

# 钆掺杂对 $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的结构、介电性能和多铁性能的影响\*

杨如霞<sup>1)</sup> 卢玉明<sup>1)†</sup> 曾丽竹<sup>1)</sup> 张禄佳<sup>1)</sup> 李冠男<sup>2)‡</sup>

1) (西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

2) (西南大学材料与能源学院, 重庆 400715)

(2020年2月4日收到; 2020年3月2日收到修改稿)

采用固相烧结法制备了不同 Gd 掺杂含量的  $0.7\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$  ( $\text{BG}_x\text{FG-BT}$ ,  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷, 系统研究了 Gd 掺杂对  $\text{BG}_x\text{FG-BT}$  陶瓷的晶体结构、微观形貌、介电性能以及多铁性能的影响. 通过 X 射线衍射图谱分析、扫描电镜形貌分析、X 射线光电子能谱分析等工具表明, Gd 掺杂会使  $\text{BG}_x\text{FG-BT}$  陶瓷由菱面体 ( $R3c$ ) 结构转变为立方 ( $P4mm$ ) 结构, 晶粒尺寸会明显减小, 从未掺入 Gd 时的  $6.2 \mu\text{m}$  降低到约  $3.2 \mu\text{m}$  左右, 同时发现少量的 Gd 掺杂能够抑制  $\text{BFG-BT}$  陶瓷中  $\text{Fe}^{2+}$  离子的产生, 减少氧空位的存在. 最终导致, 在适量的 Gd 掺杂下, 陶瓷的介电性能和铁电性能均得到明显改善. 适量的 Gd 掺杂可使介电常数增加、介电损耗减少、电滞回线形状改善、剩余电极化强度增加 (最高达  $9.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). 同时, 在磁性能方面, Gd 掺杂陶瓷均表现铁磁性, 剩余磁极化强度与饱和磁化强度均有显著提高.

**关键词:** 多铁材料, 介电性能, 铁电性, 铁磁性

**PACS:** 77.84.-s, 77.22.-d, 75.60.-d

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200175

## 1 引言

近年来, 铁磁性、铁电性以及铁弹性共存的多铁材料, 由于其在传感器、执行器、调制器、开关等方面具有潜在的应用价值而受到了广泛关注<sup>[1-6]</sup>. 大部分多铁材料奈尔温度和居里温度较低, 其实际应用受到了极大的限制. 而  $\text{BiFeO}_3$  在室温下具有较高的铁电居里温度 ( $T_C = 830 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和反铁磁奈尔温度 ( $T_N = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[7]</sup>. 然而, 在  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷中还存在一些亟待解决的问题. 首先, 由于  $\text{Bi}^{3+}$  离子易挥发和  $\text{Fe}^{3+}$  离子易发生价态变化, 难以制备得到单相的  $\text{BiFeO}_3$ . 其次,  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷中  $\text{Fe}^{3+}$  离子

变为  $\text{Fe}^{2+}$  离子, 易产生氧空位导致材料的漏电流大、电阻率低. 再次,  $\text{BiFeO}_3$  具有空间调制的螺旋磁结构, 周期为  $62-64 \text{ nm}$ . 这种结构容易造成大块样品中整体宏观磁矩的削弱或消失, 即铁磁性减弱或丧失<sup>[8]</sup>.

为了解决  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷材料存在的上述问题, 通过掺杂方法可以提高它的多铁性能. 目前主要有两种方法, 第一种是在  $A$  位、 $B$  位进行元素掺杂 (如  $\text{La}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ga}$  等)<sup>[9-12]</sup>, 以抑制杂相和氧空位的生成, 同时破坏其固有的螺旋反铁磁自旋结构, 增强其多铁性. Makoed 等<sup>[13]</sup> 发现  $\text{Eu}$  掺杂  $\text{BiFeO}_3$  可以引起其结构从三方的  $R3c$  向正交结构  $Pn21a$  转变, 使其剩余磁化强度达到

\* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51802270, 51501159) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: XDJK2019C111, XDJK2019C003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [ymlu@swu.edu.cn](mailto:ymlu@swu.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [liguannan@swu.edu.cn](mailto:liguannan@swu.edu.cn)

0.18 emu/g ( $1 \text{ emu/g} = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ), 材料的铁磁性显著提高. Wang 等<sup>[14]</sup>通过理论计算研究了 Co 进入  $\text{BiFeO}_3$  超晶格后材料的电子结构和磁性, 并预言了磁电耦合效应的存在, 其值约为  $4.2 \times 10^{-10} \text{ G} \cdot \text{cm}^2/\text{V}$ . 第二种是  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷与其他具有强铁电性的  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿陶瓷 (如  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  等)<sup>[15-17]</sup> 复合, 形成二元或三元固溶体体系, 破坏其螺旋反铁磁自旋结构, 从而提高铁电、铁磁性能及其温度稳定性. 在第二种方法中, 常常将具有优良介电、压电和铁电性能的  $\text{BaTiO}_3$  与  $\text{BiFeO}_3$  按不同比例复合, 获得不同组分的  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  固溶体, 发现在特定组分下其多铁性能将大幅改善<sup>[18-20]</sup>. 比如, Buscaglia 等<sup>[21]</sup>成功制备了  $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$  陶瓷体系, 发现  $0.7\text{BiFeO}_3$ - $0.3\text{BaTiO}_3$  组分陶瓷在室温下具有高的介电常数和良好的铁电铁磁性能, 对应的结构为准立方晶体. Zhou 等<sup>[22]</sup>报道了  $\text{Bi}_{1-x}(\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $0.25 \leq x \leq 0.35$ ) 样品存在从三方  $R3c$  结构向四方的  $P4mm$  结构转变, 当  $x$  处于  $0.29 \leq x \leq 0.31$  中的准同型相界 (MPB) 区间时, 材料的多铁性质达到最优. Zhao 等<sup>[23]</sup>发现在  $(1-x)\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$  陶瓷中, 当  $x$  处于  $0.275 \leq x \leq 0.325$  范围内, Ba, Ti 共掺杂能够抑制氧空位和  $\text{Fe}^{2+}$  形成, 进一步减少漏电流, 并提高其介电、铁电以及铁磁特性. 在此最优组分固溶体基础上, 人们希望通过元素掺杂的方法进一步提高其性能优化的空间. 比如, Liu 等<sup>[24]</sup>研究了 Ga 掺杂的  $0.7\text{BiFeO}_3$ - $0.3\text{BaTiO}_3$  陶瓷, 发现当 Ga 的含量小于 0.05 时, 样品的烧结能力得到提升, 并且晶粒尺寸增大且更致密; Ga 的含量大于 0.05 时, 其烧结温度降低, 晶粒尺寸减小, 从而减弱了铁电和介电性能; 当 Ga 的含量为 0.05 时, 样品的铁电和介电性能较好, 得到最优组分  $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ - $0.3\text{BaTiO}_3$ .

以往报道, 在 Bi 位上掺杂稀土元素 Gd 能够有效地降低陶瓷的晶粒尺寸并提高材料的介电、铁电以及铁磁性能<sup>[25,26]</sup>. 除此之外, 稀土元素 Gd 电负性相对较低, Gd 掺杂还有可能改善 Fe 离子的价态情况. 因此, 我们采用固相烧结法, 在组分  $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ - $0.3\text{BaTiO}_3$  基础上进行 Gd 的 A 位阳离子掺杂合成了  $0.7\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ - $0.3\text{BaTiO}_3$  ( $\text{BG}_x\text{FG-BT}$ ,  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷样品, 并系统地研究了 Gd 掺杂对

$\text{BG}_x\text{FG-BT}$  陶瓷的晶体结构、微观形貌、元素价态、介电、铁电以及铁磁性能的影响.

## 2 实验过程

采用传统的固相烧结法制备了  $\text{BG}_x\text{FG-BT}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 固溶体陶瓷. 用  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{BaCO}_3$  (99.95%),  $\text{TiO}_2$  (99.99%) 作为原材料, 按照化学式计量比称重混合. 在球磨机 (Mini-Mill Pulverisette 23, Fritsch) 中球磨 3 h 后放入马弗炉中, 在空气氛围中进行预烧, 烧结温度为  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 4 h. 预烧后的粉末进行二次球磨 2 h 后加入聚乙烯醇溶液 (8%) 作为粘结剂进行造粒, 以确保陶瓷材料的致密性. 在 20 MPa 的压力下制成直径 10 mm, 厚度 1 mm 的圆片, 在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  下保温 2 h 清除粘合剂, 随后升温到样品的烧结温度保温 2 h, 随炉冷却至室温获得样品. 由于掺杂量不同, 样品的烧结温度略有不同,  $x = 0, 0.05$  的样品烧结温度为  $955 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $x = 0.1-0.2$  的样品烧结温度为  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

利用 X 射线衍射仪 (XRD, 6100, Shimadzu, Japan) 表征陶瓷样品的晶体结构. 利用电子扫描电镜 (SEM, JSM 6610, Jeol, Japan) 观测样品表面的微观形貌. 通过阿基米德法测量陶瓷样品的密度. X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha+) 表征陶瓷样品 Fe 元素价态的变化. 为了测试样品的电性能, 将烧结好的陶瓷表面打磨平整光滑, 然后在样品表面刷上导电银胶, 烘干后在  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 10 min 制成电极. 采用精密 LCR 表 (E4980 AL, Keysight, USA) 测试样品从  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  到  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  在 10 kHz, 100 kHz 和 1 MHz 下的介电性能. 铁电性能测试利用铁电分析仪 (TF analyzer 2000 E, aixACCT, Germany) 完成. 使用综合物理性能测量系统 (PPMS, Quantum Design, USA) 表征室温下陶瓷样品的铁磁性能.

## 3 结果与讨论

图 1(a) 给出了  $\text{BG}_x\text{FG-BT}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷的 XRD 图谱. 可观察到, 除了  $x = 0.2$  的样品中出现少量杂相  $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$  (PDF # 42-0201) 外, 所有陶瓷均为单相结构. 据报道,

BiFeO<sub>3</sub> 高于 67%, BF - BT 固溶体为菱方结构<sup>[27]</sup>, 当 Gd 含量为 0 时, BFG-BT 为菱面体 (*R3c*) 结构, 我们得到的 XRD 结果与其他报道一致<sup>[24]</sup>. 如图 1(b) 所示, 在 BG<sub>x</sub>FG - BT 陶瓷中, 随着 Gd 含量的增加, 峰位整体向右偏移, 说明其晶格收缩; 如图 1(b) 与图 1(c) 所示, (104) 峰与 (006) 峰的消失, 以及图 1(d) 所示 (024) 峰的分裂, 说明其晶体结构发生了转变. 为了确定陶瓷样品的具体的结构变化, 利用 Rietveld 方法对 BG<sub>x</sub>FG-BT 陶瓷体系的 XRD 图谱进行精细的结构拟合. 精修结果表明未掺杂的陶瓷样品为菱方结构, 当  $x = 0.05$ — $0.2$  时样品为赝立方结构 (*P4mm*). 图 2(a) 和图 2(b) 分别为  $x = 0$  和  $x = 0.1$  时的精修结果. 其余样品精修结果与  $x = 0.1$  相近. 所有 XRD 结构拟合优值  $R_{wp}$  在 10.8—15.6% (< 20%) 之间, 从观察值和计算值的差值曲线可以看出精修拟合良好, 结果可靠. 表 1 给出了相关的晶胞参数, 各元素成分含量

与理论值都很接近. 未掺杂时, Bi:Fe:Ga:Ba:Ti 各元素比值为 0.646:0.65:0.031:0.296:0.31. 掺杂 Gd 后, 当  $x$  分别为 0.05, 0.1, 0.15 和 0.2 时, Bi:Gd:Fe:Ga:Ba:Ti 各元素的比值分别为 0.623:0.029:0.657:0.033:0.291:0.31, 0.599:0.062:0.662:0.031:0.287:0.312, 0.568:0.098:0.660:0.031:0.296:0.314 和 0.534:0.132:0.659:0.032:0.294:0.31. 从表 1 可知, 随着 Gd 掺杂量的增加, 陶瓷的晶胞体积逐渐变小, 这是由于 Gd<sup>3+</sup> (0.0938 nm) 的离子半径小于 Bi<sup>3+</sup> (0.103 nm) 的离子半径的缘故. 晶胞体积的减小也证明了 Gd 成功地进入了晶格当中.

图 3(a)—图 3(e) 为 BG<sub>x</sub>FG-BT ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷样品的 SEM 微观形貌图像. 使用 Image J 软件计算陶瓷的平均晶粒尺寸随掺杂量变化关系, 结果如图 3(f) 所示.  $x = 0, x = 0.05,$

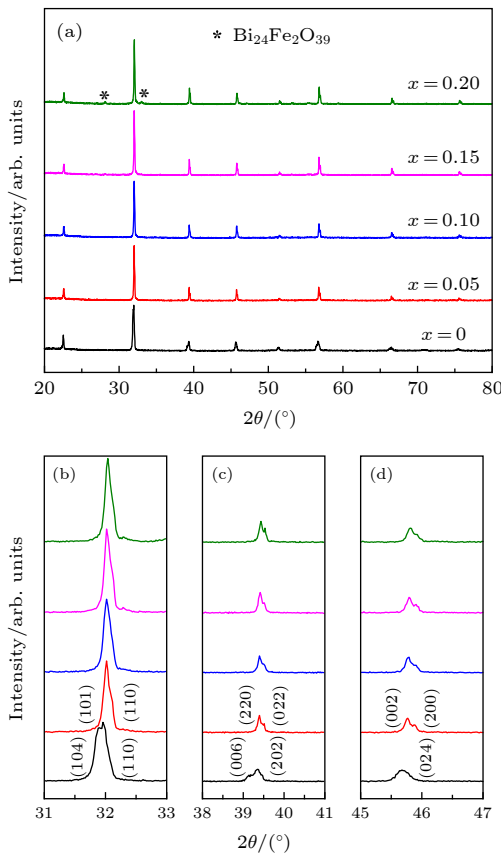


图 1 (a) BG<sub>x</sub>FG - BT ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷的 XRD 图谱; 样品在 (b) 32°, (c) 39.5° 和 (d) 45.7° 附近局部放大图

Fig. 1. (a) XRD patterns of BG<sub>x</sub>FG - BT ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) ceramics. Enlarged view of peaks at (b) 32°, (c) 39.5° and (d) 45.7°.

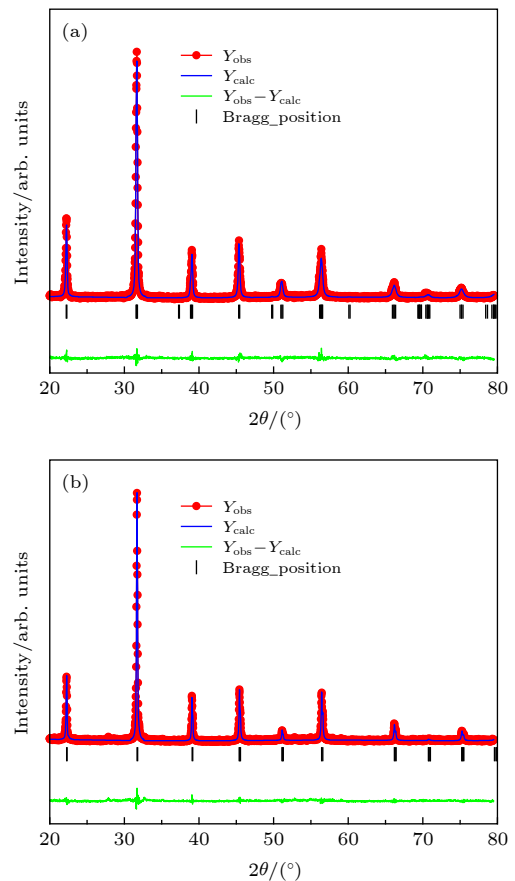


图 2 BG<sub>x</sub>FG - BT 陶瓷样品的 XRD 精修图谱 (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.1$ . 红色线、蓝色线和绿色线表示实验值、计算值及二者差值, 短竖线表示布拉格位置

Fig. 2. XRD refinement of the BG<sub>x</sub>FG - BT ceramics: (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.1$ . The red, blue, and green indicate the experimental, calculated and difference value, respectively. The short bars indicate the positions of Bragg positions.

表 1 Rietveld 精修获得的  $BG_xFG-BT$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷的晶胞参数  
Table 1. The lattice parameters obtained by Rietveld refinement for  $BG_xFG-BT$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ).

$x$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$R_{\text{wp}}/\%$	$d/\%$
0	5.6428(5)	5.6428(5)	13.8896(16)	303.01(6)	7.601(8)	11.2	96.41
0.05	3.9886(4)	3.9886(4)	3.9923(11)	63.51(3)	7.508(4)	10.8	99.28
0.1	3.9879(3)	3.9879(3)	3.9902(15)	63.46(3)	7.454(3)	12.3	98.91
0.15	3.9875(4)	3.9875(4)	3.9899(8)	63.44(2)	7.421(4)	13.8	98.68
0.2	3.9872(6)	3.9872(6)	3.9890(11)	63.41(2)	7.377(3)	15.6	98.63

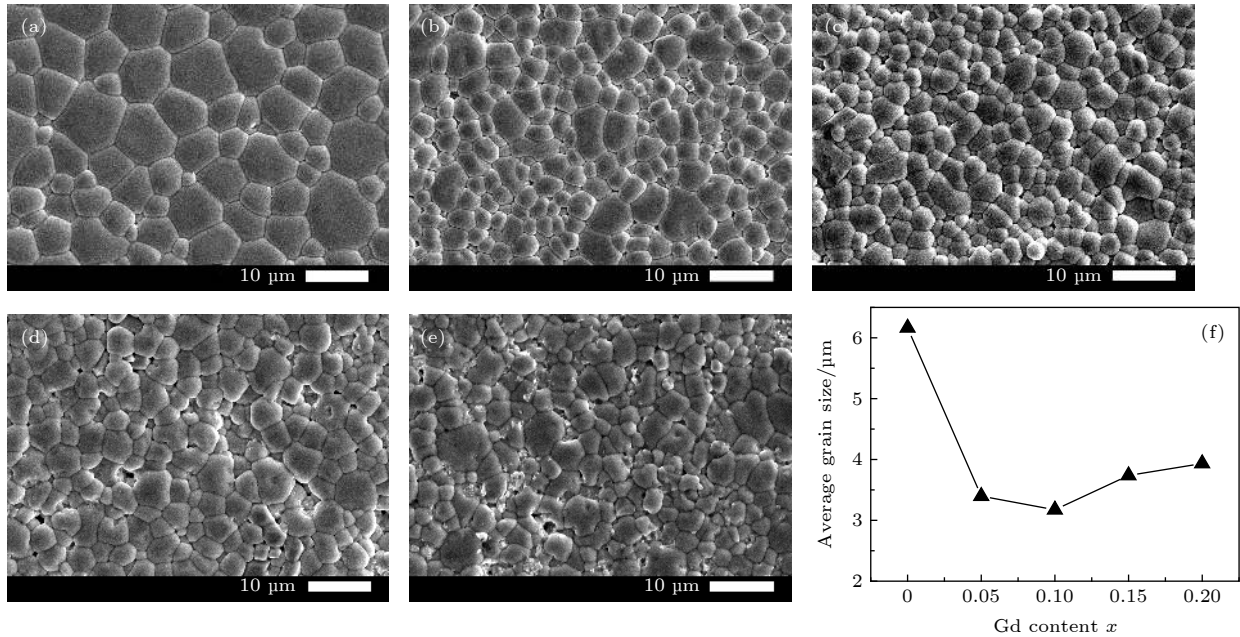


图 3  $BG_xFG-BT$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷的 SEM 图像 (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.05$ ; (c)  $x = 0.1$ ; (d)  $x = 0.15$ ; (e)  $x = 0.2$ ; (f) 平均晶粒尺寸随掺杂量变化的关系

Fig. 3. The SEM images of  $BG_xFG-BT$  ceramics: (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.05$ ; (c)  $x = 0.1$ ; (d)  $x = 0.15$ ; (e)  $x = 0.2$ ; (f) the composition dependence of average grain size.

$x = 0.1$ ,  $x = 0.15$  和  $x = 0.2$  的陶瓷平均晶粒尺寸分别为 6.2, 3.4, 3.2, 3.7 和 3.9  $\mu\text{m}$ . 从图 3(a)—图 3(e) 中可知, 在  $x = 0$  的样品中, 晶粒尺寸较大而且不均匀. 通过  $Gd^{3+}$  的取代, 陶瓷的晶粒尺寸迅速减小并且相对均匀. 这可能是  $Gd$  掺杂抑制了  $Bi$  元素的挥发, 降低了氧空位的浓度, 导致了氧离子扩散变慢, 从而抑制了晶粒生长 [28,29]. 而随着  $Gd$  掺杂量的增加, 陶瓷的晶粒尺寸变化并不明显. 当  $x \geq 0.15$  时, 晶粒尺寸略有变大, 陶瓷中有少量孔隙出现, 这是由于  $Gd^{3+}$  离子掺杂引起的晶格畸变导致的.  $Gd^{3+}$  (0.0938 nm) 的离子半径小于  $Bi^{3+}$  (0.103 nm) 的离子半径, 当  $Gd^{3+}$  掺杂量较高时晶体生长过程中收缩较大从而更易形成封闭的孔隙. 当  $x = 0-0.2$  时, 块体陶瓷样品的密度分别为 7.3286, 7.4544, 7.3727, 7.3236 和 7.2764  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 与表 1 中理论密度相比, 其相对密度均在 96% 以

上, 说明陶瓷样品合成致密.

$BiFeO_3$  陶瓷的多铁性很大程度上取决于阳离子的氧化态和氧空位的数量 [30]. 因此, 采用 XPS 对  $BG_xFG-BT$  陶瓷样品中的  $Bi$  和  $Fe$  元素进行测试分析, 通过以  $C$  为校准峰的荷电校正后, 拟合结果如图 4 所示. 图 4(a) 为  $BG_xFG-BT$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷样品的  $Bi$  4f 的高分辨率光谱, 位于 158.57 和 163.82 eV 的两个最强峰分别对应于  $Bi$  4f<sub>7/2</sub> 和  $Bi$  4f<sub>5/2</sub>, 所有陶瓷两个峰之间的间隔约为 5.25 eV, 随着  $Gd$  含量的增加保持不变, 这表明  $Bi$  元素以三价离子态稳定存在于陶瓷中. 图 4(b) 的  $Fe$  元素拟合结果可以说明  $Fe$  元素以 +2 价和 +3 价的离子态共存于样品中. 当  $x = 0-0.2$  时,  $Fe^{3+}$  离子的浓度百分比分别为 68.74%, 81.33%, 81.58%, 78.95% 和 75.46%. 随着  $x$  的增加,  $Fe^{3+}$  的浓度先增加后减少, 研究表明  $Fe^{2+}$  离子

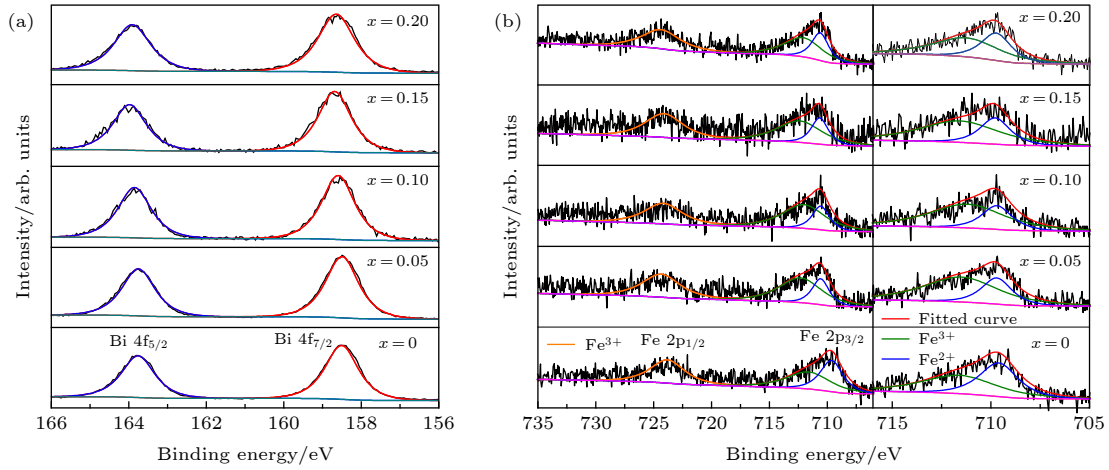


图 4 BG<sub>x</sub>FG - BT ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷的 XPS 图谱 (a) Bi 4f; (b) Fe 2p  
Fig. 4. XPS spectra of the (a) Bi 4f and (b) Fe 2p lines of BG<sub>x</sub>FG - BT ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$  and  $0.2$ ) ceramics.

浓度越大, 氧空位越多 [31]. 因此, Fe<sup>3+</sup>离子浓度的变化说明了 Gd<sup>3+</sup>的部分替代先降低了氧空位, 而过量的 Gd<sup>3+</sup>则引入了氧空位.

图 5(a)—图 5(e) 是 BG<sub>x</sub>FG-BT ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷的介电常数  $\epsilon_r$  和介电损耗  $\tan \delta$  在 10 kHz, 100 kHz 和 1 MHz 频率下随温度变化的曲线. 从图 5 可知, 随着频率的增加, 样品的介电常数  $\epsilon_r$  和介电损耗  $\tan \delta$  的值明显减小. 这是由于在不同的频率下, 极化机制不同引起的. 在低频下, 主要发生的是电子位移极化、离子位移极化以及空间电荷极化, 而在高频区影响极化的主要是电子位移极化, 样品在高频下的曲线变化也较为平缓. 此外, 随着温度的升高, 所有样品的介电常数  $\epsilon_r$  都出现了一个较宽的异常转变峰. 对于  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$  和  $0.2$  的样品, 异常峰  $T_m$  对应的温度分别为 235 °C, 283 °C, 292 °C, 325 °C 和 337 °C. 这个峰对应着反铁磁到顺磁的转变, 所对应的温度为奈尔温度 ( $T_N$ ). 这个峰的出现说明在陶瓷样品中存在着较强的磁电耦合 [32]. 随着  $x$  的增加  $T_N$  逐渐升高, 这是由于 Gd<sup>3+</sup>的掺杂导致陶瓷的晶格畸变, 晶体结构从三方 ( $R3c$ ) 向四方转变 ( $P4mm$ ), 磁畴的各向异性增强 [33], 从而导致奈尔温度随着 Gd 掺杂量的增加而升高. 在温度较低时, 所有样品均显示出低介电损耗, 但随温度升高损耗急剧增加, 这是在临界温度以上, 热活化的空间电荷极化和高温离子传导性共同作用的结果.

从图 5(a) 到图 5(e) 结果分析可知, 随着  $x$  的增加, 介电常数  $\epsilon_r$  先增大后减小, 介电损耗  $\tan \delta$  先减小后增大. 这说明 Gd 掺杂使得样品的介电性能

得到改善. 这种改善可能是由以下两种原因引起的: 首先, Gd 的掺入稳定了陶瓷的钙钛矿结构, 减少了 Bi 元素挥发, 从而降低了氧空位的含量. 当  $x > 0.10$  时, 从 XPS 结果可知, 样品内的氧空位含量增加, 因此介电常数先增加而后降低. 其次, Gd 掺入后晶粒尺寸明显减小. 当  $x = 0$  时, 晶粒尺寸相对较大, 小晶粒被大晶粒吞并同时晶界发生融合, 会产生较大的应力, 而应力会导致退极化能的产生, 使介电性能降低. 也有研究表明, 当晶粒尺寸较大时陶瓷样品中没有发现 90°畴的存在, 这也可能是晶粒较大而导致的退极化能产生 [34]. 当晶粒尺寸减小后, 晶界面积增加, 对电子散射增强, 进而增加了材料的电阻, 相应的介电损耗减小. 当  $x > 0.15$  时, 晶粒尺寸增加, 陶瓷样品中出现孔隙等缺陷, 相对密度降低, 这也导致了介电常数的减小, 损耗的增加. Gd 掺入后, Gd 的掺杂量对晶粒尺寸影响较小, 而介电性能主要受到氧空位含量、晶体缺陷以及相对密度等因素的影响.

图 6(a) 为 BG<sub>x</sub>FG-BT ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷的室温漏电流密度随电场的变化关系 ( $J-E$ ). 从图中可以看到, 未掺杂的陶瓷样品其漏电流较高, 随着 Gd 掺入, 漏电流明显降低. 说明 Gd 的掺入可以有效地降低 BFG - BT 陶瓷的漏电流. 在外加电场为 20 kV/cm 时,  $x = 0-0.2$  的漏电流分别为  $2.18 \times 10^{-4}, 2.35 \times 10^{-6}, 4.71 \times 10^{-6}, 5.16 \times 10^{-6}$  和  $5.43 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. 其中,  $x = 0.05$  的样品漏电流密度最小, 比未掺杂的样品降低了两个数量级. 根据 XPS 结果可知, Gd 的掺入可以有效地降低氧空位, 当  $x = 0.05$  和  $0.1$  时样品的氧空位较

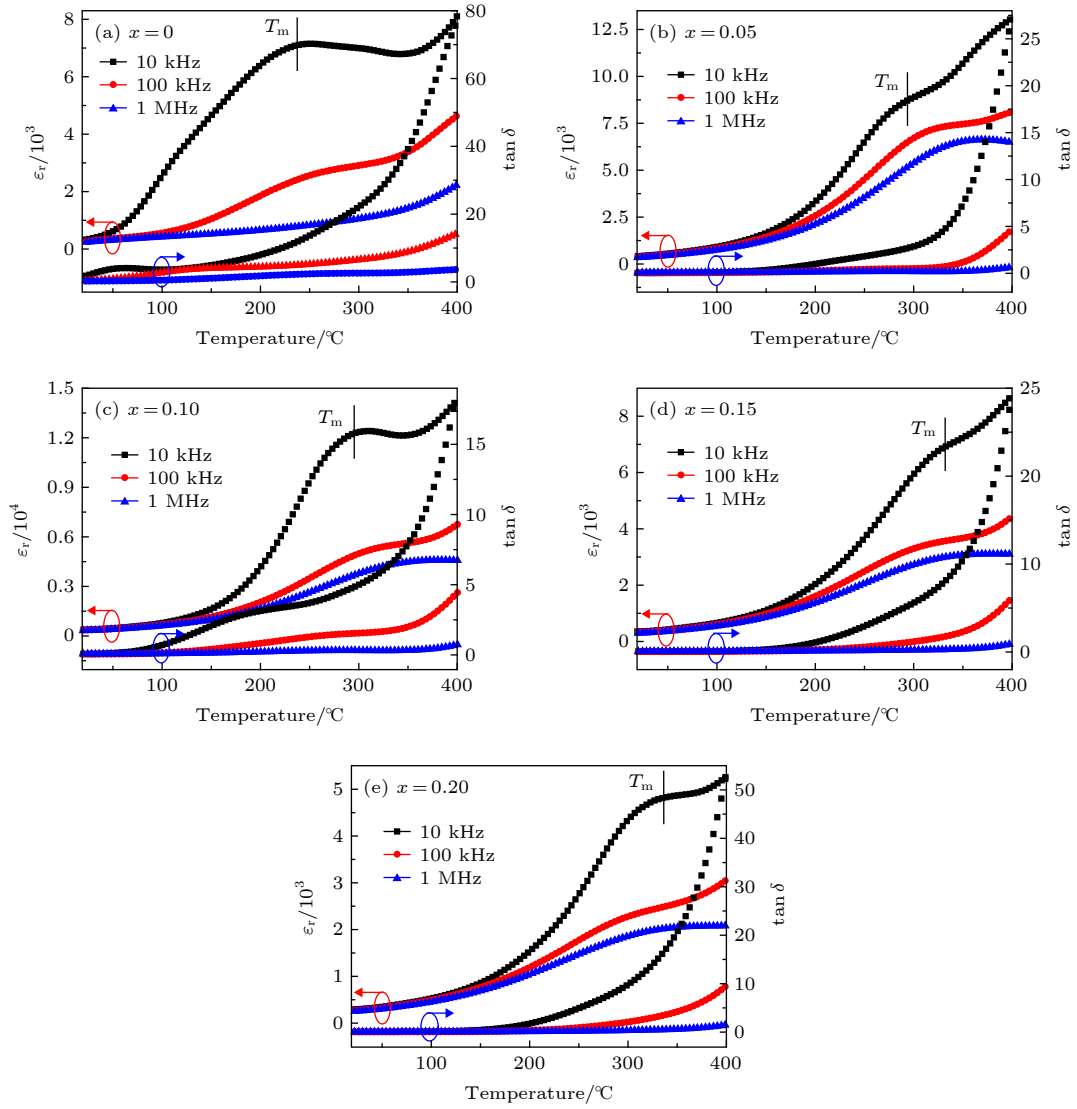


图 5 BG<sub>x</sub>FG - BT ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷样品在频率 10 kHz, 100 kHz 和 1 MHz 下的  $\epsilon_r$  和  $\tan \delta$  随温度的变化 (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.05$ ; (c)  $x = 0.1$ ; (d)  $x = 0.15$ ; (e)  $x = 0.2$   
 Fig. 5. Variation of  $\epsilon_r$  and  $\tan \delta$  with temperature at frequencies 10 kHz, 100 kHz and 1 MHz for BG<sub>x</sub>FG - BT: (a)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.1$ , (d)  $x = 0.15$ , (e)  $x = 0.2$ .

少, 但是  $x = 0.1$  的样品其相对密度比 0.05 略低, 因此当  $x = 0.05$  时, 样品获得了最小的漏电流密度 [35,36]. 此外, 从图 3 可知, Gd 掺杂减小了陶瓷的晶粒尺寸从而晶界增多, 使得样品的电阻增加 [37]. 虽然漏电流降低了两个数量级, 但与文献相比该漏电流仍然较大. 引起漏电流的原因, 主要是在制备样品的过程中, Bi<sup>3+</sup> 容易挥发产生晶格缺陷而形成氧空位, 导致 Fe<sup>3+</sup> 离子转变为 Fe<sup>2+</sup>, 从而产生高的漏电流. 在外加电场的作用下陶瓷中的氧空位会产生定向移动, 形成电导; 此外, 氧空位可以使陶瓷中产生一定量的空穴, 在外场作用下, 空穴的定向迁移形成电流. 从 XPS 结果可知, 虽然 Gd 掺杂减少了 Fe<sup>2+</sup> 离子的含量, 但是在掺杂样品中最少的

Fe<sup>2+</sup> 离子含量仍然达到了 18.42%. 这说明, 陶瓷材料中仍然存在着较多的氧空位, 引起了较大的漏电流.

为了进一步了解陶瓷的漏电流形成机制, 图 6(b) 给出了 BG<sub>x</sub>FG-BT ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷的电流密度对数 ( $\log J$ ) 随正向电压对数 ( $\log E$ ) 的变化关系. 可以看出, 二者呈明显的线性关系. 通过拟合, 得到直线的斜率分别是 1.23, 1.36, 1.15, 1.20 和 1.18. 所有的斜率均处于 1—2 之间, 表明样品中同时存在自由电荷与空间束缚电荷 [38]. 前者的迁移与欧姆定律相符, 斜率为 1, 后者的迁移率遵从空间电荷限制电流 (SCLC) 与电场关系公式 [39]:

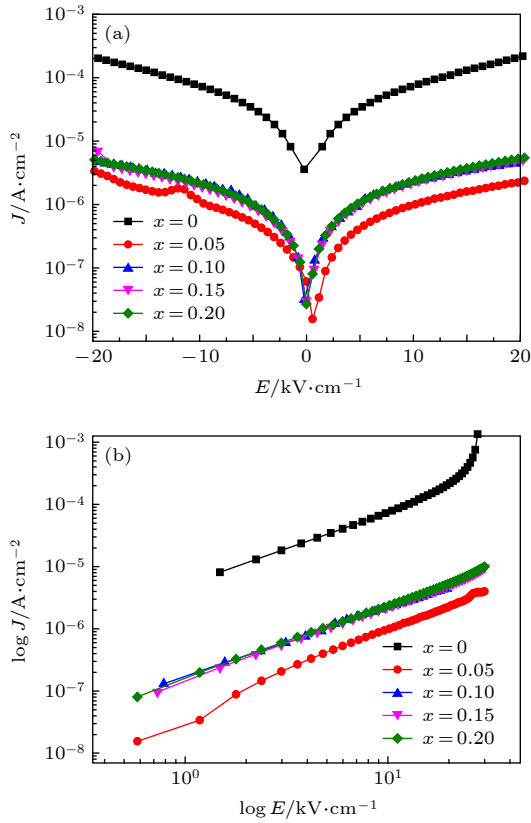


图 6 室温下  $BG_xFG-BT$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷样品 (a) 漏电流  $J$  随电场  $E$  的变化和 (b)  $\log J$  随  $\log E$  的变化

Fig. 6. Leakage current density  $J$  of the  $BG_xFG-BT$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) ceramic samples as a function of the electric field  $E$  at room temperature: (a)  $J$  vs  $E$ ; (b)  $\log J$  vs  $\log E$ .

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \left( \frac{E^2}{d} \right), \quad (1)$$

式中  $\mu$  是电荷的迁移率,  $d$  为样品的厚度,  $\varepsilon_r$  和  $\varepsilon_0$  分别是介质的相对介电常数和真空介电常数, 此时  $\log J$  随  $\log E$  的变化关系的直线斜率为 2. 当欧姆传导和空间电荷限制电流传导两种机制同时存在时, 直线斜率处于 1 与 2 之间. 而空间电荷限制电流则是由于 Gd 掺入时, 有非常少量的  $Gd^{3+}$  堆积在边界, 可以起到杂质的作用抑制晶粒生长, 如图 3(f) 所示. 从电极注入的电子被杂质俘获, 当外场较小时, 电荷被束缚而不能参与导电形成空间电荷. 当外场增大时, 被束缚的电荷脱离束缚参与导电而使漏电流增大.

$BG_xFG-BT$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷体系室温下的电滞回线如图 7 所示. 从图 7(a) 可知, 在最大外加电压为 10 和 20 kV 下未掺杂样品呈现出形状较差的圆形电滞回线, 最大剩余极化

强度为  $16.8 \mu C/cm^2$ . 此时, 由于存在较高的漏电流而无法获得常规的电滞回线. 虽然该样品的剩余极化强度最高, 但该值不是固有的, 而是由于氧空位等缺陷导致的较大的剩余极化<sup>[40,41]</sup>. 与未掺杂的 BFG-BT 陶瓷相比, Gd 掺杂样品的电滞回线形状得到明显的改善, 呈椭圆形状. 在外加电场为  $70 kV/cm$ , 所有样品并未出现明显的饱和特征. 当  $x = 0.05$  时, 其剩余极化强度 ( $P_r$ ) 为  $9.06 \mu C/cm^2$ , 自发极化强度 ( $P_s$ ) 为  $18.29 \mu C/cm^2$ , 矫顽力 ( $E_c$ ) 为  $27.91 kV/cm$ , 随着  $x$  的增加, 剩余极化强度逐渐降低, 说明少量的 Gd 掺杂能够有效地改善陶瓷的铁电性. Gd 的掺入减少了氧空位, 抑制了 Fe 变价, 降低了漏电流, 从而提高了铁电性. 然而, 从 XPS 结果可知, 随着 Gd 含量的增加,  $Fe^{2+}$  离子含量增多, 漏电流增大, 铁电性能下降. 此外, 当  $x > 0.05$  时, 陶瓷样品的合成温度升高, 在该烧结温度下制备的陶瓷铁电畴不容易翻转, 使其剩余极化强度降低.

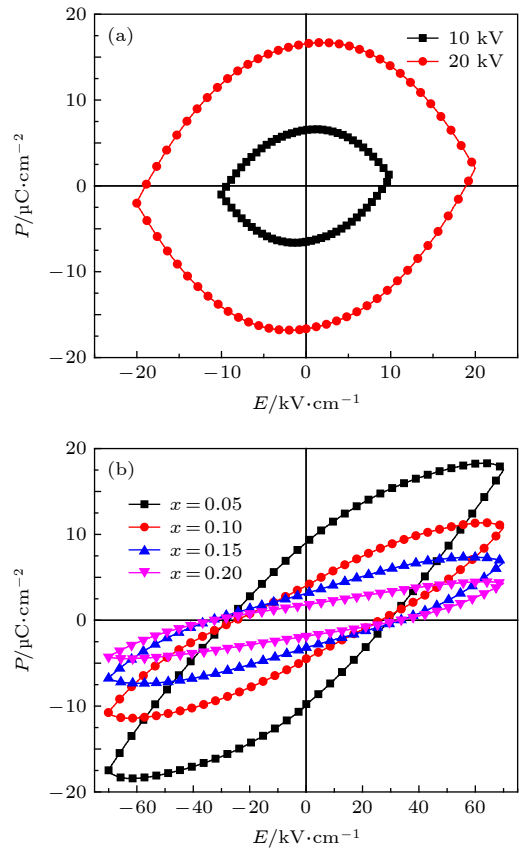


图 7  $BG_xFG-BT$  陶瓷在室温下的电滞回线 (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.05-0.2$

Fig. 7. Polarization versus electric field hysteresis loops of  $BG_xFG-BT$  ceramics at room temperature: (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.05-0.2$ .

图 8 是室温下  $BG_xFG-BT$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品在磁场为  $-3 \sim 3$  T 下的磁滞回线 ( $M-H$ )。如图所示, 未掺杂的样品在 3 T 下磁滞回线仍未饱和, 呈现出线性的特征, 其剩余磁化强度  $M_r$  和矫顽场  $H_c$  分别为  $5.07 \times 10^{-3}$  emu/g 和 522 Oe ( $1 \text{ Oe} = 1/4\pi \times 10^{-3} \text{ A/m}$ ), 这说明未掺杂的样品在室温下呈现出较弱的铁磁性。随着  $x$  的增加,  $BG_xFG-BT$  的磁滞回线逐渐趋向饱和, 表现出明显的铁磁行为并逐渐增强。当  $x = 0.2$  时, 其剩余磁化强度  $M_r$  和饱和磁化强度  $M_s$  达到最大, 分别为 0.0186 和 1.084 emu/g。  $BG_xFG-BT$  陶瓷磁性增强可能是由于掺杂的  $Gd^{3+}$  (0.0938 nm) 离子半径小于  $Bi^{3+}$  (0.103 nm) 的离子半径, 取代后晶体结构从三方结构转变为三方结构,  $BiFeO_3$  的周期性的螺旋反铁磁结构受到破坏, 改变了 Fe—O—Fe 的键角, 从而增强了磁性<sup>[42-44]</sup>。此外, 由于稀土元素 Gd 在室温下是磁性元素, 有较大的磁矩 (理论值为  $7 \mu_B$ )<sup>[45]</sup>,  $Gd^{3+}$  离子取代  $Bi^{3+}$  离子后其 4f 电子与  $Fe^{3+}$  的 3d 电子之间产生铁磁相互作用, 从而增强了材料的铁磁性。从图 8 的插图可知, 与未掺杂样品相比,  $Gd^{3+}$  离子的掺入使得材料的矫顽力降低, 这可能是由于晶粒尺寸降低所导致的。矫顽力的变化通常会受到晶粒尺寸变化的影响, 其大小反应了磁畴反转的难易程度<sup>[46]</sup>, 晶粒尺寸减小, 磁畴容易反转, 从而矫顽力减小。

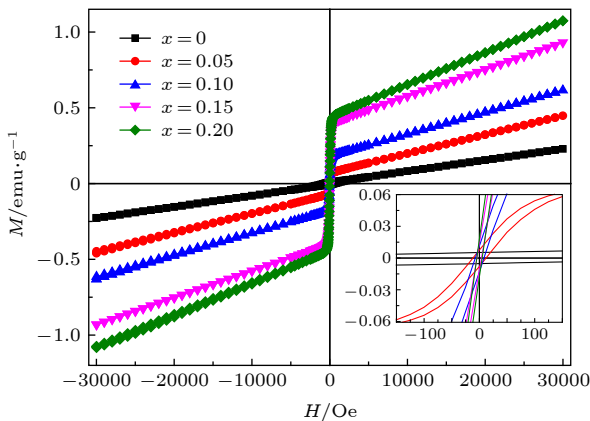


图 8  $BG_xFG-BT$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷在室温下的磁滞回线

Fig. 8. The room temperature  $M-H$  loops of the  $BG_xFG-BT$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) ceramics.

## 4 结 论

本文采用固相烧结法成功制备了  $0.7Bi_{1-x}Gd_x$

$Fe_{0.95}Ga_{0.05}O_3-0.3BaTiO_3$  ( $BG_xFG-BT$ ,  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷样品, 并对样品的晶体结构、微观形貌、元素价态、介电性能、铁电性以及铁磁性能进行了表征和分析。XRD 结果表明, Gd 的掺杂使  $BG_xFG-BT$  陶瓷从菱方结构 ( $R3c$ ) 转变为三方结构 ( $P4mm$ )。SEM 形貌分析可知 Gd 掺杂后样品的晶粒尺寸明显减小, 从  $6.2 \mu m$  降低到  $3.2 \mu m$ 。XPS 结果证明, Gd 适当的掺入能够有效地降低氧空位。随着  $x$  的增加,  $BG_xFG-BT$  介电常数先增大后减小而介电损耗则是先减小后增加, 当  $x = 0.1$  时介电常数最大值达到未掺杂时的 2.7 倍。电滞回线测试结果表明, Gd 的掺入有效地改善了 BFG-BT 陶瓷的铁电性,  $x = 0.05$  的陶瓷在室温下剩余极化强度 ( $P_r$ ) 约为  $9.06 \mu C/cm^2$ , 掺杂后样品的漏电流密度降低了两个数量级。室温下, 磁性测量结果表明: 随着 Gd 含量的增加  $BG_xFG-BT$  陶瓷的铁磁性增强, 从而说明 Gd 的掺入可有效改善材料的铁磁性能。

## 参考文献

- [1] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13
- [2] Hur N, Park S, Sharma P A, A hn, J S, Guha S, Cheong S W 2004 *Nature* **429** 392
- [3] Fina I, Dix N, Fàbrega L, Sánchez F, Fontcuberta J 2010 *Thin Solid films* **518** 4634
- [4] Zhao T, Scholl A, Zavaliche F, Lee K, Barry M, Doran A, Cruz M P, Chu Y H, Ederer C, Spaldin N A, Das R R, Kim D M, Baek S H, Eom C B, Ramesh R 2006 *Nat. Mater.* **5** 823
- [5] Patankar K K, Patil S A, Sivakumar K V, Mahajan R P, Kolekar Y D, Kothale M B 2000 *Mater. Chem. Phys.* **65** 97
- [6] Song X, Gao X S, Liu J M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157512 (in Chinese) [宋骁, 高兴森, 刘俊明 2018 *物理学报* **67** 157512]
- [7] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G 2003 *Science* **299** 1719
- [8] Cheng J R, Li N, Cross L E 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5153
- [9] Pradhan S K, Roul B K 2011 *J. Phys. Chem. Solids* **72** 1180
- [10] Kumar A, Sharma P, Yang W B, Shen J D, Varshney D, Li Q 2016 *Ceram. Int.* **42** 14805
- [11] Wang T, Song S H, Ma Q, Tan M L, Chen J J 2019 *J. Alloys Comp.* **795** 60
- [12] Thakur S, Rai R, Tiwari A 2014 *Solid State Commun.* **197** 1
- [13] Makoed I I, Amirov A A, Liedienov N A, Pashchenko A V, Yanushkevich K I, Yakimchuk D V, Kaniukov E Y 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **489** 165379
- [14] Wang K, Si N, Zhang Y L, Zhang F, Guo A B, Jiang W 2019 *Vacuum* **165** 105
- [15] Ivanova T L, Gagulin V V 2002 *Ferroelectrics* **265** 241
- [16] Kumar M M, Srinath S, Kumar G S, Suryanarayana S V 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **188** 203
- [17] Sharma S, Siqueiros J M, Srinet G, Kumar S 2018 *J. Alloys Comp.* **732** 666
- [18] Hang Q M, Xing Z B, Zhu X H, Yu M, Song Y, Zhu J M, Liu



- Z G 2012 *Ceram. Int.* **3** 8
- [19] Wei Y X, Wang X T, Jia J J, Wang X L 2012 *Ceram. Int.* **38** 3499
- [20] Yang H B, Zhou C G, Liu X Y, Zhou Q, Chen G H, Wang H, Li W Z 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 4233
- [21] Buscaglia M T, Mitoseriu L, Buscaglia V, Pallecchi I, Viviani M, Nanni P, Siri A S 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 3027
- [22] Zhou Y N, Guo T T, Chen J, Liu X Q, Chen X M 2020 *J. Alloys Comp.* **819** 153031
- [23] Zhao H T, Yang R X, Li Y, Liu G, Lu Y M, Tang J F, Zhang S, Li G N 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **494** 165779
- [24] Liu X H, Xu Z, Qu S B, Wei X Y, Chen J L 2007 *Chin. Sci. Bull.* **52** 2747
- [25] Pradhan S K, Das J, Rout P P, Das S K, Mishra D K, Sahu D R, Pradhan A K, Srinivasu V V, Nayak B B, Verma s, Roul V K 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 3614
- [26] Mukherjee A, Basu S, Manna P K, Yusuf S M, Pal M 2014 *J. Alloys Comp.* **598** 142
- [27] Kumar M M, Srinivas A, Suryanarayana S V 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 855
- [28] Kumar M, Yadav K L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 242901
- [29] Kumar K S, Venkateswaran C, Kannan D, Tiwari B, Rao M S R 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 415302
- [30] Deng X Z, Zhang J, Zhang S T 2017 *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **28** 2435
- [31] Deng X L, Wang W, Gao R L, Cai W, Chen G, Fu C L 2018 *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **29** 6870
- [32] Godara S, Sinha N, Kumar B 2016 *Ceram. Int.* **42** 1782
- [33] Gowrishankar M, Babu D R, Madeswaran S 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **418** 54
- [34] Cai W, Fu C L, Gao J C, Chen H Q 2009 *J. Alloys Comp.* **480** 870
- [35] Chakrabarti C, Fu X H, Qiu Y, Yuan S L, Li C L 2020 *Ceram. Int.* **46** 212
- [36] Qian G Y, Zhu C M, Wang LG, Tian Z M, Yin C Y, Yuan S L 2017 *J. Electron. Mater.* **46** 6717
- [37] Song G L, Song Y C, Su J, Song X H, Zhang N, Wang T X, Chang F G 2017 *J. Alloys Comp.* **696** 503
- [38] Vashisth B K, Bangruwa J S, Beniwal A, Gairola S P, Kumar A, Singh N, Verma V 2017 *J. Alloys Comp.* **698** 699
- [39] Wei J, Liu Y, Bai X F, Li C, Liu Y L, Xu Z, Gemeiner P, Haumont R, Infante I C, Dkhil B 2016 *Ceram. Int.* **42** 13395
- [40] Scott J F 2008 *J. Phys: Condens. Matter* **20** 021001
- [41] Upadhyay S K, Reddy V R, Lakshmi N 2013 *J. Asian Ceram. Soc.* **1** 346
- [42] Damerdjil N O, Amrani B, Khodja K D, Aubert P 2018 *J. Supercond. Novel Magn.* **31** 2935
- [43] Cao L Z, Cheng B L, Wang S Y, Fu W Y, Ding S, Sun Z H, Yuan H T, Zhou Y L, Chen Z H, Yang G Z 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 2819
- [44] Yu J, Chu J 2008 *Sci. Bull.* **53** 2097
- [45] Hasan M, Basith M A, Zubair M A, Hossain M S, Mahbub R, Hakim M A, Islam M F 2016 *J. Alloys Comp.* **687** 701
- [46] Xing Q, Han Z, Zhao S 2017 *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **28** 295

# Effect of Gd doping on the structure, dielectric and multiferroic properties of $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$ ceramics\*

Yang Ru-Xia<sup>1)</sup> Lu Yu-Ming<sup>1)†</sup> Zeng Li-Zhu<sup>1)</sup>  
Zhang Lu-Jia<sup>1)</sup> Li Guan-Nan<sup>2)‡</sup>

1) (*School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China*)

2) (*Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China*)

( Received 4 February 2020; revised manuscript received 2 March 2020 )

## Abstract

The  $0.7\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$  ( $\text{BG}_x\text{FG-BT}$ ,  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) ceramics were successfully synthesized via the conventional solid-state reaction method. The effects of Gd doping on crystal structure, microstructure, dielectric, ferroelectric and magnetic properties were systematically investigated. X-ray diffraction analysis indicates that Gd doping induce a structural transition from rhombohedral ( $R3c$ ) to pseudocubic ( $P4mm$ ) in  $\text{BG}_x\text{FG-BT}$  ceramics. Scanning electron microscopy results show a decrease of grain size with doping Gd in  $\text{BFG-BT}$ . The average grain sizes of the ceramics range from 3.2  $\mu\text{m}$  to 6.2  $\mu\text{m}$ . The dielectric constant and loss tangent are drastically increased and reduced respectively with introducing Gd into the ceramics. Temperature dependent dielectric constant presents a broad peak in the vicinity of Néel temperature ( $T_N$ ) for all the samples, signifying strong magnetoelectric coupling. An increment in  $T_N$  is also observed as a result of Gd-doping in the temperature regions of 230 to 340 °C. The leakage current density is reduced by about two orders of magnitude under the electric field of 20 kV/cm. This can be ascribed to the reduction of the oxygen vacancy concentration, which is confirmed by the X-ray photoelectron spectroscopy result. The ferroelectricity and ferromagnetism are also improved after the addition of Gd seen from the polarization hysteresis ( $P-E$ ) loops and the magnetization hysteresis ( $M-H$ ) loops. The greatly enhanced magnetism with  $M_r = 0.0186$  emu/g and  $M_s = 1.084$  emu/g is obtained in the ceramic with  $x = 0.2$ , almost three point six times larger than that of the undoped ceramic.

**Keywords:** multiferroic materials, dielectric properties, ferroelectricity, ferromagnetism

**PACS:** 77.84.-s, 77.22.-d, 75.60.-d

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200175

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51802270, 51501159) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. XDJK2019C111, XDJK2019C003).

† Corresponding author. E-mail: [ymlu@swu.edu.cn](mailto:ymlu@swu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [liguaman@swu.edu.cn](mailto:liguaman@swu.edu.cn)