

Dy, Co 共掺杂对 BiFeO₃ 陶瓷磁特性和磁相变温度 T_C 的影响*

宋桂林¹⁾²⁾ 罗艳萍¹⁾ 苏健¹⁾ 周晓辉¹⁾ 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10月3日收到; 2013年1月7日收到修改稿)

采用快速液相烧结法制备 BiFeO₃ 和 Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 陶瓷样品. 实验结果表明: 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⁺ 掺杂量的增大, Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ 样品的主衍射峰由双峰 (104) 与 (110) 逐渐重叠为单峰 (110), 当掺杂量 $x > 0.05$ 时, 样品呈现正方晶系结构; SEM 形貌分析可知: Dy³⁺, Co³⁺ 共掺杂使 BiFeO₃ 晶粒尺度由原来的 3—5 μm 减小到约 1 μm . 室温下, BiFeO₃ 样品表现出较弱的铁磁性, 随着 Dy³⁺ 和 Co³⁺ 掺杂, BiFeO₃ 样品的铁磁性显著提高. 在外加磁场为 30 kOe 的作用下, Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$) 的 M_r 分别为 0.43, 0.489, 0.973 emu/g; M_s 分别为 0.77, 1.65, 3.08 emu/g. BiFeO₃ 和 Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ 样品磁矩 M 随着温度 T 的升高而逐渐减小, Dy 掺杂使 BiFeO₃ 样品的 T_N 由 644 K 升高到 648 K, 而 T_C 基本没有变化. Dy 和 Co 共掺杂导致 BiFeO₃ 样品磁相变温度 T_C 由 870 K 降低到 780 K, 其 T_C 变化主要取决于 Fe-O-Fe 反铁磁超交换作用的强弱和磁结构的相对稳定性.

关键词: 铁磁电材料, 磁滞回线, 磁相变温度

PACS: 75.47.Lx, 76.50.+g, 75.60.Ej, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.62.097502

1 引言

铁磁电材料是在一定温度范围内同时具有铁电有序和铁磁有序的体系, 两种有序共存耦合导致某些特有的物理性质使其具有广泛的应用前景, 是材料领域研究的热点之一, 备受科研工作者的关注. BiFeO₃(BFO) 是少数在室温下同时具有铁电性和铁磁性的材料之一, 室温下呈现反铁磁有序 ($T_N = 380^\circ\text{C}$) 和铁电有序 ($T_C = 830^\circ\text{C}$)^[1]. 对于 BiFeO₃ 材料而言, 因杂相和氧空位的存在而产生较大的漏导电流, 很难获得饱和的磁滞回线和大的剩余极化, 从而严重阻碍了该材料在信息存储等领域方面的应用^[2,3].

为了解决漏导电流和较弱磁性这一关键性问

题, 国内外对 BiFeO₃ 材料从理论, 实验方面进行了大量的创新性研究工作. 在理论方面: 刘拥军等利用第一性原理对 BiFe_{0.75}Co_{0.25}O₃ 材料进行计算, 因 Co³⁺ 的磁矩较小导致 BiFeO₃ 样品中部分原有的反铁磁磁结构被破坏, 致使 BiFe_{0.75}Co_{0.25}O₃ 材料呈现出较强的铁磁性^[4,5]. Kornev 等利用蒙特卡罗模拟计算方法研究高温下 BiFeO₃ 铁磁特性, 发现 BiFeO₃ 在 750 K 附近发生铁磁相变, 即磁相变居里温度 $T_C = 750\text{ K}$ ^[6].

实验方面: 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, 铁磁性和磁电耦合效应等方面. 实验上采用过渡金属如 Mn, Ti, Cr, Co^[7-10] 和稀土元素 La, Sm, Dy 等^[11-15] 替代的方法来抑制氧空位和 Fe²⁺ 的形成. 进一步减少 BiFeO₃ 材料的漏导电流. 提高其铁

* 河南省重点科技攻关项目 (批准号: 122102210191)、河南省基础与前沿技术研究计划项目 (批准号: 122300410231, 122300410203) 和河南省教育厅自然科学研究计划 (2011A140014) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: chfg@htu.cn

电. 铁磁特性. 刘珊等研究了 Dy^{3+} (La, Dy, Gd) 掺杂对 BiFeO_3 薄膜晶体结构和磁性的影响. 当掺杂量 $x > 10\%$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ 薄膜晶体结构从菱心结构转变为单斜或四方结构, 使其薄膜的磁性增强, 并在低温区发现 BiFeO_3 薄膜的 ZFC 和 FC 呈现自旋玻璃态的特征^[15]. Jun 等报道了 Co^{3+} 掺杂对 BiFeO_3 磁性的影响, 并研究样品的 ZFC 和 FC 曲线特性, 发现在不同温区, 样品表现不同的磁特性, 其玻璃冻结温度 (T_f) 在 120 K 附近^[8,9]. Yang 等采用化学沉积方法制备 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 薄膜材料, 研究漏电流形成的机理, 发现材料的电输运特性在不同的电场强度作用下, 遵循不同的导电机理, 同时受温度和外加偏压电场的影响^[16]. Jiang 等采用溶胶凝胶法制备 $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 纳米颗粒, 研究发现 Co^{3+} 替代 Fe^{3+} , 将大幅度提高 BiFeO_3 材料的介电常数和磁化强度, 而该文献仅仅测量了室温下样品的磁性^[17]. Zheng 等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 的铁磁性, 而没有详细研究磁化强度随 Mn 或 Co 掺杂量的变化关系^[18,19]. Yang 等研究了 Ca^{2+} , Ba^{2+} 共同替代 Bi^{3+} 对 BiFeO_3 磁性和介电特性的影响, 结果表明: Ca^{2+} , Ba^{2+} 共掺杂能大幅度提高 BiFeO_3 的磁性, 同时也提高了 BiFeO_3 的奈尔温度 T_N , 却没有研究掺杂对其居里温度 T_C 的影响^[20]; 然而, 实验上有关 A 位, B 位共掺杂对 BiFeO_3 陶瓷的微观结构, 铁磁性及磁相变温度影响的报道相对较少^[16-18,20].

本文采用快速液相烧结法合成 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$) 陶瓷样品, 测量样品的晶体结构、微观结构、铁磁特性及磁相变温度, 以期通过 Dy^{3+} 和 Co^{3+} 的适量掺杂, 来抑制 BiFeO_3 样品中氧空位和 Fe^{2+} 的形成, 减少漏电流、进一步提高其铁磁性, 探讨其对 BiFeO_3 样品磁相变温度的影响, 也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新的思路, 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

实验采用高纯度的 Bi_2O_3 (99.99%), Fe_2O_3 (99.99%), Dy_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 的圆片样品. 利用快速液相烧结法^[21] 在空气氛围中加热至 860—880 °C, 保温约 450 s, 制备 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 陶瓷样品. 为了便于对样品进行描述, 把样品命名为: BiFeO_3 (BFO); $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ (BDFO); $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (BDFO-Co5%); $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (BDFO-Co10%); $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ (BDFO-Co15%).

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; 采用德国蔡司场发射扫描电镜 (SEM) 对样品的微观形貌进行了观察; 用美国量子公司生产的样品振动磁强计 (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 Dy^{3+} 和 Co^{3+} 适量掺杂对 BiFeO_3 陶瓷样品磁性能的影响.

3 结果与讨论

利用 X 衍射仪分别对 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 陶瓷样品进行物相分析, 其 X 衍射分析图谱如图 1(a) 所示. 参照标准 X 射线粉末衍射卡片 (JCPDS) 可知: $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 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 Dy^{3+} 的引入, $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 样品的 XRD 图谱中 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 杂相峰消失, 再次掺杂 Co^{3+} , $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$) 样品 XRD 图谱的杂相峰均消失. 这说明掺杂 Dy^{3+} 可以有效地消除 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 杂相的产生, 这一结果与掺杂 La, Sm 等能有效地消除杂相的报道^[11,12] 相符合. 从图 1(a) 中发现, 掺杂样品的特征峰与纯相 BiFeO_3 相比, $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品 XRD 图谱的几个特征衍射峰逐渐变宽, 样品的主衍射峰如 (104), (012) 等特征峰强度相对减弱且向右移动. 当掺杂量 x 大于 0.1 时, (006), (202) 等衍射峰几乎消失. 引起样品 XRD 谱变化可能是以下两个方面的原因:

首先, 本文采用快速液相烧结法制备样品, 因样品在烧结炉中的升, 降温速率较快 (100 °C/s), Dy^{3+} 在 BiFeO_3 中固相扩散速率较低, 掺杂 Dy^{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

$\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 非晶态物质 [10,16], 由于 Dy 和 Co 的掺入, 导致 BiFeO_3 陶瓷结晶能力减弱, 晶粒尺寸减小. 其中, 结晶能力减弱可能是由于 Dy_2O_3 的熔点 (2340 °C) 比 Bi_2O_3 的熔点高 (830 °C), 减慢了 BiFeO_3 在烧结中的合成, 表现在 XRD 谱上就呈现出 XRD 峰强度相对减弱和逐渐变宽.

其次, Dy^{3+} 半径 ($R_{\text{Dy}^{3+}} = 0.0912 \text{ nm}$) 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+} ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.055 \text{ nm}$), 晶格参数逐渐变小, 晶胞体积收缩导致 XRD 峰向右略有移动 [17], 晶胞参数具体数值如表 1 所示.

图 1(b) 是把 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品 XRD 图谱的衍射角从 $30^\circ\text{--}35^\circ$ 进行放大, 从图 1(b) 中发现: 掺杂少量 Dy^{3+} 的样品如 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$, 其衍射主峰 (104), (110) 与 BiFeO_3 样品相符合呈现扭曲的三角钙钛矿结构. 进一步引入 Co^{3+} , 由于 Dy^{3+} 和 Co^{3+} 共掺杂, 在纯 BFO 陶瓷中相对独立的 (104) 和 (110) 峰, 在掺杂后两峰重叠为更宽的单峰, 当 x 大于 0.1 时, BiFeO_3 样品主衍射峰 (104) 与 (110) 完全重叠, 即样品的晶体结构由原来的斜六面体转变为正方晶系 (因为 DyFeO_3 和 BiCoO_3 在室温下均是正交晶系的钙钛矿结构)[14], 这种晶格转变可能是后面将要讨论的铁磁特性增强的主要原因之一. 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.

纯相 BFO 样品及 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 陶瓷样品的微观形貌如图 2 所示. 从图 2 中可以清楚地看到, 五个样品的结晶均良好, 晶粒尺度约为 $1\text{--}3 \mu\text{m}$. 对于 BiFeO_3 陶瓷样品, 表

面由形状规则的晶粒堆积而成, 晶粒呈椭圆石头状, 晶粒与晶粒之间存在着一定的孔隙, 其晶粒颗粒较大, 晶粒尺度约为 $3\text{--}5 \mu\text{m}$. 随着 5% 的 Dy^{3+} 引入, $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 样品形貌基本上没有明显改观, 晶粒尺寸略有减小, 如图 2(b) 所示.

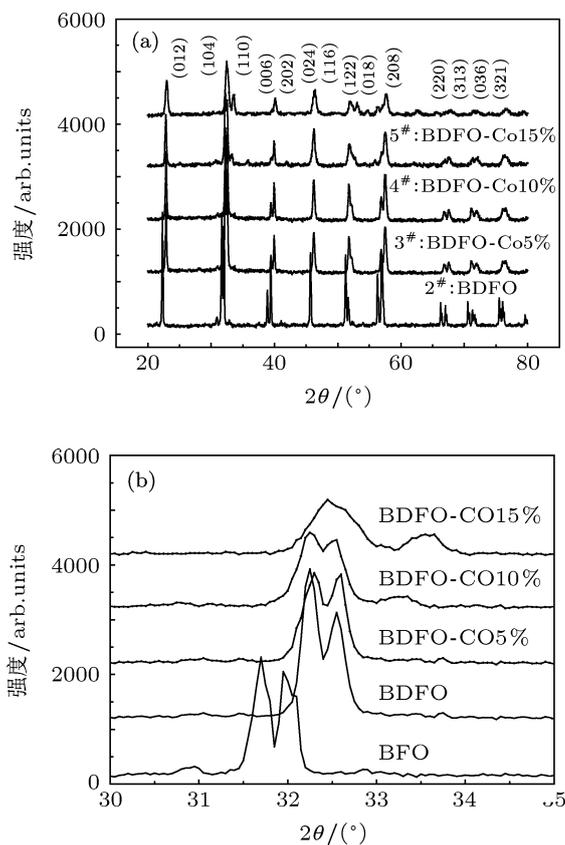


图 1 (a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品的 XRD 谱 ($20^\circ\text{--}80^\circ$); (b) 所有样品的衍射角 2θ 在 $30^\circ\text{--}35^\circ$ 范围内的 XRD 图谱

表 1 样品晶胞参数 (a, α, V), 剩余磁化强度 (M_r), 饱和磁化强度 (M_s) 及相变温度 (T_N, T_C) 参数

样品	$a = b = c/\text{\AA}$	$\alpha = \beta = \gamma/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	$M_r/(\text{emu/g})$	$M_s/(\text{emu/g})$	T_N/K	T_C/K
BFO	3.94183	89.4028	61.24825	0.0004235	0.0409	644	870
BDFO	3.9411	89.4189	61.21432	0.0019	0.0539	648	870
BDFO-Co5%	3.93689	89.6004	61.01826	0.2646	0.778	655	784
BDFO-Co10%	3.93483	89.4275	60.9225	0.489	1.6156	655	792
BDFO-Co15%	3.93256	89.3565	60.8175	0.973	3.0815	655	782

当再次引入 Co^{3+} , 即 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 样品的晶粒尺度和形貌明显发生变化, 其晶粒尺度由原来的 $3\text{--}5 \mu\text{m}$ 减小到约 $1 \mu\text{m}$, 晶粒形貌由椭圆石头状逐渐趋于方形. SEM 形貌分析表明, BiFeO_3 陶瓷样品在烧结温度为 $860 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下生长成较大

的晶粒, 在烧结过程中, 因 Bi_2O_3 的熔点较低导致微量 Bi^{3+} 挥发在晶粒中形成少量的氧空位; 随着 5% 的 Dy^{3+} 掺杂, 可以减少 Bi^{3+} 的挥发, 抑制氧空位的产生, 而样品中氧空位的减少会减慢烧结过程中氧离子的运动, 降低晶粒的生长速率, 使晶粒尺

寸略有减小,对 BiFeO_3 陶瓷晶粒生长起到抑制的作用.对于再次引入 Co^{3+} ,因 Co^{3+} 在 BiFeO_3 中的固相扩散速率极低,阻止晶粒的快速长大,有利于获得细晶结构,晶粒尺寸明显减小,这一结论在 XRD 图谱中已经得到证实.随着 Co^{3+} 掺杂量的

增加, Co^{3+} 被 BiFeO_3 晶粒所分割,形成较细的晶粒结构并呈现出较多的晶界,样品中晶界的增加将导致掺杂样品电阻率变大,这表明掺杂将有望减小 BiFeO_3 陶瓷样品的的漏导电流密度,提高其介电和铁电性能^[9,21].

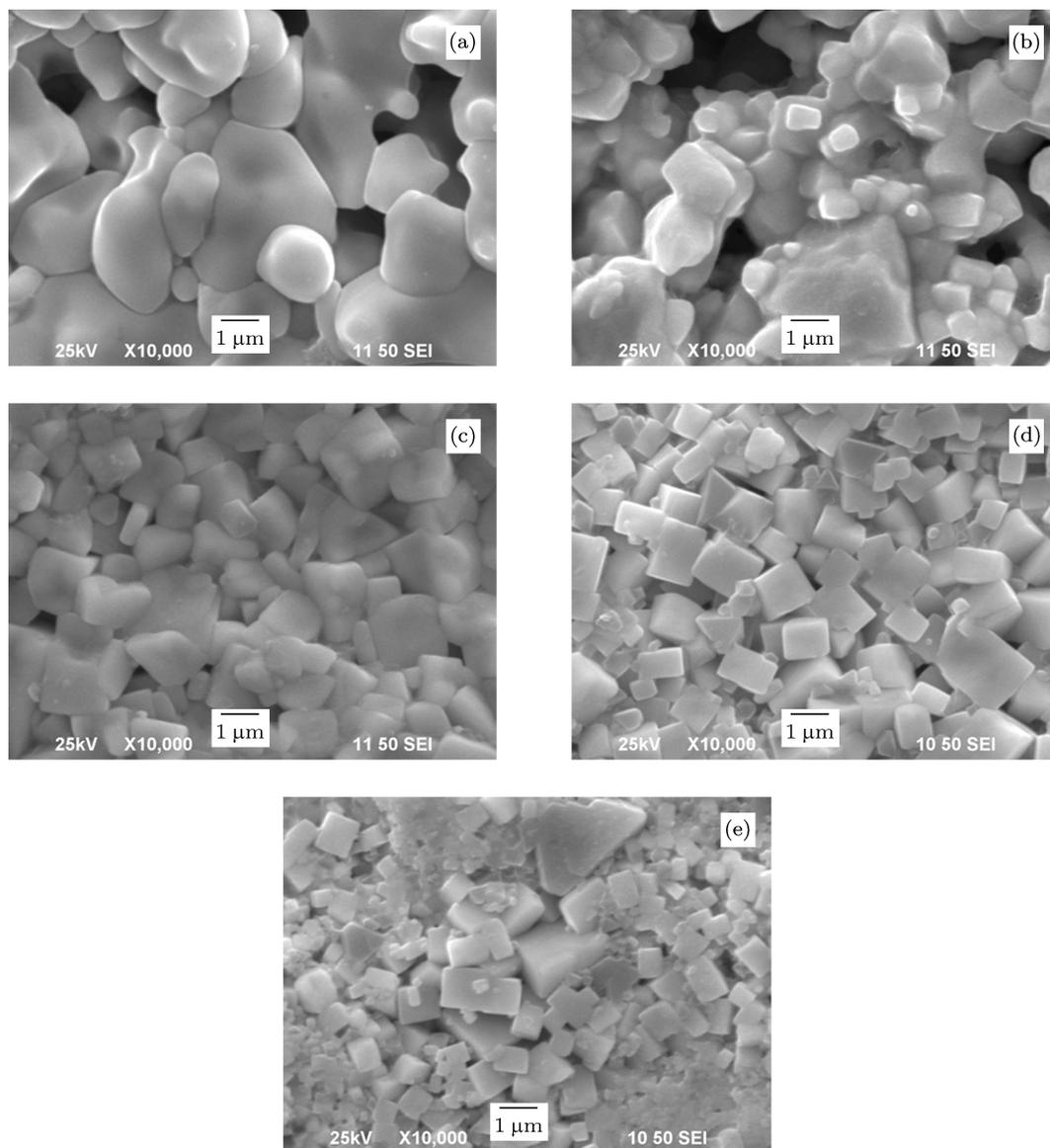


图2 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 陶瓷样品的 SEM 图 (a) BFO ; (b) $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$; (c) $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$; (d) $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$; (e) $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$

为了研究 Dy^{3+} , Co^{3+} 共掺杂对 BiFeO_3 材料磁性的影响,我们测量所有样品在外加磁场为 $-3\sim 3$ T,不同温度 $T(50\text{ K}, 100\text{ K}, 300\text{ K})$ 下的磁滞回线,结果如图 3(a), (b), (c) 所示.从图 3(a) 可以看出所有样品在室温下具有完整的磁滞回线,随着

掺杂量的增加,磁滞回线逐渐饱和.对于 BiFeO_3 陶瓷来说,室温下的磁滞回线呈线性,而图 3(a) 中的插图是 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 样品的 $M-H$ 局部放大图,从图中明显表明 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

1×10^{-4} emu/g, 404.8 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m), 说明 BiFeO₃ 样品呈现较弱的铁磁性. 随着 Dy³⁺ 的引入, Bi_{0.95}Dy_{0.05}FeO₃ 陶瓷样品的磁滞回线没有较大的变化, 从图 3(a) 插图中却发现磁滞回线不是共线的, 与 BiFeO₃ 样品相比较, 磁化强度 (M) 有较大幅度的增大, 其 M_r 和 H_c 分别为 1.9×10^{-3} emu/g, 369 Oe, 表明掺 Dy³⁺ 能提高 BiFeO₃ 样品的铁磁性. Dy³⁺, Co³⁺ 共掺杂样品的磁滞回线趋向饱和并具有较好的对称性, 这与文献报道的结果基本一致 [16,19,20]. Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ 样品室温下 M_r 分别为 0.26, 0.489, 0.973 emu/g; 饱和磁化强度 (M_s) 分别 0.778, 1.65, 3.08 emu/g, 这充分说明 Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ 样品在室温下具有较强的铁磁性. 我们还测量了 Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$) 样品在外加磁场为 2 kOe, 温度为 50—300 K 范围内 $M-T$ 的变化关系, 其结果如图 3(c) 插图所示. 样品的 M 随着温度 T 的降低而逐渐增大, 表明掺杂样品具有较强的铁磁性, 这与文献报道相符合 [22,23]. 对于 Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ 样品所表现的铁磁性可从三个方面给予说明.

1) 本文 BiFeO₃ 样品呈现弱铁磁性, 其原因是 BiFeO₃ 样品在制备过程中, 因 Bi³⁺ 的挥发在晶体内部形成氧空位, 使 Fe³⁺ 的价位产生波动 (Fe³⁺ → Fe²⁺), 形成另一种磁交换方式 Fe³⁺-O²⁻-Fe²⁺. Fe²⁺ 的离子半径 ($R_{Fe^{2+}} = 0.074$ nm) 较 Fe³⁺ 的离子半径 ($R_{Fe^{3+}} = 0.064$ nm) 大将近 15%, Fe²⁺ 的存在使 BiFeO₃ 晶格结构发生扭曲形变, 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, 可显著增强 BiFeO₃ 样品的磁性能, 宏观表现为弱铁磁特性 [16,19–23].

2) 随着 Co³⁺ 掺杂量 x 的增加, 样品 $2M_r$ 呈现较大幅度提升, 当 $x \geq 0.05$ 时, M_r 和 M_s 均呈现较大幅度增加, 如图 3(b) 插图部分所示, 具体数据见表 1. 根据前面 XRD 和 SEM 图的分析可知, 当掺杂量 $x \geq 0.05$ 时, BiFeO₃ 晶格结构发生变化导致空间自旋结构被扭曲, 反铁磁的子晶格被破坏, 改变 Fe-O-Fe 键键角, 破坏 BiFeO₃ 周期为 62 nm 双螺旋空间自旋结构, 使 BiFeO₃ 自身储存的磁性能被释放出来, 导致 Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ 陶瓷材料的磁性显著提高 [16,19,23], 这与 Kumar 等对 Bi_{0.95}La_{0.05}Fe_{1-x}Zr_xO₃ 材料进行低温下的磁性研究发现 La 和 Zr 共掺杂导致 BiFeO₃ FeOFe 键的键角增大, 改变 FeO 键键长提高其铁磁性报道的结果相一致 [24].

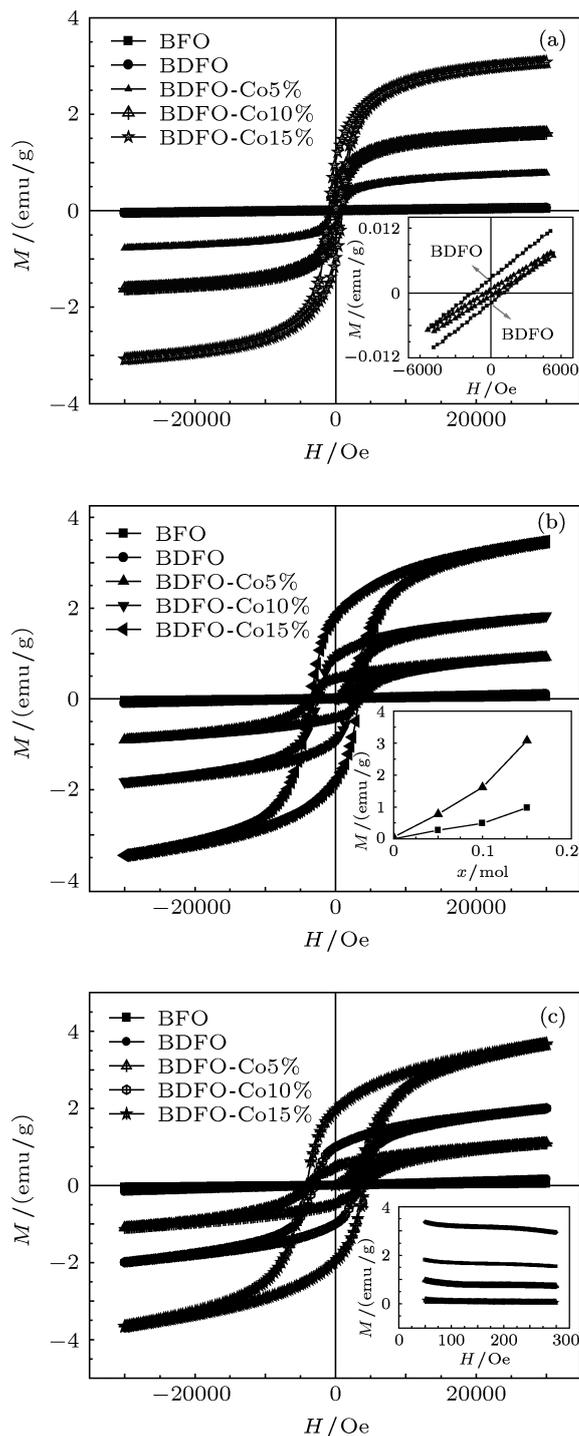


图 3 Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ 样品在不同温度下的磁滞回线 ($M-H$) (a) 样品在 300 K 下的 $M-H$ (插图是 BiFeO₃ 和 Bi_{0.95}Dy_{0.05}FeO₃ 样品 $M-H$ 放大图); (b) 样品在 100 K 下的 $M-H$ (插图是样品的 M_s 和 M_r 随 Co 掺杂量 x 的变化曲线); (c) 样品在 50 K 下的 $M-H$ (插图是样品的 M 随温度的变化曲线)

3) 在外磁场作用下, Dy³⁺ 的磁性较 Bi³⁺ 磁性强, Dy³⁺ 的 4f 电子与 Fe³⁺ 或 Co³⁺ 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 Co³⁺ 的磁矩较小 (Fe³⁺ 磁矩 $3.633 \mu_B$, Co³⁺ 磁矩 $2.583 \mu_B$), 用磁矩较小的 Co³⁺

替代 Fe^{3+} 使 BiFeO_3 样品的铁磁性能增加, 磁性能增强主要来源于两个方面. 一方面, 样品中存在局部的 Fe-O-Co 磁耦合. 当 Co 掺入后, 样品中 FeO_6 和 CoO_6 八面体是随机分布的, 这样就容易引起局部的 Co-O 团簇, 这些 Fe-O 团簇和 Co-O 团簇可能出现在相邻的位置, 因此除了 Fe-O-Fe 耦合以外在局部还形成了直接的 Fe-O-Co 耦合和 Co-O-Co 耦合. 此外已有研究表明, BiCoO_3 样品中 Co-O-Co 交换作用为 C 型反铁磁耦合^[25], 所以 BFO 铁磁性能的增强不是来源于 $\text{Co}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Co}^{3+}$ 交换作用, 而应与局部的 Fe-O-Co 交换作用有关随着掺杂量的增加, 样品中 Fe-O-Co 局部耦合的概率也增加, 此时, 相应样品的 $2Mr$ 也逐渐增大. 这表明样品磁性能的改善极可能来源于局部的 Fe-O-Co 耦合, 这种局部耦合在宏观上表现为铁磁性耦合, 但对于 Fe-O-Co 在微观中具体耦合情况有待进一步研究^[26]. 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 BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 磁性大幅度增强的原因^[5,23].

关于多铁材料 BiFeO_3 在高温下的磁性的报道目前相对较少^[6,18,19,27-29], 仅有 Kornev 等利用蒙特卡罗模拟计算方法在理论上研究高温下 BiFeO_3 材料的铁磁特性, 发现 BiFeO_3 在 750 K 附近发生铁磁相变, 即磁相变居里温度 $T_C = 750 \text{ K}$ ^[6]; DAS 等研究了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 陶瓷样品的磁矩随温度的变化关系, 发现在 973 K 处发生铁磁相变, 随着 Ba^{2+} 掺杂量的增大先增大而后减小^[27]. Cheng 等采用固相反应法制备 $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.94}\text{TR}_{0.05}\text{O}_3$ ($\text{TR} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mn}$) 系列样品, 研究其在高温下的磁特性, 发现其在 643—675 K 呈现反铁磁相变, 而没有观察到铁磁相变现象^[29].

为了进一步探讨以 BiFeO_3 为基的多铁材料在高温下磁特性的变化规律, 在 300—900 K 温度范围内, 外加磁场为 5 kOe 的条件下, 我们测量了所有样品磁矩 (M) 随温度 (T) 的变化曲线, 结果如图 4 所示. 从图 4(a) 可知, BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 样品磁矩 (M) 均随温度 (T) 的升高而减小, BiFeO_3 样品的磁矩在 644 K 附近发生反铁磁相变, 即奈尔温度 T_N 为 644 K, 这与 Das 等的报道相符合^[1,26-28]. 随着 Dy^{3+} 掺杂, $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 陶瓷的磁矩有明显提高, 样品的磁矩 M 在温度为 648 K

处发生反铁磁相变, 即 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 陶瓷的奈尔温度 $T_N = 648 \text{ K}$, 说明 Dy 掺杂使 BiFeO_3 样品的 T_N 向高温移动 4 K. 随着温度的升高, BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 样品在 870 K 附近再次发生铁磁相变, 即样品的居里温度 T_C 为 870 K. 到目前为止, 实验上利用高温磁性来探测 BiFeO_3 磁相变温度 T_C 的报道相对较小^[11,20].

Dy 掺杂使 BiFeO_3 样品的 T_N 向高温移动 4 K 而 T_C 基本没有变化的主要原因来源于以下两个方面: 一方面是晶体结构. BiFeO_3 中 Fe^{3+} 的磁运动在赝立方相的 (111) 面内是铁磁耦合的, 而相邻两个 (111) 面内的磁矩排列却是反平行的, 构成反铁磁耦合, 相邻两个 Fe^{3+} 之间总是反铁磁排列的, 这种磁性有序也称为 G 型反铁磁有序且磁性结构比较稳定. 因此, BiFeO_3 的 T_N , T_C 分别为 648 K, 870 K.

随着 Dy^{3+} 部分替代 A 位的 Bi^{3+} , 因 Dy^{3+} 半径小于 Bi^{3+} , 引起 BiFeO_3 晶胞体积收缩, 晶格扭曲变形, 改变 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ 键的键角, 引起自旋倾斜, 增强 $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ 之间的双交换作用^[14]. 另一方面, 在稀土—过渡族金属间化合物中 (R-T), 主要存在三种相互作用: 在次晶格之间存在 R-T 交换作用, 在各自次晶格内部存在 T-T 交换作用和 R-R 交换作用. T-T 交换作用最强, R-R 交换作用最弱, R-T 交换作用介于两者之间^[30,31]. 根据 RKKY 理论可知: Dy^{3+} 的 4f 轨道上的 5 个局域电子因受外层电子的屏蔽, 4f 电子与 s 电子发生交换作用, 使 s 电子极化才能与 3d 电子进行静电交换作用, 也形成了 f-d 之间较弱的间接交换作用^[32]. 因此, 在 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 样品中, 不仅存在 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ 反铁磁超交换作用, 同时也存在 $\text{Dy}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ 之间较弱的交换作用, 二者共同作用的结果导致 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 的 T_N 有所提高.

对于 BiFeO_3 而言, 其居里温度 T_C 主要来源于 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ 较强的反铁磁超交换作用和磁结构的稳定性^[33]. 随着稀土元素 Dy 引入, $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 材料的居里温度除了 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ 超交换作用和磁结构的稳定性以外, 还要考虑 R-T 之间的作用对 T_C 的影响. 根据分子场理论, 在 R-T 化合物中, 居里温度可表示为^[33]

$$T_C = \frac{1}{2} [T_T = \sqrt{T_T^2 + T_{RT}^2}], \quad (1)$$

其中, T_C 为居里温度, T_T , T_R 分别为 T-T 和 R-T 的交换作用常数.

由公式可知: $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 样品的居里温度取决于 T-T 和 R-T 之间相互作用, 尽管 Dy^{3+} 掺

杂引起 BiFeO₃ 晶格扭曲变形, 并没有减弱 Fe³⁺-O²⁻-Fe³⁺ 反铁磁超交换相互作用, T_T 基本上没有变化, R - T 之间的交换作用相对较弱 [32]. 因此, Bi_{0.95}Dy_{0.05}FeO₃ 样品的居里温度 T_C 宏观上表现为基本不变. 然而, 在 760—830 K 区域内, 样品磁矩呈现倒 U 形的变化, 其变化机理目前尚不清楚.

当再次引入 Co³⁺ 部分替代 Fe³⁺ 时, Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$) 陶瓷呈现较强的铁磁性 (这一点由图 3 已经证实并予以说明). 磁矩 M 随温度升高而逐渐减小, 我们发现在 648 K 处, 掺杂量 $x = 0.05, 0.1, 0.15$ 样品的磁矩 M 也发生变化 (因磁矩相对较大而掩盖其变化), 表现出与 Bi_{0.95}Dy_{0.05}FeO₃ 样品相似的特征, 表明掺杂量 $x = 0.05, 0.1, 0.15$ 样品在 648 K 附近也发生反铁磁相变. 随着温度的升高, Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ 样品的 M 在 780 K 附近发生铁磁相变, 其居里温度 $T_C = 780$ K, 与 BiFeO₃ 相比, 其居里相变温度 T_C 由 870 K 降低为 780 K (具体数据见表 1). 从图 4(b) 中也进一步证明样品中不存在 Co₂O₃, 因为 Co₂O₃ 的居里温度 $T_C = 1388$ K, 如果样品中存在 Co₂O₃, 温度升高到 780 K 时, 就不会产生由铁磁相变这一现象发生, 这与图 1 讨论的结果相一致. 关于 Dy³⁺ 和 Co³⁺ 共掺杂对 BiFeO₃ 样品 T_C 的影响主要来源于以下三个方面.

1) 当 Co³⁺ 部分替代 Fe³⁺ 时, 尽管在 BiFeO₃ 样品中可能存在局域的 Fe-O-Co 磁耦合和破坏 BiFeO₃ 样品中原有的反铁磁磁性结构, 形成一种新的亚铁磁结构, 使 BiFeO₃ 样品的磁性大幅度增强. 但是, 因 Co³⁺ 半径 ($R_{Co^{3+}} = 0.0545$ nm) 略小于 Fe³⁺ ($R_{Fe^{3+}} = 0.055$ nm), Co³⁺ 的磁矩较小 Fe³⁺ (Fe³⁺ 磁矩 3.633 μ_B , Co³⁺ 磁矩 2.583 μ_B), 使 Fe-O-Co 之间的距离大于 Fe-O-Fe, 导致 Fe-O-Co 超交换作用减弱, 即 (1) 式中的 T_T 值与 BiFeO₃ 相比相对减小. 同时, 掺入少量的 Co³⁺, 破坏了 BiFeO₃ 样品中原有的反铁磁磁性结构, 形成一种新的亚铁磁结构, 这种结构的稳定性远不如 BiFeO₃ 双螺旋的反铁磁性结构稳定, 这两者是导致其 T_C 降低的主要原因.

2) 随着 Co³⁺ 的引入, 当掺杂量 $x = 0.1, 0.15$ 时, 样品主衍射峰 (104) 与 (110) 逐渐相互重叠为单峰, 晶格结构由原来的斜六面体可能转变为正方晶系 (图 1 已经证实这一点), 这可能使 Bi_{0.95}Gd_{0.05}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ 的 T_C 反而降低的主要原因之一.

3) 在 Dy, Co 共掺杂的样品中, Dy³⁺ 的 4f 电子与 Fe³⁺ 或 Co³⁺ 的 3d 电子进行静电交换作用, 也形成了 f-d 之间较弱的间接交换作用, 而这种交换作用与 d-d 比较相对较弱, 根据 (1) 式可推断出其对 T_C 的影响较小.

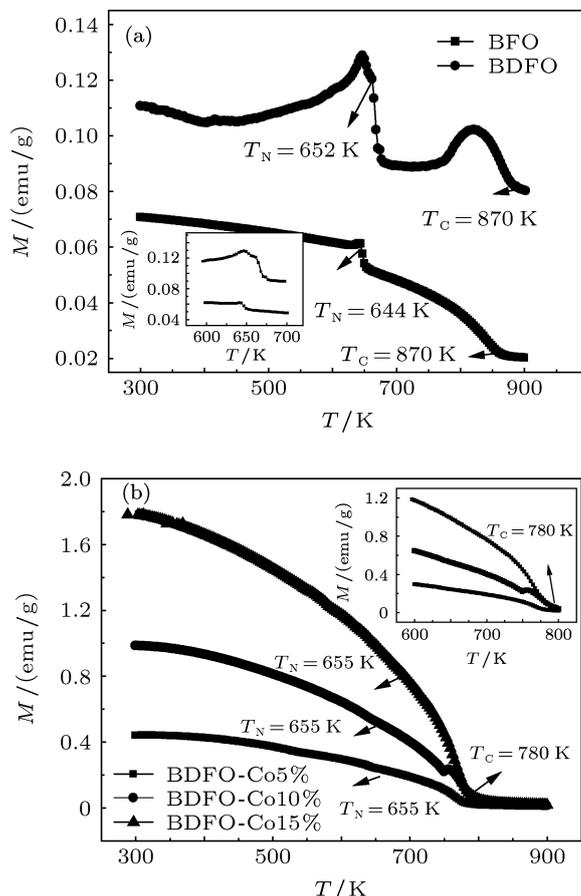


图 4 BiFeO₃ 和 Bi_{0.95}Dy_{0.05}FeO₃ 样品 M - T 变化曲线 (a) BiFeO₃ 和 Bi_{0.95}Dy_{0.05}FeO₃ 样品 M - T 曲线; (b) Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ 样品 M - T 曲线

综上所述, Dy, Co 共掺杂导致 BiFeO₃ 样品居里温度 T_C 变化主要取决于 Fe-O-Fe 反铁磁超交换作用的强弱和磁结构的相对稳定性.

4 结论

采用快速液相烧结法制备 BiFeO₃ 和 Bi_{0.95}Dy_{0.05}Fe_{1-x}Co_xO₃ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 陶瓷样品, 对样品的结构、形貌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 BiFeO₃ 相符合且具有良好的晶体结构, 随着 Co³⁺ 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 $x > 0.05$ 时, 样品呈现正方晶系结构.

2. SEM 形貌分析可知: Dy^{3+} , Co^{3+} 共掺杂使 BiFeO_3 晶粒尺度由原来的 3—5 μm 减小到约 1 μm , 晶粒形貌由椭圆石头状逐渐趋于方形, Co^{3+} 被 BiFeO_3 晶粒所分割, 形成较细的晶粒结构并呈现出较多的晶界.

3. 随着 Dy^{3+} , Co^{3+} 掺杂量 x 的增加, 磁性增强的主要原因是 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 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; Dy^{3+} 的 4f 电子与 Fe^{3+} 或 Co^{3+} 的 3d 电子自旋相互作用, 由原来平行状态变为不平衡

状态; Co^{3+} 掺杂可能破坏 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增强 BiFeO_3 的磁性.

4. Dy 掺杂使 BiFeO_3 样品的 T_N 向高温移动 4 K 而 T_C 基本没有变化的主要原因来源于晶体结构和 Dy^{3+} - Fe^{3+} 之间较弱的交换作用的结果. Dy, Co 共掺杂导致 BiFeO_3 样品居里温度 T_C 由 870 K 降低到 870 K, 其 T_C 变化主要取决于 Fe-O-Fe 反铁磁超交换作用的强弱和磁结构的相对稳定性.

- [1] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **342** 63
- [2] Yang H, Wang Y Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 012909
- [3] Nelson C T, Gao P, Jokisaari J R, Adamo C, Folkman C M, Eom C B, Schlom D G, Pan X Q S 2011 *Science* **334** 968
- [4] Neaton J B, Ederer C, Waghaaren U V 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014113
- [5] Zhang H, Liu Y J, Pan L H, Zhang Y 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 7141 (in Chinese) [张晖, 刘拥军, 潘丽华, 张瑜 2009 物理学报 **58** 71412]
- [6] Kornev Igor A, Lisenkov S, Haumont R, Dkhil B, Bellaiche L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 227602
- [7] Naganum H, Shimura N, Miura J, Shima H, Yasui S, Okamura S 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 072314
- [8] Jun Y K, Hong S H 2007 *Solid. State. Commun.* **144** 329
- [9] Chang F G, Zhang N, Song G L 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 7799
- [10] Choi E M, Patnaik S, Weal E, Sahonta S L, Wang H, Macmanus J L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 012509
- [11] Nalwa K S, Garg A, Upadhyay A 2008 *Mater. Lett.* **62** 878
- [12] Du Y, Cheng Z X, Shahbazi M, Edward W C, Dou S X, Wang X L 2010 *J. Allo. Comp.* **490** 637
- [13] Khomchenko V A, Shvartsman V V, Borisov P, Kleemann W, Kiselev D A, Bdikin I K, Vieira J M, Kholkin A L 2009 *Acta. Mater.* **57** 5137
- [14] Palkar V R, Prashanthi K, Mandal M 2010 *Mater. Lett.* **64** 1455.
- [15] Liu S, Li J, Pan W Lattice 2009 *Rare material materials and engineering* **38** 653
- [16] Yang K G, Zhang Y L, Yang S H, Wang B 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 124109
- [17] Qian F Z, Jiang J S, Jiang D M, Wang C M, Zhang W G 2010 *J. Magn. Magn. Mat.* **322** 3127
- [18] Zheng X H, Xu Q G, Wen Z, Lang X Z, Wu D, Qiu T, Xu M X 2010 *J. Allo. Comp.* **499** 108
- [19] Kumar A, Yadav K L, Yoti R J 2012 *Macromol. Chem. Phys.* **134** 430
- [20] Yang C, Liu C Z, Wang C M, Zhang W G, Jiang J S 2012 *J. Magn. Magn. Mat.* **324** 1483
- [21] Song G L, Zhang H X, Wang T X, Yang H G, Chang F G 2012 *J. Magn. Magn. Mat.* **324** 2121
- [22] Mao WW, Li X A, Li Y T, Li P, Bao G, Yang T, Yang J P 2012 *Mater. Lett.* **76** 135
- [23] Song G L, Zhou X H, Su J, Yang H G, Wang T X, Chang F G 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 177501 (in Chinese) [宋桂林, 周晓辉, 苏健, 杨海刚, 王天兴, 常方高 2012 物理学报 **61** 177501]
- [24] Kumar A, Yadav K L, Rani J Y 2012 *Macromol. Chem. Phys.* **134** 430
- [25] Cai M Q, Liu J C, Yang G W, Cao Y L, Tan X, Yi X, Wang Y G, Wang L L, Hu W Y 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 154708
- [26] Hu X, Wang W, Miao X Y, Cheng X B 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 8160 (in Chinese) [胡星, 王伟, 毛翔宇, 陈小兵 2010 物理学报 **59** 8160]
- [27] Zhang X Q, Yu S, Wang X J, Mao J H, Zhu R B, Wang Y, Wang Z, Liu Y Q 2011 *J. Allo. Comp.* **509** 5908
- [28] Cheng Z X, Wang X L, Du Y, Dou S X 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 242001
- [29] Das R, Mandal K 2012 *J. Magn. Magn. Mat.* **324** 1913
- [30] Naik V B, Mahendiran R 2009 *Solid. State. Commun.* **149** 754
- [31] Li L Y, Yi J X, Ge Y C, Peng Y D 2008 *The Chinese Journal of Non-ferrous Metals* **18** 72 (in Chinese) [李丽娅, 易健宏, 葛毅成, 彭元东 2008 中国有色金属学报 **18** 72]
- [32] Franse J M, Boer F R, Frings P H, Gersdorf R, Menovsky A, Muller F A, Radwanski R J, Sinnema S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 4346
- [33] Belorizky E, Fremy M A, Govigan J P 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 3971

Effects of Dy and Co co-substitution on the magnetic properties and T_C of BiFeO_3 ceramics*

Song Gui-Lin¹⁾²⁾ Luo Yan-Ping¹⁾ Su Jian¹⁾ Zhou Xiao-Hui¹⁾
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 3 October 2012; revised manuscript received 7 January 2013)

Abstract

Multiferroic $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) ceramics were prepared by rapid liquid phase sintering method. We studied the effect of (Dy+Co) doping on the structure, electrical and ferromagnetism properties of BiFeO_3 ceramics. The structure and morphology of BiFeO_3 ceramics were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that all the peaks for $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ samples can be indexed based on the crystal structure of pure BiFeO_3 . And XRD analysis revealed a phase transition in (Dy+Co) co-doped BiFeO_3 when x was larger than 0.1 and grain sizes changed from 1 to 5 μm . Magnetic hysteresis loops were clearly observed in co-substituted specimens and magnetization was greatly improved. Magnetic measurements showed that all samples possess strong ferromagnetism at room temperature except BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$, which are weakly ferromagnetic. The M_r 's, of $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ with $x = 0.05, 0.01$ and 0.15 are 0.43, 0.489, 0.973 emu/g and the M_r 's of them are 0.77, 1.65, 3.08 emu/g, respectively. The magnetic moment of BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ceramics varies with temperature from 300 to 900 K at an applied field of 5 kOe. It shows that the T_N of BiFeO_3 from 644 to 648 K with different content of Dy^{3+} can be changed by crystal structures and exchanges between Dy^{3+} - Fe^{3+} . The phase transition temperature of $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ shifted to lower temperatures from 870 K to 780 K demonstrate that Co^{3+} doping causes a drop of T_C as compared with BiFeO_3 . The change of T_C of $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ depends mainly on the Fe-O-Fe super-exchange strength and the relative stability of magnetic structure.

Keywords: multiferroic, magnetic hysteresis loops, leakage current

PACS: 75.47.Lx, 76.50.+g, 75.60.Ej, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.62.097502

* Project supported by the Henan Provincial key Scientific and Technological Research Projects (Grant No: 122102210191), the Basic Research Projects in Henan Province, China (Grant Nos. 122300410231, 122300410203), the Basic Research Program of Education Bureau of Henan Province, China (Grant No. 2011A026).

† Corresponding author. E-mail: chfg@htu.cn