

钙钛矿型纳米 BaFeO₃ 的制备、 结构表征及铁磁性研究*

刘妍妍 刘发民[†] 石 霞 丁 周传仓

(北京航空航天大学理学院物理系, 北京 100191)

(2008 年 3 月 5 日收到, 2008 年 4 月 21 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法制备出钙钛矿型纳米 BaFeO₃ 粉末, 利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 分析研究了其微观结构及形貌, 结果表明, 胶体试样经 800℃ 退火处理后, 形成了 20 nm 左右的钙钛矿型 BaFeO₃ 粉末, 其 (110) 面晶面间距为 0.280 nm 左右, (100) 面晶面间距为 0.401 nm 左右. 利用振动样品磁强计 (VSM) 研究了纳米 BaFeO₃ 粉末的室温铁磁性能, 测量结果表明, 在室温条件下, 纳米 BaFeO₃ 粉末具有完整闭合的磁滞回线, 具有较小的矫顽力和较低的饱和磁化强度, 呈现出明显的弱铁磁性, 且铁磁性随退火温度的变化明显. 钙钛矿型纳米 BaFeO₃ 的铁磁性主要归因于 Fe³⁺-O-Fe⁴⁺ 之间的氧空位.

关键词: 溶胶-凝胶法, 钙钛矿型纳米 BaFeO₃, 铁磁性, 氧空位

PACC: 7550, 7530E, 7560E, 8270G

1. 引 言

钙钛矿型氧化物 (ABO₃) 由于具有多功能及优良的物理化学特性, 已成为一类很受关注且重要的无机非金属材料^[1,2]. 在传感器方面, 由于钙钛矿型氧化物在高温下具有其结构随周围气体的成分敏感变化, 并且可将这些环境气体组分的变化通过其自身物理性能的变化转化为电信号显示出来, 从而成为备受青睐的热敏或温控传感器^[3]; 在磁性传感器方面, 由于理想的立方钙钛矿型氧化物中, 每个 O 原子被两个 B 离子共享, B-O-B 之间的键角为 180°, 这种空间构型对于具有磁性能的 B 离子之间的超交换耦合作用很有利, 因此诸如 LaFeO₃, LaMnO₃ 及 CaMnO₃ 等钙钛矿型氧化物已成为磁记录或磁开关必须用的重要材料之一^[4]; 在电性能传感器方面, 由于钙钛矿结构在三维空间上的排列特点导致钙钛矿型材料的最外层电子可以被限制在某一特殊的原子态上, 因此利用这种特点可以获得很多电性能; 另外, 目前对这类材料的催化性能也引起很多科技工

作者的关注^[5].

铁的钙钛矿型氧化物中铁离子含有高于三价的氧化态, 它们的特性已经引起了人们极大的兴趣^[6], BaFeO₃ 是少数的集铁电性和铁磁性于一体的材料之一. Ba, Fe 和 O 的离子半径分别为 0.151 nm, 0.064 nm 及 0.140 nm, 根据这些参数并按照容忍因子^[7] (tolerance factor, t) 的计算公式

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O), \quad (1)$$

可算出 BaFeO₃ 的容忍因子值为 1.01. 因此在理想的情况下, BaFeO₃ 的 t 取值在 $0.75 < t < 1.10$ 范围内, 且满足 Ba 的离子半径大于 0.090 nm, Fe 的离子半径大于 0.051 nm 的条件, 即可形成稳定的钙钛矿类化合物 (如图 1 所示)^[8].

早期的钙钛矿型氧化物合成方法主要是固相反应法^[9]与共沉淀法, 固相反应法需要较高的烧结温度, 试样的化学均匀性较差, 易产生杂相; 共沉淀方法由于操作简单, 粒径分散性较好等优势, 因而被广泛用于制备这一类材料^[10], 但缺点是需在高纯高压氧气气氛下完成. 对于钙钛矿型 BaFeO₃, 由于在制备的过程中 Fe⁴⁺ 离子很容易发生价态的改变, 因

* 航空科学基金 (批准号 2003ZG51069) 和国防基础研究基金资助的课题.

[†] E-mail: fmliu@buaa.edu.cn

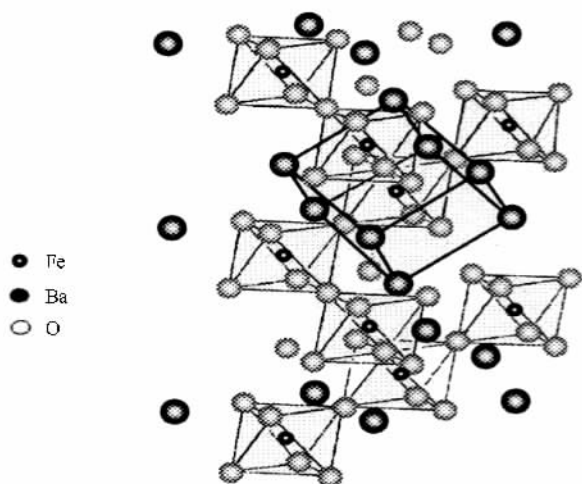


图1 钙钛矿型 BaFeO₃ 晶体结构

此,目前常采用激光脉冲沉积法等物理方法合成。

本文采用改进的溶胶-凝胶方法,即柠檬酸与硝酸盐络合法制备了反应物前驱体,在空气气氛中热处理成功地制备出钙钛矿型纳米 BaFeO₃,并对该材料的结构作了分析表征,研究了该材料的铁磁特性及机理。此方法不需要昂贵的真空设备,原材料的混合在溶液中进行,容易实现正组分配比,不需要球磨,减少了杂质的混入。柠檬酸盐能与金属氧化物形成分布较为均匀的络合金属团,使反应物混合得更均匀,颗粒更小,且络合法具有成本低,产品成分易控制及粉体粒度细等优点,便于工业化生产。

2. 实 验

按一定的化学计量比称量 Ba(NO₃)₂ 与 Fe(NO₃)₃·9H₂O (AR 级),然后将其溶于去离子水,搅拌均匀后,加入适量的柠檬酸,并点滴适量的氨水,将混匀的溶液在 70℃ 下继续搅拌 5 h,得到前驱溶液,再静置一段时间后,放于烘箱内烘制生成干凝胶。将此干凝胶在空气气氛及 450℃ 条件下,预烧 2 h,然后分别在 700℃、800℃ 和 900℃ 条件下保温 4 h,然后随炉自然冷却获得钙钛矿型纳米 BaFeO₃ 粉末。

利用 PANalytical 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行晶相结构分析,用 Scherrer 公式估算平均晶粒尺寸。利用 FEI 公司的 XL-30 扫描电镜观察钙钛矿型纳米 BaFeO₃ 的颗粒形貌,估计平均颗粒大小,并用扫描电镜的 Link ISIS 能谱分析仪

(EDS) 对样品进行元素成分分析。利用荷兰飞利浦公司生产的 CM200ST/FEG 型透射电子显微镜 (TEM) 观察钙钛矿型纳米 BaFeO₃ 的高分辨图像,并测算出其晶面间距。最后,利用美国 LakeShore 公司生产的 7410 型振动样品磁强计 (VSM) 测量钙钛矿型纳米 BaFeO₃ 的室温磁性,测算出样品的饱和磁化强度和矫顽力,并定性分析研究了钙钛矿型纳米 BaFeO₃ 的磁性机理。

3. 结果与讨论

3.1. X 射线衍射结果分析

图 2 给出在空气气氛条件下,经不同退火温度处理后的纳米 BaFeO₃ 粉末 XRD 图,图 2 清楚地表明,经过 700℃ 热处理后尚未形成 BaFeO₃ 衍射峰,而经过 800℃ 和 900℃ 热处理后,均形成了明显的 BaFeO₃ 衍射峰,且 XRD 峰形变得更加尖锐,这表明随着热处理温度的升高,BaFeO₃ 的晶型发育更加完整,颗粒不断增大。

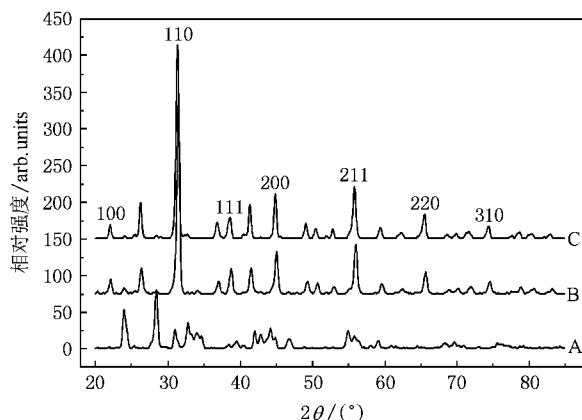


图2 在空气气氛经不同热处理温度后的纳米 BaFeO₃ 粉末 XRD 图 (A. 700℃; B. 800℃; C. 900℃)

对图 2 中的三条 XRD 图,分别采用柯亨最小二乘法计算晶格常数,用 Scherrer 公式

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

计算颗粒度,其中 D 为垂直于 (hkl) 晶面方向的晶粒尺寸; K 为常数,等于 0.89; λ 为 X 射线波长等于 0.154 nm; β 为峰的半高宽; θ 为衍射角。计算结果如表 1 所示。显然,在一定的退火温度范围内,随着热处理温度的增大,样品的结晶程度提高,晶粒尺寸增大。

表 1 对应图 2 中钙钛矿型纳米 BaFeO_3 的晶粒尺寸与晶格常数

样品标号	晶粒尺寸/nm	晶格常数/nm	晶胞体积/nm ³
A(700℃)	—	—	—
B(800℃)	17.5	$a = b = c = 0.400$	0.0643
C(900℃)	17.8	$a = b = c = 0.402$	0.0651

图 3 给出在 800℃ 热处理条件下,柠檬酸与硝酸盐的摩尔比分别为 1.0:1.0,1.1:1.0,1.5:1.0 和 2.0:1.0 的 XRD 衍射图.图 3 清楚地反映出:当柠檬酸与硝酸盐的摩尔比在一定的范围内,随着柠檬酸比例的增大,衍射峰会变得尖锐,半高宽变窄,并且杂相相应地减少.这是因为制备前驱物的过程中,柠檬酸起到螯合剂参与反应的作用^[11],可以保持前驱物的组成均匀,如果量少就不会使反应完全进行;反之如果量太多,在热处理阶段干凝胶会燃烧并产生大量 CO_2 ,而 CO_2 会与样品反应会生成碳酸盐沉淀.由图 3 显见,柠檬酸与硝酸盐的摩尔比为 1.5:1.0 时, BaFeO_3 粉末的结晶状态最好.

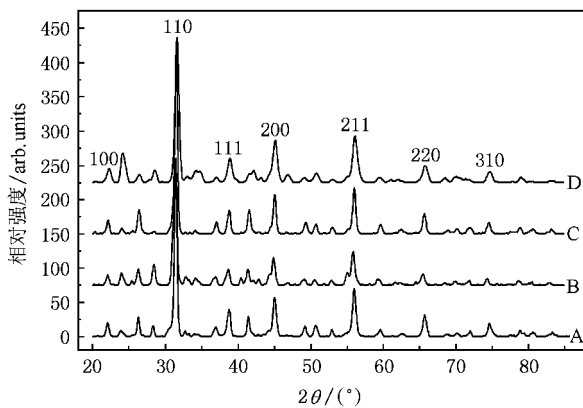


图 3 经 800℃ 空气气氛热处理,不同柠檬酸与硝酸盐的摩尔比条件下 BaFeO_3 粉末 XRD 图(图中柠檬酸与硝酸盐的摩尔比分别表示为 A. 1.0:1.0; B. 1.1:1.0; C. 1.5:1.0; D. 2.0:1.0)

立方晶系 BaFeO_3 空间群为 $Pm\bar{3}m[221]$,晶格常数 $a = 0.401 \text{ nm}$,晶胞体积为 0.0646 nm^3 .图 2 中的 B 与 C 样品的晶格常数和晶胞体积如表 1 所示.显见,随着晶粒尺寸的增大,晶胞体积增大,这是由于热处理时形成的氧空位引起的^[8,12-14],并且氧空位的形成会引起铁离子价态的转变,即 $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$,从而导致晶格扩张,进一步引起晶胞体积的增大.钙钛矿型氧化物在热处理时易有氧空位的出现,使得在制备此类材料时需要在富氧气氛下进行,同时也会避免杂相的产生.

3.2. SEM 与 EDS 结果分析

图 4 是钙钛矿型纳米 BaFeO_3 粉末的 SEM 图,由图 4 可看出纳米 BaFeO_3 粉末没有出现颗粒团聚的现象,颗粒形状基本相似,且大小较为均匀,为 30 nm 左右,与 XRD 结果基本一致.另外,颗粒间有一些大小不等的间隙或孔洞,这是由于在制备胶体时添加了高分子有机物柠檬酸,当胶体在 450℃ 预烧过程中,则原来有机物占据的位置被烧掉挥发后形成了不同大小的介孔.

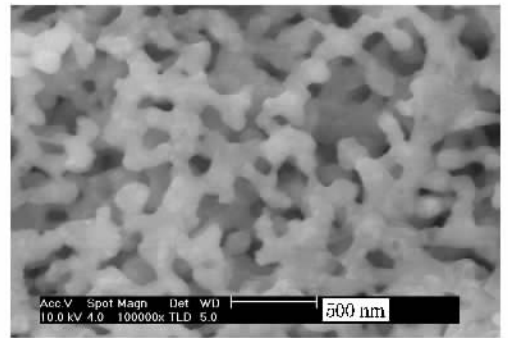


图 4 纳米 BaFeO_3 粉末的 SEM 图

图 5 给出钙钛矿型纳米 BaFeO_3 粉末的 EDS 图,图 5 清楚地反映出样品中有钡、铁、氧峰的存在,此外还有少量的碳峰存在,它是在测量过程中的碳污染引起的,一般是较难避免的.应用能谱分析软件可估算出钡、铁、氧所含的百分比约为 1:1:3,其中铁元素含量会有所减少是由于铁氧化物以非晶的高分散状态存在.

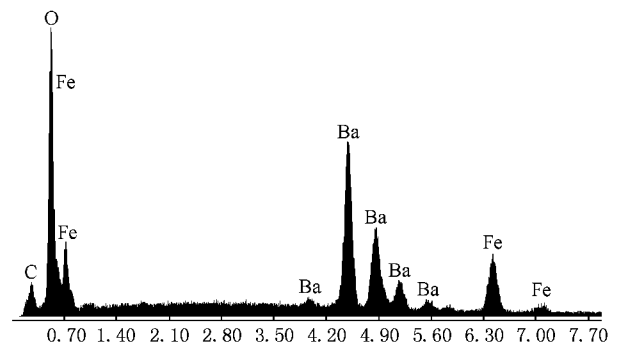


图 5 纳米 BaFeO_3 粉末的 EDS 图

3.3. TEM 结果与纳米 BaFeO_3 的微观结构分析

图 6 给出纳米 BaFeO_3 的高分辨电子显微

(HRTEM) 图像. 在图 6(a) 标出了典型的钙钛矿型 BaFeO_3 的 (100) (110) 和 (111) 晶面间距. 图 6(b) 与 6(c) 分别对纳米 BaFeO_3 的 (100) 面和 (110) 面进行了精细分析, 并测算出纳米 BaFeO_3 的 (100) 与 (110) 晶面间距分别为 0.280 nm 与 0.401 nm, 该结果与 XRD 的实验结果基本符合.

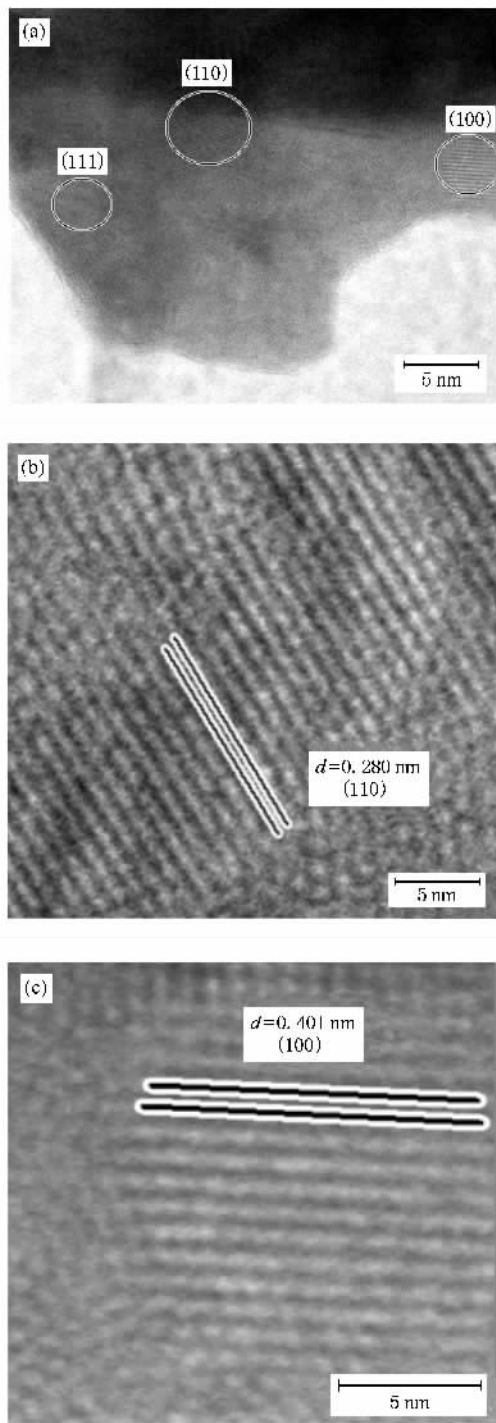


图 6 纳米 BaFeO_3 粉末的 HRTEM 图像

3.4. 纳米 BaFeO_3 的铁磁性

图 7 给出纳米 BaFeO_3 粉末的磁滞回线. 由图 7 可以清楚地看到纳米 BaFeO_3 粉末磁滞回线完整闭合, 且具有较好的对称性, 这表明纳米 BaFeO_3 粉末在室温下具有明显的弱铁磁性. BaFeO_3 磁滞回线中剩磁是由于 Fe^{4+} (d^4-d^4) 的 180° 超交换耦合作用而产生的^[15,16], 剩磁小是因为 $\text{Fe}^{4+}-\text{O}-\text{Fe}^{4+}$ 之间的超交换耦合不是完全铁磁性的, 或者说由于氧空位的产生, 导致了 Fe 离子化合价的下降 $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, 氧空位的产生伴随着 Fe^{3+} 离子的大量出现, 从而导致另一种不同的磁交换 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{4+}$ 产生, 这一现象对样品的铁磁性产生了影响, 使纳米 BaFeO_3 粉末的剩磁趋势减小. 由图 7 还可以看到, 随着胶体热处理温度的升高, 所得的纳米 BaFeO_3 粉末的磁滞回线变窄, 饱和磁化强度降低, 剩磁和矫顽力都明显地减小, 这说明了纳米 BaFeO_3 粉末的弱铁磁性明显受到样品热处理温度的影响, 即纳米 BaFeO_3 粉末的微观结构变化导致其铁磁性的显著变化.

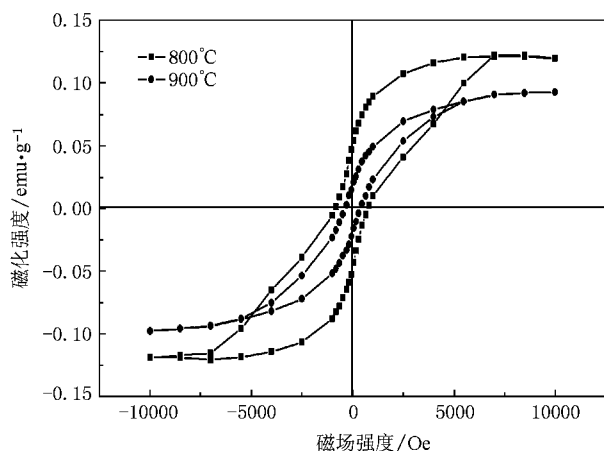


图 7 纳米 BaFeO_3 粉末的磁滞回线

4. 结 论

利用溶胶-凝胶法成功地制备出晶粒尺寸在 20 nm 左右的纳米 BaFeO_3 粉末, XRD, SEM 及 HRTEM 实验结果均证实其为钙钛矿型结构. 该样品在室温具有明显完整的闭合磁滞回线, 具有较小的矫顽力和较低的饱和磁化强度, 呈现出明显的弱铁磁性, 这一特性主要是由于 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{4+}$ 之间的氧空位引起的.

- [1] Yamazof N ,Teraora Y 1990 *Catalysis Today* **8** 175
- [2] Lufaso M W , Woodward P M 2001 *Acta Cryst. B* **57** 726
- [3] Post M L , Junney J J , Yang D 1999 *Sensors and Actuators B* **59** 190
- [4] Smith M , Zhou X D , Huebner W 2004 *Journal of Materials Research* **19** 2708
- [5] Misono M , Nojiri N 1990 *Appl. Catal. A* **64** 1
- [6] Battle P D , Gibb T C , Lightfoot 1990 *J. Solid State Chem.* **85** 38
- [7] Goldschmidt V M 1926 *Skr. Nor. Vidensk. Akad. Oslo I* **8** 24
- [8] Matsui T , Tanaka H , Fujimura N , Ito T , Mabuchi H , Morii K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2764
- [9] Rao C N R , Gopalakrishnan J 1997 *New Directions in Solid State Chemistry* (Cambridge :Cambridge University Press) p2
- [10] Gallagher P K , Schrey F 1963 *J. Am. Ceram. Soc.* **46** 567
- [11] Yang W D , Chang Y H , Huang S H 2005 *J. Euro. Ceram. Soc.* **25** 3611
- [12] Matsui T , Taketani E , Fujimura N , Ito T , Morii K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6993
- [13] Taketani E , Matsui T , Fujimura N , Morii K 2004 *IEEE Trans. Magn.* **40** 2736
- [14] Matsui T , Taketani E , Fujimura N , Tsuda H , Morii K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 082902
- [15] Lu Y , Li Q A , Di N L , Cheng S H 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1250 (in Chinese) [鲁 毅、李庆安、邱乃力、成昭华 2003 物理学报 **52** 1250]
- [16] Han L A , Chen C L , Dong H Y , Wang J Y , Gao G M , Luo B C 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 541 (in Chinese) [韩立安、陈长乐、董慧迎、王建元、高国棉、罗炳成 2008 物理学报 **57** 541]

Preparation , structure and ferromagnetic properties of perovskite BaFeO₃ nanocrystals^{*}

Liu Yan-Yan Liu Fa-Min[†] Shi Xia Ding Peng Zhou Chuan-Cang

(Department of Physics , School of Science , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100191 , China)

(Received 5 March 2008 ; revised manuscript received 21 April 2008)

Abstract

The Perovskite BaFeO₃ nano-powder has been synthesized by sol-gel method. The micro-structure and morphology of BaFeO₃ nano-powder have been characterized by X-ray diffraction (XRD) , scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results showed that the samples annealed at 800 °C formed the perovskite-type BaFeO₃ with grain size of about 20 nm and the (110) and (100) spacings of about 0.280 nm and 0.401 nm , respectively. The room temperature magnetic properties of samples have been measured on vibrating sample magnetometer (VSM). It is shown that the BaFeO₃ nano-powder has a complete hysteresis loop , which means that BaFeO₃ powder possess significant weak ferromagnetism at room temperature , and this property changes obviously with the annealing temperature. Ferromagnetism of perovskite BaFeO₃ nano-powder mainly originates from oxygen vacancy among Fe³⁺-O-Fe⁴⁺ .

Keywords : sol-gel method , perovskite BaFeO₃ nanocrystals , ferromagnetic property , oxygen vacancy

PACC : 7550 , 7530E , 7560E , 8270G

^{*} Project supported by the Aeronautical Science foundation of China (Grant No.2003ZG51069) and National Defense Base Research of China.

[†] E-mail : fmliu@buaa.edu.cn