晶粒之中^[15]. 这是晶粒异常长大的表现. 晶粒异常长大可能是由于 SCNN-M 陶瓷在高温烧结过程中形成液相^[16], 而液相的存在大大加快了离子

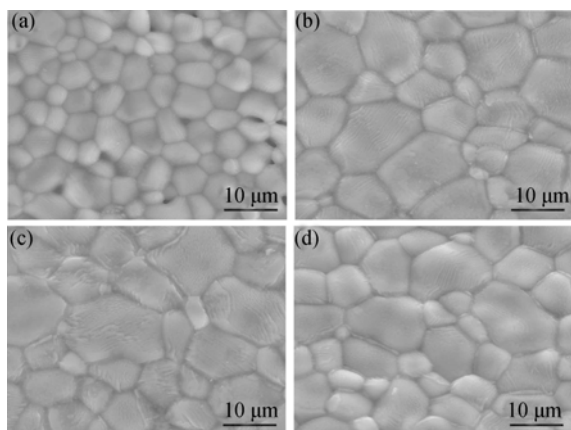


图 2 不同锰含量的 SCNN-M 陶瓷烧结样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photographs of the SCNN-M specimens with various x and y

(a) $x=0.05, y=0, 1300^\circ\text{C}/7\text{h}$; (b) $x=0.25, y=0.3, 1230^\circ\text{C}/3\text{h}$; (c) $x=0.10, y=0.5, 1230^\circ\text{C}/3\text{h}$; (d) $x=0.35, y=0.5, 1230^\circ\text{C}/3\text{h}$

扩散和传输的速率, 从而导致晶粒长大^[11,17]. 图 2(c) 和(d)为相同锰掺杂量陶瓷样品, 可以看出随着 Ca^{2+} 添加量的增加, 晶粒尺寸没有太大变化, 表明 Ca^{2+} 的添加对 SCNN-M 陶瓷的微观结构没有明显影响. 此外 $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$ 的相图表明其固相线在 1415°C , 加入 CaNb_2O_6 可大大降低体系的固相线, 而 SCNN-M 陶瓷由于液相的存在, 其烧结温度比常规致密化烧结温度低得多^[18].

2.3 SCNN-M 陶瓷介电性能

图 3 显示了 SCNN-M 陶瓷介电系数和介电损耗随温度的关系. 由图 3 可以看出 SCNN-M 陶瓷有两个相变点: 较高温度为 T_c , 对应顺电相 (4/mmm) 到铁电相 (4mm) 相变; 较低温度为 T_s , 对应为铁电相 (4mm) 到铁弹相 (mm2) 相变. 陶瓷体的介电系数在两个相变点 T_c 和 T_s 附近都有介电峰. 低温介电峰值随着频率增大而减小, 并且随着频率增大向高温方向移动, 对高温介电峰而言, 这种趋势并不明显. 陶瓷的介电损耗 $\tan\delta$ 在低温相变点 T_s 附近随频率变化较大, 但变化趋势不如介电系数在 T_s 附近变化明显. 而介电损耗峰在 T_c 附近随着频率增大而显著减小, 这种变化趋势与介电峰在 T_c 附近的变化相似. 此外, 介电损耗 $\tan\delta$ 在 $0\sim200^\circ\text{C}$ 几乎不变, 而介电系数 ϵ_r 在 $0\sim200^\circ\text{C}$ 变化平缓, 这表明 SCNN-M 陶瓷在此温度范围具有良好的热稳定性. 在 200°C 以上介电损耗值 $\tan\delta$ 随着温度升高显著增加, 这是由于此时电导损耗起主要作用, 导致介电损耗值急剧增加.

表 1 列出了纯 SCNN 陶瓷和不同锰掺杂量的 SCNN-M 陶瓷的电学性能. 从表 1 可以看出, 锰掺杂 SCNN-M 陶瓷的介电性能相对于纯 SCNN 陶瓷有较大提高. 这可解释为: 1) 锰掺杂使电畴运动更加容易, 很小的电场强度或者机械应力就可以使得畴壁发生移动; 2) 锰掺杂使陶瓷烧结更加致密, 晶粒尺寸更大, 结果表现为介电系数增加, 介电损耗降低. 此外, 掺杂相同含量的锰, SCNN-M 陶瓷的相变温度 T_c 和 T_s 随 Ca^{2+} 添加量的不同变化较大. 当 $x=0.5, y\leq0.20$ 时, 随着 Ca^{2+} 含量增大, 居里温度 T_c 持续升高, 这表明部分 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} 起到改性作用. 离子半径较小的 Ca^{2+} 取代半径较大的 Sr^{2+} 离子产生空隙, 而少量的空隙使得畴壁运动更加容易, 且不引起晶格畸变, 进而导致铁电结构稳定程度增强, 居里温度升高^[19]. 当 $x\geq0.30$ 时, 陶瓷铁电相变峰逐渐趋于平缓, 相变温度 T_c 较高. 这可能与较多的 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} , 使得陶瓷处于两相共存有关. 相对于纯 SCNN 陶瓷, 当 $x\leq0.25$ 时锰掺杂降低了 SCNN-M

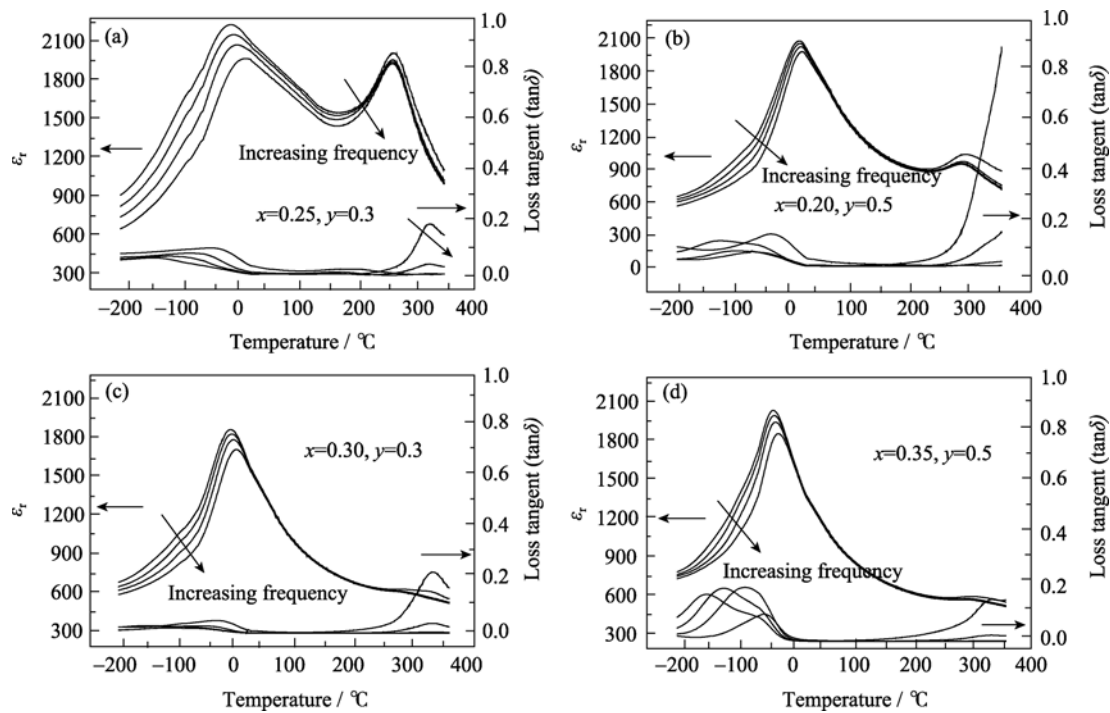


图 3 不同锰掺杂量的 SCNN-M 陶瓷在 1, 10, 100, 1000 kHz 的介电温谱
Fig. 3 Dielectric constant ϵ_r and loss tangent $\tan\delta$ of Mn-doped $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ceramics ($x=0.20, 0.25, 0.30$ and 0.35) with different manganese contents at various frequencies (1, 10, 100 and 1000 kHz)

表 1 SCNN-M ($x=0.05\sim0.35, y=0, 0.3, 0.5$) 陶瓷介电、压电、铁电性能
Table 1 Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of SCNN-M ($x=0.05\sim0.35, y=0, 0.3, 0.5$) ceramics

y	x	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_s/^\circ\text{C}$	ϵ_r^*	$\tan\delta^*$	$E_c/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$	$P_r/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	$P_s/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	$K_p/\%$	$K_t/\%$	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	Q_m
0	0.05	285	-11	1647	0.055	19.94	5.55	9.82	8.2	19.6	91	972
	0.10	289	-10	1558	0.056	17.77	5.21	12.98	8.5	21.2	84	956
	0.15	294	-7	1586	0.058	15.23	5.01	9.37	7.4	18.7	78	837
	0.20	296	11	1448	0.052	11.76	5.10	9.67	6.9	14.5	65	651
	0.25	286	-7	1384	0.041	8.22	1.68	7.46	4.9	13.6	47	637
	0.30	308	-9	1272	0.021	—	—	—	—	—	—	—
	0.35	314	-18	1138	0.018	—	—	—	—	—	—	—
0.3	0.05	264	-13	1959	0.051	10.63	3.61	9.60	10.1	30.2	103	1056
	0.10	270	-27	2029	0.054	14.31	4.18	11.07	9.8	31.4	134	954
	0.15	260	-24	2227	0.045	13.28	4.77	13.20	9.7	25.3	130	654
	0.20	278	9	2169	0.041	13.13	4.63	11.78	9.4	22.4	102	534
	0.25	273	-13	1699	0.023	7.85	1.65	7.87	6.6	14.7	65	427
	0.30	319	-12	1558	0.010	—	—	—	—	—	—	—
	0.35	324	-20	1160	0.008	—	—	—	—	—	—	—
0.5	0.05	260	-17	2123	0.038	12.68	4.76	9.36	13.4	36.5	190	1455
	0.10	261	-27	2226	0.045	15.43	6.18	13.18	11.6	32.9	123	1234
	0.15	271	-24	2184	0.056	17.02	6.19	14.10	10.8	28.4	119	756
	0.20	290	8	1956	0.034	18.22	7.34	13.11	9.1	20.2	87	867
	0.25	284	-14	1638	0.031	13.47	3.19	11.05	7.2	16.8	59	747
	0.30	334	-19	1435	0.012	—	—	—	—	—	—	—
	0.35	322	-36	1325	0.007	—	—	—	—	—	—	—

* Measured at room temperature, 1000 kHz

陶瓷的居里温度 T_c ，而当 $x\geq 0.30$ 时，SCNN-M 陶瓷居里温度 T_c 较纯 SCNN 陶瓷 T_c 有所升高；与 T_c 的变化规律不同，Mn 掺杂使得 SCNN-M 陶瓷的相变温度 T_s 较纯 SCNN 陶瓷的相变温度 T_s 向低温方向移动。

2.4 SCNN-M 陶瓷压电性能

图 4 显示了不同锰含量 SCNN-M 陶瓷 d_{33} , K_p , K_t , Q_m 随 Ca^{2+} 掺杂量的变化。对比表 1 所列纯 SCNN 陶瓷的压电性能，可以看出 SCNN-M 陶瓷压电性能较未掺杂时有大幅提高。特别是当 $x=0.05, y=0.5$ 时，

SCNN-M 陶瓷表现出优良的压电性能: $d_{33}=190\text{pC/N}$, $Q_m=1455$. 这可解释为: 1) 锰掺杂 SCNN-M 陶瓷在高温下形成液相, 由于液相的存在, 降低了烧结温度, 促进了陶瓷体烧结, 进而促进陶瓷体致密化^[14]; 2) 微量 MnO_2 进入陶瓷体晶格之中, 起到掺杂改性作用, 另外还有微量 MnO_2 聚集在晶界, 使得畴壁的运动更加容易^[20]. 由于畴的转向变易, 使得沿电场取向的畴的数目增多, 从而增加了剩余极化强度, 从而压电效应大大增强. 由图 4(b)和(d)看出相同锰掺杂量的 SCNN-M 陶瓷 K_p 、 K_t 随 Ca^{2+} 添加量不同

的变化较大, 这表明 Ca^{2+} 离子取代 Sr^{2+} 离子起改性作用, 部分 Sr^{2+} 被离子半径较小 Ca^{2+} 离子的取代, 导致离子极化降低, 压电效应降低, 表现为 K_p 、 K_t 值降低. 当 $x=0.05$ 、 $y=0.5$ 时, $K_t=36.5\%$, $K_p=13.4\%$, 达到最大值. 当 $x\geq 0.30$, SCNN-M 陶瓷没有压电性. 与纯 SCNN 陶瓷相比, SCNN-M 陶瓷的 K_p 、 K_t 有较大提高, 这与 SCNN-M 陶瓷具较大的晶粒尺寸有关^[21].

2.5 SCNN-M 陶瓷铁电性能

图 5 显示了 SCNN-M ($x=0.05\sim 0.25$, $y=0.3, 0.5$) 陶瓷在室温 5Hz 下测得的 P - E 关系, 由图可以看出,

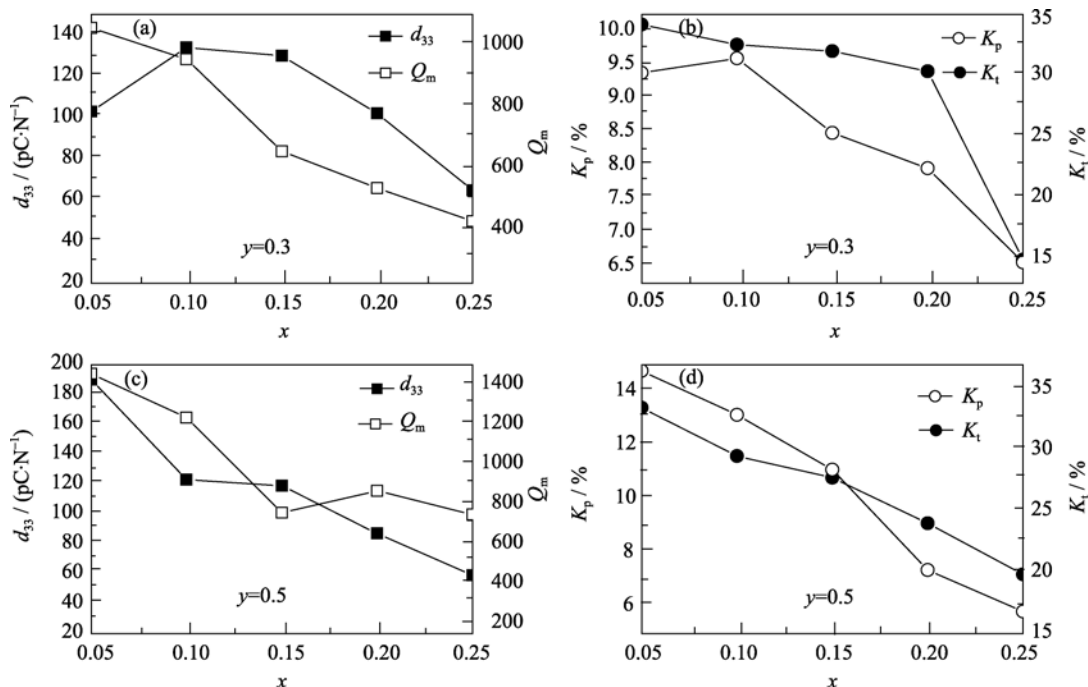


图4 SCNN-M 陶瓷 d_{33} 、 Q_m 、 K_p 与 K_t 随 Ca^{2+} 掺杂量变化的关系

Fig. 4 Relationship of d_{33} , Q_m , K_p and K_t with x contents of Ca^{2+}

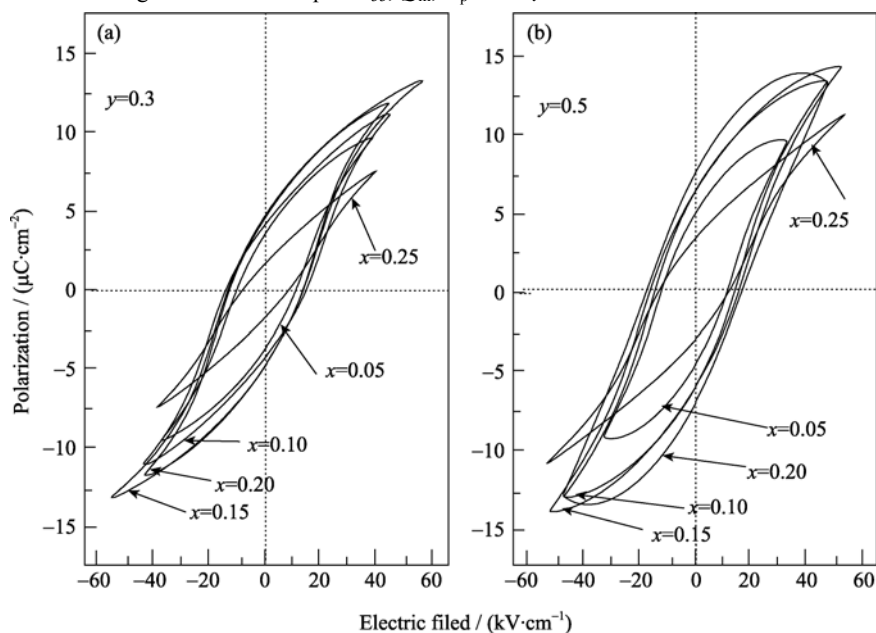


图5 不同锰掺杂量的 SCNN-M 陶瓷的电滞回线

Fig. 5 P - E hysteresis loops of the SCNN-M ceramics with different manganese contents

当 $x=0.05\sim 0.25$ 时, 所研究的陶瓷样品均获得了饱和电滞回线. 当 $x=0.20, y=0.3$ 时, SCNN-M 陶瓷具有较好的铁电性能: $P_r=7.34\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_s=13.11\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 该性能优于纯 SCNN 陶瓷的铁电性能, 也较采用火花放电等离子体烧结 (SPS) 制备的 SCNN 陶瓷的铁电性能优良^[5]. 由表 1 看出锰掺杂量相同的 SCNN-M 陶瓷, 随着 Ca^{2+} 含量增加, E_c 、 P_r 和 P_s 均出现先增加后降低的趋势. 这表明部分 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} 进入晶格之中, 改善了铁电性能. 当 Ca^{2+} 浓度超过溶解极限之后, 从晶界析出, 铁电性能降低. 同时注意到, 当 $x=0.30\sim 0.35$ 时, 少量锰掺杂并未引起 SCNN-M 陶瓷铁电性能的改变. 此体系下 SCNN-M 陶瓷铁电性依然很小, 几乎没有铁电性, 这表明少量锰离子并未与 SCNN 结合为其它具有铁电性的化合物, 这也与图 1 XRD 结果一致.

3 结论

采用传统陶瓷工艺制备了锰掺杂的 SCNN-M ($x=0.05\sim 0.35$) 无铅压电陶瓷. 利用 XRD、SEM 等表征了陶瓷样品的相结构、表面形貌、介电、压电、铁电性能. 研究表明锰掺杂能降低 SCNN-M 陶瓷烧结温度, 有利于 SCNN-M 陶瓷的烧结致密和晶粒的长大, 显著提高其电学性能. 锰掺杂未引起 SCNN-M 陶瓷相结构的改变, 体系的相结构为单一的钨青铜结构. Ca^{2+} 的添加对 SCNN-M 陶瓷微观结构没有显著影响. 随着 Ca^{2+} 的增加, SCNN-M 陶瓷逐渐由四方相向正交相过渡, 其介电、压电、铁电性能变化较大. 当 $x=0.05, y=0.5$ 时, SCNN-M 陶瓷获得较好的电学性能, 介电系数 $\epsilon_r=2123$, 介电损耗 $\tan\delta=0.038$, 压电系数 $d_{33}=190\text{pC}/\text{N}$, 机械品质因数 $Q_m=1455$, 机电耦合系数 $K_p=13.4\%$, $K_t=36.5\%$, 剩余极化强度 $P_r=4.76\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 自发极化强度 $P_s=9.36\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 $E_c=12.68\text{kV}/\text{cm}$, 居里温度 $T_c=260^\circ\text{C}$.

参考文献:

- [1] Neurgaonkar R R, Cory W K, Oliver J R, *et al.* Growth and ferroelectric properties of tungsten bronze $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ single crystals. *Mater. Res. Bull.*, 1988, **23**(10): 1459–1467.
- [2] Wood G, Neurgaonkar R R. Photorefractive and optical properties of cerium-doped $(\text{SrCa})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, **11**(7): 1211–1220.
- [3] Neurgaonkar R R, Oliver J R, Cory W K, *et al.* Piezoelectricity in tungsten bronze crystals. *Ferroelectrics*, 1994, **160**(1): 265–276.
- [4] Xie R J, Akimune Y. Lead-free piezoelectric ceramics in the $(1-x)\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{Ca}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$) system. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**(10): 3156–3161.
- [5] Xie R J, Akimune Y, Matsuo K, *et al.* Dielectric and ferroelectric properties of tetragonal tungsten bronze $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ $x=0.05\sim 0.35$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(5): 835–837.
- [6] 钮效鹏, 郑 鹏, 张家良, 等. 钨青铜结构 SCNN 陶瓷性能研究. *电子元件与材料*, 2005, **24** (增刊): 25–31.
- [7] 王 越, 张依才, 胡振江, 等. SCNN 无铅压电陶瓷制备和物性研究. *北京工业大学学报*, 2009, **35**(1): 125–129.
- [8] 贺连星, 李承恩 (HE Lian-Xing, *et al.*). 锰掺杂对硬性 PZT 材料压电性能的影响. *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2000, **15**(2): 293–298.
- [9] Hou Y D, Zhu M K, Gao F, *et al.* Effect of MnO_2 addition on the structure and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{0.80}\text{O}_3$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(5): 847–850.
- [10] Du H L, Pei Z B, Zhou W C, *et al.* Effect of addition of MnO_2 on piezoelectric properties of PNW-PMS-PZT ceramics. *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, **421**(1/2): 286–289.
- [11] Li G R, Zheng L Y, Yin Q R, *et al.* Microstructure and ferroelectric properties of MnO_2 -doped bismuth-layer $(\text{Ca}, \text{Sr}) \text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(6): 4108.
- [12] ANSI/IEEE standard 176, IEEE standard on piezoelectricity.
- [13] 刘 涛, 丁爱丽, 何夕云 (LIU Tao, *et al.*). Mn 掺杂 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\text{Sr}_{0.02}\text{NbO}_3$ 无铅压电陶瓷的研究. *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2007, **22**(3): 469–473.
- [14] 李标荣. 电子陶瓷工艺原理. 武汉: 华中工学院出版社, 1986: 80–94.
- [15] Mgbemere H, Herber R P, Schneider G. Effect of MnO_2 on the dielectric and piezoelectric properties of alkaline niobate based lead free piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**(9): 1729–1733.
- [16] Seo I T, Cho K H, Park H Y, *et al.* Effect of CuO on the sintering and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{SrTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(12): 3955–3960.
- [17] Lin D M, Kwok K W, Chan H L W. Structure, dielectric, and piezoelectric properties of CuO-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(7): 074113–074116.
- [18] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术 (上册), 2 版. 北京: 科学出版社, 1997: 44–45.
- [19] 侯育冬, 杨祖培, 高峰, 等 (HOU Yu-Dong, *et al.*). 锰掺杂对 $0.2\text{PZN}-0.8\text{PZT}$ 压电陶瓷性能的影响. *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2003, **18**(3): 590–594.
- [20] Tipakontitkul R, Suwan Y, Niyompan A. Effects of MnO_2 addition on the dielectric behaviors of the PZT-PMN ceramics. *Ferroelectrics*, 2009, **381**(1): 144–151.
- [21] 林声和, 叶至碧, 王裕斌. 压电陶瓷. 北京: 国防工业出版社, 1979. 71–91.