

0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ 陶瓷中极化翻转产生的巨电卡效应增加 及 Mn⁴⁺ 离子掺杂对其介电、铁电性能的影响*

汤卉¹⁾ 牛翔¹⁾ 杨志朋¹⁾ 彭小草¹⁾ 赵小波¹⁾ 姚英邦¹⁾ 陶涛¹⁾ 梁波¹⁾

唐新桂²⁾ 鲁圣国^{1)†}

1) (广东工业大学, 材料与能源学院, 广东省智能材料和能量转化器件工程技术研究中心, 广东省功能软凝聚态物质重点实验室, 广东 广州 510006)

2) (广东工业大学, 物理与光电工程学院, 广东 广州 510006)

摘要

BiFeO₃ (BFO)作为反铁磁性和铁电性共存的多铁性材料, 其饱和极化强度理论值在 100 μC/cm² 以上, 居里温度为 830 °C, 其拥有的电卡效应非常大。但是由于 BFO 高温烧结过程中 Bi₂O₃ 易挥发, 铁离子易变价, 导致 BFO 中缺陷较多, 漏电流较大, 其铁电特性难以发挥出来。虽然采用与 BaTiO₃ (BTO)等氧化物铁电体形成固溶体的方法可以减小漏电流, 但是漏电流和高介电损耗问题仍然存在。本文试图通过添加锰离子到 BFO-BTO 固溶体的方法解决这一问题。采用传统的高温固相反应法制备了 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃+xwt%MnO₂ (BFO-BTO+xwt%MnO₂)陶瓷, 研究了 MnO₂ 掺杂对 BFO-BTO 固溶体的微观结构、介电和铁电性能的影响。值得注意的是, BFO-BTO+xwt%MnO₂ 样品测试结果证明少量掺杂 MnO₂ 能降低 BFO-BTO 陶瓷的介电损耗和漏电流, 这是由于掺杂 Mn⁴⁺ 补偿氧空位浓度所致。另外, 0.7BFO-0.3BTO+0.5wt%MnO₂ 陶瓷在 100 kV/cm 时的最大极化强度达到 50.53 μC/cm²。最后, 我们利用热电偶直测法测试了 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷的电卡效应, 发现通过 Lu 等人提出的极化翻转方法能使 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷的电卡效应翻倍增大, 其中 x=0 样品从 0 至-30 kV/cm 的变化与 30 kV/cm 至 0 的电场变化相比, 增加将近 8 倍, 并且证实该方法同样适用于多晶一级相变铁电体。

关键词: 铁电体, 介电损耗, 电卡效应

PACS: 77. 84. -s, 77. 22. Gm, 77. 70. +a

* 国家自然科学基金(批准号:51372042, 51872053)、广东省自然科学基金(2015A030308004)、国家自然科学基金-广东联合基金(批准号:U1501246), 东莞市核心技术攻关前沿项目(2019622101006), 和先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心暨佛山仙湖实验室开放基金重点项目(XHT2020-011)资助的课题.

† 通讯作者.E-mail: sglu@gdut.edu.cn

1 引言

随着科学技术的发展,近年来,多功能材料的研究成为了研究热点,越来越多的多功能元器件广泛应用于航空航天等高科技器件和手机电脑等消费类产品。多功能包含力、热、电、磁、光、湿、气、化学、生物等。其中研究比较广泛的一类是多铁性材料。多铁性材料指的是同时具有铁电性(反铁电性),铁磁性(反铁磁性、亚铁磁性)或铁弹性这种集电与磁性能于一身的具有多种功能的材料。这类功能材料在能量存储、传感、电子通信、固态制冷、信息存储与处理等领域具有较大的应用前景^[1-5]。其中,单相 BiFeO_3 (BFO)是目前同时具有多铁性铁电、压电和反铁磁耦合性能的材料中唯一居里温度($T_C \sim 830^\circ\text{C}$)和奈尔温度($T_N \sim 370^\circ\text{C}$)均高于室温的材料,因此受到了广泛的关注^[6,7]。BFO 属于 $R3c$ 空间群,铁电自发极化为 $[111]$ 方向,因具有较大原子位移,根据密度泛函理论计算,BFO 饱和极化强度可达到 $\sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,甚至更高^[8,9]。但是单相 BFO 高温烧结过程中由于 Bi_2O_3 易挥发, Fe^{3+} 易变价,易生成杂相(Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 等),导致 BFO 陶瓷存在漏电流大、电导率高的问题,这也是早期研究报道的单相 BFO 陶瓷饱和极化强度小的原因^[10]。将其它稳定的 ABO_3 钙钛矿引入含 BFO 的固溶体有助于抑制第二相的形成^[11]。已有报道称将 BaTiO_3 (BTO) 掺入含 BFO 的固溶体中可稳定块体 BFO 的结构并改善其电性能^[12]。虽然 BFO-BTO 体系陶瓷的介电损耗相比于单相 BFO 已有很大改善,但是介电损耗和电导率的值还远大于实际应用中要求的标准值。在 BFO-BTO 体系陶瓷烧结过程中 Fe^{3+} 离子变价和氧空位缺陷产生的主要的解决办法有气氛烧结、稀土离子 A 位掺杂和高价离子施主掺杂等^[6, 13-17]。Lu 等人^[16]报道了 Nb^{5+} 掺入能通过消除空穴传导进而促进电均匀性,提高 BiFeO_3 - SrTiO_3 陶瓷的电阻率。另外有报道称,

可以通过 Mn^{4+} 掺杂补偿氧空位缺陷来降低陶瓷的介电损耗^[18-20]。已有报道显示, 利用高价 Mn 离子对 BFO 基陶瓷进行改性, 可以有效地改善陶瓷的直流电阻率^[11, 21]。

此外, 电卡制冷技术具有效率高、能耗低、体积小和环境友好等优点而成为当今固态制冷的研究热点之一, 有望应用于微电子器件(例如芯片)和空调等制冷领域^[22-25]。近年来, 关于 0.7BFO-0.3BTO 基陶瓷在压电传感器和储能领域研究的较多, 但是关于 0.7BFO-0.3BTO 基陶瓷电卡效应的研究报道较少。然而, 0.7BFO-0.3BTO 基陶瓷具备极化强度较大($\sim 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)的优势, 理论上来说, 这一材料具有较大的电卡效应^[4]。

在本工作中, 我们采用固相反应法制备了 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷, 研究了 MnO₂ 掺杂对 0.7BFO-0.3BTO 固溶体的晶体结构、微观形貌、介电性、漏电流和铁电性能的影响。特别地, 我们利用热电偶直接测量了在极化翻转时 0.7BFO-0.3BTO+xwt%MnO₂ ($x=0 \sim 0.5$)样品的电卡效应。

2 实验

2.1 样品的制备

0.7BFO-0.3BTO+xwt% MnO₂陶瓷(缩写为BFO-BTO+xwt%MnO₂, $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ 和 1.0 , 缩写Mn0, Mn0.05, Mn0.1, Mn0.2, Mn0.5和Mn1.0)采用高温固相反应法合成。采用Bi₂O₃ (99%), Fe₂O₃ (99%), BaCO₃ (99%), TiO₂ (99%)和MnO₂ (99%)分析纯级粉末作为原材料。将上述粉体按化学计量比(0.7BFO-0.3BTO)称量后, 放置到高密度聚乙烯球磨罐中(考虑到Bi₂O₃高温易挥发, Bi₂O₃过量1 wt%), 再加入氧化锆球作为研磨球, 采用乙醇作为研磨介质, 封罐后用行星式球磨机球磨24小时。球磨好后, 将混合湿料放置干燥箱中在90 °C干燥10小时, 再将干燥的混合物在1053—1093 K温度下预烧3小时。然后在预烧后的各混合粉末中掺入不同配比的MnO₂粉末, 再进行第二次球磨和干燥, 再将干燥好的粉体材料研磨过筛, 加入5 wt%聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为粘合剂进行造粒。最后, 把造粒后的粉体干压成直径为12 mm、厚度为1~2 mm的小片, 接着在1183—1223 K温度下烧结4小时。

2.2 性能测试

在测量陶瓷的各项电学性能之前，用不同型号的砂纸对烧结后的陶瓷样品外表面进行抛光处理，然后在陶瓷的上下底面溅射金电极。陶瓷的晶体结构由X射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)进行测量。陶瓷样品中锰离子价态采用X射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi)进行检测。陶瓷样品的微观形貌通过扫描电子显微镜(SEM, 日立 S-3400N-II)进行观察。样品的极化强度-电场的关系曲线($P-E$)电滞回线使用标准铁电测试系统(RADIANT Multiferroic System)进行测试，测试频率为1 Hz。介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 使用精密阻抗分析仪(Agilent E4980A)进行测量，测试频率1-100 kHz，测试温度范围为室温到773 K。

3 结果与讨论

3.1 晶态结构与形貌分析

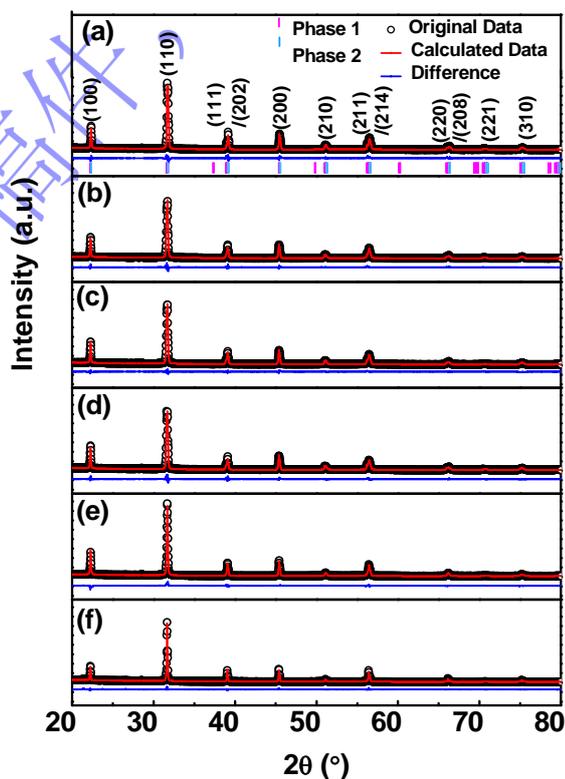


图 1 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷的 XRD 图谱：(a) $x=0$ ；(b) $x=0.05$ ；(c) $x=0.10$ ；(d) $x=0.20$ ；(e) $x=0.50$ 和(f) $x=1.0$

Fig. 1. XRD patterns of BFO-BTO+xwt%MnO₂ samples: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d)

$x=0.20$; (e) $x=0.50$ and (f) $x=1.0$.

图 1 所示为 BFO-BTO+ x wt%MnO₂ 样品衍射角(2θ)在 20-80° 范围的 XRD 图谱。我们对 BFO-BTO+ x wt%MnO₂ 样品采用菱方相($R, R3c$ 空间群)和赝立方相($PC, Pm\bar{3}m$ 空间群)进行 Rietveld 精修^[26, 27]。结果显示 BFO-BTO+ x wt%MnO₂ 陶瓷属于菱方相和赝立方相两相共存结构,表 1 为样品的精修结果, R 相和 PC 相的比例、晶格参数(a 和 c)和 R 因子(包括加权全谱因子 R_{wp} , 全谱因子 R_p 和优度因子 $\chi^2(1 \leq \chi^2 \leq 5)$)。当 $x=0$ 时, BFO-BTO+ x wt%MnO₂ 样品的菱方相和赝立方相的占比分别 75.64%和 24.36%, 当 $x=1.00$ 时, BFO-BTO+ x wt%MnO₂ 样品的菱方相和赝立方相的占比分别 66.41%和 33.59%, 精修结果表明随着 Mn⁴⁺ 掺入量的增多, BFO-BTO 陶瓷样品的赝立方相占比增加。另外, 这一现象揭示了 Mn⁴⁺ 进入 BFO-BTO 陶瓷晶格, 导致了陶瓷的晶格畸变, 并引起陶瓷样品赝立方相占比的增加。Niu 等人在研究 Mn²⁺ 掺杂(BaSr)TiO₃ 陶瓷的过程中也发现了类似的现象^[28]。

表 1 BFO-BTO+ x wt%MnO₂ 样品的精修参数

Table 1. The Rietveld refined lattice parameters, volumes and R factors for BFO-BTO+ x wt%MnO₂ ceramics.

x	相成分(%)		晶格参数 (Å)			晶胞体积		R 因子		
	R	PC	R		PC	R	PC	R_{wp} (%)	R_p (%)	χ^2
			a	c	a					
0	75.64	24.36	5.6400(2)	13.8964(0)	3.9893(6)	382.92	63.49	6.98	4.65	2.37
0.05	72.97	27.03	5.6411(7)	13.8983(8)	3.9902(5)	383.03	63.53	5.91	4.06	1.45
0.10	72.70	27.30	5.6390(5)	13.8909(8)	3.9938(5)	382.54	63.71	5.23	3.81	1.24
0.20	68.48	31.62	5.6398(2)	13.8962(4)	3.9911(4)	382.79	63.58	6.39	4.49	1.85
0.50	67.21	32.79	5.6458(1)	13.8768(6)	3.9898(0)	383.07	63.51	5.80	4.09	1.50
1.00	66.41	33.59	5.6487(1)	13.8299(8)	3.9914(5)	382.17	63.59	5.88	4.35	1.36

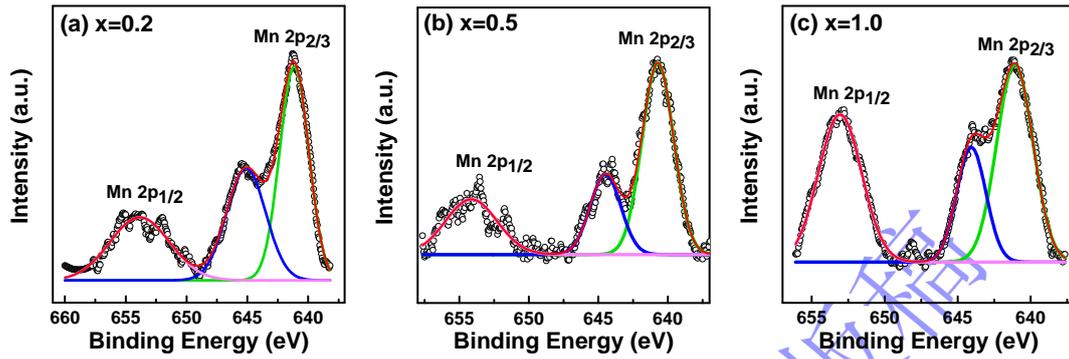


图 2 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷的 Mn 2pXPS 图谱: (a) $x=0.20$; (b) $x=0.50$ 和(c) $x=1.0$

Fig. 2. Mn 2p XPS spectrums of BFO-BTO+xwt%MnO₂ samples: (a) $x=0.20$; (b) $x=0.50$; (c) $x=1.0$.

为了确定 Mn 离子在 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 样品中的价态, 我们对样品进行了 XPS 测试。由于 Mn 含量较低的样品超出了仪器的检测精度, 故我们对 $x \geq 0.20$, 即锰含量较高的样品中的 Mn 离子的价态进行了分析。图 2 为 Mn0.2, Mn0.5, Mn1.0 的 Mn 2p XPS 图谱, 测试结果是采用 C1s 结合能 284.8 eV (C-C 键) 为参考标准进行标定。可以看出, 在 638 ~ 657 eV 范围内存在两组信号峰, 在 641 eV 附近的 Mn 2p_{2/3} 双峰和在 654 eV 附近的 Mn 2p_{1/2} 单峰。根据峰型拟合结果可以得到, Mn0.2, Mn0.5 和 Mn1.0 陶瓷的 Mn 2p_{2/3} 主峰峰位分别在 641.1 eV, 640.7 eV 和 641.1 eV, 伴峰峰位分别在 645.05 eV, 644.4 eV 和 644.05 eV。通过峰位比对, 可以得出在 641 eV 附近的 Mn 2p_{2/3} 主峰为 Mn²⁺的信号峰, 在 641 eV 附近 Mn 2p_{2/3} 的伴峰为 Mn²⁺离子携上伴峰^[29, 30]。而 Mn 离子掺入前为 4+, 这证明在烧结过程中 Mn⁴⁺得到电子转变为 Mn²⁺离子, 这一过程在一定程度上能有效降低 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 样品中自由电子浓度, 降低漏电流, 提高陶瓷的绝缘性能。另外, 峰型拟合结果显示 Mn0.2, Mn0.5 和 Mn1.0 陶瓷的 Mn 2p_{1/2} 峰位分别在 653.9 eV, 653.5 eV 和 654.1 eV, 这一峰位对应的也是 Mn²⁺离子^[30]。因此, 可以确定的是 BFO-BTO + x wt% MnO₂ 样品中的 Mn 离子以 2+的价态存在。

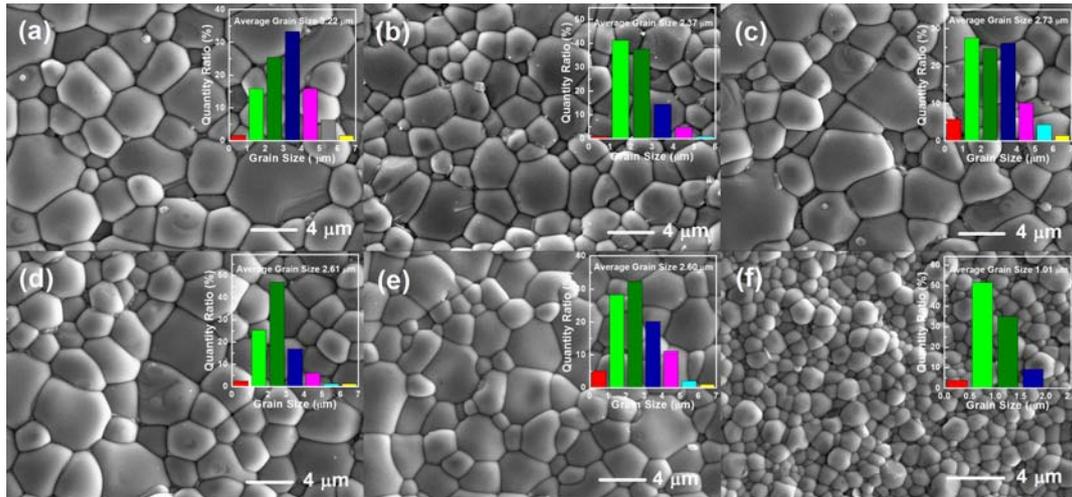


图 3 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷的 SEM 形貌图: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.20$; (e) $x=0.50$ 和 (f) $x=1.0$

Fig. 3. SEM images of BFO-BTO+xwt%MnO₂ samples: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.20$; (e) $x=0.50$ and (f) $x=1.0$.

BFO-BTO+xwt%MnO₂陶瓷的表面形貌如图 3 所示。从陶瓷的表面形貌图可以看出BFO-BTO+xwt%MnO₂为晶粒生长良好的多晶结构，晶粒呈颗粒状且规则排列，陶瓷表面的晶粒与晶粒之间紧密接触，且表面平整，样品致密度高。为了分析掺杂MnO₂对陶瓷的影响，采用Image J软件通过线性截距法测量晶粒尺寸。所有陶瓷的晶粒尺寸分布如图 3 (a-d)的插图所示，Mn0、Mn0.05、Mn0.1、Mn0.2、Mn0.5和Mn1.0 陶瓷的平均晶粒尺寸分别为 3.22、2.37、2.73、2.61、2.60和 1.01 μm。其趋势是，晶粒尺寸随MnO₂掺杂量的增加而减小，随着Mn⁴⁺含量的增加，BFO-BTO+xwt%MnO₂样品晶格畸变更加明显，菱方相c/a比分别为2.464，2.464，2.463，2.464，2.458，2.448，从而导致晶格应变能增大(立方相的晶格常数变化不大)从而导致晶格应变能增大^[31]。最后，晶格应变能阻碍晶界迁移，抑制晶粒长大，从而导致Mn1.0的晶粒尺寸最小。此外，Niu等人对锰离子在钛酸锶钡陶瓷中的能谱分布分析表明，当锰离子含量较低时，锰离子主要分布在陶瓷晶粒表面，含量较高时，才进入晶格^[28]。因此，锰离子的加入对晶粒的生长有抑制作用，其量越大，抑制作用越强。

3.2 介电特性和漏电流

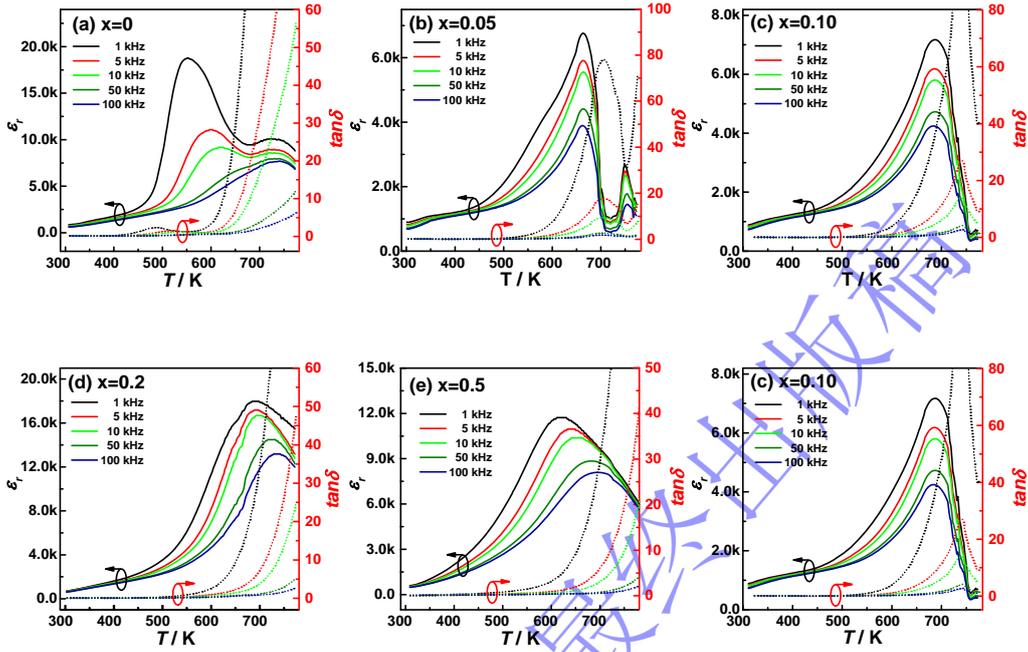


图 4 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷在不同频率不同温度下的介电常数和介电损耗: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.20$; (e) $x=0.50$ 和(f) $x=1.0$

Fig. 4. Permittivity and loss tangent as a function of temperature and frequency for BFO-BTO+xwt%MnO₂ samples: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.20$; (e) $x=0.50$ and (f) $x=1.0$.

图 4 为在不同频率(1-100 kHz)下, BFO-BTO+xwt%MnO₂ 样品在温度(T)从室温~773 K 范围相对介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 与温度的关系图。如图所示, 对于 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷, 当 $x \leq 0.05$ 时, 样品的介电温谱呈现出两个介电峰, $x=0$ 时, 557 K 附近存在一个低温介电宽峰, 这意味着 BFO-BTO 样品在这一温度附近由菱方相转换为赀立方相(T_{m1})。而在更高温度 703 K 附近存在另一个明显介电宽峰, 这个峰说明 BFO-BTO 样品已经由铁电相(赀立方相)转变成了顺电相(立方相), 这一温度就是样品的铁电-顺电相转变温度(T_{m2})。这一类似的现象被 Leontsev 等和 Chaudhary 等报导过^[11, 13]。当 $x \geq 0.10$ 时, BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷的介电温谱图只能观测到一个宽介电峰, 这一宽峰为铁电相 1 转变为铁电相 2 出现的介电异常, 当 $x \geq 0.10$ 时, 样品的铁电相转变为顺电相的温度都出现在高温区域, 由于测试温度低于 773 K, 图 4 不能观察到 $x \geq 0.20$ 样品 T_{m2} 的位置。另外, 在测试频率为 1 kHz 时, BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷的 ϵ_r 在第一次相转变温度时的值分别为 4,256, 6,758, 7,172, 17,973, 11,717 和 9,041 (对应样品分别

为 Mn0、Mn0.05、Mn0.1、Mn0.2、Mn0.5 和 Mn1.0)，第一次相转变温度分别为 557 K, 663 K, 687 K, 689 K, 621 K 和 609 K。结果表明，BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷的 ϵ_r 先是随着随着 Mn⁴⁺ 掺杂量的增加逐渐增大，当 $x \geq 0.50$ 后 ϵ_r 随着 Mn⁴⁺ 掺杂量的增加明显降低。此外，当 $x \leq 0.10$ 时，随着频率的增加， T_m 的值并无明显变化，然而，当 $x \geq 0.20$ 时，随着频率的增加，介电宽峰的位置向更高的温度移动，后者是弛豫型铁电体典型的介电弛豫行为。众所周知，介电损耗是评估材料介电品质因子($1/\tan\delta$)的一个重要参数，损耗越小表示样品的品质因子越高。从图 4 可看出 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷在低温时的损耗较小，在 400 K 时，样品的损耗分别为 0.259, 0.0486, 0.0411, 0.0918, 0.321 和 0.304 (对应样品分别为 Mn0、Mn0.05、Mn0.1、Mn0.2、Mn0.5 和 Mn1.0)。结果表明，当 $x \leq 0.20$ 时，也就是少量 Mn⁴⁺ 掺杂可以有效降低 BFO-BTO 陶瓷的损耗，其中，Mn10 的损耗最小，利用 Mn⁴⁺ 对 BFO-BTO 陶瓷进行改性降低了样品的介电损耗，这可能是由于施主掺杂 Mn⁴⁺ 离子与氧空位补偿的结果。但是当 Mn⁴⁺ 掺杂量过多，当 $x \geq 0.20$ 时，Mn⁴⁺ 离子浓度比氧空位的浓度高，导致 BFO-BTO 陶瓷的低温损耗反而又升高。另一方面，不同频率下，所有样品的 $\tan\delta$ 随着频率的降低和温度的升高(≥ 550 K)也随之增大。在高温阶段，由于热激发导致的氧空位或其它离子缺陷产生，使得损耗急剧增大。在低频时，由于缺陷形成的空间电荷使得损耗较高。图 5 (a)为 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷在 20 Hz~2MHz 频率范围下的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 。可以看出，BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 随着频率增加而缓慢下降，这是由于德拜弛豫的结果。而 $\tan\delta$ 再随频率缓慢增加，这是由于仪器产生的。另外随着氧化锰含量的增加，不同频率下的 $\tan\delta$ 先下降，而 Mn 含量超过 0.5wt% 的样品的低频和高频 $\tan\delta$ 明显要比纯 BFO-BTO 陶瓷高，也是由于 Mn⁴⁺ 离子与氧空位补偿的结果。此外，BFO-BTO+xwt%MnO₂ 样品在 50 kV/cm 下的漏电流测试结果可见图 5 (b)。在测试 1000ms 时，Mn0、Mn0.05、Mn0.1、Mn0.2 和 Mn0.5 的漏电流数值分别为 4.04×10^{-7} mA, 1.57×10^{-7} mA, 5.95×10^{-8} mA, 3.11×10^{-7} mA 和 2.47×10^{-7} mA，结果表明，Mn⁴⁺ 掺杂的样品的漏电流比纯 BFO-BTO 样品低，并且少量 Mn⁴⁺ 掺杂的样品漏电流更低，当 $x=0.1$ 时漏电流达到最低。漏电流和损耗的测试结果证实，少量掺杂 MnO₂ 能有效抑制 BFO-BTO 陶瓷中氧空位缺陷的产生，达到降低损耗和漏电流的效果，当 Mn⁴⁺ 掺杂量为 0.1wt% 时，效果最佳。

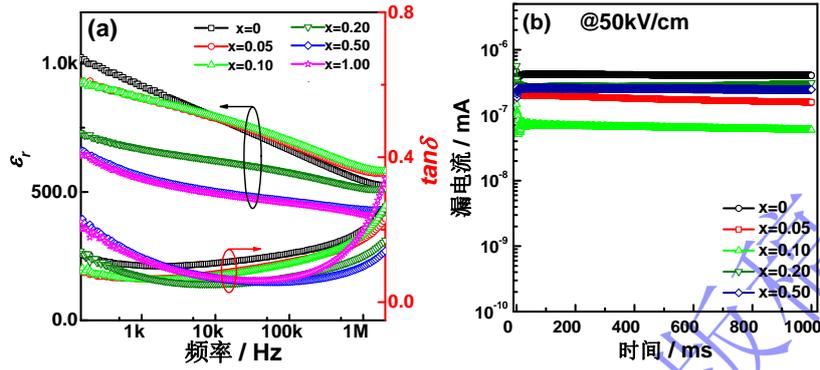


图 5 (a) BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷在不同频率的介电损耗; (b) BFO-BTO+xwt% MnO₂ 陶瓷在 50 kV/cm 时的漏电流

Fig. 5. (a) ϵ_r and $\tan\delta$ as a function of frequency for BFO-BTO+xwt%MnO₂ samples; (b) The leakage current for BFO-BTO+xwt% MnO₂ samples at 50 kV/cm.

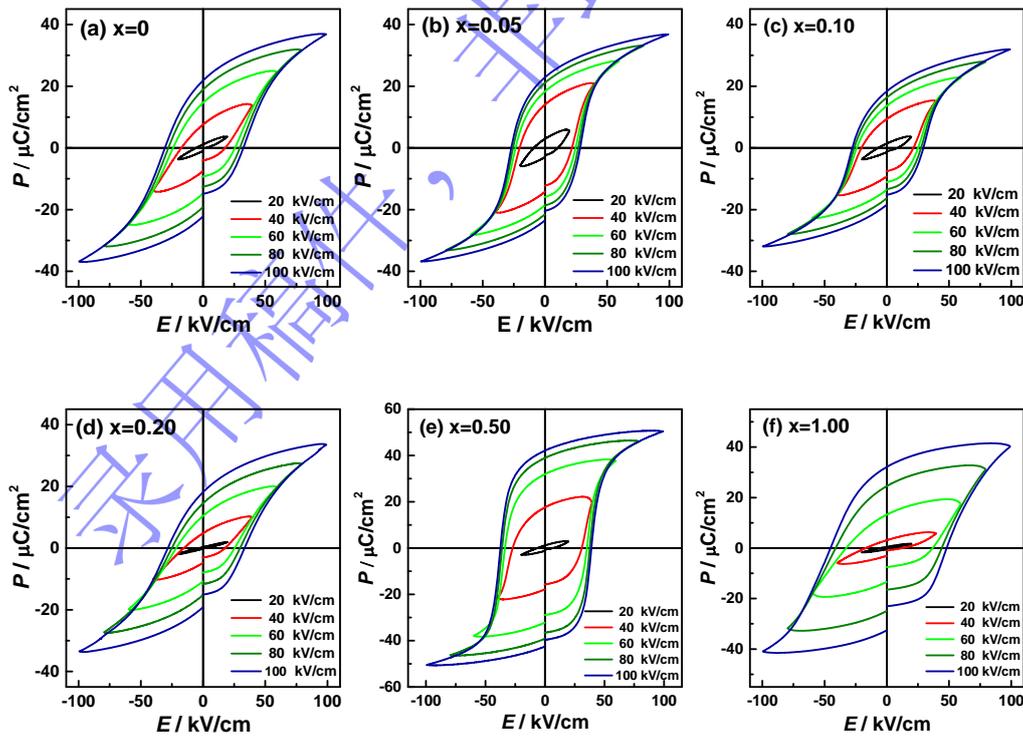


图 6 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷在不同电场下的室温电滞回线: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.20$; (e) $x=0.50$ 和(f) $x=1.0$

Fig. 6. The P - E hysteresis loops for BFO-BTO+xwt%MnO₂ samples with different electric fields at room temperature: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.20$; (e) $x=0.50$ and (f) $x=1.0$.

3.3 铁电特性

如图 6 所示, BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷在不同电场(E)下电滞回线的测试频率为 1 Hz, 温度条件为室温。可以看出, BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷的极化强度(P)随着电场的增大而逐渐增加, 这是因为高场下偶极子更易沿电场取向, 从而增大了极化强度。另外, 所有样品的最大极化强度在 90 kV/cm 时都超过了 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 极化强度较大, 与此同时, 所有样品的剩余极化强度也比较大。当电场为 90 kV/cm 时, 随着氧化锰含量的增加, 样品的最大极化强度先逐渐增加大后减小, 当 $x = 0.50$ 时, 极化强度达到最大值。对于 BFO-BTO+0.50wt%MnO₂, 当电场强度达到 100 kV/cm 时, 最大极化强度达到 50.53 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

3.4 电卡效应

图 7 (b)为 Mn0 陶瓷在电场 30 kV/cm 下电卡绝热温变的直测结果, 测试过程的电场变化过程如图 7 (a)所示。当电场从+30 kV/cm 降到 0 kV/cm 时的直测值, $\Delta T1$ 为 0.05 K, 这一过程温度变化较小, 说明这一电场变化过程中 BFO-BTO 样品内部的电偶极子排序还是比较混乱, 所以此过程偶极熵增加很小, 晶格振动熵下降并不大, 从而结果显示绝热温度变化较小。而当电场从 0 kV/cm 反向增加到 -30 kV/cm 时, $\Delta T2$ 达到 0.39 K, 这一电场变化过程温度变化值远大于电场从+30 kV/cm 下降到 0 kV/cm 时的温度变化值。说明当电场从 0 kV/cm 反向增加到-30 kV/cm 时, BFO-BTO 样品内部的电偶极子排列从有序变为无序, 使得偶极熵增大, 晶格振动熵减小, 样品吸热, 所以得到比较大的负绝热温变^[32]。当电场+30 kV/cm 降到 0 kV/cm 时, 样品的极化强度从饱和极化强度(P_s)降到了剩余极化强度(P_r), 这一过程的熵变($\Delta S1$)可以用以下公式表示^[33]:

$$\Delta S1 = -\frac{1}{2\varepsilon_0 C_v} (P_r^2 - P_s^2) \quad (1)$$

其中 ε_0 为真空介电常数, C_v 为比热容。从图 5 可以看出, BFO-BTO 陶瓷的剩余极化强度比较大, 所以电场从+30 kV/cm 降到 0 kV/cm 时, $\Delta S1$ 比较小。而电场从 0 kV/cm 反向增加到-30 kV/cm 时, 此过程中电偶极子的方向发生了翻转, 等温熵变 $\Delta S2$ 比 $\Delta S1$ 大了将近 8 倍, 这一过程的熵变可以描述为^[33]:

$$\Delta S2 = -\frac{1}{2\varepsilon_0 C_v} (P_r^2 + P_s^2) \quad (2)$$

关于这一现象 Lu 等人^[33]已有报道，他们发现电畴的翻转可以成倍增强 0.73Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.27PbTiO₃ 单晶中的电卡效应。实际上，Lu 等人提出的电畴翻转能成倍增加电卡效应的理论同样适用于多晶一级相变铁电体。

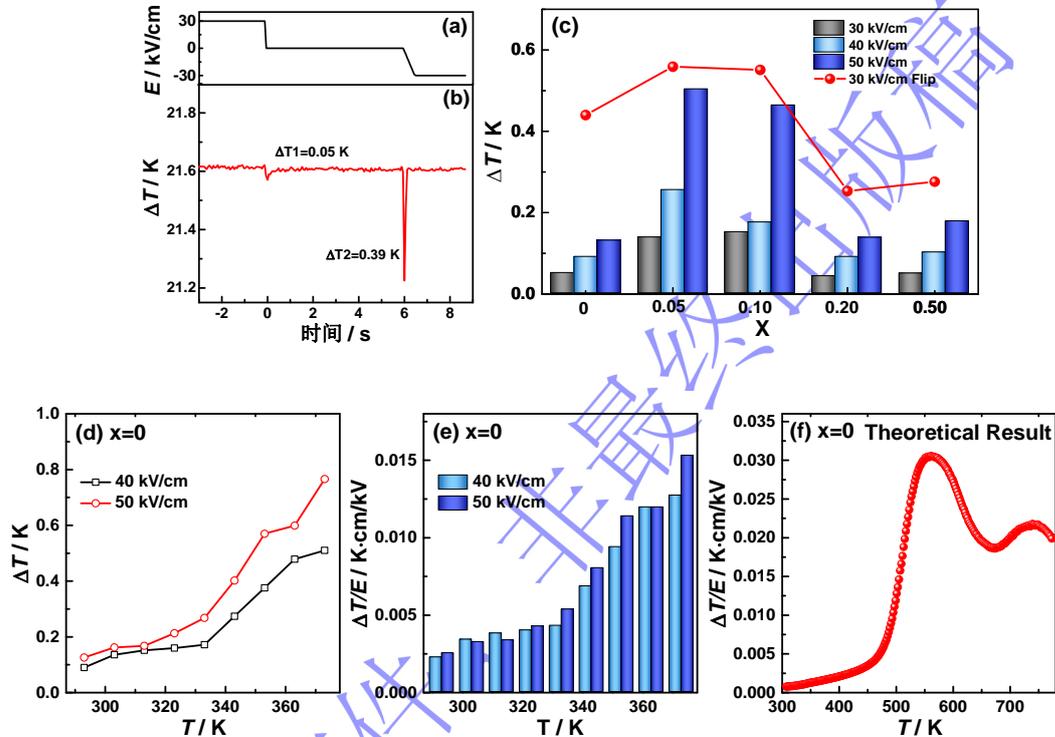


图 7 (a) Mn0 陶瓷在直测电卡时的电压变化；(b) Mn0 陶瓷在电场从+30 kV/cm→0 kV/cm 和 0 kV/cm→-30 kV/cm 过程中的直测电卡；(c) BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷在不同电场直测电卡和电场转变从+30 kV/cm→-30 kV/cm 时电畴翻转的直测电卡；(d) BFO-BTO 陶瓷在电场 40 kV/cm 和 50 kV/cm 时不同温度下直测电卡；(e) Mn0 陶瓷在电场 40 kV/cm 和 50 kV/cm 时不同温度下直测电卡电卡强度 $\Delta T/E$ ；(f) Mn0 陶瓷理论计算的电卡强度 $\Delta T/E$

Fig. 7. (a) The change of electric field when the electrocaloric of Mn0 ceramics measured; (b) The direct measurement electrocaloric ΔT of Mn0 ceramics during the electric field changes from +30 kV/cm→0 kV/cm and 0 kV/cm→-30 kV/cm; (c) The ΔT of BFO - BTO + xwt% MnO₂ ceramics at different electric field and the ΔT of BFO - BTO + xwt% MnO₂ ceramics with polarization flip during the electric field changes from +30 kV/cm→-30 kV/cm; (d) The ΔT of Mn0 ceramics at different temperatures under 40 kV/cm and 50 kV/cm; (e) The $\Delta T/E$ of Mn0 ceramics at different temperatures under 40 kV/cm and 50 kV/cm; (f)The theoretical $\Delta T/E$ of Mn0 ceramics.

另外，BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷在电场 30 kV/cm，40 kV/cm 和 50 kV/cm 下绝热温变的直测结果，见图 7(c)，测试过程的电场从+30 kV/cm 降到 0 kV/cm。随着电场的增大，偶极子排序更为有序，偶极熵随之增大，晶格振动熵下降，所

以 ΔT 也增大。从图 7(c)可以看出, 随着 Mn 离子掺杂量的增大, ΔT 先增大后减小。当 $x=0.05$ 时, 在电场 50 kV/cm 下样品的 ΔT 为 0.50 K。图 7(c)中的红色折线图 为 BFO-BTO+ $xwt\%$ MnO₂ 陶瓷在电场转变从 +30 kV/cm \rightarrow -30 kV/cm 时电畴 翻转下直测电卡图。从测试结果可以看出, BFO-BTO+ $xwt\%$ MnO₂ 陶瓷电畴翻转 下的直测电卡比普通直测电卡要增大数倍。Mn0.05 陶瓷在电场转变(+30 kV/cm \rightarrow -30 kV/cm)时电畴翻转的 ΔT 为 0.56 K, 相比于电场转变(+30 kV/cm \rightarrow 0)时的 ΔT (0.138 K)增大了 4.05 倍。特别值得注意的是, Mn0.05 和 Mn0.1 陶瓷的普通直 测电卡和电畴翻转下直测电卡结果都比 Mn0 样品的电卡大, 这也说明适量的 Mn 离子掺杂能够改善 BFO-BTO 陶瓷的电卡效应。另外, 我们对 Mn0 陶瓷在 40 kV/cm 和 50kV/cm 不同温度下的 ΔT 也进行了直接测量, 见图 7 (d), 结果显示, 随着温度的增加, Mn0 陶瓷的电卡效应增大。当温度达到 373 K 时, Mn0 陶瓷 在 50 kV/cm 电场下 ΔT 达到 0.77 K。一般而言, 铁电材料的电卡效应在其相变 附近达到最大值, 因为 Mn0 陶瓷的相变温度比较高, 受限于测试条件, 本工作 没有测量 Mn0 陶瓷相变附近的电卡效应。图 7 (e)为根据电卡直测值计算出来的 电卡强度($ES=\Delta T/E$), 当温度为 373 K 时, Mn0 陶瓷在 40 kV/cm 和 50 kV/cm 电 场下的电卡强度分别为 0.013 K cm/kV 和 0.015 K cm/kV。根据鲁等人得到的电 卡强度公式^[25],

$$\frac{dT}{dE} = \frac{a_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r TP}{\rho C_v} \quad (3)$$

其中 a_0 为朗道唯象系数, ε_0 为真空介电常数($\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m), P 为极化强 度。 a_0 是通过相变温度以上拟合居里-外斯定律($\frac{1}{\varepsilon_r} = (T - T_0)/C, (T > T_0)$)得到, a_0 为 6.91×10^4 V·m/C/K。 C_v 和 ρ 测试结果为 0.43 J/g/K 和 6.80 g/cm³。电卡强度 理论值计算结果如图 7 (f)所示, 当温度为 373 K 时, ES 理论值为 0.0016 K cm/kV, ES 计算值小于实际测量值, 这与 ES 理论值未考虑电场的影 响有关, 特别是电场对于比热的影响。而当温度处于 T_{m1} 附近时, ES 理论值达到最大, 为 0.030 K cm/kV, 这一结果大于实际测量的电卡强度测量值, 可能与电场强度对方程 (3) 中各参量的影响有关, 例如电场对于介电峰值、比热峰值的移动作用。详细的工作 正在进行中。

5 结 论

本文采用固相反应方法合成了不同 MnO_2 浓度掺杂的 0.7BFO-0.3BTO 陶瓷。对其晶体结构、介温特性、铁电性进行了系统的分析。结果表明一定量的 Mn^{4+} 掺杂能有效补偿氧空位，从而降低了 0.7BFO-0.3BTO 陶瓷的介电损耗。最后我们还利用热电偶对 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 陶瓷的电卡效应进行了直接测试，证明了 Lu 等提出的电畴翻转能使得 BFO-BTO+xwt%MnO₂ 多晶陶瓷的电卡效应增大数倍。

参考文献

- [1] Nan C W 2015 *Sci. Sin. Tech.* **45** 339
- [2] Meng K, Li W, Tang X G, Liu Q X, Jiang Y P 2021 *ACS Appl. Electron. Mater.* doi.org/10.1021/acsaelm.1c00109
- [3] Khasbulatov S, Kallaev S, Gadjiev H, Omarov Z, Bakmaev A, Verbenko I, Pavelko A, Reznichenko L 2020 *J. Adv. Dielectr.* **10** 2060019
- [4] Wang D, Wang G, Murakami S, Fan Z, Feteira A, Zhou D, Sun S, Zhao Q, Reaney I M 2019 *J. Adv. Dielectr.* doi.org/10.1142/s2010135x18300049
- [5] Xun B, Song A, Yu J, Yin Y, Li J F, Zhang B P 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 4192
- [6] Kim A Y, Lee Y J, Kim J S, Han S H, Kang H W, Lee H G, Cheon C I 2012 *J. Korean Phys. Soc.* **60** 83
- [7] Wang D, Wang M, Liu F, Cui Y, Zhao Q, Sun H, Jin H, Cao M 2015 *Ceram. Int.* **41** 8768
- [8] Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014113
- [9] Lebeugle D, Colson D, Forget A, Vire M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 022907

- [10] Khesro A, Boston R, Sterianou I, Sinclair D C, Reaney I M 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 054101
- [11] Leontsev S O, Eitel R E 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 2957
- [12] Kumar M M, Srinivas A, Suryanarayana S V 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 855
- [13] Chaudhary P, Shukla R, Dabas S, Thakur O P 2021 *J. Alloys Compd.* **869** 159228
- [14] Wan Y, Li Y, Li Q, Zhou W, Zheng Q, Wu X, Xu C, Zhu B, Lin D, Jones J 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 1809
- [15] Chen Z, Bai X, Wang H, Du J, Bai W, Li L, Wen F, Zheng P, Wu W, Zheng L, Zhang Y 2020 *Ceram. Int.* **46** 11549
- [16] Lu Z, Wang G, Bao W, Li J, Li L, Mostaed A, Yang H, Ji H, Li D, Feteira A, Xu F, Sinclair D C, Wang D, Liu S Y, Reaney I M 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 2938
- [17] Calisir I, Amirov A A, Kleppe A K, Hall D A 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 5378
- [18] Liu X H, Xu Z, Qu S B, Wei X Y, Chen J L 2008 *Ceram. Int.* **34** 797
- [19] Yang H, Zhou C, Liu X, Zhou Q, Chen G, Li W, Wang H 2013 *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** 1177
- [20] Li Q, Wei J, Cheng J, Chen J 2016 *J. Mater. Sci.* **52** 229
- [21] Li Q, Cheng J, Chen J 2016 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **28** 1370
- [22] Alpay S P, Mantese J, Trolier-McKinstry S, Zhang Q, Whatmore R W 2014 *MRS Bull.* **39** 1099
- [23] Jian X D, Lu B, Li D D, Yao Y B, Tao T, Liang B, Guo J H, Zeng Y J, Chen J L, Lu S G 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 4801
- [24] Neese B, Chu B, Lu S G, Wang Y, Furman E, Zhang Q M 2008 *Science* **321** 821.

- [25] Lu S G, Li D D, Lin X W, Jian X D, Zhao X B, Yao Y B, Tao T, Liang B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127701 [鲁圣国, 李丹丹, 林雄威, 简晓东, 赵小波, 姚英邦, 陶涛, 梁波 2020 物理学报 **69** 127701]
- [26] Larson A C, Von Dreele R B 2004 *General Structure Analysis System (GSAS)* Los Alamos: Los Alamos National Laboratory Report LAUR p86
- [27] Toby H, 2001 *J. Appl. Crystallogr.* **34** 210
- [28] Niu X, Jian X, Chen X, Li H, Liang W, Liang B, Lu S G 2021 *J. Adv. Ceram.* **10** 482
- [29] Dicastro V, Polzobetti G 1989 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **48** 117
- [30] Allen G C, Harris S J, Jutson J A 1989 *Appl. Surf. Sci.* **37** 111
- [31] Zhang X, Hu D, Pan Z, Lv X, He Z, Yang F, Li P, Liu J, Zhai J 2021 *Chem. Eng. J.* **406** 126818
- [32] Basso V, Gerard J F, Pruvost S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 052907
- [33] Lu B, Jian X, Lin X, Yao Y, Tao T, Liang B, Luo H, Lu S G 2020 *Crystals* **10** 451

Giant electrocaloric effect enhancement due to the
polarization flip and impact of Mn⁴⁺ doping on the
dielectric, ferroelectric properties in
0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ ceramics*

Tang Hui¹⁾ Niu Xiang¹⁾ Yang Zhi-Peng¹⁾ Peng Xiao-Cao¹⁾ Zhao Xiao-Bo¹⁾ Yao Ying-Bang¹⁾ Tao

Tao¹⁾ Liang Bo¹⁾ Tang Xin-Gui²⁾ Lu Sheng-Guo^{1)†}

1) (Guangdong Provincial Research Center on Smart Materials and Energy Conversion
Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Soft Condensed Matter,
School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006,
China)

2) (School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology,
Guangzhou 510006, China)

Abstract

As a kind of ferroelectric and antiferromagnetic coexistent multi-ferroic material, BiFeO₃ (BFO) has a theoretical saturation polarization over 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, and a Curie temperature of 830 °C, which may offer a huge electrocaloric effect. However, due to the evaporation of Bi₂O₃ during the sintering process at high temperatures, and the variation of chemical valence of iron ions, there are lots of point defects and also a large leakage current existed in BFO, which make the ferroelectricity of BFO hard to be presented and measured. Although the forming of solid solution with BaTiO₃ (BTO) or other oxide ferroelectrics may mitigate the leakage current, high loss tangent is still existed. In this work, it is

trying to address this issue in terms of adding manganese ions in the BFO-BTO solid solution. $0.7(\text{BFO})-0.3(\text{BTO})+x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ ceramics were prepared using the conventional solid-state reaction at high temperatures. The microstructure, dielectric and ferroelectric characteristics were investigated via doping with different Mn^{4+} ions. Results indicated that the crystallographic structure was rhombohedral and pseudocubic phase coexistence. It was observed that certain Mn^{4+} ionic content may lead to the reduction of loss tangent and leakage current for BFO-BTO ceramics, which was accounted for the compensation of Mn^{4+} ions with the oxygen vacancies. In addition, it was procured that the $0.7\text{BFO}-0.3\text{BTO}+0.5\text{wt}\%\text{MnO}_2$ ceramic offered a maximum polarization of $50.53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ at $100 \text{ kV}/\text{cm}$. Finally, the direct approach was used to measure the electrocaloric effect. It was found that using Lu *et al.* proposed polarization flip method, the ECE temperature change was observed to increase almost 8 times when changing the electric field from 0 to $-30 \text{ kV}/\text{m}$ with respect to the changing of electric field from $30 \text{ kV}/\text{cm}$ to 0. This verified that the Lu *et al.*'s method was also applicable to polycrystalline first-order phase transition ferroelectrics.

Keywords: Ferroelectric, Dielectric loss, Electrocaloric effect

* Project supported by the Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51372042 and 51872053), the Guangdong Provincial Natural Science Foundation (2015A030308004), the NSFC-Guangdong Joint Fund (Grant No. U1501246), the Dongguan City Frontier Research Project (2019622101006) and the Advanced Energy Science and Technology Guangdong Provincial Laboratory Foshan Branch-Foshan Xianhu Laboratory Open Fund - Key Project (Grant No. XHT2020-011).

†Corresponding author. E-mail address: sglu@gdut.edu.cn