

Pr含量对 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 室温多铁性的影响*

王琴 王逸伦 王浩 孙慧 毛翔宇 陈小兵†

(扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

(2014年2月15日收到; 2014年3月26日收到修改稿)

采用改良的固相烧结工艺制备了 $\text{Bi}_{5-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ (BPFCT- x , $x = 0.25, 0.50, 0.75, 0.80$) 陶瓷样品. X射线衍射结构分析表明: 镨(Pr)含量对样品微观结构产生了影响, 但所有样品均为层状钙钛矿结构; BPFCT- x 样品的剩余极化强度($2P_r$)随着掺杂量的增加呈现出先增大后减小的变化趋势, 当Pr含量为0.75时, 样品的 $2P_r$ 达到最大值, 为 $6.43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 样品的磁性与铁电性能具有相同的变化规律, 室温下样品的剩余磁化强度($2M_r$)也呈现出先增大后减小的趋势, 并且也在 $x = 0.75$ 时达到最大为 0.097 emu/g . 随着Pr掺杂量增大, 样品的室温下铁电和铁磁性能得到明显改善, 并且当掺杂量为0.75时, 样品室温多铁性最好. Pr掺杂降低了样品中的缺陷浓度, 从而提高了样品铁电畴动性, 这有助于提高样品铁电性能. 而样品铁磁性能的改善可能与Pr对样品晶格畸变产生的影响有关.

关键词: 掺杂量, 铁电, 磁性, 介电

PACS: 77.80.-e, 01.40.-d, 01.50.Pa

DOI: 10.7498/aps.63.147701

1 引言

多铁性磁电材料是指同时具有铁磁性和铁电性的一种新型材料, 由于电、磁有序共存以及磁性和铁电性之间的相互作用, 为设计新型器件如自旋电子学器件、多态存储器和新型传感器等提供了动力^[1,2]因此多铁性磁电材料近年来成为材料科学的研究热点. 然而, 传统的磁性和铁电性机理之间存在相互排斥, 导致被发现的多铁性磁电材料非常少, 而且绝大多数材料磁电共存的温度远低于室温, 极大限制了磁电材料的应用. BiFeO_3 (BFO)是首先被发现在室温以上磁电共存的多铁性材料, 因而引起人们的极大兴趣和重视. BFO为钙钛矿结构, 其Neel温度和铁电相变温度(T_C 分别在640 K和1100 K附近, 均远高于室温, 但其G型反铁磁序对外场变化响应不敏感, 磁电效应弱, 仍无法满足

实际应用的要求^[3,4]因此为了提高BFO材料的综合性能, 目前的研究主要集中在改善样品室温下的磁性能、降低漏电流以及提高样品的铁电性能等方面^[5].

在寻找新型多铁性磁电材料的研究中, 人们仿照复合材料的设计思想, 在晶格层面上将分别具有磁性和铁电性的两个不同单元组合在一起, 形成了寻找单相多铁性磁电材料的新的设计方案. 例如, 多铁性磁电材料 $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (BFTO)是由铁电材料 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO)和多铁材料BFO组合而成. BTO为典型的三层层状钙钛矿结构铁电材料, 即两个铋-氧层(Bi_2O_2)²⁺之间有三层以Ti为中心的钛-氧八面体, 加入一层BFO之后形成了四层铋系层状钙钛矿结构的BFTO. BFTO样品保持了BTO原有的铁电性, 并在室温下表现出弱的铁磁性^[6-11]. 要使BFTO适用于实际应用, 其磁性必须得到改善. 通常认为^[12]: 增加磁性离子之间

* 国家自然科学基金会(批准号: 510721770, 11374227)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB22001)和江苏省省属高校自然科学研究面上项目(批准号: 12KJB140013)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xbchen@yzu.edu.cn

的耦合可以提高材料的铁磁性, 如果采用其他磁性离子部分替代BFTO中的 Fe^{3+} , 也许可以促进样品内不同磁性离子之间的耦合, 从而改善BFTO的磁性能. 为了提高BFTO的磁性能, 我们课题组在前期工作中用Co取代BFTO样品中B位的Fe制备了 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ (BFCT)多晶样品^[13]. 结果表明, 利用不同磁性离子的耦合, 样品室温下的剩余磁化强度提高了三个数量级, 磁性能得到了很大改善, 样品的磁相变温度提高到 385°C 附近.

Lah等^[14]发现样品铁磁性能的改善, 还可以通过稀土元素(RE)对A位掺杂形成RE-O-B(B位磁性离子)间的耦合来实现. 研究表明, 用稀土元素取代Bi可以增强材料的铁磁性, 稀土离子的磁矩也可以诱发净磁化率^[15-18]另一方面, 用La系元素对铋系层状钙钛矿铁电材料进行A位掺杂可以降低材料的漏电流, 改善样品的抗疲劳能力^[19,20]. 从我们用 La^{3+} 离子对BFCT的掺杂研究结果来看^[21]: La掺杂使样品的铁磁性进一步改善, 铁电性也有所提高, 而且在低磁场下呈现出明显的磁介电效应. 由于三价La离子半径(0.116 nm)小于Bi离子半径(0.117 nm), 用La离子取代BFCT中A位的部分Bi离子会对样品晶格畸变造成影响. 因此, 为深入了解A位掺杂对BFCT多铁材料的影响, 可以考虑用不同离子半径的La系元素进行A位替代. Pr属于镧系元素, 其离子半径(0.112 nm)比La离子半径更小, 能产生更大的晶格畸变, 可在一定程度上改善压电性能. 此外有实验表明^[22]: Pr^{3+} 的磁矩约为 $3.58 \mu\text{B}$, Pr部分取代BFO中的Bi, 通过 Pr^{3+} 与 Fe^{3+} 的相互耦合会使掺杂后样品的磁性能有明显的改善.

为了进一步研究A位离子对层状多铁材料性能的影响, 本文选用Pr对BFCT进行A位掺杂. 实验采用改良的固相反应法, 即在制备好的三层层状铁电材料中插入磁性离子层, 制备了BPFCT- x ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 0.80$)陶瓷样品, 研究了A位离子掺杂量对样品微观结构、铁电、磁性等的影响.

2 实验

首先, 用传统的固相烧结工艺制备具有铁电性能的 $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BPT- x) ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 0.80$)粉末样品. 用纯度为99%的 Bi_2O_3 , 纯度为99.9%的 Pr_6O_{11} 和98%的 TiO_2 为原料, 按照化学计量比称重, 为了补偿烧结过程中由于Bi挥发造成的损失, Bi_2O_3 过量15%. 将所称取的这些

氧化物混合, 球磨24 h, 烘干, 分别经过三次煅烧 $760^\circ\text{C}/8 \text{ h}$, $780^\circ\text{C}/16 \text{ h}$, $800^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ 制备BPT- x 粉末样品. 然后, 用已制备好的BPT- x 粉料与纯度为99%的 Fe_2O_3 , Co_2O_3 和纯度为98%的 TiO_2 按化学计量比称重制备BPFCT- x . 将所称取的这些粉末混合, 球磨24 h, 经烘干, 在 780°C 下预合成8 h后研磨, 并压制成直径约12 mm, 厚度约2 mm的圆片. 在 $900\text{--}980^\circ\text{C}$ 条件下烧结6 h制成BPFCT- x 样品. 对样品进行减薄、抛光等处理, 制备成可进行微观结构分析和磁性能测量的样品. 另外, 电性能测量样品的厚度约为0.20 mm, 并用氧化银浆还原制备测量电极.

用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8)测定陶瓷样品的晶体结构; 用场发射扫描电子显微镜(S-4800 Tecnai)观察样品的表面形貌; 用振动样品磁强计(VSM, 美国ADE公司, EV7型)测量样品的磁性能; 用宽频介电仪(Novocontrol)测量样品的介电特性; 用铁电性能测试仪(美国Radiant Technologies公司, LC Ferroelectric Analyzer)测量样品在室温下的铁电性能.

3 结果与讨论

3.1 微观结构

图1(a)和(b)分别是BPT- x 样品和BPFCT- x 陶瓷样品的XRD结果. 从图1(a)可以看出, BPT- x 样品的谱线和BTO(JCPDF: 38-1257)标准谱基本一致, 未见明显的杂相. 从图1(b)可以看出, BPFCT- x 样品谱线与文献报道的BFCT样品^[13]XRD结果相似, 并能与BFTO(ICS-D:074037)较好地对应. 从样品的XRD结果可以看出, BPFCT- x 样品为单一的层状钙钛矿结构相. 4层结构的BPFCT- x 样品, 可以在3层结构的铁电材料BPT- x 中插入1层磁性离子层形成4层结构的多铁层状样品. 在 $x = 0.25, 0.50, 0.75$ 时, 随着掺杂量的增加, BPFCT- x 样品的衍射峰都向高角度方向偏移, 意味着随着Pr含量的增加, 样品的晶格参数变小, 这是由于掺杂的Pr离子半径(0.112 nm)比Bi离子半径(0.117 nm)小引起的. 这种现象在很多掺杂研究中都出现过, 比如Pr掺杂BFO的实验中峰向高角度的偏移^[22], La掺杂 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 的实验中XRD峰的偏移^[21]. 而 $x = 0.80$ 时, 所有的峰又向低角度方向移动, 这种反常移动可能与存在的宏观残余应力引起晶格畸

变有关. 当 $x = 0.80$ 时, 宏观残余应力可引起晶格各向异性收缩, 造成某些衍射为拉应力时衍射峰向低角度发生位移^[23]. 具体原因还待进一步研究.

3.2 BPFCT- x 样品的表面形貌

图 2 为 BPFCT- x 陶瓷的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 的表面形貌照片. 可以看出, 所有样品的晶粒均为片状, 这是由于样品结构各相异性造成晶体生长在不同取向上速度不同造成的, 并与文献报道的典型层状钙钛矿铁电材料 (BLSFs) 相一致. 另外, 随着 Pr 含量的增加, 晶粒尺寸变大, 这说明 A 位离子对样品的生长产生了影响. 这可能与样品的表面能降低有关, 使样品晶粒更容易

生长.

3.3 铁电性能

图 3 为样品铁电性能的测试结果. 图 3(a)–(d) 分别是样品 BPFCT-0.25, BPFCT-0.50, BPFCT-0.75, BPFCT-0.80 在测量电场为 180 kV/cm 下的电滞回线测量结果. 样品的剩余极化强度 ($2P_r$) 分别为 $3.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (BPFCT-0.25), $3.76 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (BPFCT-0.50), $6.43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (BPFCT-0.75) 和 $5.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (BPFCT-0.80). 样品铁电性能随着掺杂量的增大出现了先增大再减小的变化过程, 并且当掺杂量为 0.75 时达到最大. 这结果与层状铁电

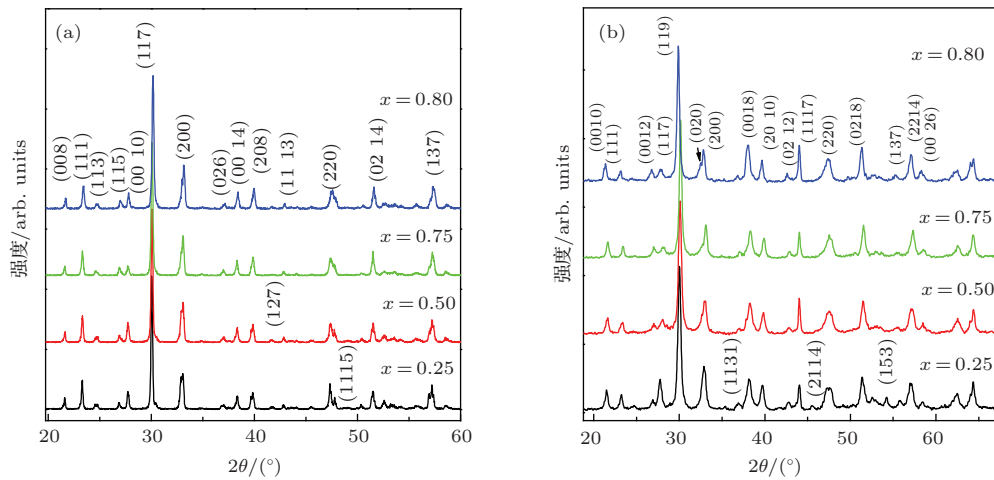


图 1 BPT- x 样品 (a) 和 BPFCT- x 陶瓷样品 (b) 的 XRD 结果

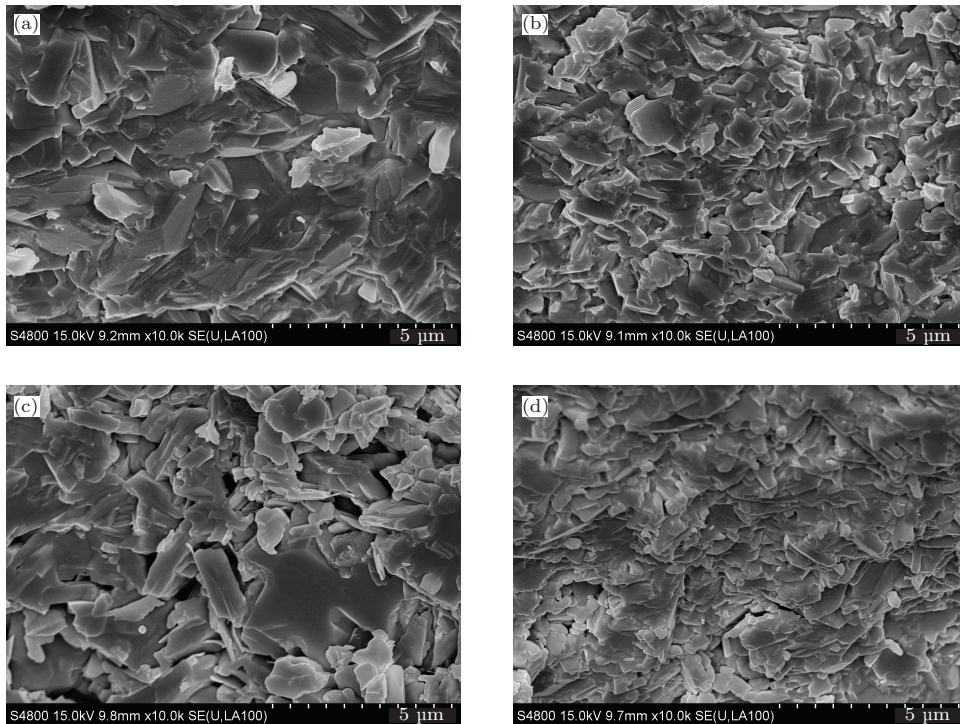


图 2 BPFCT- x 陶瓷场发射扫描电子显微镜照片

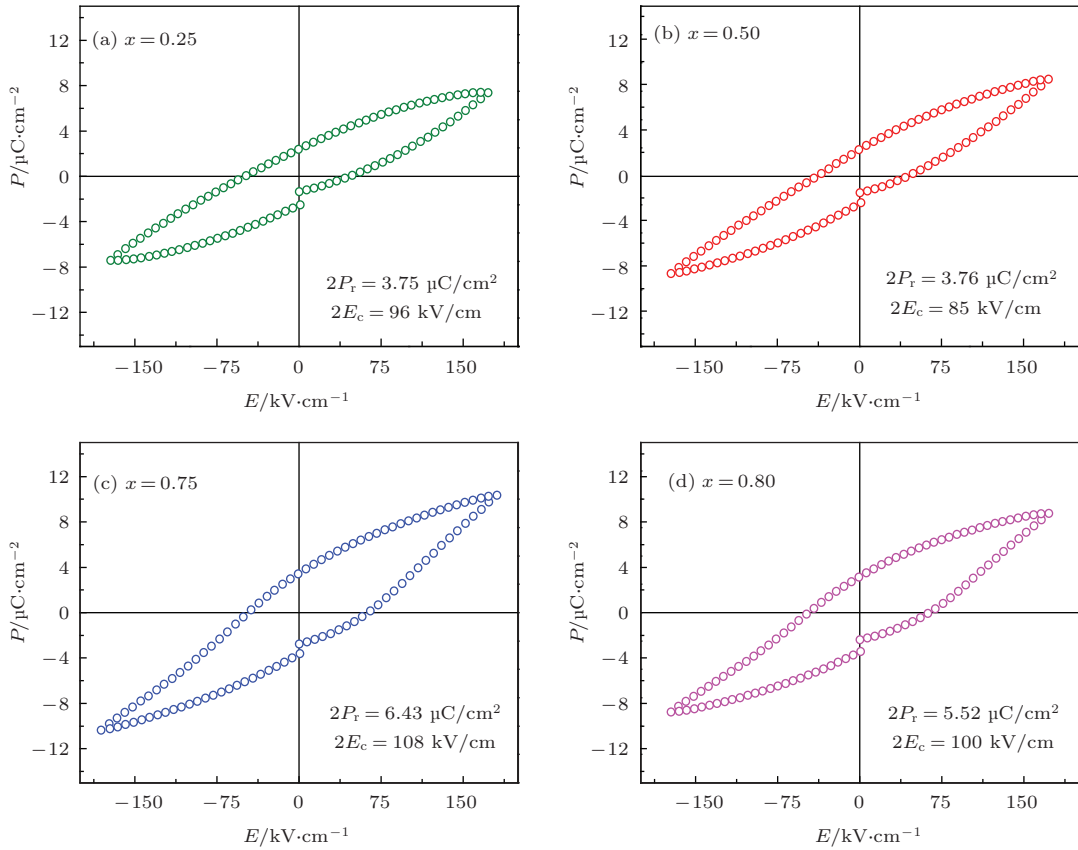


图3 BPFCT-x 陶瓷室温铁电性能测量结果

材料的研究中用La系元素进行A位掺杂BTO研究的结果相似^[21]。样品铁电性能的最大值 $6.43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 比文献^[13]报道的用插入法制备的BFCT陶瓷的 $2P_r$ ($13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $230 \text{kV}/\text{cm}$)小,但是比Nd取代的BFCT陶瓷的大($2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $80 \text{kV}/\text{cm}$)^[24]。此外,有关文献报道的和本结果中的磁滞回线都没有饱和。在铋层状钙钛矿铁电材料中,高温处理时Bi易挥发,使材料内部形成大量氧空位^[25]。氧空位在外加场作用下会迁移到畴界、晶界和界面等处,在极化翻转过程中会对畴壁形成钉扎,导致铁电性能的下降。

Pr掺杂提升铁电性能的原因可以从一般镧系元素A位掺杂BLSFs的机理上说明:当较为稳定的镧系元素Pr取代了一定量的易挥发的Bi元素后,可以有效地抑制由于Bi挥发所导致的氧空位,减小铁电畴的钉扎,增加可翻转的铁电畴数量,从而提高材料的剩余极化。但过多的镧系元素进入BLSFs后,类钙钛矿层的氧空位不再随Pr掺杂量的增加而明显减少,反而会有部分掺杂元素进入铋氧层,从而破坏了铋氧层的空间电荷库和绝缘层,反而引起剩余极化的减小^[26-29]。在本文的Pr掺杂BFCT研究中,当掺杂量较小时,Pr替代了易

挥发的A位Bi离子,减少了氧空位,但当掺杂量达到0.80时,有可能Pr开始进入铋氧层,导致铁电性变差。

3.4 介电性能

为了进一步证实Pr对样品铁电性能的影响,我们测量了样品介电性能。图4为样品室温下介电扫频结果。从图4(a)可以看出,随着测量频率的升高,样品的介电常数(ϵ)下降,显示出明显的半导体介电特性^[30]。通常认为这一现象与样品存在各种缺陷有关。另外,还可以明显地看出,随着掺杂量的增大,样品的 ϵ 增大,在测量频率为100 Hz下,样品介电常数从约197增大到约220,样品介电性能得到了明显的改善。介电常数随掺杂量增大而增大可能是由于Pr离子半径小于Bi离子半径,Pr离子取代了A位的Bi离子引起样品晶格畸变而造成样品内应力的增加,使得样品介电常数升高。

从图4(b)可以看出,随着掺杂量的增大,样品介电损耗下降,这可以表明Pr离子比Bi离子稳定,减少了在高温制备过程中产生的缺陷(如:氧空位等),改善了样品的铁电畴动力学,说明Pr掺杂对样品铁电性的改善有着积极意义。

3.5 磁性能

图5为BPFCT- x 陶瓷样品在室温下的磁滞回线测量结果, 对应于掺杂量为0.25, 0.50, 0.75和0.80时. 剩余磁化强度($2M_r$)分别为0.0027, 0.095, 0.097和0.088 emu/g, 表明在Pr掺杂量为0.75时磁性能达到最大, 与铁电性能变化一致.

从对层状多铁材料的磁性能机制的研究来看, BFTO在低温下的磁性能主要来源于AFM作用背景下的超顺磁态^[26]. 其 Fe^{3+} 和 Ti^{3+} 氧八面体中心随机分布导致了局部的Fe-O团簇, 相邻的Fe-O团簇又形成了局部Fe-O-Fe交换作用, 这种Fe-O-Fe交换作用为AFM耦合, 使得样品表现为AFM作用背景下的超顺磁态. 而BFCT样品的磁性能可能来

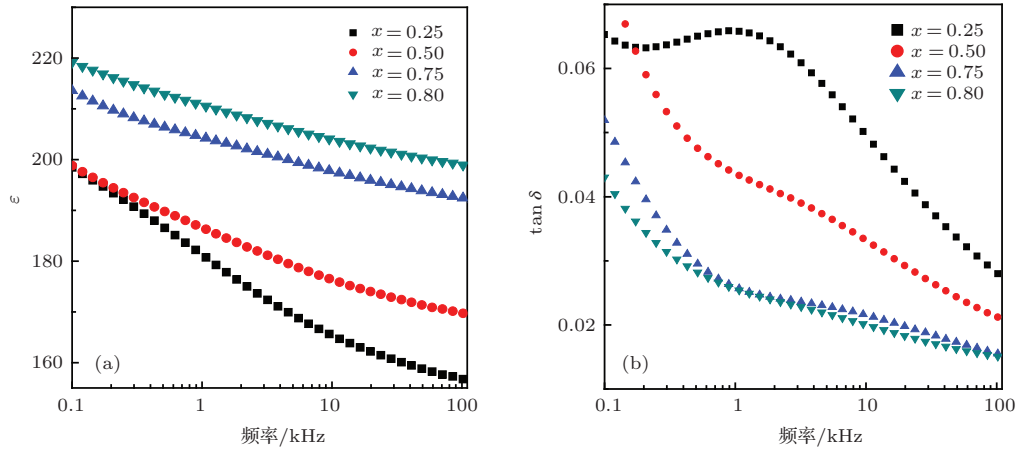


图4 室温下样品介电常数随频率的变化 (a) 介电常数; (b) 介电损耗

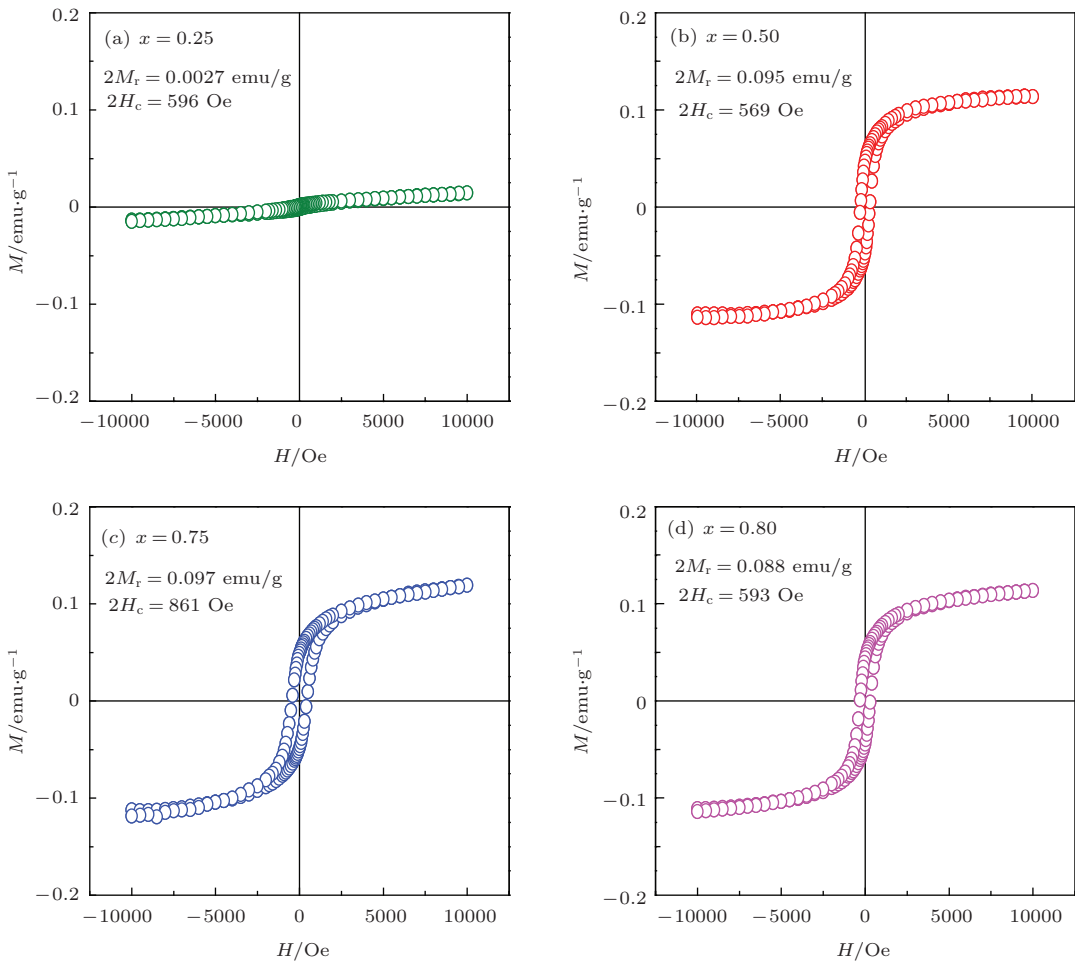


图5 室温下样品磁性能测量结果

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.此外已有研究表明,BiCoO₃样品中Co-O-Co交换作用为C型反铁磁耦合^[31],所以BFCT-*x*铁磁性能的增强不是来源于Co³⁺-O-Co³⁺交换作用,而可能是由于局部的Fe-O-Co耦合或来源于Fe³⁺-O-Fe²⁺,Co³⁺-O-Co²⁺交换作用^[32].Yang等^[24]用1 mol的Nd取代Bi得到的B-NFCT陶瓷的2*M_r*约0.33 emu/g,与本文的结果在同一数量级.而掺杂Pr离子时,磁性能得到更大的提升.我们认为BPFCT-*x*样品磁性能改善的主要原因可能有两点:1)与样品晶格畸变有关,Pr掺杂产生晶格畸变导致BO₆八面体的畸变,引起铁磁耦合的键长和键角发生变化;2)弱磁性的Pr离子占据A位后,有可能影响Fe³⁺或Co³⁺的自旋倾斜,因而在一定程度上改变了Fe-O-Co的相互作用,从而影响了磁性能^[21,22].

4 结 论

采用改良的固相反应法制备的BPFCT-*x*陶瓷样品.随着Pr掺杂量增大,样品的室温下铁电和铁磁性能得到明显改善,并且当掺杂量为0.75时,样品室温多铁性最好.样品铁电性能提高与Pr掺杂降低了样品中缺陷浓度提高了样品铁电畴动性有关,而样品铁磁性能的改善可能与Pr掺杂对样品晶格畸变产生了影响有关.

参考文献

- [1] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
- [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [3] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wutting M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [4] 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]
- [5] Chen X B, Hui R, Zhu J 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 5697
- [6] Park B H, Hyun S J, Bu S D, Noh T W, Lee J, Kim H-D, Kim T H, Jo W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1907
- [7] Kubel F, Schmid H 1992 *Ferroelectrics* **129** 101
- [8] Kim S K, Miyayama M, Yanagida H 1996 *Mater. Res. Bull.* **31** 121
- [9] Porob D G, Maggard P A 2006 *Mater. Res. Bull.* **41** 1513
- [10] Singh R S, Bhimasankaram T, Kumar G S, Suryanarayana S V 1994 *Solid State Commun.* **91** 576
- [11] Srinivas A, Suryanarayana S V, Kumar G S, Mahesh K M 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 3335
- [12] Luo B C, Zhou C C, Chen 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]
- [13] Mao X Y, Wang W, Chen X B, Lu Y L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 082901
- [14] Lahmar A, Habouti S, Dietze M, Solterrbeck C H, Es-Souni M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 012903
- [15] Liu J, Fang L, Zheng F, Ju S, Shen M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 022511
- [16] Khomchenko V A, Troyanchuk I O, Kovetskaya M I, Paixao J A 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 014110
- [17] Guo R, Fang L, Dong W, Zheng F, Shen M 2010 *J. Phys. Chem.* **114** 21390
- [18] Li N N, Li H, Tang R L, Han D D, Zhao Y S, Gao W, Zhu P W, Wang X 2014 *Chin. Phys. B* **23** 046105
- [19] Sun S J, Ling Y H, Peng R R, Liu M, Mao X Y, Chen X B, Knized J R, Lu Y L 2013 *RSC Adv.* **3** 18567
- [20] Zheng L, Wu X S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 107806
- [21] Mao X Y, Sun H, Wang W, Chen X B, Lu Y L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **10** 072904
- [22] Simant K S, Gajbhiye N S, Banerjee A 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 203917
- [23] Dong C, Wu F, Chen H 1999 *J. Appl. Cryst.* **32** 850
- [24] Yang F J, Su P, Wei C, Chen X Q, Yang C P, Cao W Q 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 126102
- [25] Singh R S, Bhimasankaram T, Kumar G S, Suryanarayana S V 1994 *Solid State Commun.* **91** 567
- [26] Dong X W, Wang K F, Wan J G, Zhu J S, Liu J M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 094101
- [27] Singh R S, Bhimasankaram T, Kumar G S, Suryanarayana S V 1994 *Solid State Commun.* **91** 567
- [28] Zhu J, Chen X B, Lu W P, Mao X Y, Hui R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1818
- [29] Wang W, Zhu J, Mao X Y, Chen X B 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 370
- [30] Xie B C, He Q, Shen T G 2006 *Acta Sin. Opt.* **12** 95 (in Chinese) [谢秉川, 何勤, 沈廷根 2006 量子光学学报 **12** 95]
- [31] 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
- [32] Hu X, Wang W, Mao X Y, Chen 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]

Effect of doping Pr on multiferroic properties of $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ ceramics at room temperature*

Wang Qin Wang Yi-Lun Wang Hao Sun Hui Mao Xiang-Yu Chen Xiao-Bing†

(College of Physical Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

(Received 15 February 2014; revised manuscript received 26 March 2014)

Abstract

The polycrystalline $\text{Bi}_{5-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ (BPFCT- x : $x = 0.25, 0.50, 0.75, 0.80$) ceramics are prepared by an improved solid state reaction method. X-ray diffraction structure analysis shows that the content of Pr has an influence on the microstructure of sample, but all the samples are layered perovskite structure. The remanent polarization ($2P_r$) first increases and then decreases with the increase of Pr content (x), so do the magnetic and ferroelectric properties. The remanent polarization reaches a maximum value of $6.43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, when $x = 0.75$. The remanent magnetization ($2M_r$) increases to a maximum value of 0.097 emu/g when $x = 0.75$, and then decreases with the increase of Pr content (x). With the increase of Pr doping the ferroelectric and ferromagnetic properties of sample at room temperature can be obviously improved, and when $x = 0.75$, multiferroic properties of the sample at room temperature is the best. The improvement in ferroelectric properties of sample is related to Pr doping. With the increase of Pr content (x), the defect concentration of the sample can be reduced, ferroelectric domain of movement can be improved, and the improvement in ferromagnetic property is possibly related to the lattice deformation which is affected by Pr.

Keywords: doping, ferroelectric property, magnetism, dielectric property

PACS: 77.80.-e, 01.40.-d, 01.50.Pa

DOI: 10.7498/aps.63.147701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 510721770, 11374227), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB22001), and the Natural Science Research Project of Jiangsu Provincial Colleges and Universities, China (Grant No. 12KJB140013).

† Corresponding author. E-mail: xbchen@yzu.edu.cn