

Mn⁴⁺ 掺杂对 BiFeO₃ 陶瓷微观结构和电学性能的影响研究*

张强 朱小红[†] 徐云辉 肖云军 高浩濒 梁大云 朱基亮
朱建国 肖定全

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

(2011年11月4日收到; 2011年12月30日收到修改稿)

利用传统的固相反应法制备了 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ ($x = 0-0.20$) 陶瓷样品, 研究了不同 Mn⁴⁺ 掺杂量对 BiFeO₃ 陶瓷密度、物相结构、显微形貌、介电性能和铁电性能的影响. 实验结果表明: 所制备的 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 陶瓷样品的钙钛矿主相均已形成, 具有良好的晶体结构, 且在掺杂量 $x = 0.05$ 附近开始出现结构相变. 随着 Mn⁴⁺ 添加量的增加, 体系的相结构有从菱方钙钛矿向斜方转变的趋势, 且样品电容率大幅度增大, 而介电损耗也略有增加; 在测试频率为 10⁴ Hz 条件下, BiFe_{0.85}Mn_{0.15}O₃ ($\epsilon_r = 1065$) 的 ϵ_r 是纯 BiFeO₃ ($\epsilon_r = 50.6$) 的 22 倍; 掺杂后样品的铁电极化性能均有不同程度的提高, 可能是由于 Mn⁴⁺ 稳定性优于 Fe³⁺, 高价位 Mn⁴⁺ 进行 B 位替代改性 BiFeO₃ 陶瓷, 能减少 Bi³⁺ 挥发, 抑制 Fe³⁺ 价态波动, 从而降低氧空位浓度, 减小样品的电导和漏电流.

关键词: Mn⁴⁺ 掺杂, BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 陶瓷, 微观结构, 电学性能

PACS: 23.20.-g, 24.70.+s, 32.30.Rj

1 引言

近年来, 多铁材料引起了人们极大的兴趣, 它同时具有铁电有序和铁磁有序两个自由度, 而且由于两者间的磁电耦合作用, 会产生一些新的效应, 在新型信息存储器、自旋电子器件、磁传感器、换能器及电容-电感一体化器件等高技术领域, 都有极其重要的应用前景^[1-6]. 纯相 BiFeO₃ (简记为: BFO) 具有钙钛矿结构, 是少数在室温下同时具有铁电性和磁性的单相磁电多铁材料之一, 属于 *R3C* 空间点群, 居里温度为 830 °C, 反铁磁相变的奈尔温度为 380 °C^[7]. 同时 BFO 作为一种典型的单相多铁材料, 利用它的高介电常数和高磁导率制成高电容和大电感一体化的电子元器件, 可以减

少高密度电路板上的器件数量, 并解决感性器件和容性器件的相互干扰问题^[8]. BFO 的特殊性质使其广泛应用于磁性和铁电器件领域, 因而近年来成为人们研究的热点. 但是 BFO 在室温下具有菱形畸变钙钛矿结构, 其空间调制自旋结构抑制了 BFO 材料中潜在磁电效应的释放, 导致材料在室温下呈弱磁性^[9]. 同时 BFO 陶瓷在制备过程中对温度的敏感性、Bi 元素的大量挥发以及 Fe 离子的价态波动 (Fe³⁺ → Fe²⁺), 从而容易产生大量的氧空位, 使 BFO 陶瓷漏电流增大, 电阻率减小, 使其铁电性无法准确测量, 这些特点都大大地限制了其应用.

大量研究表明, 利用过渡金属和稀土元素对铁电陶瓷进行高价 B 位掺杂, 可以破坏其空间调制自旋结构, 减小铁电陶瓷漏电流、增大电阻率, 从而释放宏观磁化, 提高材料的磁电性能. 目前已

*教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-10-0582)、教育部博士点新教师基金 (批准号: 20100181120021) 和四川省杰出青年学术技术带头人培育计划 (批准号: 2011JQ0021) 资助的课题.

[†] E-mail: xhzh@scu.edu.cn

有不少关于 BFO 高价离子 B 位掺杂的研究, 而关于 B 位 Mn^{4+} 掺杂对 BFO 陶瓷的影响的研究却很少. Mn^{4+} 的半径为 0.0605 nm, 略小于 Fe^{3+} 的半径 0.0645 nm, 这使得 Mn^{4+} 离子能很容易地进入 Fe-O 八面体. 高价位的 Mn^{4+} 离子部分取代 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} , 还能有效抑制氧空位的生成^[10]. 另外, Mn^{4+} 为 3d 轨道, 容易与 O 的 2p 轨道发生杂化, 从而增强铁电畸变.

Neaton 等^[11] 用第一性原理计算纯 BFO 的 $2P_r$ 值可以达到 90—100 $\mu C/cm^2$, 这已经接近甚至超越强铁电材料 PZT 的性能. Nalwa 等^[12] 通过稀土元素 Sm (La, Ho, Gd) 掺杂可以有效地消除 $Bi_2Fe_4O_9$ 等杂相的产生使其漏导减小, 进一步提高 BFO 的介电和铁电特性. Wang 等^[13] 报道了 Ba^{2+} 掺杂提高了 BFO 晶体的铁电和铁磁特性, 发现样品在室温下同时存在铁电和铁磁有序, 进一步证明了在此类化合物中存在磁电耦合效应.

本文采用传统固相法制备 Mn^{4+} 掺杂 BFO 陶瓷, 研究了 Mn^{4+} 掺杂对 BFO 陶瓷微观结构和电学性能的影响.

2 实验过程

采用传统陶瓷制备工艺, 以 Bi_2O_3 (99.97%, 纯度, 下同), Fe_2O_3 (99.95%), MnO_2 (99.99%) 为原料, 依据 $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ 陶瓷化学计量比配料, 其中 x 分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20. 粉料准确称量后, 以无水乙醇为介质用行星磨球磨 24 h, 使其混合均匀并使颗粒细化, 干燥后在 700 °C 预烧 2 h, 使原料初步反应, 预烧后的粉料烘干后经二次球磨, 加入质量分数为 7% 聚乙烯醇 (PVA) 水溶液造粒, 在 22 MPa 下干压制成 $\phi 15.0 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的圆坯, 慢速升温 (2 °C/min) 至 550 °C 保温 2 h 排胶, 然后以 3 °C/min 升温至 850 °C—880 °C 保温 2 h, 烧结后随炉冷却至室温. 将制得的陶瓷样品用细砂双面磨平至 1 mm 厚, 经过被银后烧渗做成电极, 以便进行各种电学性能的测试.

采用阿基米德法测定样品的密度; 陶瓷 X 射线衍射 (XRD) 表征用铜 K_α 射线 ($\lambda = 0.154178 \text{ nm}$), θ — 2θ 扫描模式 (DX1000, 丹东, 中国); 采用电子显微镜 (SEM) 观察了 BFO 陶瓷的表面形貌; 采用 HP4294 精密阻抗分析仪测试了 $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ 陶瓷样品的介电性能; 采用美国 Radiant 压电工作

站表征了 $BF_{1-x}M_xO$ 陶瓷的铁电性能.

3 实验结果和分析讨论

3.1 XRD 衍射图谱分析

图 1 为不同 Mn^{4+} 掺杂量的 $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ 系列样品的 XRD 图谱. 参照标准 X 射线衍射卡片 (JCPDS), 可以从图 1 中看出纯相 BFO 陶瓷样品 (0*) 和掺杂分别为 5%, 10%, 15%, 20% Mn^{4+} 的 BFO 陶瓷样品 (分别为 5*, 10*, 15*, 20*) 结晶良好, 均为扭曲的钙钛矿结构.

随着 Mn^{4+} 掺杂量的增加, BFO 陶瓷的 (116), (122) 等晶面的主特征衍射峰逐渐变宽, 衍射峰的强度逐渐减弱, 衍射峰向右移动. 引起样品 XRD 图谱变化的原因可能是: 随着 Mn^{4+} 掺杂量的增加, Mn^{4+} 的半径 ($r = 0.0605 \text{ nm}$) 略小于 Fe^{3+} ($r = 0.0645 \text{ nm}$), 晶胞体积收缩导致衍射峰向右略有移动. 其中 0*, 5*, 10*, 15*, 20* 样品的径向收缩率分别为 10.3%, 11.6%, 15.2%, 15.5%, 14.8%. 同时根据图 1, 利用衍射公式可以得到 0*, 5*, 10*, 15*, 20* 样品四方畸变度 c/a 依次为 0.9952, 0.9998, 1.0060, 1.0062, 1.0052, c/a 从 < 1 变到 > 1 , 晶格发生了较大畸变, 在 15% Mn^{4+} 掺杂时四方畸变度最大.

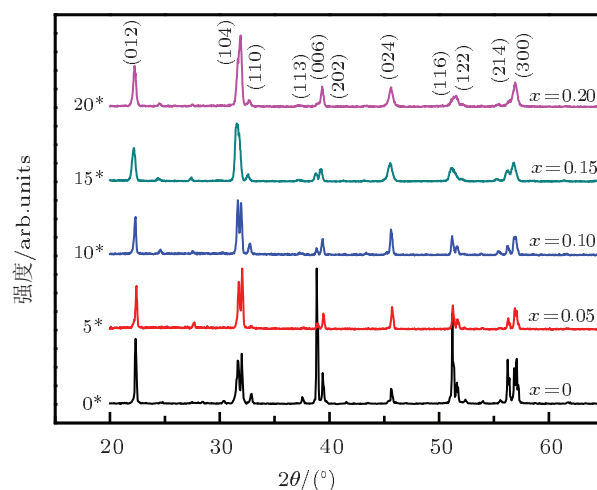


图 1 Mn^{4+} 掺杂 $BiFeO_3$ 陶瓷样品 XRD 图谱

图 2 为 $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ 体系样品主要衍射峰 (104)/(110) 放大图. 从图 2 中可以看到随着掺杂量的增加, 峰的位置也逐渐向高衍射角方向偏移. 在纯的 BFO 中相对独立的 (104) 和 (110) 峰, 掺

杂 Mn^{4+} 后两峰逐渐重叠为更宽的单峰, 样品的晶格常数也发生了连续的变化, 这些转变都说明掺杂后晶体的结构有从菱方钙钛矿逐渐向斜方结构转变的趋势. 同时半峰宽的增大说明掺杂使晶粒尺寸

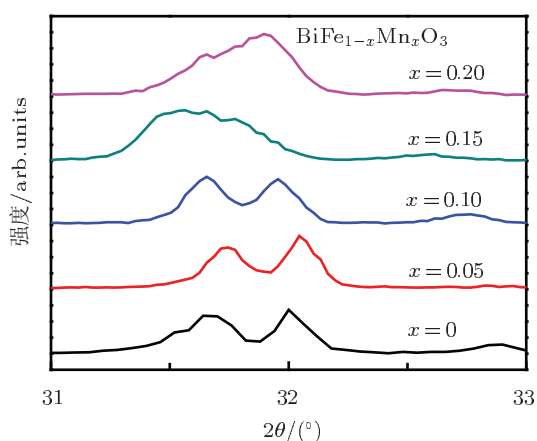


图2 Mn^{4+} 掺杂 $BiFeO_3$ 陶瓷样品主要衍射峰 (104)/(110) 放大图

相对减小. 这是因为掺杂后, 稀土或过渡金属离子在 BFO 中的固相扩散率降低, 阻止了晶粒的长大, 有利于获得细晶结构, 晶粒的减小使得衍射峰变宽 [14].

为了更好地理解 Mn^{4+} 添加对 BFO 陶瓷的 FeO_6 八面体畸变所造成的影响, 本文对 $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ 体系系列样品进行了详尽的晶体结构分析, 具体详见表 1 和图 3.

表 1 $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ 体系系列样品的相关性和晶胞参数

x	$a(b)/nm$	c/nm	V/nm^3	相
0	0.56323	0.56053	0.171616	Rhombohedral
0.05	0.56712	0.56701	0.169840	Orthorhombic
0.10	0.56316	0.56654	0.166589	Orthorhombic
0.15	0.56508	0.56858	0.166586	Orthorhombic
0.20	0.56605	0.56899	0.166581	Orthorhombic

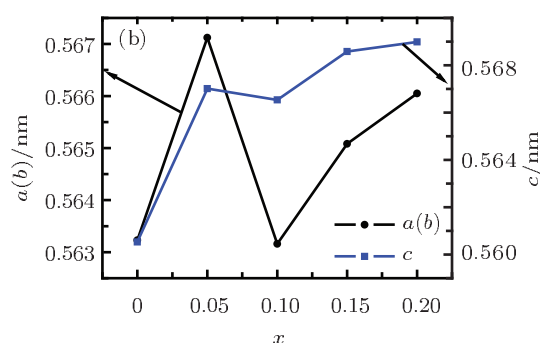
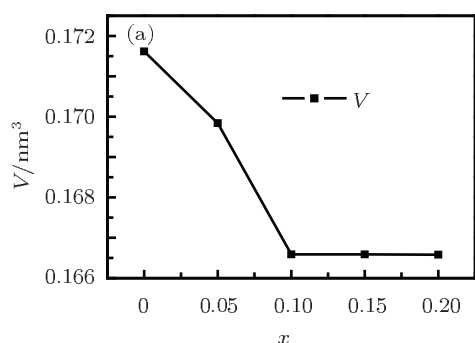


图 3 样品的晶胞参数 V (nm^3) (a) 和 a (b), c (nm) (b) 与 Mn^{4+} 掺杂量 x 的关系

表 1 和图 3 的结果表明: 晶胞参数 a (b), c 和 V 与 Mn^{4+} 掺杂量呈现规律性变化. V 值随掺杂量的增加而减小, 而 a (b) 和 c 则随着 Mn^{4+} 替代量的增加出现了较为复杂的变化, 可能是由于 Mn^{4+} ($0.0605 nm$) 离子半径比 Fe^{3+} ($0.0645 nm$) 离子半径小, 掺杂后晶体结构确实发生了较大改变.

3.2 $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ 陶瓷样品的密度和表面形貌

从表 2 和图 4 中都可以看出, 随着 Mn^{4+} 掺杂量的升高, 陶瓷孔隙率先增大后减小, 陶瓷密度也先增大后减小, 在 $x = 0.15$ 时密度达到最大值 $8.39 g/cm^3$, 所有样品的相对密度均高达 98% 左右, 表明 $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ 陶瓷具有良好的烧结效果,

Mn^{4+} 掺杂有助于增强陶瓷的致密度.

表 2 $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ 陶瓷密度 ρ 与掺杂量 x 的关系

$X/mol\%$	孔隙率/%	实验密度/ $g \cdot cm^{-3}$	相对密度/%
0	6.0490	8.17	97.98
0.05	6.5651	8.26	98.00
0.10	6.4850	8.29	98.02
0.15	6.3736	8.39	98.08
0.20	6.2674	8.33	98.06

$BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ 陶瓷的 SEM 扫描图如图 5 所示. 图中 $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ 陶瓷结晶良好, 晶界清晰, 晶粒生长较为完整、均匀, 具有较好的致密性, 没有明显宏观的空隙和孔洞, 表明陶瓷在合适的烧结条件下发育良好. 陶瓷的晶粒

呈多边形形状, 平均粒径在 5—10 μm 之间. 随着 Mn^{4+} 掺杂量的增加, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 陶瓷的平均晶粒尺寸增大, 在 $x = 0.05$ 掺杂时达到最大值 (约 8 μm). 而在 $x = 0.10, 0.15, 0.20$ 掺杂时 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 陶瓷的平均晶粒尺寸依次减小. 可见适量 Mn^{4+} 掺杂能细化 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 陶瓷的晶粒, 这是因为过量的 Mn^{4+} (先替代 B 位后剩下的 Mn^{4+}) 进入了 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 陶瓷的晶界, 抑制了 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 陶瓷的晶粒生长, 从而使晶粒更细小 [15].

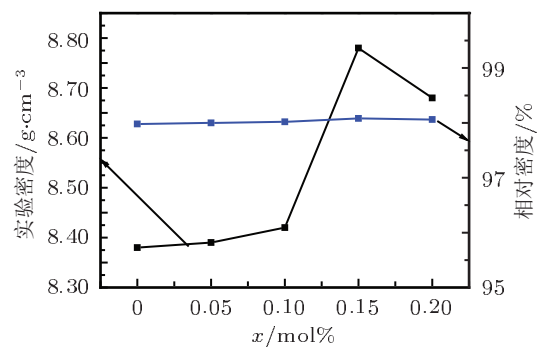


图4 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 陶瓷密度随 Mn^{4+} 掺杂量变化曲线

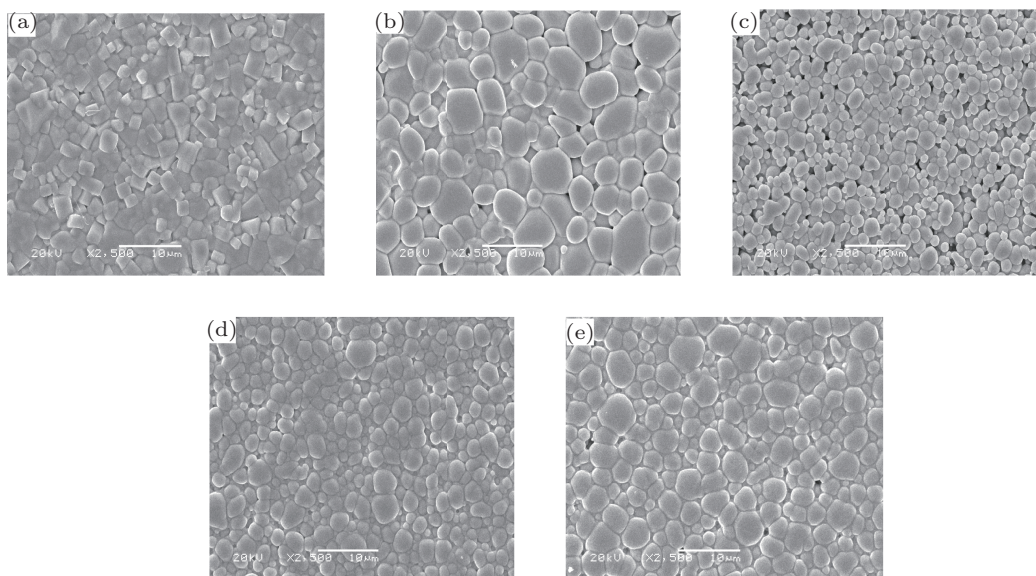


图5 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 陶瓷的 SEM 图 (a) 未掺杂; (b) 掺杂 5%; (c) 掺杂 10%; (d) 掺杂 15%; (e) 掺杂 20% Mn^{4+}

3.3 Mn^{4+} 掺杂对 BFO 陶瓷介电性能的影响

图 6 和图 7 为 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 陶瓷样品的相对介电常数 ϵ_r , 介电损耗 $\tan\delta$ 随频率 f 的变化曲线.

由图 6 和图 7 可以看出, 当频率在 100 Hz—1 MHz 范围变动, Mn^{4+} 掺杂 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 陶瓷样品的介电性能有以下特征: 1) 对同一样品, 介电常数和介电损耗都随测量频率的增加而减小; 2) Mn^{4+} 掺杂的各组分样品的介电常数 ϵ_r 都比未掺杂的 BFO 有显著提高, $x = 0.15$ 组分样品的介电常数 ϵ_r 最大, 但介电常数 ϵ_r , 介电损耗 $\tan\delta$ 随频率变化不太大, 样品的介电性能具有较好的稳定性. 对上述结论, 本文认为可以从氧空位、 Fe^{3+} 的位移、极化机制三个方面去解释. 首先, 在纯 BFO

样品中存在氧空位和少量杂相导致样品相对较高的电导率和较小的介电常数. 其次, 掺杂或替代总是会引起各向同性铁电陶瓷的晶胞尺寸收缩 [16], Mn^{4+} 部分取代 Fe^{3+} , 因 Mn^{4+} 半径小于 Fe^{3+} 半径导致 BFO 晶胞体积缩小, 氧八面体出现扭曲, Fe^{3+} 沿 (111) 方向的位移增强致使样品的介电特性出现比较大的波动 [17]. 当用少量 Mn^{4+} 替代 Fe^{3+} 时, 氧八面体的扭曲增大了样品的介电常数. 最后, BFO 是偶极子的取向极化. BFO 的自发极化主要是由铁氧八面体中的 Fe^{3+} 沿三角钙钛矿的对角线方向偶极运动, 使正负电荷重心偏离形成极矩产生自发极化. 这就是铁电体一般具有较大的介电常数的原因 [18]. 但当进一步增加 Mn^{4+} 的含量会因为 Mn^{4+} 的边界堆积效应致使 Mn^{4+} 在晶界处堆积, 其所起的作用类似于杂质, 在这些杂质附近形

成的陷阱会俘获自由运动的电子, 被陷阱俘获的电荷不能参加长程迁移导电而形成空间电荷, 在一定的电压下这些空间电荷转移形成空间电荷限制电流. 空间电荷限制电流叠加在介质的微弱电导电流上导致介电损耗的增加^[19]. 另一方面, 由于空间电荷转移可以形成空间电荷限制电流, 其大小与介质的介电常数成正比, 在宏观上改变介电常数的大小^[20], 故而空间电荷在晶界处导电也能影响 BFO 陶瓷体系的介电常数. 众所周知, 电介质极化的机制主要包括电子极化、离子极化、电偶极子取向极化、空间电荷极化. 空间电荷极化的反应时间很长, 只在低频范围内才有显著的贡献. 因此, 如图 6 所示, 空间电荷极化效应导致陶瓷样品在低频率段表现出更大的介电常数, 而随着测试频率的增加, 介电常数减小直至弛豫后分别趋于稳定.

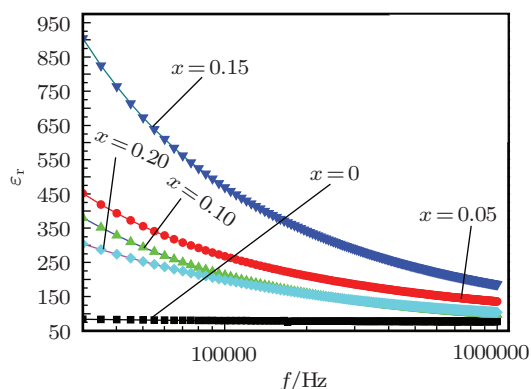


图 6 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 样品的介电常数与频率之间的变化曲线

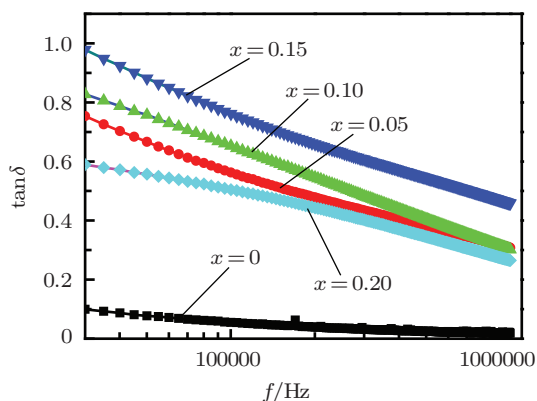


图 7 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 样品介电损耗与频率之间的变化曲线

3.4 Mn⁴⁺ 掺杂对 BFO 陶瓷铁电性能的影响

通过电滞回线可以分析 Mn⁴⁺ 掺杂对 BFO 陶瓷铁电性能的影响. 图 8 显示了不同 Mn⁴⁺

掺杂量 BFO 陶瓷样品室温下的电滞回线. 为便于比较, 所有样品的电滞回线都是在 26 kV/cm ($E \geq 26$ kV/cm 时样品容易被击穿) 的外加电场下测试. 在本文中纯相 BFO 陶瓷具有较大的氧空位浓度, 漏电流也较大, 故无法准确测量其电滞回线. 从图中可知, 掺杂样品的电滞回线随外加电场的增大而趋向饱和, 剩余极化强度 $2P_r$ 随掺杂量 x 的增加而增大. 对于 $x = 0.05, 0.10, 0.15$ 和 0.20 的样品在相同外加电场下剩余极化强度 $2P_r$ 分别为 $5.28, 8.02, 6.06$ 和 $5.16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Mn⁴⁺ 掺杂提高了 BFO 陶瓷的铁电性能, 而且当掺杂量为 0.10 时, 电滞回线的形状最饱满, 矩形度最好, 剩余极化最大.

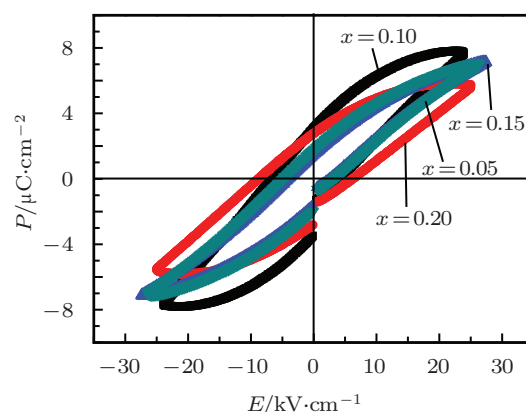


图 8 Mn⁴⁺ 掺杂 BFO 陶瓷样品的 P-E 曲线

从两个角度分析 Mn⁴⁺ 掺杂使 BFO 陶瓷样品的 $2P_r$ 提高较大幅度. 一方面, 在 BFO 的块体材料和以 BFO 为基的化合物中, Bi³⁺ 离子的大量挥发和 Fe³⁺ 离子价态的波动 ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) 导致材料中产生大量的氧空位^[21], 而氧空位会在钙钛矿材料中起到空间电荷的作用, 在电场作用下定向移动形成一定的电导, 导致材料的电阻率降低, 具有较大的漏电流, 所以样品在测量时很容易被击穿, 故纯相 BFO 陶瓷难以得到准确的铁电特性. 对于掺杂的其他样品来说, Mn⁴⁺ 高价替代 Fe³⁺ 作为施主掺杂, 为保持电中性, 必然能够在很大程度上降低氧空位浓度, 其缺陷反应式可写为 $2\text{MnO}_2 + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \xrightarrow{\text{BiFeO}_3} 2\text{Mn}_{\text{Fe}}^{\bullet} + 4\text{O}_{\text{O}}^{\times}$. 因此, Mn⁴⁺ 掺杂样品中存在相对较少的氧空位和缺陷, 形成较少的空间电荷, 在较高电压的作用下被激发参与导电的自由电荷少, 从而产生相对较小的漏电流, 故掺杂样品在外加电场作用下产生矩形度良好且饱和的电滞回线^[22]. 另一方面, 稳定性较强的高

价 Mn^{4+} 离子部分取代易变价的 Fe^{3+} 离子,可以有效降低材料中因部分 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 而产生的氧空位浓度,提高样品的电阻,使更多的畴参与极化反转,同时 Mn^{4+} 离子的掺杂一定程度上可破坏 BFO 的空间调制的自旋结构,根据 Ginzburg-Landau 理论,这种自旋结构的破坏可以提高材料的磁电效应和铁电剩余极化值^[23]. 当掺杂量在 $x = 0.20$ 附近时, $2P_r$ 值相对减小,可能是铋孤立电子对的立体化学演变以及 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 的键角改变,引起自旋倾斜,同时, BFO 晶格中可能存在 Fe^{3+} 和 Fe^{3+} 之间的超交换相互作用^[24]. 因此,过量的 Mn^{4+} 掺杂会降低 BFO 材料的剩余极化,适量 Mn^{4+} 掺杂可以提高多铁材料 BFO 的铁电性能.

4 结论

利用传统的固相反应法制备了 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

($x = 0-0.20$) 系列陶瓷样品,研究了不同 Mn^{4+} 含量对其密度、晶相结构、显微形貌、介电性能和铁电性能的影响,得到如下结论.

1) $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 陶瓷样品的 XRD 图谱与纯相 BFO 基本符合,具有较好的物相结构且均为扭曲的钙钛矿结构,当 Mn^{4+} 含量 x 从 0 增加到 0.20,晶体结构从菱方钙钛矿逐渐向斜方转变. 随着 Mn^{4+} 掺杂量的增加,陶瓷密度先增加后减小.

2) Mn^{4+} 对 BFO₃ 陶瓷进行 B 位的部分替代改性,有利于 BFO 陶瓷的介电性能的增强,其介电常数和介电损耗均随着频率的增大而减小. 掺杂 BFO 陶瓷的介电常数明显大于纯相 BFO,当 $x = 0.15$ 时,介电常数达到最大值.

3) 适量的 Mn^{4+} 掺杂能提高 BFO 陶瓷的铁电性能, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 陶瓷样品的 $2P_r$ 比纯相 BFO 明显改善. 当掺杂量 $x = 0.10$ 时,其 $2P_r$ 达到最大值,电滞回线形状都已饱和且矩形度良好.

-
- [1] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
 [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
 [3] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
 [4] Nan C W, Bichurin M I, Dong S, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 031101
 [5] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321
 [6] Catalan G, Scott J F 2009 *Adv. Mater.* **21** 2463
 [7] Wang J, Neaton J B, Zheng H 2003 *Science* **299** 1719
 [8] Zhang H, Liu Y J, Pan L H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7141 (in Chinese) [张晖, 刘拥军, 潘丽华 2009 物理学报 **58** 7141]
 [9] Zhang S T, Zhang Y, Lu M H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 162901
 [10] Hong X, Wang W, Mao X Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8160 (in Chinese) [胡星, 王伟, 毛翔宇 2010 物理学报 **59** 8160]
 [11] Neaton J B, Yadav K L, Ederer C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 1
 [12] Nalwa K S, Garg A, Upadhyaya A 2008 *Mater. Lett.* **62** 2858
 [13] Wang D H, Goh W C, Ning M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 212907
 [14] Wang L Y, Wang D H, Huang H B 2009 *J. Alloys. Compd.* **469** 1
 [15] Liu G, Guo H L, Zhang Q 2010 *J. Funct. Mater.* **6** 1053 (in Chinese) [刘果, 郭红力, 张强 2010 功能材料 **6** 1053]
 [16] Srinivas A, Boey F 2004 *Ceram. Int.* **30** 1427
 [17] Lou Y H, Song G L, Chang F G, Wang Z K 2010 *Chin. Phys. B* **19** 077702
 [18] Chang F G, Song G L, Wang Z K 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6068 (in Chinese) [常方高, 宋桂林, 王照奎 2007 物理学报 **56** 6068]
 [19] Wang Y P, Zhou L, Zhang M F 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1731
 [20] Luo B C, Zhou C C, Chen C L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4563 (in Chinese) [罗炳成, 周超超, 陈长乐 2009 物理学报 **58** 4563]
 [21] Yuan G L, Liu J M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 062905
 [22] Li J B, Guang H, Xiao Y G 2010 *Chin. Phys. B* **19** 10
 [23] Buette B, Zvyagin S, Pyatakov A P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 064114
 [24] Yuan G L, Wang Y P 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 064101

Effect of Mn^{4+} doping on the microstructure and electrical property of BiFeO_3 ceramic*

Zhang Qiang Zhu Xiao-Hong[†] Xu Yun-Hui Xiao Yun-Jun Gao Hao-Bin
Liang Da-Yun Zhu Ji-Liang Zhu Jian-Guo Xiao Ding-Quan

(Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 4 November 2011; revised manuscript received 30 December 2011)

Abstract

Multiferroic $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) (represented as $\text{BF}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$) ceramics are prepared by the conventional solid state reaction technique. The effects of Mn^{4+} doping on density, phase structure, morphology, dielectric and ferroelectric properties are investigated. The X-ray diffraction patterns of the samples indicate that the typical perovskite phase structure of BiFeO_3 is formed, and a phase transition starts near $x = 0.05$, i.e., the phase structure is distorted from rhombohedral to orthorhombic by Mn^{4+} doping. The dielectric susceptibility of the sample is significantly increased and the dielectric loss is slightly increased with the increase of Mn^{4+} content. The dielectric constant ϵ_r of the $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ ceramic at 10 kHz is as high as 1065, 22 times larger than that for pure BiFeO_3 . It is suggested by hysteresis loop measurements that the ferroelectric property of the $\text{BF}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ ceramics is improved and the remanent polarization is increased by Mn^{4+} doping. This is probably because Mn^{4+} is more stable than Fe^{3+} , and the B-site doping with higher valent Mn^{4+} could reduce the volatilization of Bi^{3+} and suppress the valence fluctuation of Fe^{3+} , thereby reducing the concentration of oxygen vacancies and the leakage current in the ceramic.

Keywords: Mn^{4+} doping, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ceramics, microstructure, electrical properties

PACS: 23.20.-g, 24.70.+s, 32.30.Rj

* Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-10-0582), the New Teachers Fund in University for the Doctoral Program of Ministry of Educational of China (Grant No. 20100181120021), and the Outstanding Young Leaders of Science Technology Training Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2011JQ0021).

[†] E-mail: xhzhu@scu.edu.cn