

Gd, Co 共掺杂对 BiFeO₃ 陶瓷电输运和铁磁特性的影响*

宋桂林¹⁾²⁾ 周晓辉¹⁾ 苏健¹⁾ 杨海刚¹⁾²⁾ 王天兴¹⁾²⁾ 常方高^{1)2)†}

1) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

2) (河南省光伏材料重点实验室, 新乡 453007)

(2012 年 1 月 9 日收到; 2012 年 2 月 25 日收到修改稿)

采用快速液相烧结法制备 BiFeO₃ 和 Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 陶瓷样品, 研究 Gd, Co 共掺杂对 BiFeO₃ 微观结构, 介电性能和铁磁性的影响. X 射线衍射谱表明: 所有样品的主衍射峰与纯相 BiFeO₃ 相符合且具有良好的晶体结构, 随着 Co³⁺ 掺杂量 x 的增大, Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ 样品的主衍射峰 (104) 与 (110) 逐渐相互重叠, 当 x 大于 0.1 时, 样品呈现正方晶系结构; J - V 特性显示 Gd³⁺, Co³⁺ 共掺杂有效地降低 BiFeO₃ 陶瓷的漏导电流, 其降低幅度为 1—2 个数量级; 当 $f = 10^3$ Hz 时, Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ 的介电常数是 BiFeO₃ 的 6 倍, 而 Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{0.95}Co_{0.05}O₃ 和 Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{0.85}Co_{0.15}O₃ 样品的介电损耗最小, 均为 0.01. 室温下, Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ 样品磁性与 BiFeO₃ 相比显著增强. 在磁场为 30 kOe 的作用下, Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的剩余磁化强度 M_r 分别是 BiFeO₃ 的 34, 60, 105, 103, 180 倍. 样品磁性增强的主要原因是 Gd, Co 掺杂使 BiFeO₃ 的晶格结构发生变化导致 BiFeO₃ 自身储存的磁性能被释放, Gd³⁺ 的 4f 电子与 Fe³⁺ 或 Co³⁺ 的 3d 电子自旋相互作用及样品中存在局域的 Fe-O-Co 磁耦合三者共同作用的结果.

关键词: 铁磁电材料, 磁滞回线, 漏导电流

PACS: 75.60.Ej, 77.80.-e, 77.84.-s

1 引言

多铁材料 BiFeO₃ 在室温下同时存在铁电有序 ($\theta_C = 810$ °C), 反铁磁有序 ($\theta_N = 370$ °C) 和磁电耦合效应, 开关效应^[1,2] 及光伏特性^[3,4], 在铁电和铁磁存储介质方面有着极其重要的应用前景, 可能成为一种集铁电和铁磁优点于一身的新型记忆材料而备受关注. 然而, BiFeO₃ 材料在制备中因 Bi³⁺ 挥发而形成氧空位和 Fe²⁺, 使其具有较大的漏导电流而严重阻碍该材料在信息领域的应用.

近年来, 科研工作者对 BiFeO₃ 基陶瓷和薄膜材料作了许多创新性工作, 主要集中在铁电性,

铁磁性和磁电输出特性等方面. 实验上采用过渡金属如 Mn, Ti, Cr, Co^[5-8] 和稀土元素 La, Sm, Pr 等^[9-12] 替代的方法来抑制氧空位和 Fe²⁺ 的形成, 进一步减小材料的漏导电流, 提高其铁磁性. Nalwa 等人研究表明, 通过稀土元素 Sm (La, Nd, Gd) 掺杂可以有效地减小漏导电流, 进一步提高 BiFeO₃ 材料的介电和铁磁特性^[9-12]. Yang 等人采用化学沉积方法制备 Bi_{1-x}La_xFe_{1-y}Co_yO₃ 薄膜材料, 发现材料中漏导电流在不同电场作用下遵循不同的导电机理, 同时受温度 and 外加偏压的影响. 但是, 其样品室温下的剩余磁化强度相对较小^[13,14]; Kawae 等人采用脉冲激光沉积方法制备出 Nd 和 Mn 共掺杂薄膜材料, 发现样品

* 国家自然科学基金 (批准号: 60571063), 河南省重点科技攻关项目 (批准号: 122102210191), 河南省教育厅自然科学研究计划 (批准号: 2011A140014) 和河南师范大学青年基金 (批准号: 2010qk02) 资助的课题.

† E-mail: sgl1972@yahoo.cn

的漏导电流相对较小,并观察到饱和的电滞回线,其剩余极化强度为 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [8]. Youn 等人用固相反应法制备 Co 和 Ta 共掺杂的多晶陶瓷,研究 Co 和 Ta 在 B 位替代 Fe^{3+} 对 BiFeO_3 陶瓷材料的电导率,介电特性和磁化率的影响,仅测量样品在 5 K 下的磁滞回线,发现掺杂样品的铁磁特性显著增强 [13]. Zheng 等人采用溶胶凝胶法制备了 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{O}_3$ ($R = \text{Mn}, \text{Co}$) 陶瓷样品,对样品的晶体结构及磁性进行研究,发现 Mn, Co 在 B 位掺杂能较大幅度提高 BiFeO_3 的磁性,却没有详细研究磁化强度随 Mn 或 Co 掺杂量的变化关系 [15].

然而,实验上有关 A 位, B 位进行共掺杂对 BiFeO_3 陶瓷样品的漏导电流、铁磁特性和磁电耦合效应影响的报道相对较少 [11,13–16]. 本文采用快速液相烧结法 [17] 制备 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 陶瓷样品,测量样品的晶体结构,电输运,铁磁特性和磁电效应,以期通过磁性较强的 Gd^{3+} 和 Co^{3+} 适量掺杂,来抑制 BiFeO_3 样品中氧空位和 Fe^{2+} 的形成,减小漏导电流、进一步提高其介电特性和铁磁特性,试图为高电容和大电感一体化的电子元器件的制备、解决感性器件和容性器件的相互干扰问题提供一条新的路径,对 BiFeO_3 材料在磁存储方面的实际应用也具有重要的意义.

2 实验方法

采用高纯度的 Bi_2O_3 (99.99%), Fe_2O_3 (99.99%), Gd_2O_3 (99.99%), Co_2O_3 (99.99%) 为原料,按化学组分进行配料. 用异丙醇溶液为溶剂,放入球磨机研磨 24 h 后烘干,压成直径为 13 mm,厚度为 1 mm 的圆片. 利用快速液相烧结法 [17] 在富氧氛围中加热至 880°C ,保温约 450 s,制备 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 陶瓷样品. 为了便于描述,把样品命名为

$\text{BiFeO}_3(\text{BFO})$; $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3(\text{BGFO})$;
 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3(\text{BGFO-Co5}\%)$;
 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3(\text{BGFO-Co10}\%)$;
 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3(\text{BGFO-Co15}\%)$;
 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3(\text{BGFO-Co20}\%).$

利用德国布鲁克 D-8 型 X 射线衍射仪对样品晶体结构进行测量;采用 HP4294A 多功能数

字表测量样品的漏电电流与外加电压的关系;利用 HP4294 阻抗分析仪测量样品的介电特性随测量频率的变化关系;用美国量子公司生产的物性测量系统 (VersaLab, Quantum Design) 分别测量样品的磁滞回线,磁化强度随温度的变化关系,研究 Gd^{3+} 和 Co^{3+} 适量掺杂对 BiFeO_3 陶瓷样品电输运特性,介电特性及磁性能的影响.

3 结果与讨论

利用 X 衍射仪分别对 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 陶瓷样品进行物相分析,其 X 衍射分析图谱如图 1 所示. 本实验样品在文献 [17] 基础上,富氧氛围中制备而成. 因样品烧结时间短,减小样品的厚度使原料充分反应,从而降低样品中的氧空位浓度,提高晶体的结晶度.

$\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品的 XRD 图谱与 BiFeO_3 的图谱基本相符合, BiFeO_3 样品的 XRD 图谱在 28° — 30° 处存在少量的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 杂相,随着 Gd^{3+} 的引入,样品的 XRD 图谱中 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 杂相峰消失,这一结果与掺杂 La, Sm 等能有效地消除杂相的报道 [10,11] 相符合. 再次掺杂 Co^{3+} , $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品 XRD 图谱中无杂相峰产生. 这与文献 [14] 报道的 La-Co 共掺杂结果有所不同,文献 [14] 中 Co^{3+} 的掺杂量 x 为 15%,样品 XRD 图谱中存在 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 杂相峰. 从图 1 中发现, $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品 XRD 图谱的几个特征衍射峰与 BiFeO_3 相比逐渐变宽,主衍射峰如 (104), (012) 等特征峰强度相对减弱且向右移动. 当掺杂量 $x > 0.1$ 时, (006), (202) 等衍射峰几乎消失. 引起样品 XRD 谱变化可能是两个方面原因: 首先,本文采用快速液相烧结法制备样品,样品在烧结炉中的升、降温速率较快 ($100^\circ\text{C}/\text{s}$), Gd^{3+} 在 BiFeO_3 中固相扩散速率较低,掺杂 Gd^{3+} 会抑制 BiFeO_3 晶粒的生长而有利于获得晶细结构 [10]. 因降温速率较快,样品中可能形成少量 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ 非晶态物质 [10,17], 由于 Gd 和 Co 的掺入,导致 BiFeO_3 陶瓷结晶能力减弱,晶粒尺寸减小. 就呈现出 XRD 主衍射峰强度相对减弱和逐渐变宽. 其次, Gd^{3+} 半径 ($R_{\text{Gd}^{3+}} = 0.0995 \text{ nm}$) 略小于 Bi^{3+} ($R_{\text{Bi}^{3+}} = 0.103 \text{ nm}$), Co^{3+} 半径 ($R_{\text{Co}^{3+}} = 0.0545 \text{ nm}$) 略小于 Fe^{3+} ($R_{\text{Fe}^{3+}} =$

0.055 nm), 晶格参数逐渐变小, 晶胞体积收缩导致 XRD 峰向右略有移动.

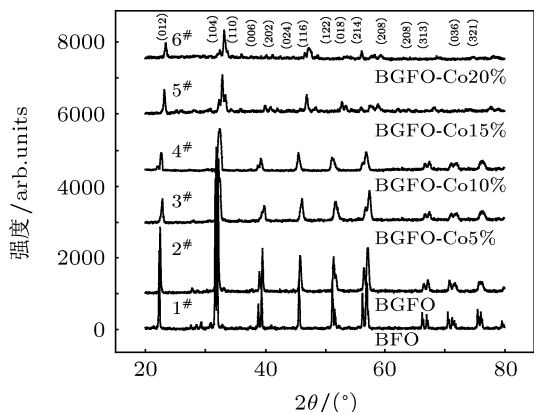


图1 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品的 XRD 谱 (1#-BFO; 2#-BGFO; 3#-BGFO-Co5%; 4#-BGFO-Co10%; 5#-BGFO-Co15%; 6#-BGFO-Co20%)

图 2 为所有样品的衍射角 2θ 在 31° — 34° 范围内的 XRD 图谱, 从图 2 中发现, 随着 Co^{3+} 掺杂量 x 的增大, BiFeO_3 样品主衍射峰 (104) 与 (110) 逐渐相互重叠为单峰, 当 x 大于 0.1 时, 样品呈现正方晶系结构, 说明掺杂使 BiFeO_3 的晶格结构由斜六面体转变为正方晶系 (因为 GdFeO_3 和 BiCoO_3 在室温下均是正交晶系的钙钛矿结构)^[14]. 由此可以推断: BiFeO_3 样品的晶体结构可以通过掺杂元素的种类和含量来有效地加以调控.

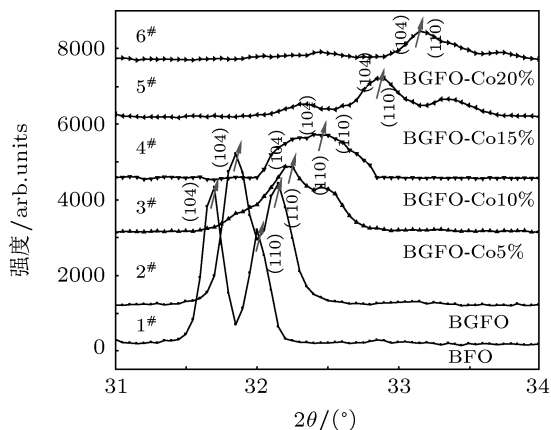


图2 所有样品的衍射角 2θ 在 31° — 34° 范围内的 XRD 图谱

图 3 是 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 陶瓷的电流密度 (J) 与电场 (E) 之间的关系曲线. 由图 3 可知, BiFeO_3 样品的电流密度最大, 而 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ 样品的电流密度最小. 随着 Gd^{3+} , Co^{3+} 的引入, 样品的电流密度表现出

先减小而后增大的变化趋势, 呈现跳跃式的变化. 电场强度为 10 KV/cm 时, 掺杂样品的电流密度与 BiFeO_3 相比分别下降约 1—2 个数量级, 如图 3 插图部分. 这与 Kim 等人报道的有关 BiFeO_3 陶瓷漏导电流数据相符合 [8,9,12,14].

为了进一步研究样品漏导电流形成的机理, 对所有样品的电流密度 (J)- 电场 (E) 数据转化为电流密度 (J)- 电压 (V) 对数关系处理并进行拟合, 结果如图 4 所示. 从图 4 可知, 电流密度的对数 $\lg J$ 与电压的对数 $\lg V$ 近似成线性关系 [18], 即

$$\lg J = a \lg V + b. \quad (1)$$

图 4 中直线是对应数据的最小二乘法拟合, 拟合参数见表 1 中. 从表 1 可知: BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品的拟合直线的斜率分别是 1.54, 1.38, 1.38, 1.22, 1.36 而不是 1, 而 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ 拟合直线的斜率为 1.08 大约等于 1. 这可能是由于样品中同时存在着自由电荷与空间束缚电荷, 前者的迁移符合欧姆定律具有斜率为 1, 后者的迁移遵从 Mot-Gurney 公式, 空间电荷限制电流密度 (j_s) 与对应的电压 (V) 的关系由 Mot-Gurney 公式 [19] 给出

$$j_s = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu V^2}{8d^3}. \quad (2)$$

由 (2) 式预言的斜率为 2, 二者共同作用的结果使得拟合斜率介于 1 和 2 之间. 而 Yang 等人研究表明: 样品的电流密度 (J) 与电场 (V) 的关系在低电场下符合欧姆导电机理, 在高电场作用下表现为空间电荷限制电流机理 [5,6,12,14].

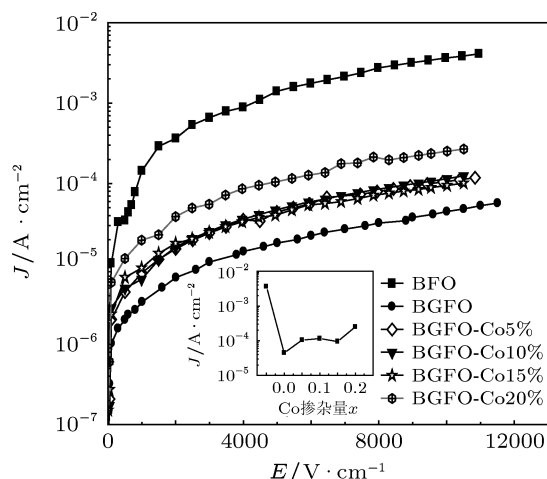


图3 所有样品的电流密度 (J) 与电场 (E) 的关系曲线

J 与 V 之间的变化关系可以理解为: 在样品制

备过程中, 因 Bi^{3+} 的挥发造成 BiFeO_3 晶体内部形成氧空位和 Fe^{2+} , 氧空位在较强外加电压 (V) 的作用下定向移动, 形成一定的导电. 同时, 氧空位在 BiFeO_3 晶体中产生一定数量的空穴, 在电场作用下, 空穴有规则地定向迁移形成电流. 在这一过程中, 空穴的定向迁移将导致 BiFeO_3 材料的电阻率降低, 产生较大的漏导电流 [18].

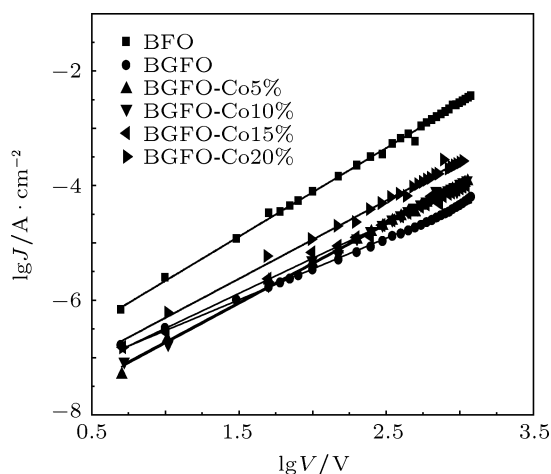


图4 样品中电流密度对数与电压对数的的变化曲线

对于 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ 样品, 因 Gd^{3+} 较于 Bi^{3+} 稳定而抑制 Bi^{3+} 的挥发, 样品中的氧空位相对减少, 使电阻率有一定的提高. 在电场作用下, 其电流密度相对较小, 拟合直线的斜率约等于 1, 样品中的电荷迁移服从欧姆定律.

表1 样品中电流密度与电压数据的拟合参数

样品	a	b	R^2
BiFeO_3	1.54	-7.21	0.997
$\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$	1.08	-7.61	0.996
$\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	1.38	-8.134	0.997
$\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	1.38	-8.12	0.997
$\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$	1.22	-7.74	0.996
$\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	1.36	-7.67	0.993

对于再次引入 Co^{3+} 样品来说, 会因少量 Co^{3+} 的边界堆积效应致使微量 Co^{3+} 堆积在边界, 其作用类似于杂质来抑制 BiFeO_3 晶粒的生长而形成较多的晶界, 致使 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品的电阻率略有降低 [20]. 在这些杂质附近形成的陷阱会俘获由电极注入的电子, 在电压较低的情况下, 被陷阱俘获的电荷不能参加长程迁移而形成空间电荷导致电流密度减小, 随着外加电压的增大, 被陷阱俘获的电荷参加定向运动使电流密度增大.

图5和图6是所有样品的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\text{tg}\delta$ 随测量频率 f 的变化关系图, 从图5和图6可知: 样品 ϵ_r , $\text{tg}\delta$ 均随 f 增大而减小. ϵ_r 随 x 的增加而增大, 而 $\text{tg}\delta$ 随 x 的增加而减小. 在同一测试频率下, 样品的 ϵ_r 比纯相 BiFeO_3 有明显增大的趋势, 当频率 $f = 10^3 \text{ Hz}$ 时, $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 的 ϵ_r 分别是纯相 BiFeO_3 ($\epsilon_r = 61.2$) 的 1.9, 2.68, 3.85, 5.3, 6 倍, 而 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品的 $\text{tg}\delta$ 与纯相 BiFeO_3 相比有所减小.

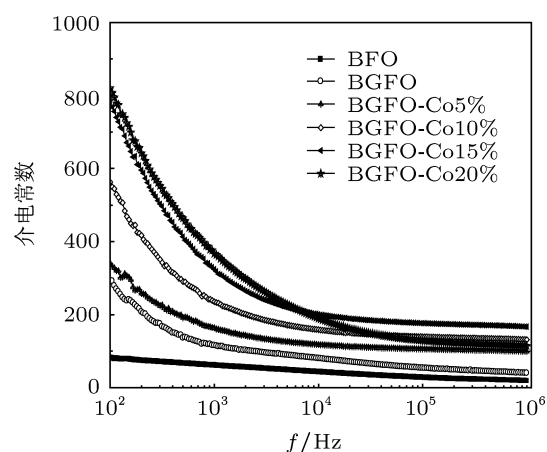


图5 室温下, 样品介电常数与频率 f 的变化曲线

在相对较低的频率下, $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品所表现出来的介电特性可以用偶极子的取向极化和空间电荷限制电流两种极化机理进行解释 [12,18,20].

首先, 偶极子的取向极化对介电常数的影响. 对于 BiFeO_3 进行掺杂或替代总会引起各向同性铁电陶瓷晶胞尺寸收缩. 由于 Gd^{3+} , Co^{3+} 掺杂导致晶胞体积缩小 (图1和图2证实这一结论), 氧八面体出现扭曲, Fe^{3+} 沿 (111) 方向的偶极运动增强致使样品的介电常数随着 Gd^{3+} 的掺杂而增大.

其次, 空间电荷的存在也会对介电常数有显著的影响 [12,20]. 由于样品均采用快速液相法制备, BiFeO_3 样品在烧结过程中导致 Bi^{3+} 挥发, 在 BiFeO_3 样品中形成氧空位. 当 Gd^{3+} 替代部分 Bi^{3+} 而抑制 Bi^{3+} 的挥发, 使得 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ 样品中的氧空位相对减少, 样品中绝大部分电荷都参与导电, 电流密度相对较大, 对应的电极化或介电常数要大. 因此, 在较低的外界电压作用下, 样品所表现出的介电特性是由偶极子取向极化和空间电荷限制电流两种极化共同作用的结果 [20].

再次, 随着 x 的增大, $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

的介电常数逐渐增大还与 Gd 和 Co 共掺杂所引起的晶格转变这一因素有关.

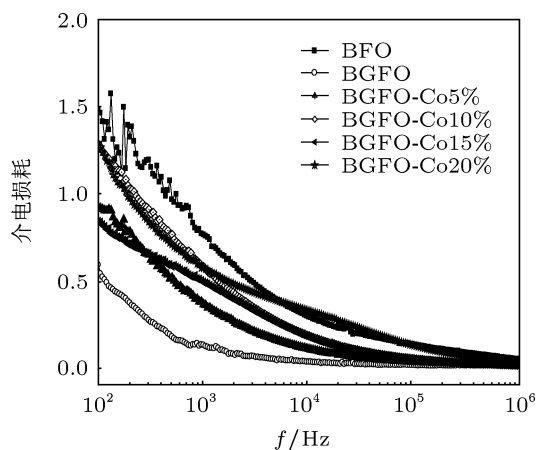


图6 室温下, 样品介电损耗 $\text{tg}\delta$ 与频率 f 的变化曲线

从图6可知, BiFeO_3 的 $\text{tg}\delta$ 最大, $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ 的 $\text{tg}\delta$ 最小且随 f 的变化逐渐稳定. 而 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 的 $\text{tg}\delta$ 随 x 增加而增大, 样品的 $\text{tg}\delta$ 与 x 之间的变化关系主要是电导电流和空间限制电流机理相互用的结果. 首先, 电导电流产生的损耗起主导作用. 由图3可知, 随着 Gd^{3+} , Co^{3+} 掺杂, 样品的电流密度减小, 由此形成的 $\text{tg}\delta$ 有所减小. 其次, 空间电荷限制电流也形成一定的介电损耗. 根据(2)式, BiFeO_3 样品中的空间电荷限制电流密度 j_s 相对较大, 而掺杂样品的空间电荷限制电流密度 j_s 逐渐减小, 空间电荷限制电流叠加在介质的微弱电导电流上并使介电损耗增加, 两者共同作用的结果如图6所示.

图7(a), (b), (c) 是所有样品在外加磁场为 -3 T — 3 T 不同温度 (50 K, 100 K, 300 K) 下的磁滞回线. 图7(a)表明, 所有样品在室温下具有完整的磁滞回线, 随着掺杂量 x 的增加, 磁滞回线逐渐趋向饱和. 对于 BiFeO_3 陶瓷来说, 室温下的磁滞回线呈线性, 而图7(a)插图显示 BiFeO_3 磁矩是不共线的, 其剩余磁化强度 M_r 和矫顽磁场 H_c 分别为 $1 \times 10^{-4}\text{ emu/g}$, 404.8 Oe ($1\text{ Oe} = 79.5775\text{ A/m}$), 这说明 BiFeO_3 样品呈现较弱的铁磁特性. $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ 陶瓷的磁化强度与 BiFeO_3 相比明显增大, 从图7(a)插图中发现其剩余磁化强度 M_r 和矫顽磁场 H_c 分别为 $3.4 \times 10^{-3}\text{ emu/g}$, 714.2 Oe, 表明掺杂 Gd^{3+} 能提高 BiFeO_3 样品的铁磁性. Gd^{3+} , Co^{3+} 共掺杂样品的磁滞回线逐渐趋向饱和并具有较好的对称性, 这与 Zheng 等人报道

结果基本一致 [15,19,21,22]. Zheng 等人采用溶胶凝胶法制备 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{O}_3$ ($R = \text{Mn}, \text{Co}$) 陶瓷, 对样品的磁性进行研究, 发现 Mn 或 Co 在 B 位掺杂能提高 BiFeO_3 的磁性. 然而, 并没有详细研究磁化强度随 Mn 或 Co 掺杂量 x 的变化关系, 其 M_s 和 M_r 值相对较小 [15].

$\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品的剩余磁化强度 M_r 分别为 0.33, 0.67, 0.68, 1.01 emu/g; 近似饱和磁化强度 M_s 分别为 1.05, 1.77, 1.59, 2.67 emu/g, 矫顽磁场 H_c 均在 800 Oe, 这充分说明 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品在室温下具有较强的铁磁性. 图7(b)插图是 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品在外加磁场为 10 kOe, 温度为 50—300 K 范围内磁化强度随温度的变化关系 (M - T). 样品的磁化强度随着温度的降低而逐渐增大, 表明掺杂样品具有较强的铁磁特性, 这与文献 [13, 22] 的报道相符合. 对于 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 所呈现的磁特性可从四个方面加以解释:

1) 本文认为 BiFeO_3 陶瓷呈现出弱铁磁性的主要原因在于样品中存在氧空位和 Fe^{2+} , 形成 Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{2+} 磁交换方式, 这对样品磁性的产生具有重要的影响 [22,23].

2) Fe^{2+} 的离子半径 ($R_{\text{Fe}^{2+}} = 0.074\text{ nm}$) 较 Fe^{3+} 的离子半径 ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.064\text{ nm}$) 大将近 15%, 使晶体结构发生扭曲形变, 导致 (111) 面内共线的自旋排列发生倾斜从而产生不为零的净磁矩, 微量 Fe^{2+} 的存在可以显著影响 BiFeO_3 样品的磁性能 [22].

3) 随着 Co^{3+} 掺杂量 x 的增加, 样品剩余磁化强度 $2M_r$ 呈现较大幅度提升, 当掺杂量 $x \geq 0.10$ 时, M_r 发生突变, 如图7(c)插图所示. 根据前面 XRD 图的分析可知, 当掺杂量 $x \geq 0.05$ 时, 材料的晶格结构发生变化可能会破坏 BiFeO_3 晶体这种扭曲的空间自旋结构, 导致 BiFeO_3 反铁磁的子晶格被破坏, 改变 Fe-O-Fe 键键角, 使 BiFeO_3 自身储存的磁性能被释放出来, 从而使 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 陶瓷材料的磁性显著提高 [18].

4) 通过掺杂 Gd^{3+} 和 Co^{3+} , Gd^{3+} 的磁性较 Bi^{3+} 磁性强, 在外磁场的作用下, Gd^{3+} 的 4f 电子与 Fe^{3+} 或 Co^{3+} 的 3d 电子自旋相互作用, 使样品中相邻的磁层由原来平行状态变为不平衡状

态. 由于 Co^{3+} 的磁矩较小 (Fe^{3+} 磁矩 $3.633 \mu_{\text{B}}$, Co^{3+} 磁矩 $2.583 \mu_{\text{B}}$), 用磁矩较小的 Co^{3+} 替代

Fe^{3+} 使 BiFeO_3 样品的铁磁性增强. 磁性能增强主要来源于两个方面, 一方面样品中存在局域的 Fe-O-Co 磁耦合^[24], 这种耦合宏观上表现为铁磁性, 但其微观的机理还有待进一步研究. 另一方面, Co^{3+} 替代 Fe^{3+} 可能破坏 BiFeO_3 样品中原有的反铁磁性结构, 形成一种新的亚铁磁结构, 这就解释了再次掺杂 Co^{3+} 的样品比 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$, BiFeO_3 样品磁性大幅度增强的原因.

4 结 论

采用快速液相烧结法制备 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 陶瓷样品, 对样品的结构、介电特性和磁性进行了测量与分析, 结论如下:

1. 所有样品的主衍射峰与纯相 BiFeO_3 相符合且具有良好的晶体结构, 随着 Co^{3+} 掺杂量的增大, 样品的主衍射峰 (104) 与 (110) 逐渐相互重叠, 当掺杂量 x 大于 0.1 时, 样品呈现正方晶系结构.

2. J - V 特性显示, Gd^{3+} , Co^{3+} 共掺杂可以有效地降低 BiFeO_3 陶瓷的漏导电流, 其降低幅度可达 1—2 个数量级, 样品呈现欧姆电导和空间电荷限制电流电导两种电导机理.

3. 样品的 ε_{r} 随 x 的增加而增大, 而 $\text{tg}\delta$ 随 x 的增加而减小. 在同一测试频率 f 下, 样品的 ε_{r} 比 BiFeO_3 明显增大, 而 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品的 $\text{tg}\delta$ 与 BiFeO_3 相比有所减小. 掺杂样品表现出来的介电特性可以用偶极子的取向极化和空间电荷限制电流两种极化机理进行解释.

4. 随着 Gd^{3+} , Co^{3+} 掺杂量 x 的增加, 样品磁性增强的主要原因是掺杂样品的晶格结构发生变化导致 BiFeO_3 空间自旋结构被扭曲, 改变 Fe-O-Fe 键键角; 在外磁场的作用下, Gd^{3+} 的 4f 电子与 Fe^{3+} 或 Co^{3+} 的 3d 电子自旋相互作用, 使样品中相邻的磁层由原来平行状态变为不平衡状态; Co^{3+} 替代 Fe^{3+} 可能破坏 BiFeO_3 样品中原有的反铁磁性结构, 形成一种新的亚铁磁结构这三方面相互作用的结果, 这也解释了再次掺杂 Co^{3+} 样品比 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$, BiFeO_3 样品磁性大幅度增强的原因.

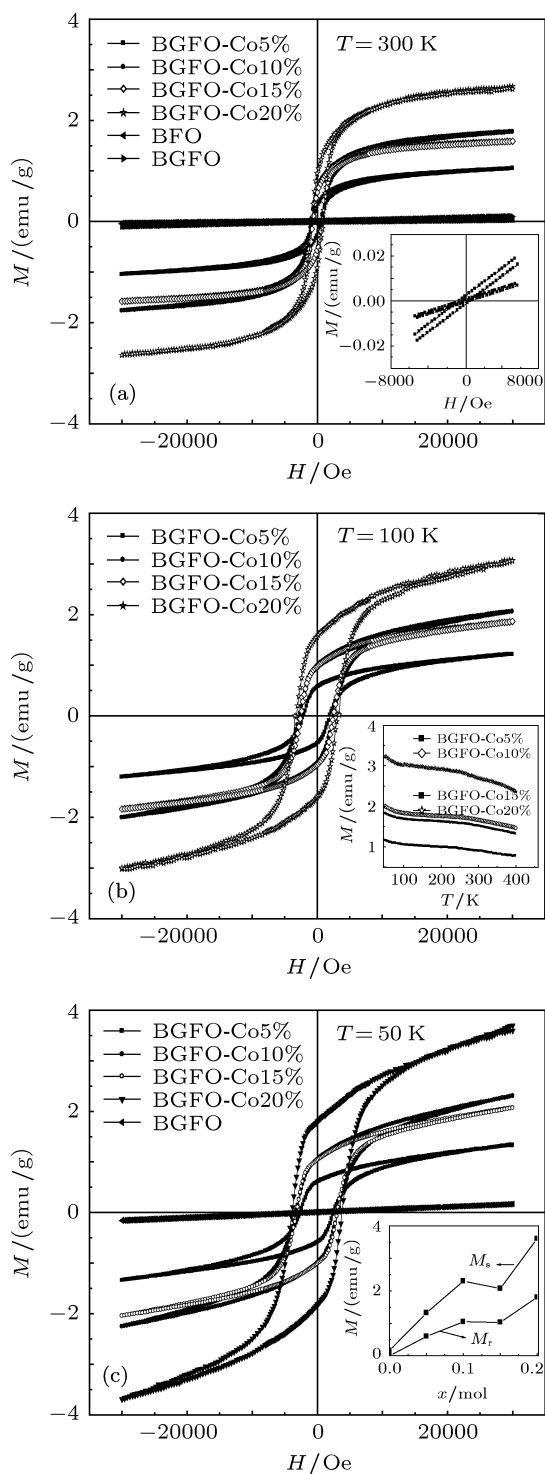


图7 $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品在不同温度下的磁滞回线 (M - H) (a) 样品在 300 K 下的磁滞回线 (M - H); (b) 样品在 100 K 下的磁滞回线 (M - H); (c) 样品在 50 K 下的磁滞回线 (M - H)

- [1] Nelson C T, Gao P, Jokisaari J R, Adamo C, Folkman C M, Eom C B, Schlom D G, Pan X Q 2011 *Science* **334** 968
- [2] Kuibo Y, Mi L, Liu Y W, He C L, Zhu G F, Chen B, Lu W, Pan X Q, Li W R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 0421012010
- [3] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **342**(3) 63
- [4] Yang S Y, Martin L W, Byrnes S J, Conry T E, Basu S R, Paran D, Reichertz L, Ihlefeld J, Adamo C, Melville A, Chu Y H, Schlom D G, Ager J W, Ramesh R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 062909
- [5] Yang H, Wang Y Q, Wang, Jia Q X 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 012909
- [6] Gary W P, Lane W M, Ying H C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 072902
- [7] Freer R, Thrall M, Cernik R, Tuna F, Collison D 2010 *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** 727
- [8] Kawae T, Tsuda H, Morimoto A 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 051601
- [9] Wen Z, Shen X, Wu J X, Wu D Li A D, Yang B, Wang Z, Chen H Z, Wang J L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 202904
- [10] Poonam U, Yadav K L 2008 *Mat. Lett.* **62** 2858
- [11] Sen K, Thakur Sange, Singh K, Gautam A, Singh M 2011 *Mat. Lett.* **65** 1963
- [12] Lee S U, Kim S S, Park M H, Kim J W, Jo H K, Kim W J 2007 *Appl. Surf. Sci.* **5(254)** 1493
- [13] Won S K, Youn K J, Kee H K, Hong S H 2009 *J. Mag. Mag. Mat.* **321** 3262
- [14] Yang K G, Zhang Y L, Yang S H, Wang B 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 124109
- [15] Zheng X H, Xu Q G, Wen Z, Lang X Z, Wu D, Qiu T, Xu M X 2010 *J. Allo. Comp.* **499** 108
- [16] Puli V S, Kumar A, Panwar N, Panwar C, Katiyar R S 2011 *J. Allo. Comp.* **509** 8223
- [17] Wang Y P, Zhou L, Zhang M F, Chen X Y, Liu J M, Liu Z G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1731
- [18] Kim W S, Jun Y K, Kim K H, Hong S H 2009 *J. Mag. Mag. Mat.* **321** 3262
- [19] Kawae T, Terauchi Y, Tsuda H, Kumeda M, Morimoto A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 112904
- [20] Chang F G, Song G L, Fang K, Wang Z K 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 6068 (in Chinese) [常方高, 宋桂林, 房坤, 王照奎 2007 物理学报 **56** 6068]
- [21] Chin F C, Jen P L, Jenn M W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242909
- [22] Jun Y K, Hong S H 2007 *Solid State Commun.* **144** 329
- [23] Du Y, Cheng Z X, Dou S X, Wang X L 2010 *Thin Solid Films* **518**(24) 5
- [24] Huang J Z, Wang Y, Lin Y H, Li M, Nan C W 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 063911

Effects of Gd and Co doping on the electrical and ferromagnetism properties of BiFeO₃ ceramics*

Song Gui-Lin¹⁾²⁾ Zhou Xiao-Hui¹⁾ Su Jian¹⁾ Yang Hai-Gang¹⁾²⁾
Wang Tian-Xing¹⁾²⁾ Chang Fang-Gao^{1)2)†}

1) (College of Physics & Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

2) (Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Xinxiang 453007, China)

(Received 9 January 2012; revised manuscript received 25 February 2012)

Abstract

Multiferroic Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) ceramics were prepared by rapid liquid phase sintering method. We studied effect of Gd and Co doping on the structure, electrical and ferromagnetism properties of BiFeO₃ ceramics. The structure and morphology of BiFeO₃ ceramics are characterized by X-ray diffraction (XRD). The results show that all the peaks for Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) samples can be indexed according to the crystal structure of pure BiFeO₃. And X-ray diffraction analysis reveals a phase transition in Gd-Co codoped BiFeO₃ ceramics when x is larger than 0.1.

The current densities of all samples measured at room temperature are approximately three orders of magnitude lower than that of BFO ceramic, and the leakage current of the ceramics at room temperature exhibits two distinctive conduction behaviors: Ohmic conduction and space charge limited (SCL) conduction mechanism.

For all the samples studied here, the dielectric constant and dielectric loss decrease with the increase of frequency in a range from 1 kHz to 1 MHz. The dielectric constants of Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) samples are nearly 1.9, 2.68, 3.85, 5.3, and 6 times larger than that of pure BiFeO₃ ($\epsilon_r = 61.2$) ceramic at 1 kHz, respectively. And the dielectric losses of Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ samples become smaller than that of BFO ceramic.

The magnetic measurements show that all the samples possess strong ferromagnetism at room temperature except BiFeO₃ and Bi_{0.95}Gd_{0.05}FeO₃ which are weakly ferromagnetic. Under an external magnetic field of 30 kOe, the values of M_r of Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ are 34, 60, 105, 103 and 180 times that of BiFeO₃, respectively.

Keywords: multiferroic, magnetic hysteresis loops, leakage current

PACS: 75.60.Ej, 77.80.-e, 77.84.-s

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60571063), the Key Scientific and Technological Research Projects in Henan Province (Grant No. 122102210191), the Basic Research Program of Education Bureau of Henan Province, China (Grant No. 2011A140014), and the Scientific Research Foundation for Youth of Henan Normal University (Grant No. 2010qk02).

† E-mail: sgl1972@yahoo.cn