

常温常压下 BiMnO_3 纳米粉末的制备与物性分析*

姚长达¹⁾ 巩江峰^{1)2)†} 耿芳芳¹⁾ 高虹¹⁾ 徐云玲¹⁾ 张爱梅¹⁾ 唐春梅¹⁾ 朱卫华¹⁾

1) (河海大学理学院, 南京 210098)

2) (南京大学固体微结构国家实验室, 南京 210093)

(2009 年 11 月 2 日收到; 2009 年 12 月 1 日收到修改稿)

钙钛矿型 BiMnO_3 是同时具有铁磁性和铁电性的多铁性材料, 在传感器, 信息存储等方面具有潜在的应用前景. 但是它的制备条件非常苛刻, 需要高温、高压、密封等, 这极大地限制了它的应用与发展. 本文采用共沉淀法, 以 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 , NaOH , HNO_3 和聚乙二醇为材料, 在 100°C 的水溶液中成功地制备出了 BiMnO_3 材料, 此方法大大降低了制备的温度和压强, 从而节约了能源, 降低了成本. 同时利用 X 射线衍射仪 (XRD), 透射电子显微镜 (TEM), 振动样品磁强计 (VSM) 等对其结构、相貌及磁性等进行了检测, 并讨论了制备条件及煅烧温度对 BiMnO_3 物性的影响.

关键词: BiMnO_3 , 多铁性, 共沉淀法

PACC: 0709, 6110M, 8140, 7560

1. 引 言

多铁性材料是指材料的同一个相中, 铁电有序和磁有序自发共存且具有磁电耦合性质的材料, 因其具有独特的物理性质和广泛的应用前景而备受关注^[1]. 该材料互补了纯(反)铁电或(反)铁磁材料的不足而同时呈现电和磁的有序性^[2]. 所谓磁电耦合是指物质中磁场和电场的耦合, 电场可以诱导产生磁场, 同时磁场也可以诱发电极化, 这种磁和电的相互控制在高密度信息储存、多态记忆元件、自旋电子器件、电场控制的磁共振装置以及磁场控制的压电传感器等方面都有极其重要的应用前景^[3,4], 近年来引起了人们广泛的兴趣^[5,6].

磁电耦合效应最早是在上世纪 60 年代, 在低温反铁磁材料 Cr_2O_3 单晶中观察得到的, 随后又发现其他单晶体如 BiFeO_3 , BaMnF_4 中也存在着磁电效应. 自从发现磁电现象以来, 科学家们对铁电磁体的研究兴趣就一直没有中断过, 其中铋系的多铁材料最引人注目. 大多数多铁性化合物呈反铁磁性或弱铁磁性如 BiFeO_3 等, 而 Hill 等人^[7] 从理论上指出, BiMnO_3 是同时具有铁磁性和铁电性的多铁材料, 并且, Sugawara 等人^[8,9] 在实验上已经给予了进

一步证明. 根据早期的实验资料和中子粉末衍射实验, 室温下的 BiMnO_3 具有扭曲的钙钛矿结构, 具有非中心对称的空间群 $C2$, 隶属单斜晶系^[10]; 然而, 最近的一些学者认为, 多晶的 BiMnO_3 样品具有中心对称结构, 隶属 $C2/2$ 空间群^[11,12], 按照 Baettig 等人^[12] 提供的参数构建好的 BiMnO_3 结构如图 1(a) 所示. Bi^{3+} 的 6s 孤对电子在 Bi 周围呈球形分布, 不过这种球形分布的孤对电子是简并的, 因此该结构不稳定, 会导致晶格畸变^[13]. 在晶格畸变后的单斜结构中, 球状分布的孤对电子变为非简并的瓣状分布, 表明 BiMnO_3 中铁电性的确来源于 Bi^{3+} 的 6s 孤对电子不稳定性^[13]. BiMnO_3 中 Mn^{3+} 则引入了磁性, 如图 1(b) 所示, 每个 Mn^{3+} 周围的六个 O 离子组成八面体结构^[12].

在目前已经报道的结果中发现, 钙钛矿结构的 BiMnO_3 都是在极高温 ($700\text{—}1173^\circ\text{C}$), 高压 ($5\text{—}6\text{ GPa}$) 条件下合成的, 否则钙钛矿相很难形成^[14]. 因此, 如果能在常温常压的条件下制备出 BiMnO_3 就具有重要的现实意义. 本文中, 我们采用共沉淀的方法, 以 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 , NaOH , HNO_3 和聚乙二醇为材料, 在 100°C 的水溶液中, 成功地得到了超细 BiMnO_3 纳米粉体.

* 国家博士后科学基金(批准号:200904501062), 江苏省博士后基金(批准号:0901001B), 河海大学理科基金(批准号:20841408313)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jfgong@hhu.edu.cn

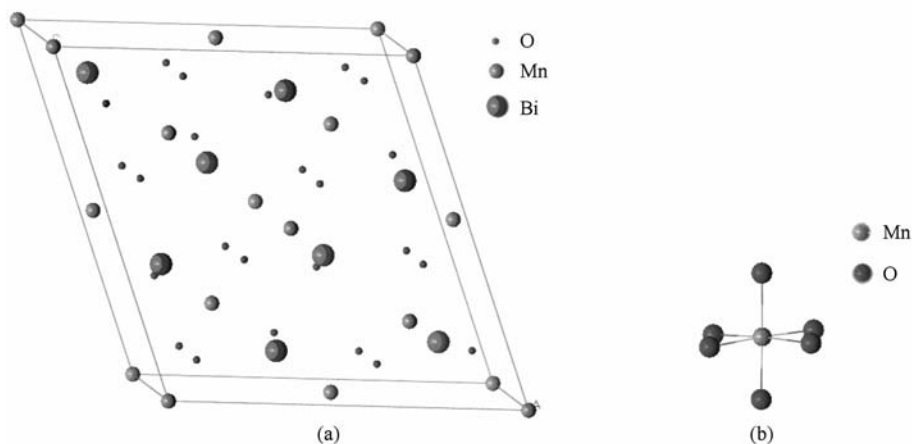


图1 (a) BiMnO_3 的结构图; (b) MnO_6 的八面体结构图

在此基础上,对 BiMnO_3 纳米粉体的物性做了详细的表征. 如 X 射线衍射仪 (XRD), 型号为 D/max2000, 扫描步长为 0.02° , 2θ 范围在 $20\text{--}80^\circ$, 管流、管压分别为 80 mA, 40 kV; 透射电子显微镜 (TEM), Tecnai F20 场发射, 加速电压为 200 kV (电镜样品的制备方法为: 取适量的 BiMnO_3 粉末放到无水乙醇中充分分散, 然后将此溶液滴在多空碳微栅膜上); 振动样品磁强计 (VSM), 型号为 LS307-9309, 温度范围 $100\text{--}300\text{ K}$.

2. 实 验

2.1. 试 剂

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), Bi_2O_3 (分析纯), NaOH , HNO_3 、聚乙二醇 (分子量: 10000), 蒸馏水.

2.2. 实验方法

1) 将去离子水与浓 HNO_3 按体积比为 2:1 配制稀 HNO_3 溶液, 量取一定量的 Bi_2O_3 于烧杯中, 将配制好的稀 HNO_3 溶液用酸式滴定管逐滴滴入, 至 Bi_2O_3 完全溶解, 形成无色透明溶液. 再将聚乙二醇用蒸馏水配成质量分数为 5% 的溶液, 按金属离子 mol 比 1:1 的量缓慢加入 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 待溶解完全后, 加入上述无色透明溶液中, 配成混合溶液.

2) 将配制好的 NaOH 溶液, 逐滴滴入混合溶液中, 控制滴定的速度为每秒 2 滴, 直至混合溶液的 pH 值达到 12 为止, 此时溶液中会逐渐产生白色沉淀, 随着 pH 值的增加、反应时间的增长, 沉淀的颜色会逐渐转为浅褐色.

3) 将混合溶液移至蒸馏烧瓶中密封, 用 79 HW-1 型磁力搅拌器在 100°C 恒温下搅拌 6 h, 得到含沉淀的溶液. 将沉淀物过滤, 并用蒸馏水洗涤若干次, 直至混合物中可溶性杂质离子 Na^+ , NO_3^- , Cl^- 等全部洗涤干净, 将洗涤后的沉淀物放置在 GZX-DH-202-1-BS 型恒温干燥箱中, 在 80°C 下干燥 24 h, 研磨, 即得到所需的 BiMnO_3 粉体.

4) 用 769YP-15AX 型压片机将 BiMnO_3 粉体压成薄片, 然后研磨至厚度为 4 mm 左右, 将所得薄片放在瓷坩埚中, 置于 KSL 系列的箱式高温烧结炉中, 分别在 $500, 550, 600, 650^\circ\text{C}$ 下退火 20 min, 即得到高温处理后的褐色的 BiMnO_3 材料.

3. 结果与讨论

3.1. 产物的结构分析与制备方法的讨论

图 2 曲线 a 为实验中制备的 BiMnO_3 粉体 X 射线衍射谱图, 看到尖锐的衍射峰, 这说明我们所合成的产物结晶性非常好. 经测量衍射峰位分别为 $23.9^\circ, 25.8^\circ, 32.4^\circ, 33.3^\circ, 40.8^\circ, 46.5^\circ, 54.0^\circ, 58.5^\circ, 67.9^\circ$, 它们分别对应着 BiMnO_3 的 (010), (100), (101), (110), (111), (200), (201), (211), (202) 面, 这与 Samuel 等人^[15] 的结果相一致.

利用谢乐公式

$$D = \frac{0.89\lambda}{B\cos\theta}, \quad (1)$$

可得出粉末颗粒的平均粒径为 54 nm, 其中, λ 为 X 射线的波长, 因为是 Cu 靶, 故可取 $\lambda = 0.15406\text{ nm}$,

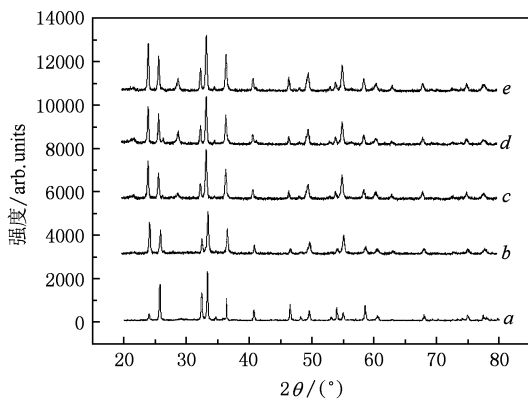


图2 XRD 衍射图 曲线 *a* 处理前的 BiMnO_3 XRD 衍射图; 曲线 *b*—*e* 不同温度处理后的 BiMnO_3 XRD 衍射图 (*b* 为 500°C , *c* 为 550°C , *d* 为 600°C , *e* 为 650°C)

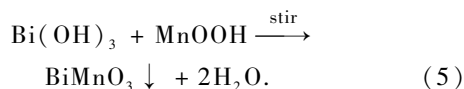
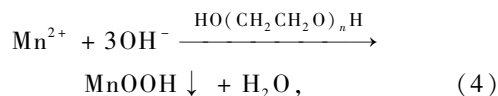
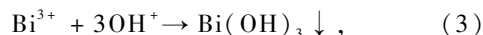
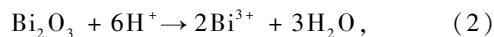
θ 是衍射角, B 为半峰宽. 图谱中没有发现其他的杂峰, 说明采用共沉淀的方法成功地合成出了 BiMnO_3 纳米晶.

为了研究其在不同温度下的结构变化, 把合成的 BiMnO_3 粉末压片, 然后分别在 $500, 550, 600, 650^\circ\text{C}$ 高温下退火, 其 X 射线衍射谱图的结果为图 2 中的曲线 *b*—*e*. 从图中可以看出, 高温烧结并没有改变 BiMnO_3 的晶体结构. 但随着烧结温度的升高, 在衍射角 $2\theta = 29.07^\circ$ 的地方, 逐渐有新峰生成, 经测定该成份是 Mn_2O_3 . 出现这种现象的原因是由于 Bi^{3+} 容易挥发, BiMnO_3 中的 Bi^{3+} 部分挥发了. 这也是前人报道的 BiMnO_3 都是在高温、高压, 并且一定是在密封的环境下制备成的原因.

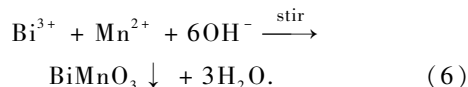
对采用共沉淀法制备 BiMnO_3 纳米晶的方法进行了较系统的研究. 众所周之, 混合物共沉淀的过程是非常复杂的, 沉淀过程的操作方法对晶体长大过程有很大的影响, 比如沉淀剂的选择、加入的方式与速度、各种阳离子加入混合溶液中的先后顺序等. 溶液中的不同种类的阳离子沉淀的先后顺序与溶液中的 pH 值密切相关. 为了获得成分均匀的沉淀物, 将沉淀剂 NaOH 缓慢加入含有多种阳离子的酸性混合溶液中, 直至沉淀剂过量, 这样就可以保证所有沉淀的离子浓度大大超过沉淀的平衡浓度, 使得各个组分按照相应的比例沉淀出来, 从而得到比较均匀的沉淀物. 通过反复实验比较后, 选择最终的 $\text{pH} = 12$. 但是, 由于各个组分之间的沉淀速度和沉淀产生的浓度存在着差异, 在制备的过程中, 严格控制了 NaOH 的滴定速度为 2 滴/s, 使溶液中的沉淀剂的浓度缓慢地增加, 这样就可以控制反应

进行的速度, 使溶液中的沉淀处于平衡状态, 并且得到的沉淀物能够在整个溶液中均匀地出现.

共沉淀所制得的产物均有一定程度的团聚现象, 为了减轻此现象, 加入了聚乙二醇作为分散剂, 不但可以抑制微粉的生长, 使沉淀体系变得均匀, 而且可以降低晶核的成长速度, 从而使颗粒变细, 减轻了团聚现象. 在本实验中, 溶液中可能发生的有关反应式如下:



随着反应的进行, 溶液中的沉淀物颜色会从白色逐渐转为浅褐色, 这是由于所得到的白色共沉淀物经过长时间搅拌逐渐转化为浅褐色 BiMnO_3 的结果, 其中, (3)—(5) 式所示的反应是同时进行的. 忽略中间过程, 总体反应式为



经过反复实验, 发现采用溶胶-凝胶法、自蔓延燃烧法等, BiMnO_3 材料的钙钛矿结构在常规条件下很难合成. 但是, 本文在常温常压的条件下却能成功制备出了 BiMnO_3 材料, 其可能原因为: 1) 工艺选择方面, 采用共沉淀方法, 其反应温度控制在 100°C , 并且在密封条件下进行, 有效地避免了反应过程中的 Bi^{3+} 的挥发; 同时, 沉淀剂的选择, 加入的方式与速度、各种阳离子加入混合溶液中的先后顺序、pH 值的选择、分散剂的选择及加入的方式、反应时间的控制等工艺的统筹搭配, 为 BiMnO_3 材料的生成提供了必要条件; 2) 原子结构方面, Mn 的 3d 与 O 的 2p 轨道间的共价作用, 以及 Bi 的 6p 与 O 的 2p 轨道间的共价杂化作用, 由此引发了原子位移并且诱导 Bi 的 6s 电子的局域化、方向化, 从而稳定了 BiMnO_3 铁电体的能量、对其稳定性做出了贡献^[16], 使得 BiMnO_3 材料在常温常压下的稳定存在成为可能. 其他可能的物理原因, 还在进一步的研究当中.

3.2. 产物的形貌分析

图 3(a) 为 BiMnO_3 纳米颗粒的透射电子显微镜照片, 从图中可以看到, 所制备的产物多为颗粒状,

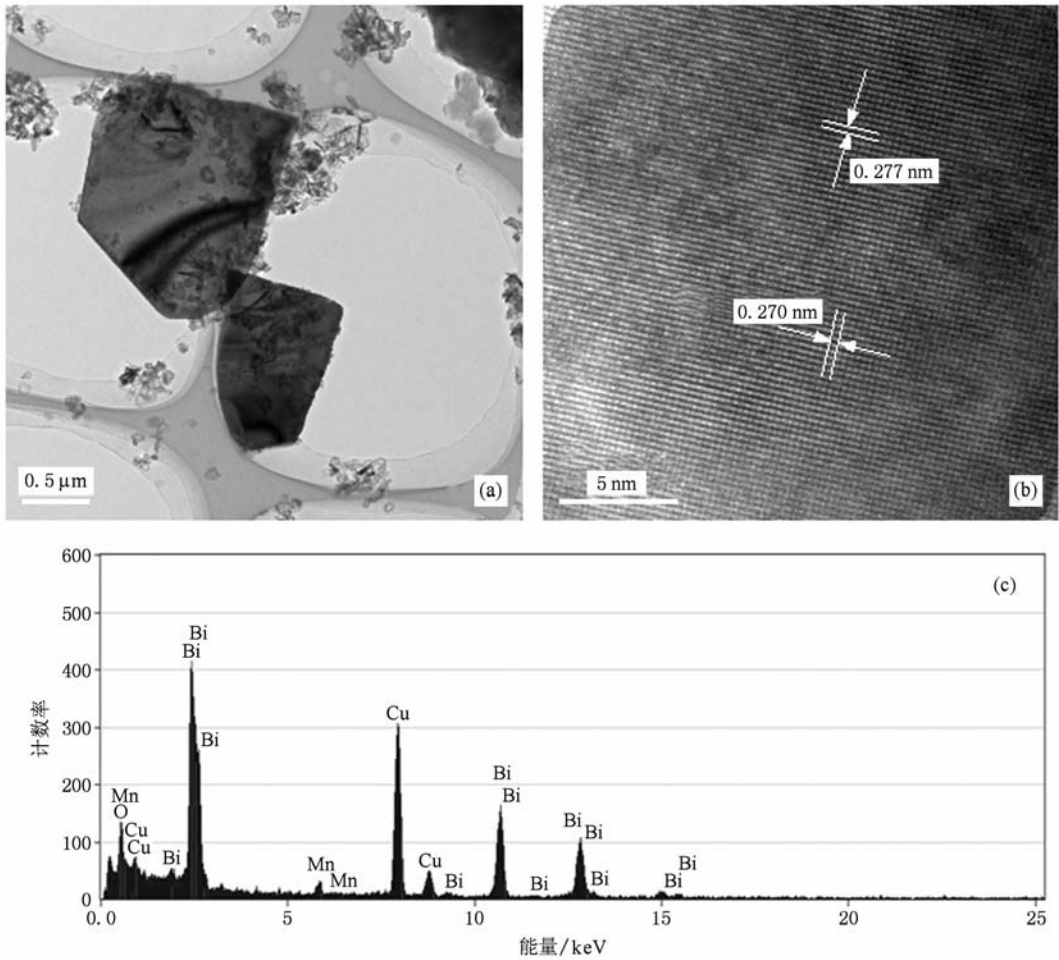


图3 BiMnO_3 的 TEM 形貌和能量色散谱 (a) 透射电子显微镜(TEM); (b) 高分辨率电子显微镜(HREM); (c) 能量色散谱(EDS)

形貌大致呈球形,分散性好,粒径分布也较均匀,颗粒直径大约在 30—80 nm,这与 XRD 图谱计算出来的结果相符合. 同时在产物中存在一些形状并不规则的片状结构,其边长可以达到几个微米左右,我们对其做了高分辨研究,从图 3(b) 中可以看出,其晶面间距分别为 0.277 和 0.270 nm,这分别对应着 BiMnO_3 的 (101) 面和 (110) 面^[17]. 图 3(c) 为纳米晶的 X 射线能量色散谱,从中可以看出样品中只含有 Bi, Mn, O 的成分,铜和碳的峰分别来源于铜网和碳膜. 定量的成分分析可知,原子比 $\text{Bi}:\text{Mn}:\text{O} = 1:1:3$,这说明我们得到的样品是没有其他杂质原子的 BiMnO_3 .

3.3. 产物的磁性测量

对合成的 BiMnO_3 粉体的磁性进行了研究,结

果如图 4 所示. 图 4(a) 为 100—300 K 温度范围内 BiMnO_3 样品的 M-T 曲线,从图中可以看出 106 K 左右出现磁场强度激变的现象,即居里温度为 106 K. 温度高于 106 K 时,磁化强度减小,样品呈顺磁性,而低于居里温度时,表现出比较大的磁化强度,解释为样品呈现铁磁性,在外场下,取向有序.

100 K 时的 M-H 曲线如图 4(b) 中所示,能观测到一个比较好的磁滞回线,外加 0.2 T 的磁场下接近饱和,高磁场下则是一条近似水平的直线^[18],矫顽力为 0.02 T. 300 K 时 M-H 曲线近似为一条倾斜的直线,样品呈顺磁性. 基本上,这些和 BiMnO_3 的特殊结构有关,数据和意料中比较符合. 对于能观察到很好的磁滞回线,一般认为是存在 Bi^{3+} 缺位,于是就有了与 Mn^{3+} 的交换作用, Mn^{3+} 则引入了磁性^[19].

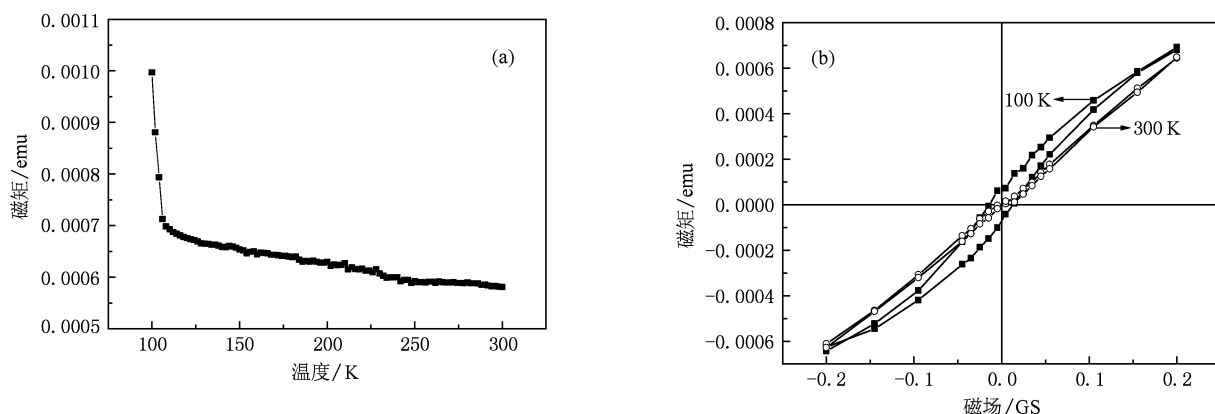


图4 BiMnO₃的VSM测量 (a)BiMnO₃的M-T图谱;(b)不同温度下BiMnO₃的M-H图谱

4. 结 论

本文通过共沉淀法,在100℃的水溶液中,成功地制备得到了超细的BiMnO₃粉末,从而在传统方

法的基础上大大降低了制备的温度和压强,节约了能源,降低了成本.利用XRD,TEM,VSM对其晶相、形貌、磁性等进行了研究,测得粉末颗粒平均粒径为54 nm;确认了制备得到的样品中原子比Bi:Mn:O = 1:1:3;观测到其居里温度为106 K.

- [1] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [2] Hill N A 2000 *Phys. Chem. B* **104** 6694
- [3] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Jiang X Y, Luo J L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7227 (in Chinese) [仲崇贵、蒋青、方靖淮、江学范、罗礼进 2009 物理学报 **58** 7227]
- [4] Luo B C, Zhou C C, Cheng C L, Jin K X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4563 (in Chinese) [罗炳成、周超超、陈长乐、金克新 2009 物理学报 **58** 4563]
- [5] Yang Y, Li Q C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4213 (in Chinese) [杨颖、李启昌 2005 物理学报 **54** 4213]
- [6] Cao H X, Zhang N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6582 (in Chinese) [曹鸿霞、张宁 2008 物理学报 **57** 6583]
- [7] Hill N A, Rabe K M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8759
- [8] Sugawara F, Iida S, Shono Y 1965 *J. Phys. Soc.* **20** 1529
- [9] Sugawara F, Iida S, Shono Y 1968 *J. Phys. Soc.* **25** 1553
- [10] Atou T, Chiba H, Ohoyama K, Yamaguchi Y, Syono Y, J State Chem 1999 *Journal of Solid State Chemistry* **145** 639
- [11] Montanari E, Calestani G, Righi L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 220
- [12] Baettig P, Seshadri R, Spaldin N A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 9854
- [13] Trinquier G, Hoffman J R. Lead monoxide 1984 *J Phys. Chem.* **88** 6696
- [14] Tomashpol'skii Yu Y, Zubova E V, Burdina K P 1967 *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorganicheskie Materialy* **3** 2132
- [15] Samuel V, Navale S C, Jadhav A D 2007 *Materials Letters* **61** 1050
- [16] Sun Y, Huang Z F, Fan H G, Ming X, Wang C Z, Chen G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 193 (in Chinese) [孙源、黄祖飞、范厚刚、明星、王春忠、陈岗 2009 物理学报 **58** 193]
- [17] Moreira A, Parashar S, Raju A R 2002 *Solid State Communications* **122** 49
- [18] Chi Z H, Yang H, Feng S M, Li F Y 2007 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310** 358
- [19] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Ge C W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3491 (in Chinese) [仲崇贵、蒋青、方靖淮、葛存旺 2009 物理学报 **58** 3491]

BiMnO_3 nanopowders synthesized at low temperature and low pressure nanoparticles and their physical properties *

Yao Chang-Da¹⁾ Gong Jiang-Feng^{1)2)†} Geng Fang-Fang¹⁾ Gao Hong¹⁾
Xu Yun-Ling¹⁾ Zhang Ai-Mei¹⁾ Tang Chun-Mei¹⁾ Zhu Wei-Hua¹⁾

1) (College of Physics Hehai University, Nanjing 210098, China)

2) (National Laboratory of Solid State Microstructures Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 2 November 2009; revised manuscript received 1 December 2009)

Abstract

Perovskite-type BiMnO_3 , in which ferroelectricity and ferromagnetism co-exist, has potential applications in sensor and information storage. Usually, BiMnO_3 is synthesized under high temperature and high pressure in a gold capsule, which restricts its application and development extremely. In this paper, we synthesize the BiMnO_3 nanopowders with $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 , NaOH , HNO_3 and polyglycol at 100 °C by the co-precipitation method successfully, in which the conditions of temperature and pressure are reduced, thereby economizing the energy sources and lowering the cost. Their microstructure and magnetic properties are measured by using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and vibration sample magnetometer (VSM). The effects of synthetical condition and the calcined temperature are also discussed.

Keywords: BiMnO_3 , multiferroicity, co-precipitation method

PACC: 0709, 6110M, 8140, 7560

* Project supported by the National Science Foundation for Post-doctor Scientists of China (Grant No. 200904501062), the Jiangsu province Postdoctoral Sustentation Fund, China (Grant No. 0901001B), Natural Science Foundation of Hehai University (Grant No. 2084/408313).

† Corresponding author. E-mail: jfgong@hhu.edu.cn