

# Ba掺杂及工艺对BiFeO<sub>3</sub>体系结构和磁特性的影响\*

刘凤金 陈水源<sup>†</sup> 黄志高<sup>‡</sup>

(福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福州 350108)

(2013年11月16日收到; 2013年12月17日收到修改稿)

用溶胶-凝胶+快速热处理方法制备Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (BBFO-*x*, *x* = 0, 0.05, 0.15) 陶瓷材料, 研究不同工艺条件和元素掺杂对样品的结构和磁特性的影响. 实验结果表明, BBFO-*x* 纯相样品制备工艺要求较高, 在工艺条件为800 °C下退火450 s时, 样品具有最好的结构及磁性能; X射线衍射测试表明, Ba元素替代会引起晶格畸变, 但没有改变样品的宏观晶格结构; Raman光谱测试进一步证实了样品的纯相结构及Ba元素掺杂对样品结构的影响; 此外, Ba元素替代有助于增强样品的磁性, 其原因在于掺杂使得原有的长程反铁磁螺旋磁结构受到破坏, 同时可能出现Fe离子价态变化, 产生自旋耦合, 从而在样品中表现出更大的宏观净磁矩. 本工作可对开展这一单相多铁材料体系的微观结构以及磁电耦合效应的研究提供很好的实验基础.

**关键词:** Ba掺杂 BiFeO<sub>3</sub>, 工艺条件, 结构, 磁特性

**PACS:** 51.60.+a, 75.47.Lx

**DOI:** 10.7498/aps.63.085101

## 1 引言

器件小型化的发展趋势激发人们对集多种功能特性于一身的新材料的研究兴趣. 多铁性材料就是人们关注的多功能材料之一<sup>[1-3]</sup>, 它的特征在于材料中包含铁电、铁磁、铁弹三种性能中两种或两种以上基本性能. 其中, 具有铁磁和铁电特性的磁电多铁性材料在近几年得到了广泛研究, 在单相、复相结构材料体系中均取得了重要进展<sup>[2,4-12]</sup>. 在单相磁电多铁性材料中, 磁性和铁电性本质上是互斥的, 即对于磁性而言, 磁矩和磁有序结构要求d轨道上占有电子; 而对于铁电性而言, 却需要d轨道上没有电子来保持偏离中心位置, 实现正负电荷中心的不重合而保持铁电性<sup>[2,4]</sup>. 由于二者的矛盾, 使得自然界很少存在多铁性材料, 且绝大多数材料只有在低温下才表现出多铁特性,

如TbMnO<sub>3</sub>, YMnO<sub>3</sub>, Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>等<sup>[13-15]</sup>. 而BiFeO<sub>3</sub>是为数不多的能在室温以上表现出磁性和铁电性的材料之一<sup>[9,16]</sup>, 具有丰富且新奇的物理特性. 因此, BiFeO<sub>3</sub>体系是近几年受到人们最广泛和深入研究的单相多铁性材料.

BiFeO<sub>3</sub>是典型的ABO<sub>3</sub>型钙钛矿结构, 属于立方晶系, 其中Bi位于顶点位置, Fe位于体心位置, O位于面心位置, O原子与Fe原子构成氧八面体结构. 单相BiFeO<sub>3</sub>是一种具有室温铁电性和弱磁性的多铁性材料. 从多功能性及应用角度, 人们希望这一体系材料具有更强的铁磁特征. 因此, 如何增强室温铁磁性是人们对BiFeO<sub>3</sub>体系研究的重点问题之一<sup>[9,17]</sup>. 此外, 该体系材料还存在以下问题: 纯相BiFeO<sub>3</sub>的制备工艺条件要求很高, 一般的陶瓷材料制备工艺难以得到纯相的BiFeO<sub>3</sub>. 主要原因在于制备过程中BiFeO<sub>3</sub>中Fe<sup>3+</sup>容易变成Fe<sup>2+</sup>而产生杂相, 从而导致其较大的漏电流而难以

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00200)、国家自然科学基金 (批准号: 11004031, 11004039)、福建省自然科学基金 (批准号: 2012J01003) 和福建省新世纪优秀人才计划 (批准号: JA12054) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: [syichen@fjnu.edu.cn](mailto:syichen@fjnu.edu.cn)

<sup>‡</sup> 通讯作者. E-mail: [zghuang@fjnu.edu.cn](mailto:zghuang@fjnu.edu.cn)

极化, 使得其铁电性能较差. 这些问题很大程度上限制了对  $\text{BiFeO}_3$  体系的铁电、铁磁性能及其磁电耦合效应的研究.

本文从获得纯相样品及提高铁磁性的角度, 研究工艺条件及 A 位元素部分掺杂对  $\text{BiFeO}_3$  体系的结构、磁性的影响. 得到具有良纯相单相多铁性材料, 并通过 X 射线衍射 (XRD), Raman 光谱以及磁性测量分析了样品的结构和磁特性, 为开展其中的磁性和电性的相互调控及其他物理特性的研究提供实验基础.

## 2 实验

实验中采用溶胶-凝胶法制备  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $\text{BBFO-x}$ ,  $x = 0, 0.05, 0.15$ ) 粉末样品, 并对其结构和物理特性进行测试. 具体实验过程如下.

1) 样品制备: 按比例分别将  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶解于适量的乙二醇, 形成无沉淀的透明溶液; 然后, 将上述溶液缓慢倒入溶有一定量柠檬酸的乙二醇中, 并在  $80^\circ\text{C}$  水浴搅拌加热, 直到形成凝胶, 在  $130\text{--}180^\circ\text{C}$  下烘干成干凝胶. 在  $450^\circ\text{C}$  下去除有机物, 得到粉末状

材料, 压片后得到片状样品. 然后, 将样品以高于  $100^\circ\text{C/s}$  的速度升温到  $750\text{--}850^\circ\text{C}$  范围的既定温度, 退火  $300\text{--}600\text{ s}$  后快速降至室温, 即得到  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  陶瓷.

2) 结构及性能表征: 采用 XRD 及 Raman 光谱仪分析样品的结构特性; 利用振动样品磁强计 (VSM-versa lab.) 测量和分析样品的磁特性.

## 3 结果与讨论

图 1 给出了不同退火条件下制备得到的  $\text{BBFO-x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ ) 陶瓷样品的 XRD 图谱. 从图中可以看到, 样品的成相对制备条件很敏感, 特别是退火温度和时间对样品的成相有很大的影响,  $\text{BBFO-0.05}$  样品在三种条件下均可成相, 纯  $\text{BBFO-0}$  样品在  $800^\circ\text{C}$ ,  $450\text{ s}$  和  $850^\circ\text{C}$ ,  $300\text{ s}$  两种条件下有良好的成相; 而  $\text{BBFO-0.15}$  样品仅在  $800^\circ\text{C}$ ,  $450\text{ s}$  条件下无杂相出现. 对比三组 XRD 结果可以得出系列样品的最佳制备条件为  $800^\circ\text{C}$ ,  $450\text{ s}$ . 此外, 图中用椭圆标出的是各样品中最容易出现的杂相  $\text{Bi}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$ . 因此, 从制备工艺来看, 首要的问题是抑制这一杂相的出现, 它主要是在样品

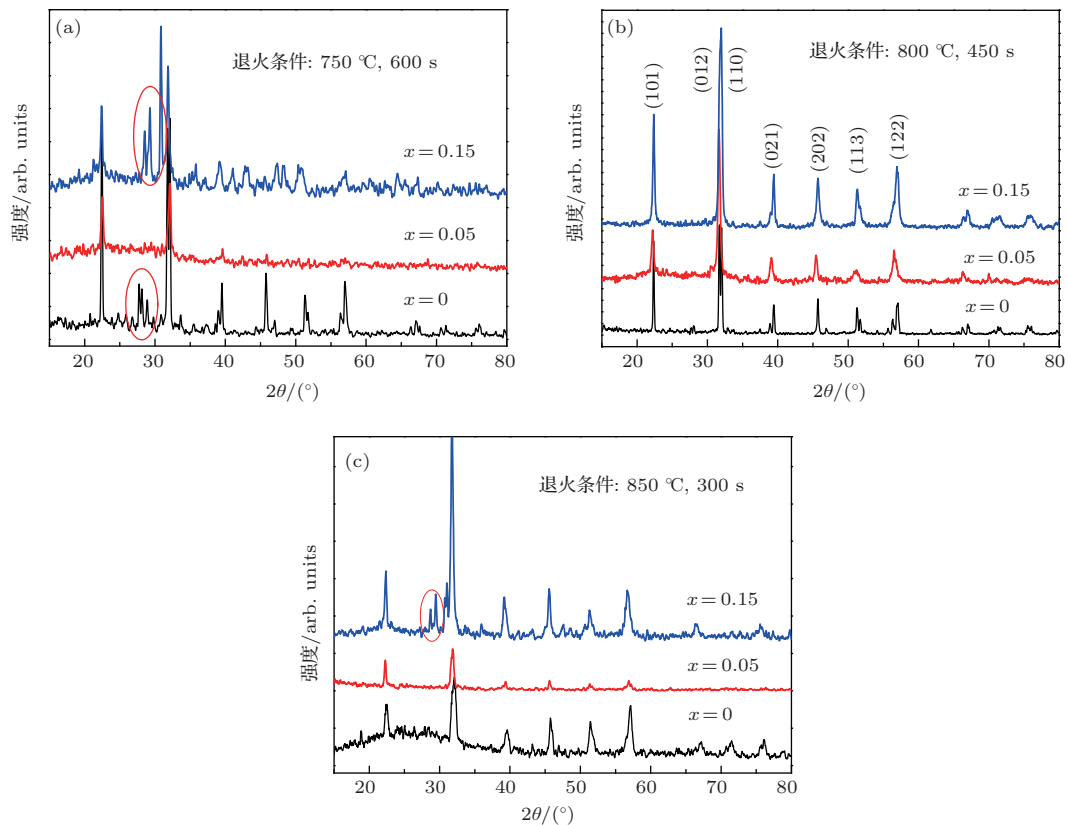


图 1 不同退火条件下  $\text{BBFO-x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ ) 样品的 XRD 图谱

升降温过程以及Bi元素挥发情况下形成的<sup>[18]</sup>. 我们采用溶胶-凝胶+快速退火工艺, 通过降低样品成相温度, 缩短升降温时间和成相时间, 在保证样品成相的前提下可以有效抑制杂相生成.

经与标准PDF卡片对比可知, 纯相的BBFO- $x$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ ) 样品均为立方钙钛矿结构.

红外 (infrared) 及 Raman 光谱对材料的微观结构变化很敏感, 同时能提供 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿结构材料中动力学铁电模式软化及自旋-声子耦合等相关信息<sup>[19]</sup>. 为了进一步分析 BBFO- $x$  材料的结构特性, 我们测量了 BBFO- $x$  纯相样品的 Raman 光谱. 图 2 给出了室温下的测量结果. 从前面的 XRD 分析结果知道 BBFO- $x$  样品为畸变的立方六面体结构, 属于  $R3c$  空间点群. 而群理论预算得到在该群下的 BiFeO<sub>3</sub> 材料具有以下形式的光学声子振动模<sup>[20]</sup>:

$$\Gamma(R3c) = 4A_1^{IR,R} \oplus 9E^{IR,R} \oplus 5A_2,$$

即有 4 个 A<sub>1</sub> 振动模、9 个 E 振动模和 5 个 A<sub>2</sub> 振动模. 其中 A<sub>1</sub> 和 E 振动模为红外 (IR) 和 Raman (R) 活性模, 而 A<sub>2</sub> 模则为非活性模. 这样, 在 Raman 谱中, 我们仅考虑 A<sub>1</sub> 和 E 振动模, 此外, 这两种模均包含横向光学 (TO) 和纵向光学 (LO) 振动模. 图 2 中, 我们依据文献中的理论和实验结果标出相应的振动模式<sup>[21,22]</sup>. 从图中可以看到, 在纯 BiFeO<sub>3</sub> 样品中, 观测到有 12 个振动模式 (4 个 A<sub>1</sub>(TO) 模和 8 个 E(TO) 模), 与文献<sup>[19, 22]</sup> 的实验及第一性计算结果一致, 进一步表明样品的纯相钙钛矿结构. 我们知道, Raman 光谱对晶格中原子位移有很高的灵敏度. 从图 2 中明显看到, Ba 元素掺杂对样品中声子振动模式有明显的影响. 元素掺杂使晶格产生畸变, 降低对称性, 进而使部分晶格声子振动模被抑制而产生简并振动模. 图 2 中插图给出小波数范围内样品的 Raman 光谱, 可以明显看到在 168 cm<sup>-1</sup> 处的 A<sub>1</sub> (TO1) 振动模式随着 Ba 元素含量的增加而逐渐退化, 而在更低频处 (105 cm<sup>-1</sup>) 激发出一个新的振动模式. 群理论计算表明, Bi 原子仅参与光谱中 3 个低频振动模 (E(TO1), E(TO2), A<sub>1</sub> (TO1))<sup>[22]</sup>. 这样, Ba 替代部分 Bi 离子必将引起这些振动模式的变化; 同时, 由于 Raman 光谱源于极化率的变化, 引入的 Ba—O 极性键将改变离子的极化状态, 产生新的简正声子振动模 (如 O—Ba—O 链), 且随着 Ba—O 极性键的增多, 这一振动模式强度增强.

从前面的样品 XRD 结构测试分析可知,

BiFeO<sub>3</sub> 体系的制备工艺窗口很小. 在制备得到纯相材料的前提下, 为了研究工艺条件对样品磁性的影响, 测量了不同制备条件下得到的纯相 BBFO-0.05 样品的磁滞回线. 图 3 给出了室温及低温下的磁滞回线的测量结果. 从图中可以看到, 不同退火温度及时间对样品的磁性有一定影响, 特别是对低温下的磁性有明显影响. 其中, 在 800 °C, 450 s 退火条件下得到的样品具有较强的磁性, 且其矫顽力在三个样品中最小, 在 200 K 下测得的矫顽力为 150 Oe.

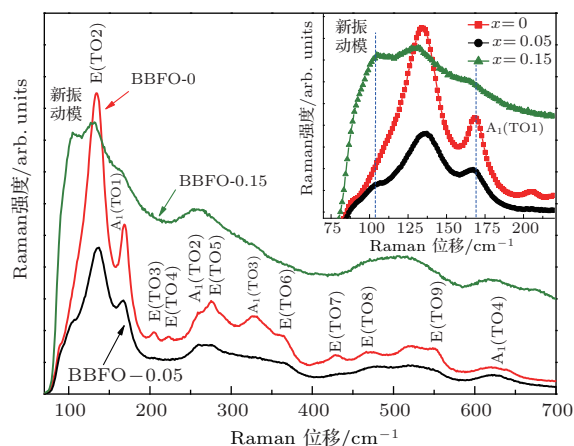


图 2 纯相 BBFO- $x$  样品的室温 Raman 光谱, 插图小波数区域的放大图

元素替代是改变样品物理性质的有效方法. 为了研究 Ba 元素掺杂量对体系磁性的影响, 我们测量了纯相 BBFO- $x$  样品的磁特性. 图 4 给出了 BBFO- $x$  样品在不同温度下测得的磁滞回线. 从图中可见, 纯 BiFeO<sub>3</sub> 样品表现出弱磁性, Ba 掺杂对 BiFeO<sub>3</sub> 体系的磁性有明显的增强作用. 当掺杂量较小 ( $x=0.05$ ) 时, 对比纯 BiFeO<sub>3</sub> 样品, 其磁化强度和矫顽力略有增大, 而当掺杂量达到  $x = 0.15$  时, 可以明显看到样品的磁性和矫顽力均有很大的增加. BiFeO<sub>3</sub> 体系中 A 位掺杂 Ba 离子可以增强磁特性, 其原因有: 1) 纯 BiFeO<sub>3</sub> 的弱磁性来源于自旋螺旋序的部分倾斜<sup>[23]</sup>, 从结构匹配角度, 当 A 位 Bi 离子部分被 Ba 离子替代后, 其结构将发生畸变, 改变了氧八面体结构中 Fe—O—Fe 的键角, 从而引起自旋交换耦合的变化, 使得样品的宏观磁性增强; 2) 从电中性角度, Ba<sup>2+</sup> 部分替代 Bi<sup>3+</sup> 将产生电荷补偿, 即在样品中产生 Fe<sup>4+</sup> 或氧空缺, 这样, 氧八面体结构中同时存在 Fe<sup>4+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>, 将在样品中产生净磁矩, 进而产生宏观磁化强度<sup>[24,25]</sup>, 在此情况下, 不同价态 Fe 离子的出现将有可能产生双交换作用, 出现电子移动, 进而减小其电阻率, 此

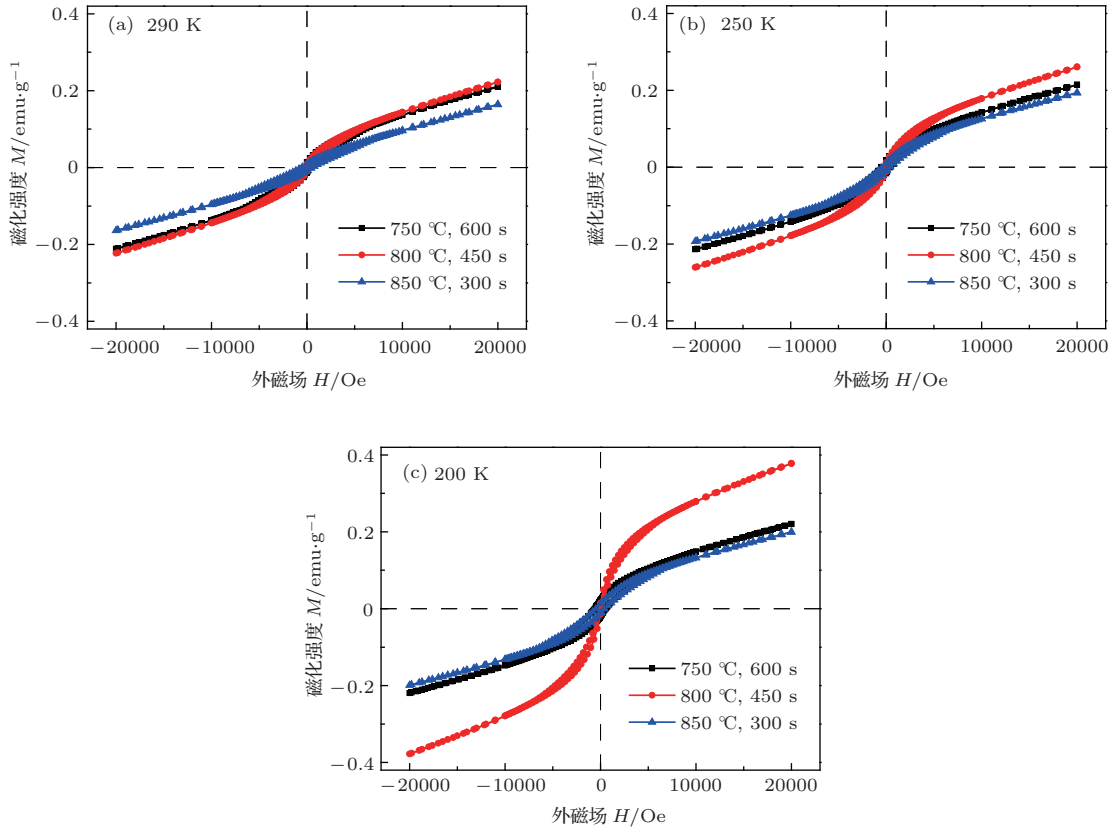


图3 室温及低温下不同制备条件得到的BBFO-0.05样品的磁滞回线

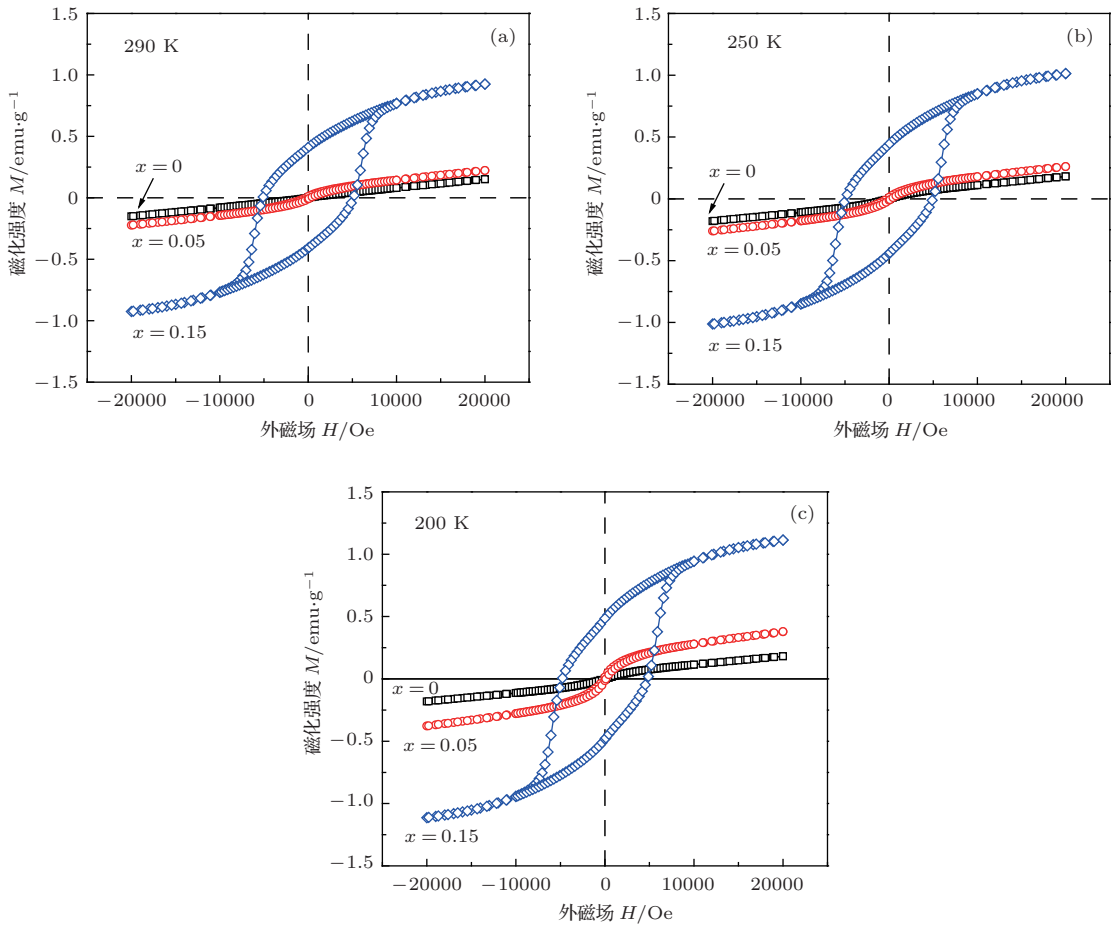


图4 BBFO- $x$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ ) 样品在不同温度下的磁滞回线

外, 氧空缺同样可能使电阻率下降. 为此, 我们测量了三个样品的电阻, 室温下尺寸相同的 BBFO- $x$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ ) 三个样品的电阻分别为  $6.8 \times 10^{10}$ ,  $2.4 \times 10^{10}$  和  $1.1 \times 10^{10} \Omega$ , 电阻呈下降趋势. 从图 4 中可见, 测得三个样品的矫顽力分别为 0.13, 0.27 和 5.14 kOe, 与文献 [24] 得到的结果相符合. 事实上, BBFO-0.15 中大的矫顽力增强不仅仅来自于磁畴壁的钉扎效应 [26], 而且还来自于磁晶各向异性. 另外, 从图中还可以看到, 在高达 20 kOe 的外磁场下, 样品的磁化强度仍没有达到饱和, 这与纯 BiFeO<sub>3</sub> 样品的本征反铁磁性有关, 即使部分元素替代能产生净磁矩, 但在掺杂没有改变其钙钛矿结构的前提下, 掺杂样品仍处于反铁磁背景.

接下来分析样品磁性的温度响应特性. 测量了 BBFO- $x$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ ) 三个样品的磁热行为, 图 5 给出了样品的磁化强度随温度的变化曲线. 可以看到, 在测量温区范围内, 随着 Ba 含量的增加, 磁化强度有明显增大, 三个样品的磁化强度均随温度的升高而缓慢下降, 对 BBFO-0.05 样品, 当温度从 200 K 上升到 395 K 时, 磁化强度从 0.053 emu/g 下降到 0.037 emu/g. 在室温 (300 K) 时, 磁化强度仍达到 0.043 emu/g, 表明制备得到的样品居里温度在 395 K 以上. 因此, 在室温附件较大温区内具有明显的磁性.

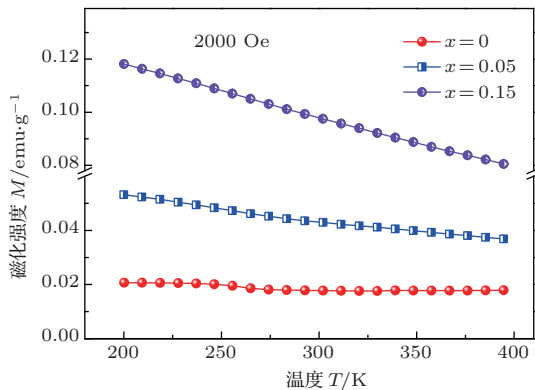


图 5 BBFO 样品的磁化强度随温度的变化关系

## 4 结 论

用溶胶-凝胶法+快速热处理方法制备了 Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.15$ ) 单相多铁性材料, 研究工艺条件及元素替代对样品的结构和磁特性的影响. 实验结果表明, 快速热处理方法对抑制杂相生成, 制备纯相陶瓷有很好的效果, 其最佳制

备条件是在 800 °C 下退火 450 s. XRD 及 Raman 光谱分析表明, 该条件下制备得到的样品为畸变的立方钙钛矿结构, Ba 元素替代没有改变其宏观晶格结构. 磁性测量结果表明, 在这个条件下制备的样品具有最好的磁特性; 此外, Ba 元素替代对 Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 的磁性有明显影响. 在掺杂范围内, 随着掺杂量的增加, 样品的磁性、矫顽力增大. 其原因在于 Ba 元素掺杂破坏了原有的周期性反铁磁螺旋磁结构, 改变 Fe 离子之间的自旋相互作用. 本工作获得了不同掺杂量的 Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 纯相材料制备工艺和 Ba 掺杂对结构及磁性的影响, 且获得多铁材料中增强的磁性能. 这些结果对于下一步研究这类单相多铁材料中电性和磁性的相互调控提供了很好的实验基础.

感谢福建师范大学光电与信息工程学院陈荣教授和王静硕士在拉曼光谱测试中给予的帮助.

## 参考文献

- [1] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
- [2] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
- [3] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [4] Chi Z H, Jin C Q 2007 *Prog. Phys.* **27** 225 (in Chinese) [迟振华, 靳常青 2007 物理学进展 **27** 225]
- [5] Tokunaga Y, Kaneko Y, Okuyama D, Ishiwata S, Arima T, Wakimoto S, Kakurai K, Taguchi Y, Tokura Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **105** 257201
- [6] Duan C G 2009 *Prog. Phys.* **29** 215 (in Chinese) [段纯刚 2009 物理学进展 **29** 215]
- [7] Hu J M, Li Z, Chen L Q, Nan C W 2012 *Adv. Mater.* **24** 2869
- [8] Wei J, Chen Y J, Xu Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 057502 (in Chinese) [魏杰, 陈彦均, 徐卓 2012 物理学报 **61** 057502]
- [9] Huang F Z, Wang Z J, Lu X M, Zhang J T, Min K L, Lin W W, Ti R X, Xu T T, He J, Yue C, Zhu J S 2013 *Sci. Rep.* **3** 2907
- [10] Yuan X Y, Luo L R, Wu D, Xu Q Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 107702
- [11] Gu J J, Liu L H, Qi Y K, Xu Q, Zhang H M, Sun H Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 067701 (in Chinese) [顾建军, 刘力虎, 岂云开, 徐芹, 张惠敏, 孙会元 2011 物理学报 **60** 067701]
- [12] Zhou G H, Pan X, Zhu Y X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 097501 (in Chinese) [周广宏, 潘旋, 朱雨富 2013 物理学报 **62** 097501]
- [13] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [14] Yang Y, Liu J M, Huang H B, Zou W Q, Bao P, Liu Z G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 132101
- [15] Choi T, Horibe Y, Yi H T, Choi Y J, Wu W D, Cheong S W 2010 *Nat. Mater.* **9** 253

- [16] 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, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [17] Dong S 2010 *Physics* **39** 714 (in Chinese) [董帅 2010 物理 **39** 714]
- [18] Wang Y P, Zhou L, Zhang M F, Chen X Y, Liu J M, Liu Z G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1731
- [19] Singh M K, Ryu S, Jang H M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 132101
- [20] Kamba S, Nuzhnyy D, Savinov M, Sebek J, Petzelt J, Prokleska J, Haumont R, Kreisel J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 024403
- [21] Lobo R P S M, Moreira R L, Lebeugle D, Colson D 2007 *Phys. Rev. B* **76** 172105
- [22] Hermet P, Goffinet M, Kreisel J, Ghosez P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 220102
- [23] Ederer C, Spaldin N A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 060401R
- [24] Matsui T, Tanaka H, Fujimura N, Ito T, Mabuchi H, Morii K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2764
- [25] Mahesh Kumar M, Srinath S, Kumar G S, Suryanarayana S V 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **188** 203
- [26] Geck J, Büchner B, Hücker M, Klingeler P, Gross R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 144430

## Effects of Ba-doping and process conditions on the structure and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics\*

Liu Feng-Jin    Chen Shui-Yuan<sup>†</sup>    Huang Zhi-Gao<sup>‡</sup>

(Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350108, China)

( Received 16 November 2013; revised manuscript received 17 December 2013 )

### Abstract

Multiferroic Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (named as BBFO-*x*, *x* = 0, 0.05, 0.15) are prepared by the sol-gel method through rapid thermal process. The effects of Ba-doping and process conditions on the structures and magnetic properties of the samples are investigated. The experimental results indicate that the process requirements of the pure BBFO-*x* samples are rigorous. The samples annealed at 800 °C for 450 s possess the best structures and magnetic properties. X-ray diffraction results show that Ba-doping causes lattice deformations, but does not change the macroscopic lattice structures of the samples, which is further proved by the Raman spectra of the samples. Besides, Ba-doping is beneficial to enhancing the magnetization of the sample, which is attributed to both the destruction of long-rang antiferromagnetic spiral magnetic structure and the possible spin coupling resulting from the valent state change of the Fe ions. These achievements provide experimental foundation for further studying the microstructure and magnetoelectric coupling effect in such single phase multiferroics.

**Keywords:** Ba-doped BiFeO<sub>3</sub>, process conditions, structure, magnetic properties

**PACS:** 51.60.+a, 75.47.Lx

**DOI:** 10.7498/aps.63.085101

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CBA00200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11004031, 11004039), the Natural Science Foundation of the Fujian Province, China (Grant No. 2012J01003), and the Program for New Century Excellent Talents in University of the Fujian Province, China (Grant No. JA12054).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [sychen@fjnu.edu.cn](mailto:sychen@fjnu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [zghuang@fjnu.edu.cn](mailto:zghuang@fjnu.edu.cn)