

Mn离子掺杂对0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃铁电陶瓷电性能影响

汤 卉, 黄志江*, 周小惠, 王仁智, 兰必丰, 姜慧丽

柳州职业技术大学机电与工程学院, 广西 柳州

收稿日期: 2025年4月30日; 录用日期: 2025年6月5日; 发布日期: 2025年6月16日

摘 要

0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃固溶体作为热门的反铁磁性和铁电性共存的多铁性功能材料, 在固态制冷、电子通信等领域有着广阔的应用前景。但该材料固有的高漏导和低电阻率严重影响其实际应用。在众多离子掺杂调控缺陷化学行为改善电学性能的策略中, Mn元素具有多价态特性(Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺)展现出独特的优势, 其掺杂可通过多重机制改善材料的电学性能。本工作我们采用固相反应法在0.7BFO-0.3BTO体系中引入MnO₂, 研究了Mn离子引入对BFO-BTO固溶体相结构、介电、铁电的影响, 并讨论了可能的机制。结果显示, 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃陶瓷结构为菱方相-赝立方相两相共存, 随着MnO₂掺杂, XRD衍射峰向左偏移, 发生晶格畸变。值得注意的是, BFO-BTO + xwt%MnO₂样品测试结果证明掺杂MnO₂能降低0.7BFO-0.3BTO陶瓷高温介电损耗, 这是由于锰离子的掺杂有利于抑制氧空位的生成。另外, 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ + 0.5wt%MnO₂陶瓷在120 kV/cm电场下的饱和极化强度达到51.04 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 通过Mn离子掺杂导致0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃局部晶格畸变, 诱导更强的饱和极化(P_s), 从而提高剩余极化强度(P_r)。最后, 通过综合分析Mn离子引入对BFO-BTO + xwt%MnO₂陶瓷的各项电学性能影响, BFO-BTO + xwt%MnO₂陶瓷的高温极化强度增益情况为高温下氧空位对极化的屏蔽作用、畴壁的运动阻力降低和晶相结构变化三种机制协同作用的结果。

关键词

多铁性功能材料, 离子掺杂, 铁电性

The Influence of Mn Ion Doping on the Electrical Properties of 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics

Hui Tang, Zhijiang Huang*, Xiaohui Zhou, Renzhi Wang, Bifeng Lan, Huili Jiang

School of Mechanical and Electrical Engineering, Liuzhou Polytechnic University, Liuzhou Guangxi

*通讯作者。

文章引用: 汤卉, 黄志江, 周小惠, 王仁智, 兰必丰, 姜慧丽. Mn 离子掺杂对 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ 铁电陶瓷电性能影响[J]. 材料科学, 2025, 15(6): 1191-1199. DOI: 10.12677/ms.2025.156125

Abstract

The 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ solid solution, as a popular multiferromagnetic functional material with coexistence of antiferromagnetism and ferroelectricity, has broad application prospects in solid-state refrigeration, electronic communication and other fields. However, the inherent high leakage conductivity and low resistivity of this material seriously affect its practical application. Among numerous strategies for regulating the chemical behavior of defects through ion doping to improve electrical properties, the Mn element exhibits unique advantages due to its multivalent state characteristics (Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺), and its doping can enhance the electrical properties of materials through multiple mechanisms. In this work, we introduced MnO₂ into the 0.7BFO-0.3BTO system by solid-state reaction method. We studied the effects of Mn ion introduction on the bulk structure, dielectric and ferroelectricity of the BFO-BTO solid solution, and discussed the possible mechanisms. The results show that the ceramic structure of 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ is a coexistence of rhombohedral phase and pseudo-cubic phase. With the doping of MnO₂, the XRD diffraction peaks shift to the left, resulting in lattice distortion. It is worth noting that the test results of BFO-BTO + xwt%MnO₂ samples prove that doping MnO₂ can reduce the high-temperature dielectric loss of 0.7BFO-0.3BTO ceramics. This is because the doping of manganese ions is conducive to inhibiting the formation of oxygen vacancies. In addition, the saturation polarization intensity of 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ + 0.5wt%MnO₂ ceramics under a 120 kV/cm electric field reaches 51.04 μC/cm². The local lattice distortion of 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ is caused by Mn ion doping, inducing a stronger saturation polarization (P_s). Thereby improving the residual polarization intensity (P_r). Finally, through the comprehensive analysis of the influence of Mn ion introduction on various electrical properties of BFO-BTO + xwt%MnO₂ ceramics, the high-temperature polarization intensity gain of BFO-BTO + xwt%MnO₂ ceramics is the result of the synergistic effect of three mechanisms: the shielding effect of oxygen vacancies on polarization at high temperatures, the reduction of domain wall movement resistance, and the change of crystal phase structure.

Keywords

Multiferroic Functional Materials, Ion Doping, Ferroelectricity

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

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。其中多铁性材料因集铁电性与铁磁性于一身,在固态制冷、电子通信等领域展现出重要应用前景[1]-[5]。单相 BiFeO₃ (BFO)作为典型的多铁材料,虽具有优异的多铁特性,但其固有的高漏电流和低电阻率严重制约了实际应用[6] [7]。研究表明,引入 BaTiO₃ (BTO)形成固溶体可有效抑制杂相生成,而离子掺杂调控缺陷化学行为则成为改善电性能的关键策略[8]-[10]。

在众多掺杂改性手段中,锰离子的引入展现出独特的优势。Mn 元素具有多价态特性(Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺),其掺杂可通过多重机制改善材料性能[11]-[19]。首先,高价 Mn⁴⁺ (0.53 Å)倾向于占据 B 位 Fe³⁺ (0.645 Å)晶格位置,这种离子置换产生的价态差异会引发电荷补偿效应,有效抑制氧空位(Vo^{••})的形成。高价 Mn

的引入降低了氧空位浓度,从而减少载流子的产生源[18][20]。其次, Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应可诱发局部晶格畸变,这种结构调制有利于稳定铁电畴结构并降低畴壁迁移势垒[21]。此外, Mn 离子的受主掺杂特性可中和材料中由 Bi 挥发引起的本征空穴导电,显著提升体电阻率[16]。实验证实,当 Mn 以 MnO_2 形式掺入时,在烧结过程中分解产生的 Mn^{4+} 优先进入 B 位晶格,与 Fe^{3+} 形成 $(\text{MnFe}'\text{-Vo}\bullet\bullet\text{-MnFe}')$ 缺陷偶极子,这种定向排列的缺陷复合体不仅能钉扎畴壁运动降低介电损耗,还可通过局域化载流子迁移路径来抑制漏电流[22]。

已有研究证实, Mn 掺杂可显著提升 BFO 基材料的性能: Zi 等人[23]通过 Mn 掺杂有效地减小了 BFO 薄膜的漏电流密度,在室温下相比于未掺 Mn 离子的样品, 2% 和 5% Mn 掺杂的 BFO 薄膜的漏电流密度分别下降了 2 个和 4 个数量级,这使得在室温下它们所测量的铁电性能明显改善。这种结构-性能的协同优化为获得高电阻率、低损耗的铁电材料奠定了基础。在铁电材料的应用方面, Mn 掺杂对极化特性的改善直接影响电卡效应。Lu 课题组的一项研究工作中[24]通过掺杂 Mn^{4+} 能有效抑制 $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$ 氧空位产生,从而增强了 $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的电绝缘性,并且由于 Mn 离子的掺入晶相结构产生变化,带来铁电极化强度的增益,这种极化强度的提升与电卡效应 $\Delta T = \propto P^2$ 成正相关,为获得显著电卡温变提供了可能。同时, Mn 掺杂诱导的晶格畸变增大了极化反转过程中的熵变,通过 Maxwell 关系式 $\Delta S = -\int (\partial P / \partial T) E dE$ 计算可知,极化温度敏感性的提升将直接增强电卡效应。

本工作我们采用固相反应法在 $0.7\text{BFO}\text{-}0.3\text{BTO}$ 体系中引入 MnO_2 , 系统研究其对 BFO-BTO 固溶体的晶体结构、介电性、介电损耗和铁电性能的调控规律,为开发高性能铁电材料提供新思路。

2. 实验方法与性能测试

2.1. 实验方法

$0.7\text{BFO}\text{-}0.3\text{BTO} + x\text{wt}\% \text{MnO}_2$ 陶瓷(简称为 Mn0 和 Mn05, 分别对应 $x = 0$ 和 0.5)通过高温固相烧结工艺制备。实验选用纯度 99% 的 Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , BaCO_3 , TiO_2 和 MnO_2 粉末作为制备原料。基于化学计量比计算称量各组分后(Bi_2O_3 额外添加 1% 补偿高温挥发损失),将原料与氧化锆磨球及无水乙醇共同置于球磨罐中进行 24 小时湿法球磨混料。混合均匀的湿料经 90°C 热风干燥 10 小时后,研磨过筛的混合粉末于 $1053\sim 1093\text{ K}$ 温度区间预烧结 3 小时。预烧后的粉体按设计比例掺入 MnO_2 后,再次进行二次球磨和干燥处理。随后向筛分后的粉体中加入 5 wt% 聚乙烯醇缩丁醛(PVB)粘结剂进行造粒。造粒粉体经模具压制成 $\Phi 12 \times 12\text{ mm}$ 坯体后,置于 $1183\sim 1223\text{ K}$ 高温炉中烧结 4 小时,最终获得致密陶瓷样品。

2.2. 性能测试

物性表征前,样品经砂纸抛光后在两面溅射金电极。采用 X 射线衍射仪(Rigaku Ultima IV)进行物相分析,铁电性能通过 RADIANT 铁电测试系统在 1 Hz 频率下测量 $P\text{-}E$ 回线。介电特性使用 Agilent E4980A 阻抗分析仪在 $1\sim 200\text{ kHz}$ 频率范围和室温至 773 K 温区内测定,同步检测介电常数 ϵ_r 和损耗因子 $\tan\delta$ 值。

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构与微观形貌

图 1 所示为 $\text{BFO}\text{-}\text{BTO} + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 样品衍射角在 $20^\circ\sim 80^\circ$ 范围的 XRD 图谱。结果显示, $\text{BFO}\text{-}\text{BTO} + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 陶瓷属于钙钛矿结构。XRD 图谱右图为 2θ 在 $38.5^\circ\sim 39.5^\circ$ 局部放大图,显然, Mn0 和 Mn05 两个样品在衍射角 39° 附近呈现(111)和(202)两个特征峰,这表明, $\text{BFO}\text{-}\text{BTO} + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 陶瓷均为菱方相和立方相共存结构。另外经过比对,发现 Mn05 样品 XRD 衍射峰相较于 Mn0 轻微向左进行了偏移,

这一情况表明, Mn 离子取代了 BFO-BTO 中的 Fe 离子或者 Ti 离子, 并发生了晶格畸变[25] [26]。

BFO-BTO + $x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 陶瓷体系的显微结构表征结果如图 2 所示。显微分析显示该体系呈现生长致密的多晶特征, 具有均匀的颗粒状晶体结构, 晶界结合紧密且表面平整度优异, 表明材料具有较高的致密化程度。为探究 MnO_2 掺杂效应, 本研究运用 Image J 软件基于线性截距法进行晶粒定量分析。图 2(a), 图 2(b)插图的统计结果表明, Mn0 至 Mn05 样品的平均晶粒尺寸分别为 $4.18\ \mu\text{m}$ 和 $2.67\ \mu\text{m}$, 呈现随掺杂量增加而尺寸缩减的趋势。结合本课题组前期研究[24]的 X 射线光电子能谱分析发现当 MnO_2 掺杂量超过一定值时, 锰离子开始进入晶格内部。这种分布特征证实了锰元素的掺杂具有显著的晶粒生长抑制作用, 且其抑制效应与掺杂浓度呈正相关关系。研究结果表明, 通过调控掺杂剂浓度可有效实现陶瓷微观结构的精细调控。

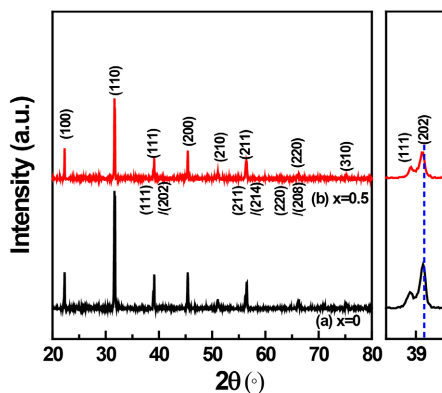


Figure 1. XRD patterns of $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3 + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ samples: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.5$

图 1. $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3 + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 样品的 XRD 图谱: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.5$

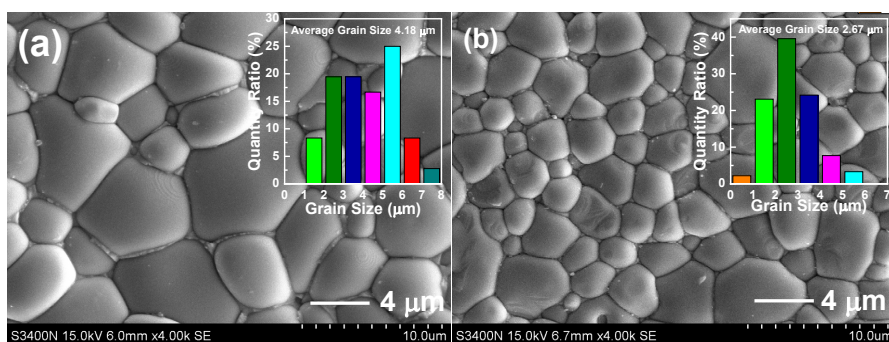


Figure 2. SEM images of $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3 + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ samples: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.5$

图 2. $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3 + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 样品的 SEM 形貌图: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.5$

3.2. 变温介电分析

图 3 为在不同频率(1~200 kHz)下, BFO-BTO + $x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 样品在温度为 290~780 K 范围与温度相关的相对介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 。如图所示, BFO-BTO + $x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 陶瓷体系在 Mn 掺杂量变化时呈现显著相变特征。未掺杂样品(Mn0)的介电温谱显示双峰特征: 560 K 附近的低温宽峰(T_{m1})对应菱方相至赝立方相的结构相变, 而 703 K 处的高温峰(T_{m2})标志着赝立方相向立方顺电相的转变。值得注意的是, Mn05 样品($x = 0.5$)仅观测到 620 K 附近的单介电宽峰, 该峰对应赝立方相与菱方相间的铁电相变, 而 T_{m2}

因测试温区上限(773 K)未显现。在固定 1 kHz 测试频率下, Mn0 和 Mn05 样品首次相变温度分别为 561 K 和 619 K, 对应相对介电常数峰值分别为 4265 和 11,717。数据表明, Mn^{4+} 掺杂浓度提升不仅使相变温度向高温区迁移, 同时显著增强介电响应强度。进一步分析发现, Mn05 样品介电峰呈现频率热激活特性 - 随测试频率增加, 峰位向高温方向移动, 此现象符合典型弛豫型铁电体的介电行为特征。此外, 体系介电损耗值直接反映材料绝缘性能优劣, 其数值降低表明 Mn 掺杂可有效优化陶瓷品质因子。从图 3 可看出 BFO-BTO + $x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 陶瓷在低温时的损耗较小, 在 313 K 时, 样品的损耗分别为 0.128 和 0.137 (对应样品分别为 Mn0, 和 Mn05)。其中, Mn0 样品在中温区 500 K 附近出现较为明显的宽化损耗峰, 这可能与铁电体中畴壁运动引起的能量耗散相关。另一方面, 不同频率下, 所有样品的 $\tan\delta$ 随着温度的升高(≥ 550 K)也随之增大。在高温阶段, 由于热激发导致的氧空位缺陷产生, 此时电导损耗主导, 因此高温区介电损耗指数上升。另外 Mn05 样品在高温区的 $\tan\delta$ 明显要比纯 BF-BT 陶瓷高, 说明锰离子的掺杂有利于抑制氧空位的的生成, 从而降低高温电导损耗[24]。

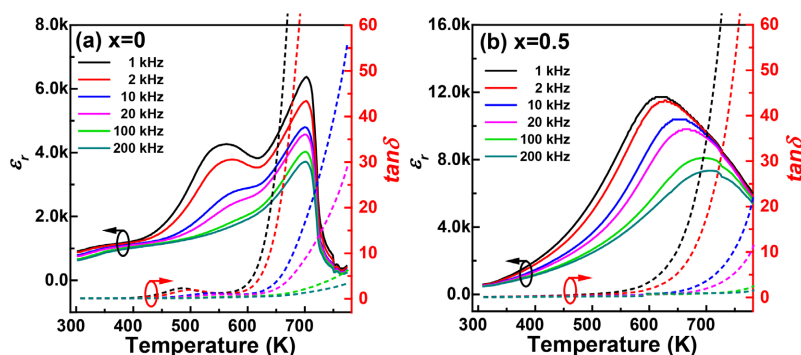


Figure 3. Permittivity and loss tangent as a function of temperature and frequency for $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3 + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ samples: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.5$

图 3. $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3 + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 样品的相对介电常数和介电损耗随温度和频率变化图谱: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.5$

3.3. 室温铁电性分析

图 4 展示了室温条件下 BFO-BTO + $x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 陶瓷体系在 1 Hz 测试频率下的电场依赖特性。实验数据显示, 该体系最大极化强度($P_{\max}$)随外加电场增强呈现显著增长趋势, 其物理机制源于强电场促进偶极子定向排列的极化激活效应。当电场强度达到 90 kV/cm 时, 所有样品的 $P_{\max}$ 均突破 $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 量级, 表现出良好的铁电极化能力。值得注意的是, Mn05 样品展现出更优异的极化特性, 在相同电场下其剩余极化强度 P_r 和 $P_{\max}$ 均显著高于未掺杂样品 Mn0, 这证实了 Mn^{4+} 掺杂对晶格畸变及畴结构调控的积极作用。当电场强度达到 120 kV/cm 时, Mn05 最大极化强度达到 $51.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, Mn0 的最大极化强度为 $40.81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。这是由于 Mn 离子(如 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$)的离子半径与 BiFeO_3 中的 Fe^{3+} 离子或 BaTiO_3 中的 Ti^{4+} 离子半径存在差异, 掺杂后会导致局部晶格畸变, 尤其是氧八面体(FeO_6 或 TiO_6)的倾斜或旋转模式发生变化, 这种局部的晶格畸变可能打破原有结构的对称性, 诱导更强的饱和极化(P_s), 从而提高剩余极化强度 P_r [2] [23]。另外, 极化强度可能受到氧空位浓度的影响, Mn 离子作为多价态离子掺杂可能 Mn^{3+} 离子取代 Fe^{3+} , 这时不需要电荷补偿, 但如果 Mn^{2+} 离子取代 Fe^{3+} , 则需要氧空位来维持电荷平衡。适量的氧空位可能减少空间电荷的屏蔽效应, 从而增强自发极化和剩余极化强度。除以上两种增益铁电性能的原因以外, 在 BiFeO_3 含量较高的电介质体系中, Mn 掺杂可能调节磁电耦合效应, 间接影响铁电性能。众多研究报道表明, P_s 和 P_r 的变化可能更多直接来源于铁电相的优化[27]。

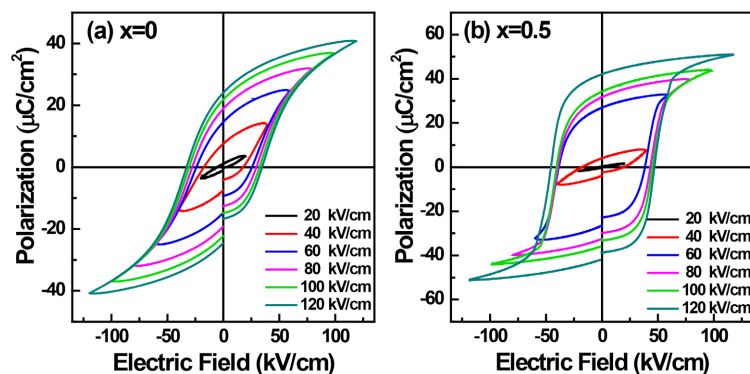


Figure 4. The P - E hysteresis loops for $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3 + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ ceramics with different electric field at room temperature

图 4. $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3 + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 陶瓷在不同电场下的室温电滞回线

3.4. 变温铁电性分析

为进一步研究掺 Mn 离子 BFO-BTO 基体系极化强度增强的核心机制，我们对样品在 313~353 K 温度范围内的铁电电滞回线进行了测试，图 5(a)和图 5(b)为 Mn0 样品在 50 kV/cm 和 60 kV/cm 电场条件下的变温电滞回线，图 5(c)和图 5(d)为 Mn05 样品在 50 kV/cm 和 60 kV/cm 电场条件下的变温电滞回线。从图 4 和图 5 显示结果中不难发现，在电场较低的情况下，Mn0 和 Mn05 样品的极化强度无明显区别，但在

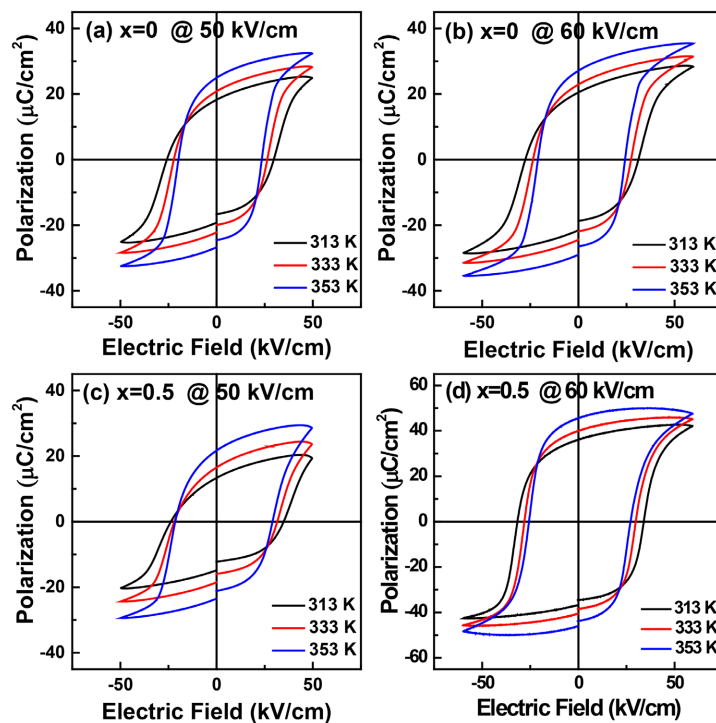


Figure 5. The P - E hysteresis loops for $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3 + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ ceramics with different temperature under different electric field intensities: (a) $x = 0$ at 50 kV/cm; (b) $x = 0$ at 60 kV/cm; (c) $x = 0.5$ at 50 kV/cm; (d) $x = 0.5$ at 60 kV/cm

图 5. $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3 + x\text{wt}\%\text{MnO}_2$ 陶瓷在不同电场强度下的变温电滞回线：(a) $x = 0$ at 50 kV/cm; (b) $x = 0$ at 60 kV/cm; (c) $x = 0.5$ at 50 kV/cm; (d) $x = 0.5$ at 60 kV/cm

电场升高后, 掺 Mn 离子的样品极化强度明显高于未掺杂的 Mn0 样品。这可能是因为电场强度较低时, 畴壁运动被束缚, 掺杂前后样品极化强度无明显区别, Mn 离子掺入引起局部晶格畸变可能在高电场下增强晶格柔性和极化耦合, 促进更大极化位移。此外, 从测试结果可以看出, BFO-BTO + xwt%MnO₂ 陶瓷在同一电场条件下, 饱和极化强度和剩余极化强度会随着温度的升高而增大, 与此同时, 矫顽场会随着温度的升高而明显降低。例如, Mn0 样品在 60 kV/cm 条件下, 353 K 时 P_s 和 P_r 分别为 35.48 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 27.12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 对应的矫顽场分别为 24.23 kV/cm。Mn05 样品在 60kV/cm 条件下, 353 K 时 P_s 和 P_r 分别为 48.02 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 45.57 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 对应的矫顽场分别为 27.05 kV/cm。一般而言, 温度升高, 极化强度增强有以下几种机制, 一是氧空位对极化的屏蔽作用在高温下被抑制, 使得极化反转更充分; 二是高温下畴壁的运动阻力降低(通常伴随升温后矫顽场的降低), 进而使得极化反转更彻底; 三是铁电相结构随温度的变化或升温引起晶格膨胀引起的极化强度增强; 四是以上几种机制的协同作用[20][21]。在常温时, Mn 离子掺杂对样品极化强度影响显著, 不能排除 Mn 离子引入导致晶格畸变引发的极化增强; 结合介电损耗的结果分析, 氧空位对极化的屏蔽作用在高温极化增益也应该起到一定作用; 变温电滞回线的矫顽场降低也能说明高温畴壁运动阻力降低促进了极化翻转更彻底。综上, 可以推出, BFO-BTO + xwt%MnO₂ 陶瓷高温极化强度增益为高温下氧空位对极化的屏蔽作用、畴壁的运动阻力降低和晶相结构变化三种机制协同作用的结果。

4. 结论

本文采用高温固相反应方法制备了 BFO-BTO + xwt%MnO₂ 陶瓷, 并对其晶相结构、变频变温介电性、室温铁电性和变温铁电性进行了系统分析。通过分析 XRD 衍射峰的显示结果发现, Mn 离子取代了 BFO-BTO 中的 Fe 离子或者 Ti 离子, Mn05 陶瓷发生了晶格畸变。通过分析高温区的介电损耗图谱, 发现锰离子的掺杂有利于抑制氧空位的生成, 从而降低高温电导损耗。最后, 综合 Mn 离子引入对 BFO-BTO 体系陶瓷的介电性、室温铁电和变温铁电的影响规律, 可以推出, BFO-BTO + xwt%MnO₂ 陶瓷高温极化强度增益为高温下氧空位对极化的屏蔽作用、畴壁的运动阻力降低和晶相结构变化三种机制协同作用的结果。本研究内容, 探索了 Mn 离子引入对 BFO-BTO 体系陶瓷电学性能的影响规律, 为开发高性能铁电材料提供新思路。

基金项目

广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(项目编号: 2023KY1088)、广西第一批青苗人才普惠性支持政策科研启动项目、柳州市科技计划项目(项目编号: 2024SB0505G001)、柳州职业技术大学 2022 年度高层次人才科研启动项目(项目编号: 2022GCQD03)、柳州职业技术大学校级科研项目(项目编号: 2023KB15)。

参考文献

- [1] 南策文. 多铁性材料研究进展及发展方向[J]. 中国科学: 技术科学, 2015, 45(4): 339-357.
- [2] Meng, K., Li, W., Tang, X., Liu, Q. and Jiang, Y. (2021) A Review of a Good Binary Ferroelectric Ceramic: Ba-TiO₃-BiFeO₃. *ACS Applied Electronic Materials*, **4**, 2109-2145. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00109>
- [3] Khasbulatov, S., Kallaev, S., Gadjeiev, H., Omarov, Z., Bakmaev, A., Verbenko, I., et al. (2020) Thermophysical Properties of BiFeO₃/REE Multiferroics in a Wide Temperature Range. *Journal of Advanced Dielectrics*, **10**, Article ID: 2060019. <https://doi.org/10.1142/s2010135x2060019x>
- [4] 张北桥, 邓朝勇. 溶胶凝胶制备的铁酸铋基薄膜及其性能表征[J]. 物理化学进展, 2024, 13(1): 19-24.
- [5] Xun, B., Song, A., Yu, J., Yin, Y., Li, J. and Zhang, B. (2021) Lead-free B BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics with High Curie Temperature: Fine Compositional Tuning across the Phase Boundary for High Piezoelectric Charge and Strain Coefficients.

- ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 4192-4202. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c20381>
- [6] Neaton, J.B., Ederer, C., Waghmare, U.V., Spaldin, N.A. and Rabe, K.M. (2005) First-Principles Study of Spontaneous Polarization in Multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B*, **71**, Article ID: 014113. <https://doi.org/10.1103/physrevb.71.014113>
 - [7] Khesro, A., Boston, R., Sterianou, I., Sinclair, D.C. and Reaney, I.M. (2016) Phase Transitions, Domain Structure, and Pseudosymmetry in La- and Ti-Doped BiFeO₃. *Journal of Applied Physics*, **119**, Article ID: 054101. <https://doi.org/10.1063/1.4940391>
 - [8] Leontsev, S.O. and Eitel, R.E. (2009) Dielectric and Piezoelectric Properties in Mn-Modified (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, 2957-2961. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03313.x>
 - [9] 王磊. BiFeO₃-BaTiO₃ 基无铅压电陶瓷电导与应变性能研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2020.
 - [10] Kumar, M.M., Srinivas, A. and Suryanarayana, S.V. (2000) Structure Property Relations in BiFeO₃/BaTiO₃ Solid Solutions. *Journal of Applied Physics*, **87**, 855-862. <https://doi.org/10.1063/1.371953>
 - [11] 易文斌. BiFeO₃-BaTiO₃ 基无铅压电陶瓷掺杂改性研究[D]: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2021.
 - [12] Ren, Y., Liu, H., Liu, F. and Liu, G. (2021) Tuning of Electric and Magnetic Properties of BiFeO₃-SrTiO₃ Solid Solution Ceramics by Site-Specific Doping of Mn. *Journal of Alloys and Compounds*, **877**, Article ID: 160239. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160239>
 - [13] Higuchi, T., Sakamoto, W., Itoh, N., Shimura, T., Hattori, T. and Yogo, T. (2008) Valence State of Mn-Doped BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics Probed by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy. *Applied Physics Express*, **1**, Article ID: 011502. <https://doi.org/10.1143/apex.1.011502>
 - [14] Yang, T., Wei, J., Sun, Z., Li, Y., Liu, Z., Xu, Y., *et al.* (2022) Design of Oxygen Vacancy in BiFeO₃-Based Films for Higher Photovoltaic Performance. *Applied Surface Science*, **575**, Article ID: 151713. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151713>
 - [15] Hai, L. and Liu, H. (2022) Effects of Mn Doping on Electrical Properties of BiFeO₃-SrTiO₃ Solid Solution. *Solid State Communications*, **343**, Article ID: 114652. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114652>
 - [16] Liu, X., Xu, Z., Qu, S., Wei, X. and Chen, J. (2008) Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of Mn-Doped 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ Solid Solution. *Ceramics International*, **34**, 797-801. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.09.029>
 - [17] Yang, H., Zhou, C., Liu, X., Zhou, Q., Chen, G., Li, W., *et al.* (2013) Piezoelectric Properties and Temperature Stabilities of Mn- and Cu-Modified BiFeO₃-BaTiO₃ High Temperature Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **33**, 1177-1183. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.11.019>
 - [18] Li, Q., Wei, J., Cheng, J. and Chen, J. (2016) High Temperature Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Mn-Modified BiFeO₃-BaTiO₃ Lead-Free Ceramics. *Journal of Materials Science*, **52**, 229-237. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0325-6>
 - [19] Li, Q., Cheng, J. and Chen, J. (2016) Reduced Dielectric Loss and Enhanced Piezoelectric Properties of Mn Modified 0.71BiFeO₃-0.29BaTiO₃ Ceramics Sintered under Oxygen Atmosphere. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 1370-1377. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5670-3>
 - [20] Cen, Z., Zhou, C., Yang, H., Zhou, Q., Li, W. and Yuan, C. (2013) Structural, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Mn-Modified BiFeO₃-BaTiO₃ High-Temperature Ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **24**, 3952-3957. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1346-4>
 - [21] Wei, J., Fu, D., Cheng, J. and Chen, J. (2017) Temperature Dependence of the Dielectric and Piezoelectric Properties of xBiFeO₃-(1-x)BaTiO₃ Ceramics near the Morphotropic Phase Boundary. *Journal of Materials Science*, **52**, 10726-10737. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1280-6>
 - [22] Jiang, X., Li, L., Chen, C., Wang, X. and Li, X. (2013) Effects of Mn-Doping on the Properties of (Ba_{0.92}Ca_{0.08})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ Lead-Free Ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **574**, 88-91. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.048>
 - [23] 訾玉宝, 焦兴利, 王海峰, 刘亲壮, 殷志珍, 张福恒, 黄振, 吴文彬. Mn 掺杂对多铁性 BiFeO₃ 薄膜铁电性能以及漏电流的影响[J]. 低温物理学报, 2009, 31(4): 280-285.
 - [24] 汤卉, 牛翔, 杨志朋, 彭小草, 赵小波, 姚英邦, 陶涛, 梁波, 唐新桂, 鲁圣国. 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[J]. 物理学报, 2022, 71(14): 286-295.
 - [25] Kim, D.J., Lee, M.H. and Song, T.K. (2019) Comparison of Multi-Valent Manganese Oxides (Mn⁴⁺, Mn³⁺, and Mn²⁺) Doping in BiFeO₃-BaTiO₃ Piezoelectric Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **39**, 4697-4704. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.013>
 - [26] Jabeen, F., Shahid, R., Khan, M.S. and Pandey, R. (2022) Effect of Mn Doping on the Structural, Spectral, Electrical, Ferromagnetic and Piezoelectric Properties of 0.7BFO-0.3BTO Lead-Free Ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*,

-
- 917**, Article ID: 165303. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165303>
- [27] Wang, M. and Xu, Z. (2022) Effect of Mn Doping on the Structural, Dielectric, and Multiferroic Properties of BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Journal of Magnetism*, **27**, 7-17. <https://doi.org/10.4283/jmag.2022.27.1.007>