

# 镓掺杂对 0.7BiFeO<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub> 固溶体的结构和性能的影响

刘小辉 徐卓 屈绍波 魏晓勇 陈江丽

(西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049. E-mail: lxhui@mail.xjtu.edu.cn)

**摘要** 采用陶瓷工艺成功制备了 0.7Bi(Ga<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub> 二元系固溶体, 其中  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.1$ , 除  $x = 0.1$  外, 所有陶瓷样品具有单一钙钛矿结构. 在掺镓量  $x$  小于 0.05 时, 有助于陶瓷烧结; 当掺镓量  $x$  大于 0.05 时, 晶粒变小, 材料的性能恶化, 并且相结构由三方相变为四方相. 随着掺镓量的增多, 电阻率逐渐增大, 所有陶瓷样品同时具有铁电性和铁磁性, 并且剩余极化强度先增大后减小, 剩余磁化强度逐渐增大, 磁矫顽力降低.

**关键词** 镓掺杂 电阻率 铁电性能 铁磁性能

铁电-铁磁材料是一种因为结构参数的有序而同时具有铁电性和铁磁性的材料, 并且具有磁电耦合效应, 即对材料施加一定的磁场可以产生相应的电场, 反之当施加一定的电场时可以在铁电-铁磁材料中诱导出相应的磁场<sup>[1]</sup>. 单相的BiFeO<sub>3</sub> 是极少数在室温下同时具有铁电、铁磁性材料之一, 其铁电居里温度为 1103 K, 反铁磁奈尔温度为 643 K<sup>[2]</sup>, 是一种重要的多功能材料, 这种多功能材料在传感器、存储器、调制器、开关等电子及计算机元件以及微波领域、高压输电线路的电流测量等领域中有着十分诱人的潜在应用<sup>[3]</sup>. 但是, 块材BiFeO<sub>3</sub> 有一些致命的弱点, 首先纯单相BiFeO<sub>3</sub> 难以制备; 其次是由于BiFeO<sub>3</sub> 中B位的Fe<sup>3+</sup> 容易变为Fe<sup>2+</sup>, 从而产生氧缺陷导致电阻率下降, 损耗增大, 难以极化, 因而限制了它的应用<sup>[4]</sup>. 目前国际上对这一问题的解决主要是通过BiFeO<sub>3</sub> 与铁电体进行固溶来解决, 选择的铁电体如BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 等<sup>[5-8]</sup>, 而与这些铁电体固溶虽然稳定了BiFeO<sub>3</sub> 单相的生成, 并且使BiFeO<sub>3</sub> 基材料在室温下的磁性有所增强, 但是电导还是没有得到大幅度的降低, 磁性仍然很弱, 所以想通过掺杂来进行改性, 相关的研究报道还比较少.

由于当BaTiO<sub>3</sub> 的含量大于 20%(摩尔分数)时, 固溶体将得到纯的钙钛矿结构<sup>[8]</sup>, 因此本文选取 0.7BiFeO<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub> 作为研究对象, 对 0.7BiFeO<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub> 固溶体进行缺铁配方, 用三价的镓离子对

其进行替代, 研究了掺杂对 0.7BiFeO<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub> 固溶体的微观结构以及介电、电导、铁电、铁磁性能的影响, 并对可能存在的机理作了分析.

## 1 实验

### 1.1 样品制备

实验选取纯度都为分析纯的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料, 按化学式 0.7Bi(Ga<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub>(0.7BGF-0.3BT), 其中  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.1$ , 并分别记为 1#, 2#, 3#, 4#, 进行配比称量, 然后以乙醇为介质进行球磨 12 h, 经烘干、过筛, 在 800 °C 下预烧 2 h, 预烧之后再球磨 12 h, 烘干后加入 5% 的聚乙烯醇水溶液作黏结剂进行造粒, 在 400 MPa 的压力下干压成直径为 10 mm, 厚为 1.2 mm 的圆片, 并分别在 900~1000 °C 下进行烧结成瓷, 然后在陶瓷圆片上、下表面涂上中温银浆并烧结成电极.

### 1.2 性能测试

采用日本理学 D/MAX-2400 型, Cu K $\alpha$  辐射的 X 射线衍射仪测定样品的相结构, 用 JSM-6360 型号扫描电子显微镜观察样品的微观结构, 用阿基米德方法对样品的体积密度进行测量, 采用 HP4339A-HP16339A 型绝缘电阻测试仪测电阻, 用 HP4284 精密阻抗分析仪测介电频谱, 室温下采用 TF2000 电滞回线测试仪来测电滞回线, 测试频率为 1 Hz, 采用振动样品磁强计(VSM, Lakeshore 7307 USA)测量磁滞回线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 镓掺杂对陶瓷样品相结构及微观结构的影响

图 1 为不同掺镓量陶瓷样品的 XRD 图, 从中可以看出, 除 4# 陶瓷样品的相结构中出现少量的非钙钛矿相之外, 其他陶瓷样品全为纯钙钛矿结构. 未掺杂时, 固溶体结构为三方相, 这与 Kummar 等人 [8] 报道的结果一致, 但随着掺镓量的增加, 由于离子半径大小的不一样, 当镓进入晶格进行替代时, 晶体结构

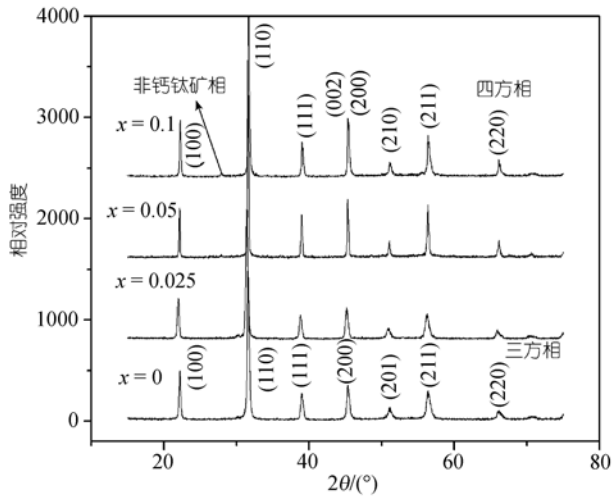


图 1 不同掺镓量的  $0.7\text{Bi}(\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$  陶瓷样品的 XRD 图

将产生晶格畸变, 当掺镓量  $x$  为 0.1 时, 在  $2\theta = 45^\circ$  附近, 明显出现衍射峰劈裂, 固溶体结构由三方相变为四方相.

图 2 为不同掺镓量的  $0.7\text{Bi}(\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$  陶瓷断面扫描电子显微镜图(975 保温 2 h 同炉烧结所得), 从图 2 中可以看出, 当掺镓量  $x$  为 0.025 时, 陶瓷样品的晶粒明显增大, 如图 2(b)所示, 晶粒饱满清晰, 并且比较致密, 其密度为  $7.19 \text{ g/cm}^3$ , 而未掺杂的样品密度为  $7.13 \text{ g/cm}^3$ ; 当掺镓量  $x$  为 0.05 时, 如图 2(c)所示, 晶粒大小似乎没什么变化, 但晶粒大小更加均匀, 并且更加致密, 其密度为  $7.22 \text{ g/cm}^3$ , 但对于 4# 陶瓷样品的晶粒明显减小, 密度较低, 其大小为  $7.11 \text{ g/cm}^3$ . 那是因为含镓量较少时, Ga 主要进入晶格进行替代, 使晶格产生畸变, 促进材料的烧结, 从而导致晶粒的生长, 当镓的含量  $x$  超过 0.05 时, 晶粒尺寸明显减小, 如图 2(d)所示, 晶粒尺寸大约只有  $1 \mu\text{m}$  左右, 而图 2(b)与(c)中的晶粒尺寸达到  $5\sim 6 \mu\text{m}$  左右. 其原因可能是此时镓的含量大于镓在该固溶体中的溶解度, 因此有过量的镓将在晶界析出, 这可能与 XRD 分析中的非钙钛矿相是一致的, 从而抑制晶粒长大, 影响材料的烧结性能. 但可能由于析出的量太少, 在对 4# 样品做 EDX 测试时, 没有发现析出物的信息.

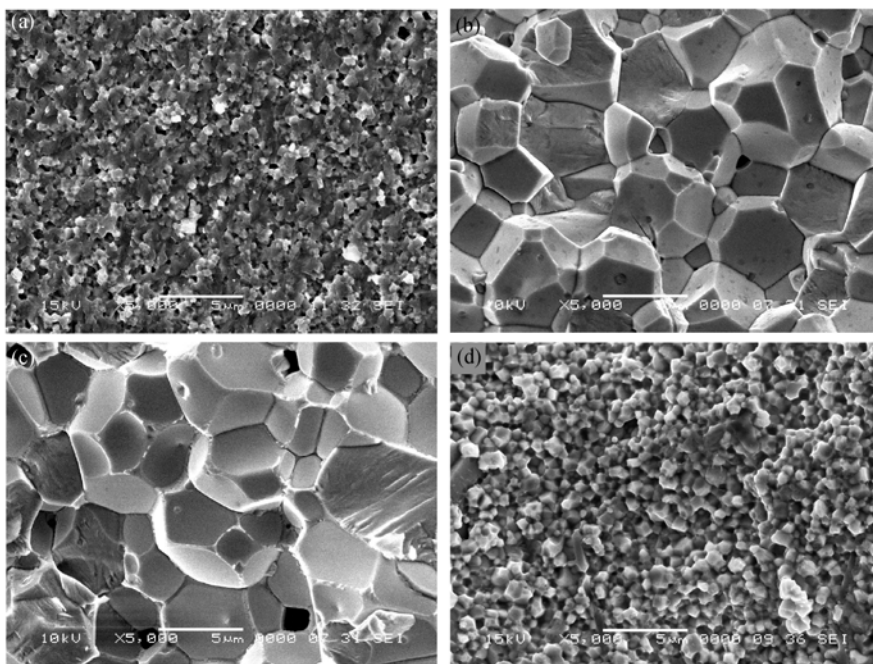


图 2 不同掺镓量的  $0.7\text{Bi}(\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$  陶瓷断面扫描电子显微镜图  
(a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.025$ ; (c)  $x = 0.05$ ; (d)  $x = 0.1$

### 2.2 镱掺杂对材料电阻率及介电性能的影响

图3描述了不同掺镱量的0.7BGF-0.3BT陶瓷在室温下的绝缘电阻率的变化.从图上可以看出,随着掺镱量的增多,0.7BGF-0.3BT陶瓷的电阻率逐渐增大,并且在掺镱量 $x = 0.025$ 之前,电阻率上升最快,其后随着镱含量的增多,上升速率较慢,例如: $x = 0$ 时,电阻率为 $3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , $x = 0.025$ 时,为 $2.6 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ , $x = 0.05$ 时,为 $3.54 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ,而当 $x = 0.1$ 时,电阻率为 $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ .导致电阻率逐渐增大的原因是由于镱可以抑制固溶体中三价铁离子转变为二价铁离子<sup>[4]</sup>,所以固溶体中的载流子密度将随着镱含量的增多而降低,固溶体的体积电阻率增大.

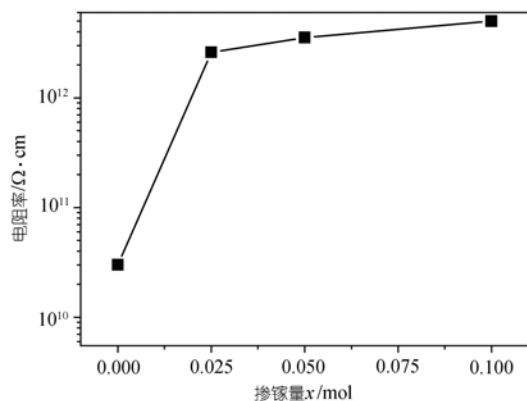


图3 不同掺镱量的0.7Bi(Ga<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的电阻率变化图

图4为不同掺镱量样品的介电常数及损耗随频率的关系曲线.从图上可以看出,在同一频率下,随着掺镱量的增多,陶瓷样品的介电常数先增大后减小.那是因为当镱的量较少时,镱将主要进入晶格进行替代,因此将产生晶格缺陷从而促进陶瓷的烧结,使晶粒增大,晶界清晰,并且结构上更趋于准同型相界,从而改善陶瓷的介电性能,介电常数逐渐增大.而当镱含量进一步增多,即镱的含量 $x = 0.1$ 时,此时镱的含量可能大于镱在该固溶体中的溶解度,有过量的镱在晶界析出,不利于陶瓷的烧结,并且在极化时抑制电畴的运动,恶化材料的性能.另外当镱的含量 $x = 0.1$ 时,其结构已不处于准同型相界,已变成四方相结构,所以介电常数减小;损耗的变化在低频时与电阻率的变化是一致的,如在1 kHz下,1#, 2#, 3#和4#陶瓷样品的 $\tan \delta$ 分别为:0.13, 0.112, 0.098, 0.095.那是因为介电损耗主要包括两方面<sup>[9]</sup>:一方面是由漏导而引起的损耗,另一方面是由弛豫

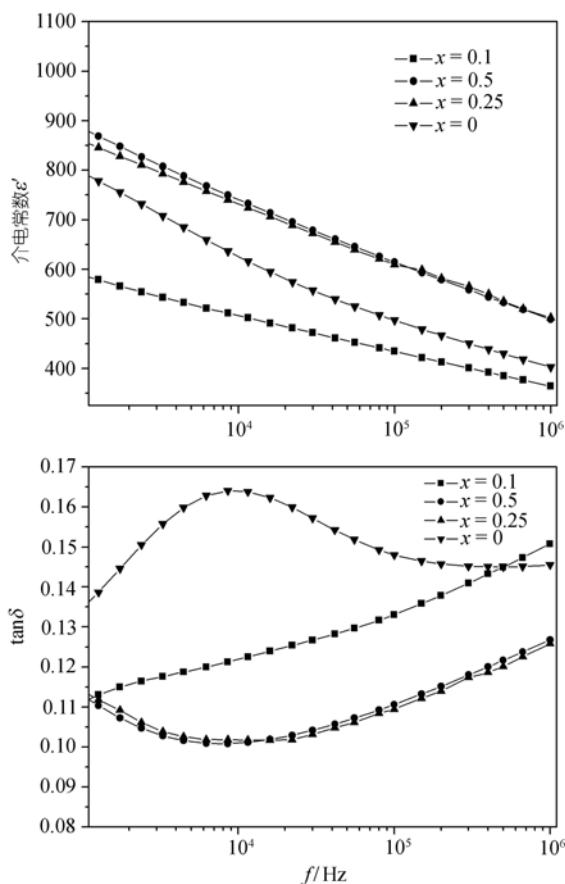


图4 0.7Bi(Ga<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的介电常数及损耗随频率的变化关系(室温)

极化引起的损耗,而在恒定电场或低频电场的作用下,由于电介质中不存在弛豫极化过程,因此介质损耗主要由漏导引起,此时损耗主要与材料中载流子密度有关,所以其与电导率的变化是一致的,因此其进一步证明了镱可以有效抑制 $\text{Fe}^{3+}$ 转变为 $\text{Fe}^{2+}$ ,从而降低固溶体中的载流子密度.而在高频时(大于500 kHz),将以弛豫极化引起的损耗为主,所以4#样品的损耗最大.

### 2.3 镱掺杂对材料铁电性能的影响

图5为不同组分的陶瓷样品的电滞回线图,从中可以看出所有陶瓷样品均具有铁电特征的电滞回线,并且随着镱含量的增多,剩余极化强度先增强,后有所减弱.1#样品的电滞回线很圆,说明其漏导很大,而2#和3#陶瓷样品的电滞回线明显地已达到饱和状态,那是因为一方面镱掺杂可以有效地降低材料的漏导,另一方面,掺镱量 $x$ 为0.05时,材料的相结构处于准同型相界,所以其铁电性能大大改善,4#陶瓷

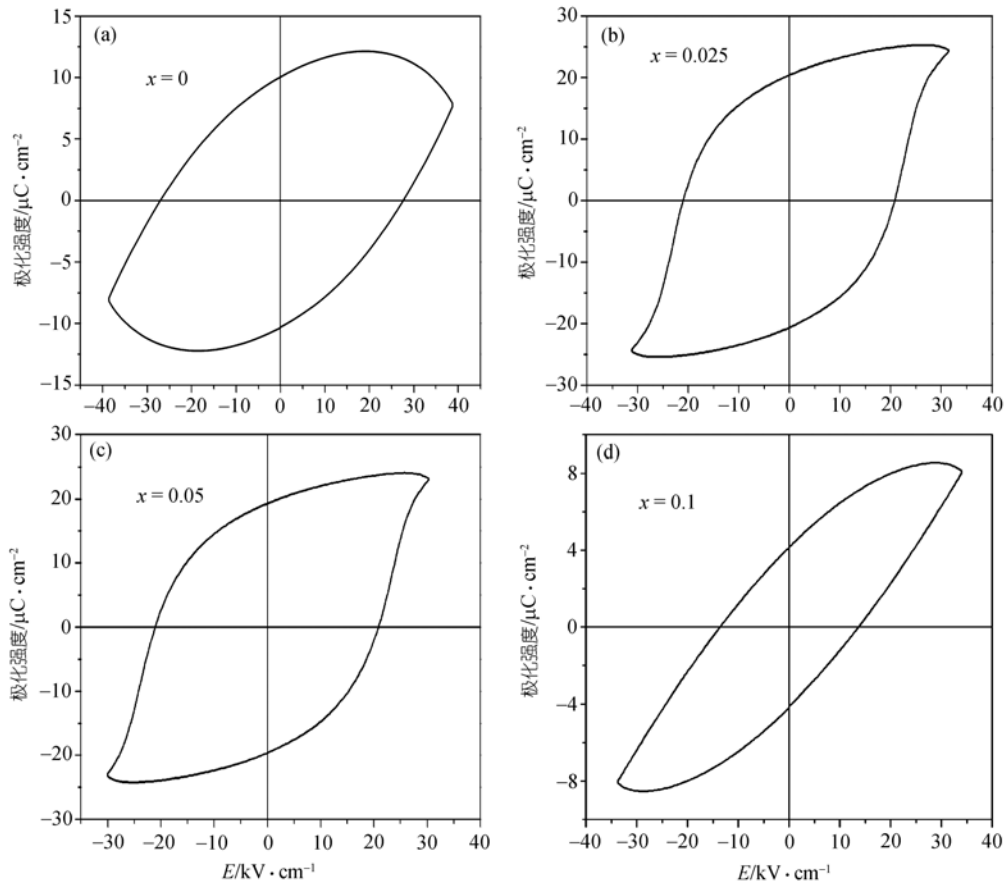


图 5 不同掺镓量 0.7Bi(Ga<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样品的电滞回线图

样品可能有过量的镓在晶界析出，极化时抑制电畴的翻转，导致矫顽场增大，因此难以充分极化，恶化了材料的性能。

### 2.4 镓掺杂对材料铁磁性能的影响

图6为不同组分陶瓷样品在室温下的磁滞回线图，从中可以看出各组分的陶瓷样品均具有铁磁性，纯相的BiFeO<sub>3</sub>由于其倾斜的反铁磁自旋结构而具有极弱的铁磁性，但磁滞回线很难在室温下测出，而当其与一定量BaTiO<sub>3</sub>进行固溶，在室温下明显表现出了一定弱磁性，如图6(a)所示，所以BiFeO<sub>3</sub>与BaTiO<sub>3</sub>进行固溶，可以增强其在室温下的磁性，一般认为其来源3个方面<sup>[10]</sup>，( )体系中的B位Fe<sup>3+</sup>的反铁磁自旋结构因为与铁电ABO<sub>3</sub>结构的结合而无法得到补偿，从而产生弱的磁性；( )因为ABO<sub>3</sub>铁电结构的结合而引起BiFeO<sub>3</sub>发生反铁磁结构扭曲而导致Fe<sup>3+</sup>未配对电子的倾斜反自旋排列；( )反铁磁体畴壁中的子晶格的磁化强度因为非磁性的Ti<sup>4+</sup>嵌入而未能得到补偿而导致磁性增强。并且固溶体随着掺镓量的

增多，陶瓷样品的剩余磁化强度逐渐增强，矫顽力逐渐降低。例如：2#陶瓷样品的剩余磁化强度 $M_r$ 为0.0625 emu/g，矫顽力 $H_c$ 为3578 Oe，3#样品的 $M_r$ 为0.08 emu/g， $H_c$ 为1655 Oe，4#样品的 $M_r$ 为0.15 emu/g， $H_c$ 为500 Oe(1 Oe = 79.5775 A/m, 1 emu = 1.0 × 10<sup>-3</sup> A·m<sup>2</sup>)。剩余磁化强度的增强，那是因为根据Gehring的研究表明<sup>[11]</sup>，固溶体中Fe<sup>3+</sup>与Ti<sup>4+</sup>在氧八面体中的统计分布或者晶体结构的晶格缺陷也可导致宏观磁性，而在本论文中虽然镓离子部分替代了Fe<sup>3+</sup>，但由于数量很少，对Fe<sup>3+</sup>在氧八面体中的统计分布产生的影响很小，但替代所产生的晶格缺陷是不能忽略的，所以随着掺镓量的增加，晶体对称性降低，固溶体的剩余磁化强度增大。而矫顽力的降低那是因为<sup>[12]</sup>：在磁性材料的晶粒边界或掺杂物附近总会存在着一些磁化方向与主体磁矩不一致的小区域(称为“反磁化核”)。在足够强的反磁化场作用下，这些反磁化核将成长为“反磁化畴”，为反磁化过程中的畴壁位移提供了条件，然后通过畴壁位移实现反

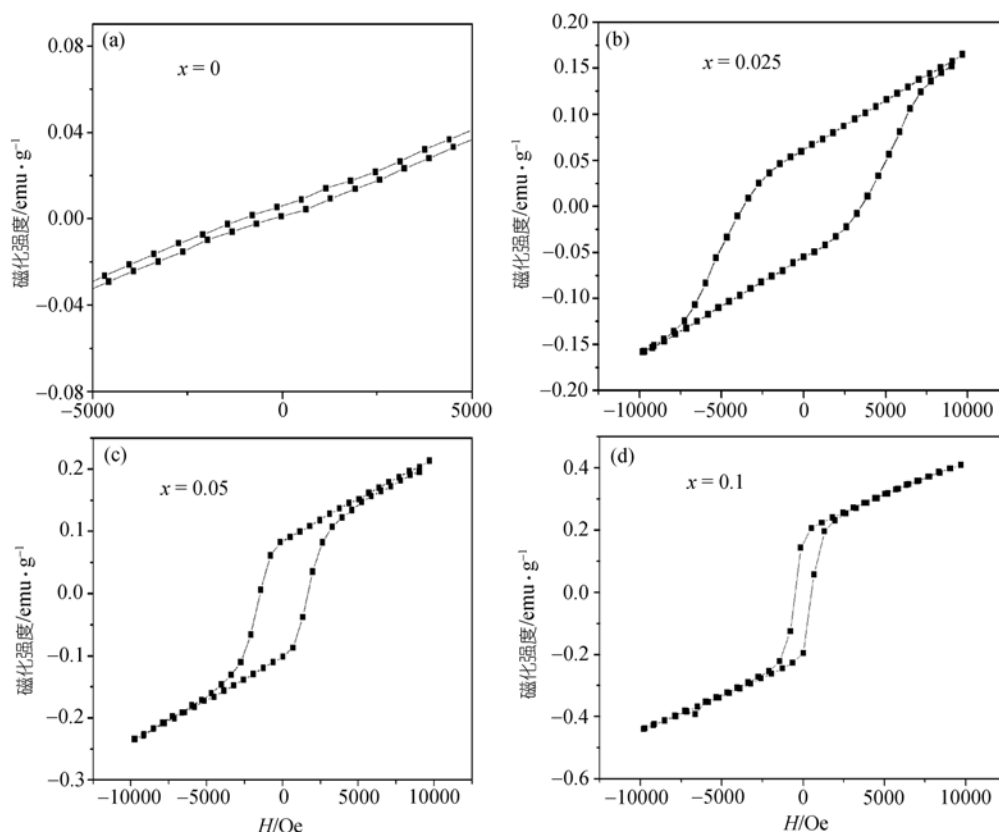


图6 不同掺镓量  $0.7\text{Bi}(\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$  陶瓷样品的磁滞回线图(室温)

磁化, 所以从这一方面来看, 缺陷数目越多, 反磁化核越容易形成, 矫顽力越低。

### 3 结论

( ) 采用传统陶瓷工艺制备了具有稳定单一钙钛矿结构的  $0.7\text{Bi}(\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$  固溶体, 材料的相结构随着掺镓量的增加而变化, 当掺镓量  $x$  为 0.1 时, 固溶体由三方铁电相变为四方铁电相。

( ) 在掺镓量较少时 ( $x$  小于 0.05), 晶粒变大, 晶界清晰, 晶形饱满; 当掺镓量  $x$  超过 0.05 时, 不利于晶粒的长大, 晶粒变小, 恶化材料的性能。

( ) 镓的引入可以大大降低固溶体的电导率, 从而降低材料漏导, 使得材料能充分极化。

( ) 随着镓含量的增多, 剩余磁化强度逐渐增大, 磁矫顽力降低, 剩余极化强度先增大后降低。

### 参 考 文 献

- 1 Fiebig M, Lottermoser T, Goltsev A U, et al. Observation of coupled magnetic and electric domains. *Nature*, 2002, 419: 818—820[DOI]
- 2 Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, 299: 1719—1722[DOI]

- 3 Patankar K K, Patil S A, Sivakumar K V, et al. AC conductivity and magnetoelectric effect in  $\text{CuFe}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$  composite ceramics. *Mater Chem Phys*, 2000, 65: 97—102[DOI]
- 4 Cheng J R, Li N, Eric C L. Structural and dielectric properties of Ga-modified  $\text{BiFeO}_3-\text{PbTiO}_3$  crystalline solutions. *J Appl Phys*, 2003, 94: 5153—5157[DOI]
- 5 Kumar M M, Srinath S, Kumar G S, et al. Spontaneous magnetic moment in  $\text{BiFeO}_3-\text{BaTiO}_3$  solid solutions at low temperatures. *J Magn Magn Mater*, 1998, 188: 203—212[DOI]
- 6 Kanai T, Ohkoshi S, Nakajima A, et al. A ferroelectric ferromagnet composed of  $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$  solid solution. *Adv Mater*, 2001, 7: 487—490[DOI]
- 7 Ivanova T L, Gagulin V V. Dielectric properties in the microwave range of solid solutions in the  $\text{BiFeO}_3-\text{SrTiO}_3$  system. *Ferroelectrics*, 2002, 265: 241—246
- 8 Kumar M M, Srinivas A, Suryanarayana S V. Structure property relations in  $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$  solid solutions. *J Appl Phys*, 2000, 87: 855—861[DOI]
- 9 张良莹, 姚熹. 电介质物理. 西安: 西安交通大学出版社, 1991. 157—161
- 10 Kanai T, Ohkoshi S, Hashimoto K. Magnetic, electric, and optical functionalities of  $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$  ferroelectric-ferromagnetic thin film. *J Phys Chem Solid*, 2003, 64: 391—397[DOI]
- 11 Gehring G A. On the microscopic theory of the magnetoelectric effect. *Ferroelectrics*, 1994, 161: 275—285
- 12 姜寿亭, 李卫. 凝聚态磁性物理. 北京: 科学出版社, 2003. 353