

Nd 含量对 $\text{Bi}_{6-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 多晶材料多铁性的影响*

陈诚¹⁾ 卢建安¹⁾ 杜微¹⁾ 王伟¹⁾ 毛翔宇^{1)†} 陈小兵^{2)‡}

1) (扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

2) (扬州大学广陵学院, 扬州 225127)

(2018 年 7 月 4 日收到; 2018 年 11 月 30 日收到修改稿)

采用柠檬酸-硝酸盐法制备了 $\text{Bi}_{6-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (BNFNT- x , $x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.25$ 和 0.30) 前驱液, 再经过干燥、烧结过程制备了单相多晶材料. 研究发现, 少量 Nd 掺杂有助于提高样品的铁电性能, BNFNT-0.25 样品的铁电性能 ($2P_r$) 最大, 约达到 $19.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 室温下 BNFNT-0.20 样品磁性能 ($2M_s$) 最大约达到 4.132 emu/g ($1 \text{ emu/g} = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{g}$). 变温介电损耗结果表明 Nd 掺杂降低了 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 间的电子转移或跃迁的激活能. X 射线光电子能谱结果表明少量 Nd 掺杂有助于增强 Bi 离子稳定性, 对改善样品的铁电性能有积极意义.

关键词: 层状钙钛矿, 陶瓷, 多铁性, 介电性能

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

DOI: 10.7498/aps.68.20181287

1 引言

(反)铁磁/铁电序共存的多铁材料, 由于具有广泛的应用前景引起了人们的兴趣^[1-3]. 在单相多铁材料中, 铋系层状钙钛矿材料 (Aurivillius 相) 的化学式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 由于其结构中的 BiO 层起着“绝缘层”或“空间电荷库”的作用, 对提高材料的铁电性、提高抗疲劳有积极意义, 从而得到人们的关注. 铋系层状钙钛矿材料的性质和类钙钛矿的层数跟 A 位和 B 位离子的种类密切相关, 其中 A 位离子一般为 +1, +2 或 +3 价离子, B 位离子为 +3, +4 或 +5 价离子, m 为类钙钛矿层中氧八面体 BO_6 的个数, 并且氧八面体沿 c 轴方向排列在 BiO 层之间^[4-8]. Aurivillius 相多铁材料的化学式可以写成 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}+n\text{BiMO}_3$ ($n = 1, 2, 3, \dots$; M 为磁性离子), 也就是由 3 层典型的铁材料 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 与多铁材料 BiMO_3 组合而成, 即在

2 个 BiO 层之间, 由 3 个 TiO_6 和 n 个 MO_6 八面体沿 c 轴方向堆积而成^[9,10].

为了获得室温多铁材料, Mao 等^[11]用 Co 取代 $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}+\text{BiFeO}_3$) 制备了 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ (BFCT-15), 室温下 BFCT-15 样品的剩余极化强度 ($2P_r$) 和剩余磁化强度 ($2M_r$) 分别为 $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 7.8 memu/g ($1 \text{ emu/g} = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{g}$), 并在 $M-T$ 测量中发现 BFCT-15 样品铁磁-顺磁相变温度为 345°C . 另外, 文献^[12-14]也用 Co 取代 $\text{Bi}_5\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}+2\text{BiFeO}_3$) 和 $\text{Bi}_5\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}+3\text{BiFeO}_3$) 样品中的 Fe 离子, 同样测量到样品在室温以上具有多铁性. 文献^[13]报道, 当 Fe:Co 为 1.4 : 0.6 时, $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (BFCT-18) 样品磁性能 ($2M_r$) 最大, 达到 1.1 emu/g . 另外, Xiong 等^[15]在研究 $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (BFNT-18) 时也发现了, 当 Fe:Ni 为 1.4 : 0.6 时样品的室温下磁性能 ($2M_r$) 最佳, 达

* 国家自然科学基金 (批准号: 51402256, 11374227) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xymao@yzu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xbchen@yzu.edu.cn

到 1.06 emu/g. 在层状钙钛矿铁电材料、多铁材料的研究中, 人们发现造成样品铁电性能下降的原因与样品中存在各种缺陷有关^[16–25]. 研究发现 Aurivillius 相铁电材料中的氧空位与样品制备过程中的 Bi 挥发有关, 通常采用 La 系元素进行 A 位掺杂, 降低 Bi 挥发对样品性能的影响^[26]. 由于层状多铁材料的 B 位含有 Fe 和 Co 等过渡金属, 而过渡金属元素在制备过程中容易变价形成氧空位等缺陷, 并且元素的多价态也会对其磁性能产生影响^[27]. Wang 等^[28]也用 A 位掺杂的方法降低了 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 样品中的氧空位, 样品的多铁性得到了改善, 相似的结果也在多层磁性层的层状多铁材料中被发现^[29].

为了进一步研究 A 位掺杂量对 $\text{Bi}_6\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 多晶材料的多铁性的影响, 本文用柠檬酸-硝酸盐法制备了 $\text{Bi}_{6-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (BNFNT- x , $x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.25$ 和 0.30) 前驱溶液, 经过燃烧后制成粉末, 再烧结制备了 BNFNT- x 多晶样品. 研究了 Nd 含量对 BNFNT- x 样品的微观结构、多铁性能和介电性能的影响, 并探讨了缺陷种类、性质及对样品性能的影响.

2 实验

$\text{Bi}_{6-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (BNFNT- x , $x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.25$ 和 0.30) 多晶材料的制备方法如下: 按化学计量比称取 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ 和事先已溶于稀硝酸的 Nd_2O_3 以及分散剂等进行混和, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值制成原液. 为了弥补 Bi 在制备过程中的挥发, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 过量 5%. 将混合溶液置于 70°C 油浴中搅拌形成胶状前驱物, 经烘干后, 加热至 400°C 在空气中充分燃烧. 再将获得的粉末在 720°C 温度下, 预合成 8 h, 压制成型后经 $880^\circ\text{C}/6\text{h}$ 烧结得到 BNFNT- x ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.25$ 和 0.30) 样品. 对样品进行减薄和抛光等处理, 用氧化银浆还原制成测量所需的测量电极.

用 X 射线衍射 (XRD, Bruker-D8) 和扫描电子显微镜 (SEM, S-4800 II) 研究样品的微观结构, 测量样品的拉曼光谱 (In Via, Renishaw, UK). 用 LC 铁电分析仪 (Radiant Technology product, USA) 测量样品的铁电性质. 用振动样品磁强计 (VSM, EV-7, ADE Co., USA) 和物理特性测量系统 (PPMS-9, Quantum Design, USA) 测量样品室温下的磁性能. 用宽频介电仪 (Novocontrol Techno-

logies, Germany) 测量样品在 $120\text{--}1000\text{ K}$ 温度范围内的介电特性.

3 结果与讨论

3.1 微观结构

图 1 为 BNFNT- x 样品 XRD 测量结果. 从图 1 可知, 样品为单一层状钙钛矿结构的多晶样品, 没有发现二次相, 与文献^[15]报道的 $\text{Bi}_6\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 样品的 XRD 结果十分相似, 这表明 Nd 含量并没有改变 BNFNT- x 的结构, 样品为单层的层状钙钛矿结构. 从样品断面的 SEM 照片可以看出 (如图 2 所示), BNFNT- x 样品晶粒均匀, 为典型的层状钙钛矿的片状结构且晶界清晰, 并随着 x 的增大晶粒大小有所减小, 这是由于 Nd^{3+} 离子半径 ($r_{\text{Nd}} = 0.112\text{ nm}$) 小于 Bi^{3+} 离子半径 ($r_{\text{Bi}} = 0.117\text{ nm}$)^[30] 引起晶格畸变, 改变了样品的表面能^[31].

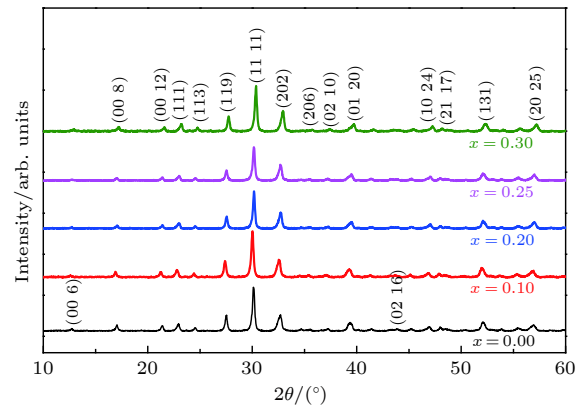


图 1 室温下 BNFNT- x ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.25$ 和 0.30) 的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of BNFNT- x ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.25$ and 0.30) at room temperature.

图 3 为样品的 Raman 光谱测量结果. 由图 3(a) 可知 Nd 掺杂没有明显改变样品的谱线, 与文献^[15]报道的结果十分相似. BNFNT- x 多晶样品分别在 $53, 82.5, 125, 260, 531, 700, 827$ 和 859 cm^{-1} 附近存在明显 Raman 峰和一些弱的峰. 从图 3(a) 还可以看出, 与铁电相变 (319 cm^{-1}) 和磁相变 (827 cm^{-1}) 相关的峰没有明显的变化^[32–34], 波数大于 200 cm^{-1} 的其他峰 (对应氧八面体) 也未发现移动^[35]. 从图 3(b) 可以看出, 与样品 BiO 层中的 Bi^{3+} 离子相关的谱线峰位 ($53, 82.5$ 和 125 cm^{-1} 附近) 随着 x 含量的增加出现了先向低波数移动, 再向高波数移动 ($x > 0.25$) 的现象. 从 Raman 测量结果可以看出: 1) 少量 Nd 掺杂有助于提高 BiO

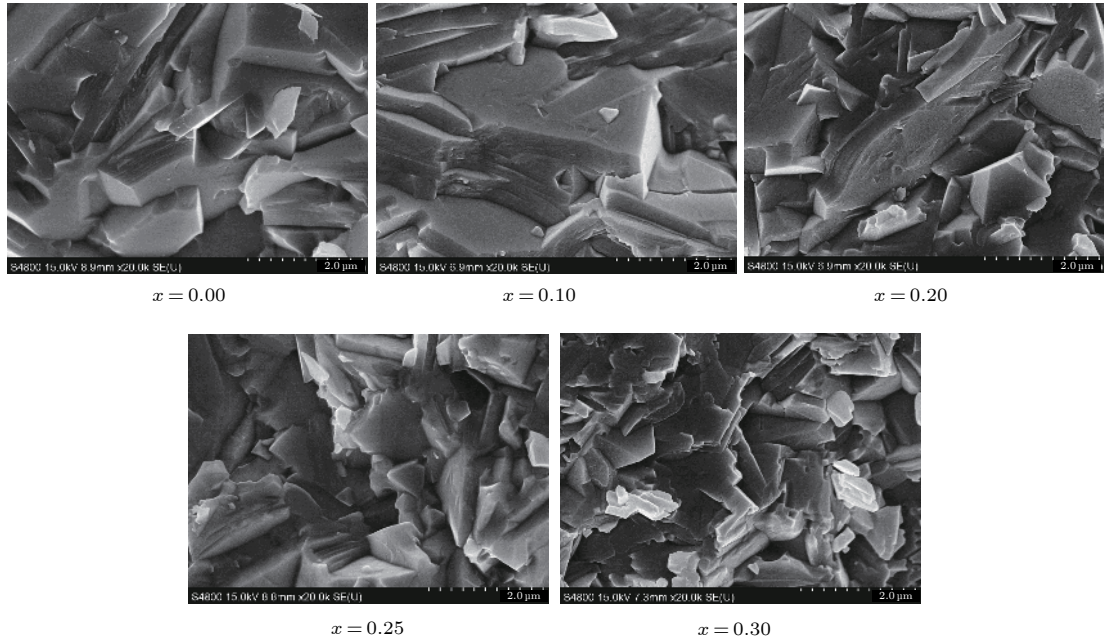


图 2 BNFNT- x ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.25$ 和 0.30) 样品断面的 SEM 图像

Fig. 2. SEM micrographs of fresh fracture surfaces of BNFNT- x ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.25$ and 0.30) samples.

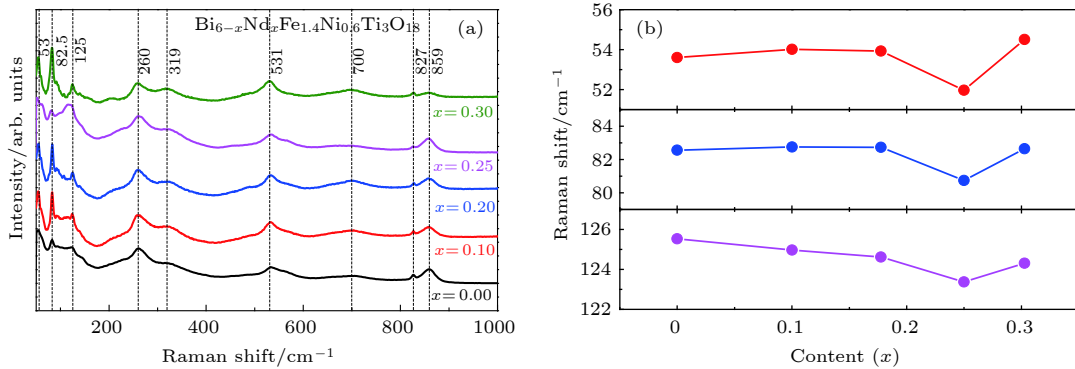


图 3 (a) 室温下 BNFNT- x 样品的拉曼谱; (b) Nd 含量对 BNFNT- x 样品中与 BiO 层相关的拉曼峰的影响

Fig. 3. (a) Raman spectra of BNFNT- x at room temperature; (b) effect of Nd content on Raman peaks associated with BiO layers in BNFNT- x samples.

层的稳定性^[36]; 2) Nd 掺杂没有对氧八面体产生明显影响。

3.2 铁电性和介电性能

图 4 为室温下 BNFNT- x 样品的电滞回线。从图 4 可以看出, 样品具有良好的铁电性能。图 5(a) 为样品铁电性能随测量电场强度 (最大耐压) 的变化, 可以看出, 少量掺杂有利于提高样品的耐压性能, BNFNT-0.00 样品能承受的最大电场强度 (随后击穿) 约为 190 kV/cm, 随着 x 的增大, 最大电场强度逐渐增大, BNFNT-0.20 达到最大, 约为 210 kV/cm, 但之后随着 x 的进一步增大出现了明显下降, BNFNT-0.30 样品的最大电场强度仅约

为 140 kV/cm。图 5(b) 给出了在 140 kV/cm 测量电场下, 样品 $2P_r$ 与 Nd 含量的关系, 可以看出, 随着 x 的增加样品的 $2P_r$ 出现了先下降后上升的变化过程, 少量掺杂时可能是受到内应力的影响导致样品的铁电性能有所下降, BNFNT-0.30 样品的铁电性能 $2P_r$ 为 21 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。图 5(c) 为在 190 kV/cm 测量电场下的结果, 可以看出样品铁电性能随掺杂量的变化与 140 kV/cm 电场下基本一致, BNFNT-0.25 样品的铁电性能最好, $2P_r$ 达到约 19.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 只是 BNFNT-0.10 样品性能下降得更为明显。从样品的铁电性能和 Raman 结果可以看出: 1) 少量 Nd 掺杂有利于提高样品的耐压特性, 原因与提高了 BiO 层的稳定性有关, 其绝缘层的作用更为明

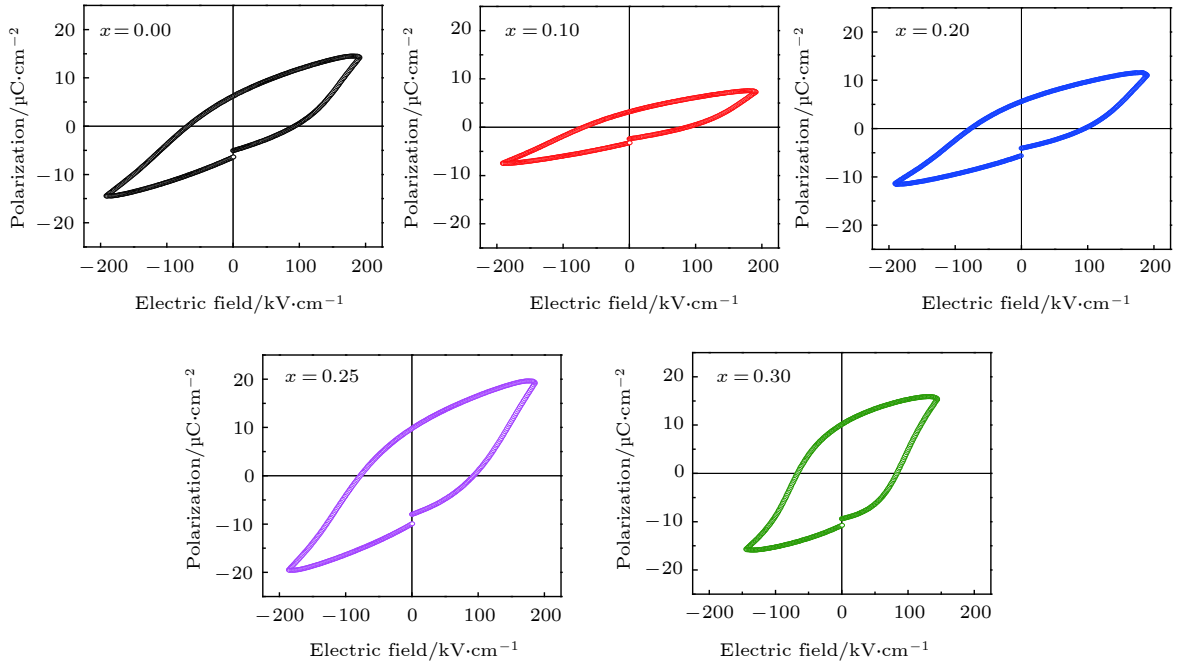

 图 4 室温下 BNFNT- x 陶瓷样品的电滞回线

 Fig. 4. Ferroelectric hysteresis loop of BNFNT- x ceramic samples at room temperature.

显; 2) 当 Nd 掺杂量增大时可能是由于内应力等原因导致 BiO 层的稳定性下降 (Raman 峰位向高波数方向移动), 导致耐压特性下降.

图 6 为样品 120—1000 K 温度范围内的变温介电损耗性能. 可以看出, 在 27.17 kHz 的测量频率下, 样品在 200—400 K (图 6 中插图所示) 和 900 K 附近分别出现了 2 个介电损耗峰. 900 K 附近的峰极值点随着 x 含量增加向低温方向出现很小的移动, 从 920 K 降低至 910 K, 此峰在 $\text{Bi}_6\text{FeCoTi}_3\text{O}_{18}$ 和 $\text{Bi}_5\text{LaFeCoTi}_3\text{O}_{18}$ 中也被发现过^[22], 相关机制还不清楚, 有待进一步研究, 但在典型的层状钙钛矿铁电材料 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 中被认为与畴壁的黏性运动有关^[17]. 图 7(a)—(e) 为在 100—500 K 温度范围内, 样品的介电损耗 ($\tan\delta$) 结果. 从图 7 可以看出, 在 1—492.2 kHz 频率范围内的 5 个频率下, 样品的 $\tan\delta$ - T 曲线都有较为完整的介电损耗峰, 且随着测量频率的升高, 样品的介电损耗峰对应的温度向高温方向移动, 显示出明显的介电弛豫特征. 用 Arrhenius 公式计算样品的激活能 (E_a), 计算结果如图 7(f) 所示. 从图 7(f) 可以看出, BNFNT-0.00 样品 E_a 为 0.366 eV, 当 $x = 0.10$ 时 E_a 下降至 0.287 eV, 但随着 x 的增大, E_a 出现了少许增大. 已有文献^[37, 38]报道, 与氧空位相关的激活能远大于 0.4 eV, 如: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为 0.74—0.96 eV, $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ 约为 1.26 eV. 在研究 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 间的电子转移或跃迁时发现其激活

能为 0.29—0.38 eV, 如: LuFe_2O_4 约为 0.29 eV^[39], $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{O}_3$ 约为 0.38 eV^[40] 和 BiFeO_3 约为 0.3 eV^[41]. BNFNT- x 样品中的 Fe 在高温制备过程中不可避免地会产生 Fe^{2+} , 形成 Fe^{3+} -O- Fe^{2+} 耦合作用. BNFNT- x 样品在 200—500 K 温度范围内的弛豫峰的激活能与文献报道的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 间的电子转移或跃迁激活能十分接近, 该介电弛豫现象与 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 间的电子转移或跃迁有关, 但少量 Nd 掺杂后造成其激活能下降的原因还不清楚, 可能与 Nd^{3+} 离子半径小于 Bi^{3+} 离子半径产生的晶格畸变和产生的内应力改变了 Fe^{3+} -O- Fe^{2+} 键角等原因有关.

3.3 磁性能

图 8(a) 为样品在室温下测量的磁滞回线, 可以看出, 室温下 BNFNT- x ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.25,$ 和 0.30) 样品呈现出典型的铁磁特征. 图 8(b) 为 BNFNT- x 样品的饱和磁化强度 ($2M_s$) 随掺杂量 x 的变化. 可以发现, 少量掺杂可以提高样品的铁磁性能, BNFNT-0.00 的 $2M_s$ 为 3.236 emu/g, 随着掺杂量的增加 $2M_s$ 呈现先增大后减小的趋势, BNFNT- x 样品在 $x = 0.20$ 时获得了 $2M_s$ 的最大值 (约 4.132 emu/g), 相较于 BNFNT-0.00 提升了 27.3%. $\text{Bi}_6\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (BNFNT-0.00) 样品的磁性能类似于其他层状多铁材料, 如: $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_6\text{FeCoTi}_3\text{O}_{18}$ 和 $\text{Bi}_6\text{FeNiTi}_3\text{O}_{18}$ 等,

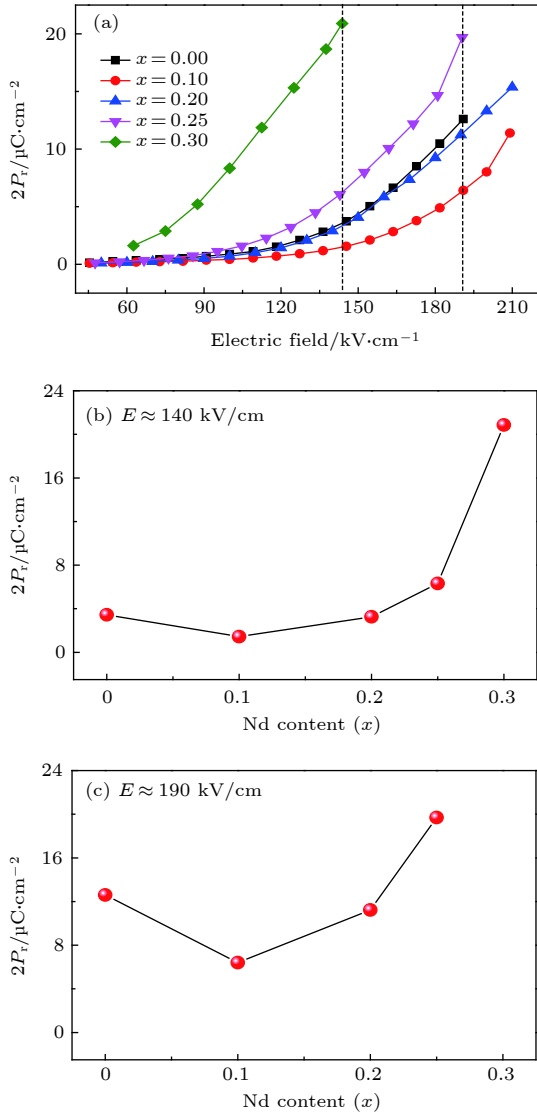


图 5 (a) BNFNT- x 样品 $2P_r$ - E 曲线; (b) 电场约为 140 kV/cm 下 Nd 含量对 $2P_r$ 的影响; (c) 电场约为 190 kV/cm 下 Nd 含量对 $2P_r$ 的影响

Fig. 5. (a) The $2P_r$ - E curves of BNFNT- x samples; (b) dependence of $2P_r$ of BNFNT- x ceramics on Nd content x under the electric field about 140 kV/cm ; (c) dependence of $2P_r$ of BNFNT- x ceramics on Nd content x under the electric field about 190 kV/cm .

其磁性能源于不同磁性离子通过 O 原子的耦合作用. 在 BNFNT- x 样品中, 有可能存在的耦合有 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Ni}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}-\text{O}-\text{Ni}^{2+}$ 等.

图 9 为在 1000 Oe ($1 \text{ Oe} = \frac{10^3}{4\pi} \text{ A/m}$) 磁场下, 5—400 K 温度范围内样品的 M - T 曲线. 可以看到, 场冷 (FC) 和零场冷 (ZFC) 曲线在室温以下出现了分离, 这两条曲线的不重合说明随着温度变化, 磁性团簇或者磁畴结构发生了变化^[42], 随着温度的进一步降低, 磁性明显增大, 尤其是在低温段附近,

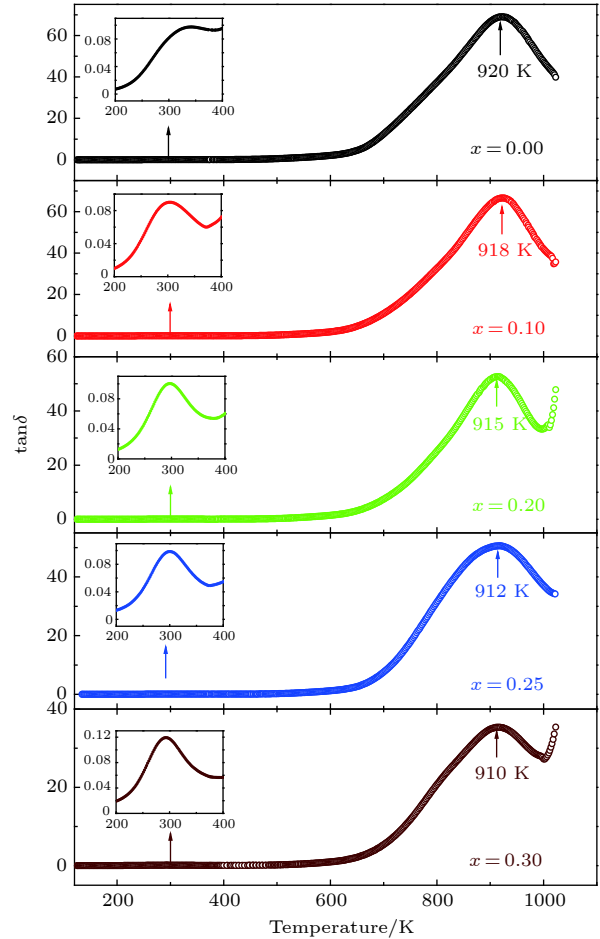


图 6 27.17 kHz 频率下 120—1000 K 温度范围内所测量的介电损耗峰 (插图为 BNFNT- x 样品 200—400 K 的放大部分)

Fig. 6. Dielectric loss peak with the measurement temperature from 120 to 1000 K at the frequency of 27.17 kHz. Inset is the corresponding enlarge part of BNFNT- x sample under the temperature from 200 to 400 K.

这一现象与 $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ 相似^[43], 其原因可能与 f-d 轨道耦合作用有关. 另外, 在 150—160 K 温度范围内 5 个样品的 FC/ZFC 曲线都出现反常, Suryanarayana 等^[44]曾报道 $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ 和 $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 分别在 190 和 160 K 附近出现反常, 这一反常与层状多铁材料中存在复杂磁性能, 如: 反铁磁、弱的铁磁、顺磁、玻璃态等引起的晶格磁波动等有关.

图 10(a) 和图 10(b) 分别为 BNFNT- x 样品 Bi 4f 和 Fe 2p “芯能级”的 X 射线光电子能谱 (XPS). 从图 10(a) 可以看出, 随着 Nd 含量增加, Bi 4f_{7/2} (约 158.8 eV) 的屏蔽能级峰位向高能方向移动, 在 $x = 0.2$ 时达到最大, 为 159.1 eV, 随着 Nd 含量进一步增大, 屏蔽能峰位回到 158.8 eV, 这说明适量的 Nd 掺杂可以很好地稳定 Bi 离子^[45].

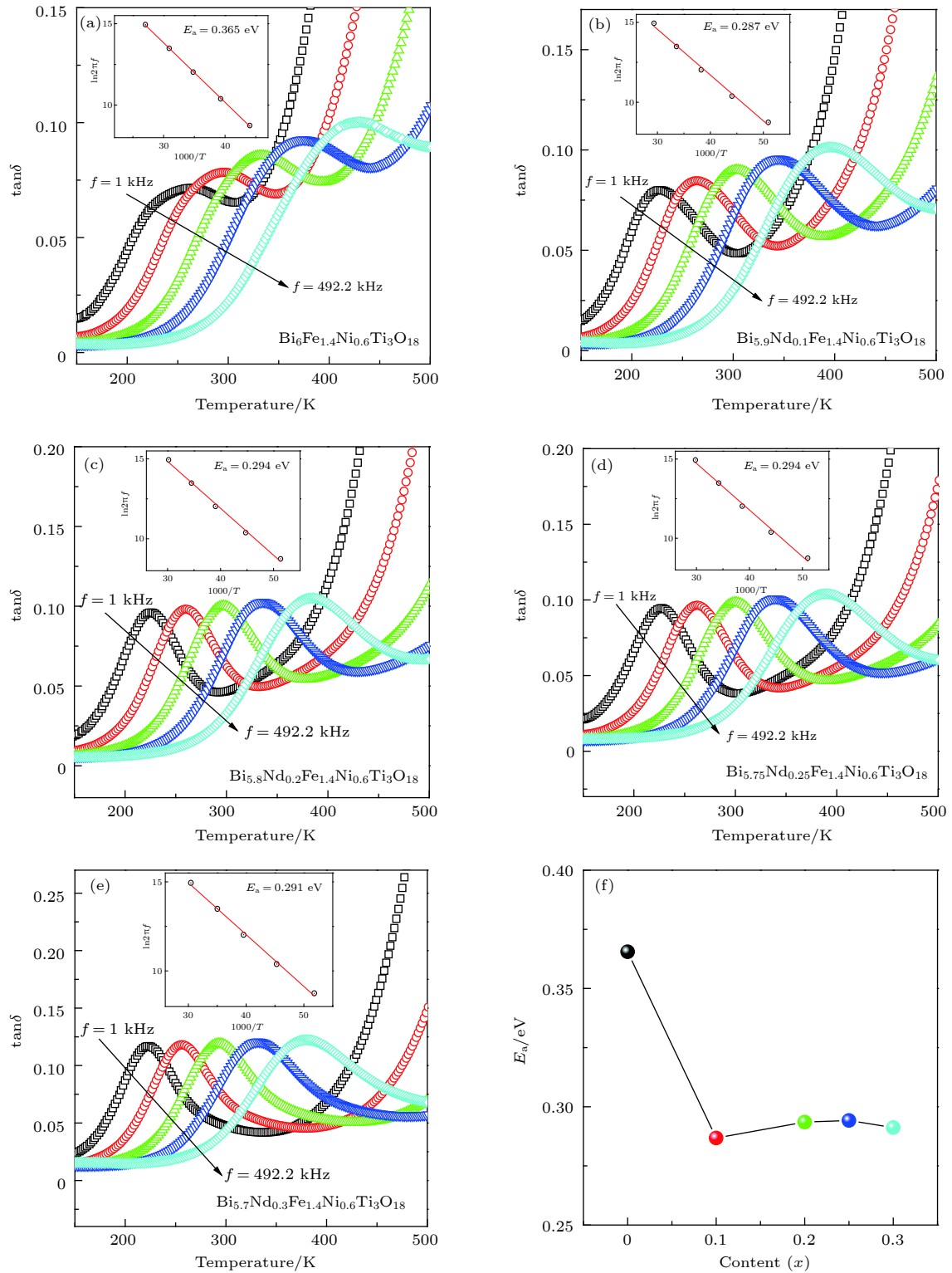


图 7 (a)–(e) 测量频率为 1—492.2 kHz 时 BNFNT- x 样品的介电损耗峰 (插图为 BNFNT- x 样品相应的激活能) (a) $\text{Bi}_6\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$; (b) $\text{Bi}_{5.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$; (c) $\text{Bi}_{5.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$; (d) $\text{Bi}_{5.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$; (e) $\text{Bi}_{5.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$; (f) BNFNT- x 样品 Nd 含量对激活能的影响

Fig. 7. (a)–(e) Dielectric loss peak with the measurement frequencies from 1 kHz to 492.2 kHz (inset is the corresponding activation energy of BNFNT- x sample): (a) $\text{Bi}_6\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$; (b) $\text{Bi}_{5.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$; (c) $\text{Bi}_{5.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$; (d) $\text{Bi}_{5.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$; (e) $\text{Bi}_{5.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$; (f) dependence of activation energy of BNFNT- x ceramics on Nd content x .

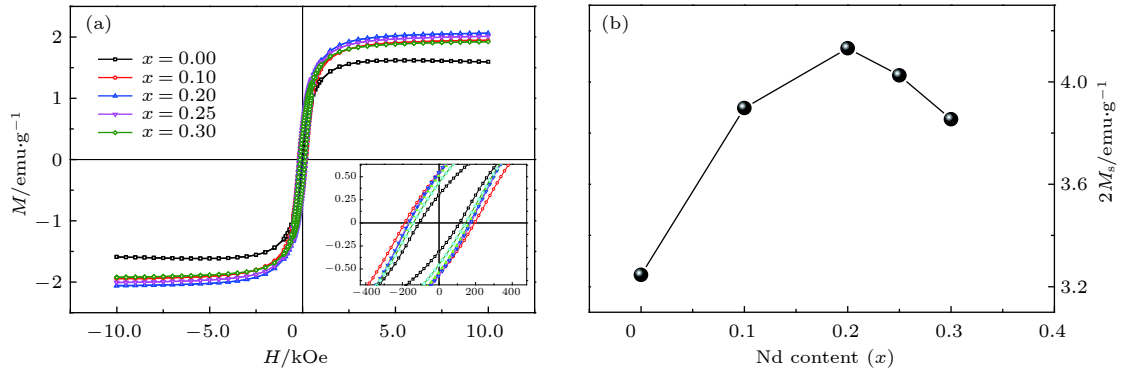


图 8 (a) 室温下 BNFNT- x 样品的磁滞回线 (插图为中心放大图像); (b) BNFNT- x 样品 $2M_s$ 随 Nd 含量的变化
 Fig. 8. (a) At room temperature, magnetic hysteresis of BNFNT- x samples (inset is the enlarged central part of the M - H curve); (b) dependence of $2M_s$ of BNFNT- x on the Nd content.

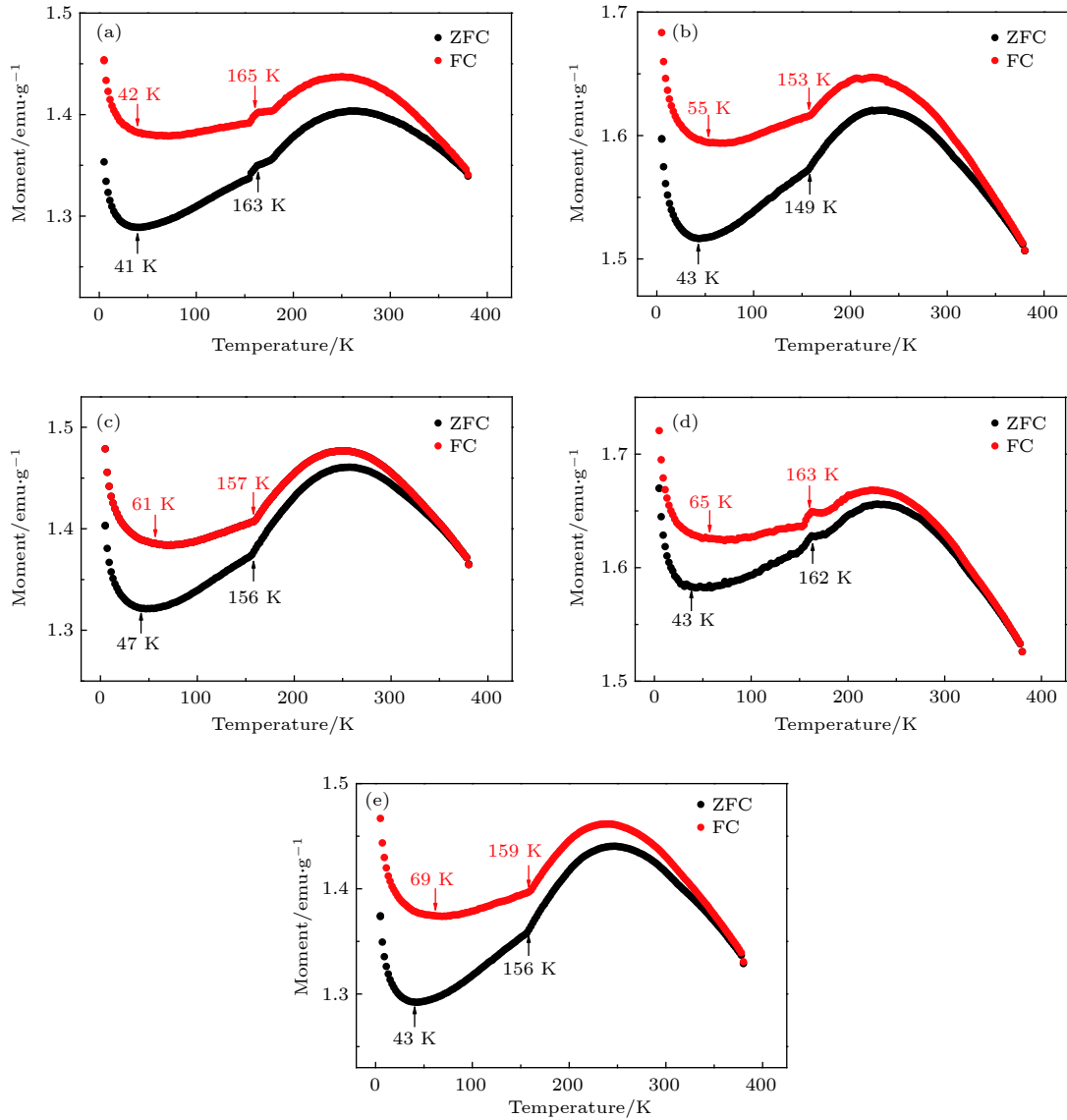


图 9 BNFNT- x 样品的 FC 和 ZFC 磁化曲线 (a) $x = 0.00$; (b) $x = 0.10$; (c) $x = 0.20$; (d) $x = 0.25$; (e) $x = 0.30$
 Fig. 9. FC and ZFC magnetization curves of the BNFNT- x sample: (a) $x = 0.00$; (b) $x = 0.10$; (c) $x = 0.20$; (d) $x = 0.25$; (e) $x = 0.30$.

从图 10(b) 可以看出, Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 分别位于 710.68 和 723.58 eV, 这与文献[18]的结果相当。

对 Fe $2p_{3/2}$ 峰进行分峰, 发现 BNFNT- x 样品中包含 Fe²⁺ (Fe $2p_{3/2}$: 709.3 eV) 和 Fe³⁺(Fe $2p_{3/2}$:

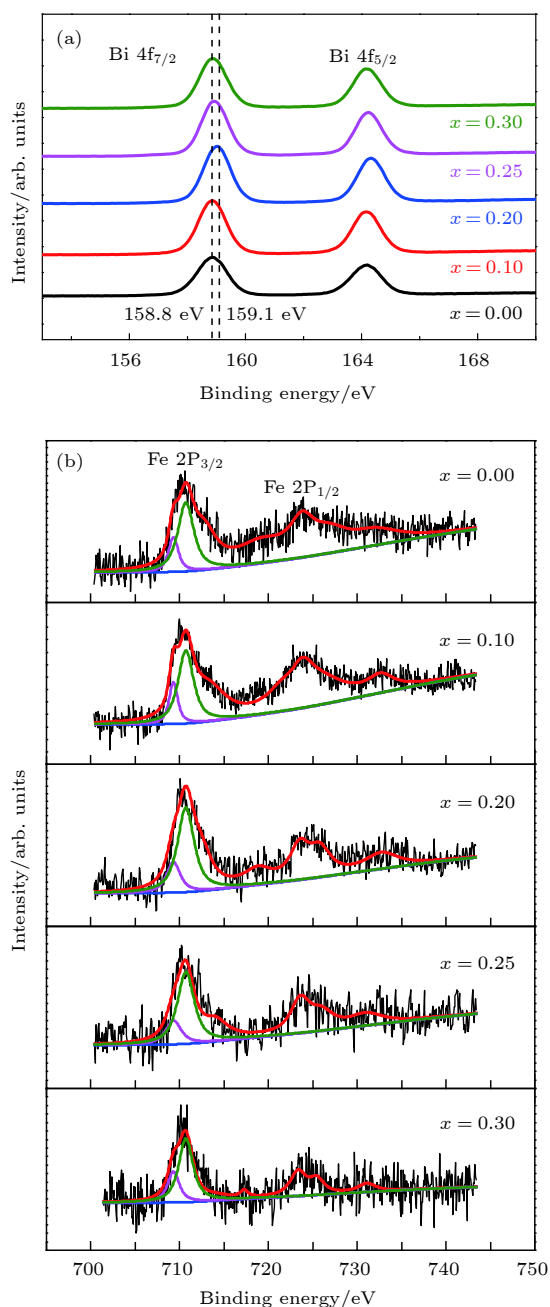


图 10 (a) BNFNT- x 样品中 Bi 的电子能谱图; (b) BNFNT- x 样品中 Fe 的电子能谱图

Fig. 10. (a) Electron spectra of Bi in BNFNT- x samples; (b) electron spectra of Fe in BNFNT- x samples.

710.7 eV), 并且当少量掺杂时, BNFNT-0.00, 0.10, 0.20, 0.25 样品中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比例分别为 1 : 0.31, 1 : 0.32, 1 : 0.30 和 1 : 0.30, 未有明显变化, 但当 Nd 掺杂量为 0.30 时 Fe^{2+} 含量明显增加, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比例达到 1 : 0.40. 结合样品 XPS 和磁性测量结果, 对于 Nd 掺杂引起磁性改变可能有以下原因: 1) 样品中 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}-\text{O}-\text{Ni}^{3+}$ 为反铁磁耦合, Nd^{3+} 离子取代

Bi^{3+} 离子导致结构扭曲, 从而造成反铁磁耦合的键角发生改变, 打破反铁磁自旋态从而提高了磁性能; 2) Nd 含量的增加导致晶格畸变的加剧, 影响了 B 位磁性离子占位, 降低了 B 位磁性耦合概率, 这可能是当掺杂量大于 0.20 后样品磁性下降的原因.

4 结 论

采用柠檬酸-硝酸盐法制备了 $\text{Bi}_{6-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (BNFNT- x , $x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.25$ 和 0.30) 单相多晶样品. 由于 Nd 的离子半径小于 Bi, 导致样品产生了晶格畸变. BNFNT- x 样品都拥有良好铁电性能, 在约 190 kV/cm 的测量电场下, 当 $x = 0.25$ 时, 样品的 $2P_r$ 达到约 $19.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的最大值, 但进一步的掺杂会降低样品的耐压性. 样品的磁性能随着 Nd 含量 x 的增大, 出现了先增大再降低的变化过程, 当 $x = 0.20$ 时, 样品的 $2M_s$ 达到约 $4.132 \text{ emu}/\text{g}$ 的最大值. Raman 和 XPS 结果均表明, 少量 Nd 掺杂可以提高 BiO 层的稳定性, 从而提升样品的多铁性能.

参考文献

- [1] 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
- [2] Kimura T, Kawamoto S, Yamada Y, Azuma M, Takano M, Tokura Y Y 2003 *Phys. Rev. B* **67** 180401
- [3] Azuma M, Takata K, Saito T, Ishiwata S, Shimakawa Y, Takano M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 8889
- [4] Singh R S, Bhimasankaram T, Kumar G S, Suryanarayana S V 1994 *Solid State Commun.* **91** 567
- [5] Kojima T, Sakai T, Watanabe T, Funakubo H, Saito K, Osada M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2746
- [6] Noguchi Y, Miyayama M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1903
- [7] Noguchi Y J, Goshima Y, Miyayama M, Miwa I 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L1259
- [8] Watanabe T, Funakubo H, Osada M, Noguchi Y, Miyayama M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 100
- [9] Yao Y Y, Song C H, Bao P, Su D, Lu X M, Zhu J S, Wang Y N 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3126
- [10] Kuble F, Schmid H 1992 *Ferroelectrics* **129** 101
- [11] Mao X Y, Wang W, Chen X B, Lu Y L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 082901
- [12] Liu Z, Yang J, Tang X W, Yin L H, Zhu X B, Dai J M, Sun Y P 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 122402
- [13] Mao X Y, Zou B W, Sun H, Chen C Y, Chen X B 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 217701 (in Chinese) [毛翔宇, 邹保文, 孙慧, 陈春燕, 陈小兵 2015 物理学报 **64** 217701]
- [14] Li X N, Zhu Z, Li F, Peng R R, Zhai X F, Fu Z P, Lu Y L 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 3437
- [15] Xiong P, Yang J, Qin Y F, Huang W J, Tang X W, Yin L H, Song W H, Dai J M, Zhu X B, Sun Y P 2017 *Ceram. Int.* **43**

4405

- [16] Fouskove A, Cross L E 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 2834
- [17] Lu W P, Mao X Y, Chen X B 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1973
- [18] Wang J L, Li L, Peng R R, Fu Z P, Liu M, Lu Y L 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 1528
- [19] Bai W, Chen C, Yang J, Zhang Y Y, Qi R J, Huang R, Tang X D, Duan C G, Chu J H 2015 *Sci. Rep.* **5** 17846
- [20] Yu Z H, Yu B Y, Liu Y, Zhou P, Jing J, Lu Y X, Sun H, Chen X B, Ma Z J, Zhang T J, Huang C W, Qi Y J 2017 *Ceram. Int.* **43** 14996
- [21] Liu S, Yan S Q, Luo H, Yao L L, Hu Z W, Huang S X, Deng L W 2018 *J. Mater. Sci.* **53** 1014
- [22] Yang J, Yin L H, Liu Z, Zhu X B, Song W H, Dai J M, Yang Z R, Sun Y P 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 012402
- [23] Srinivas A, Kumar M M, Suryanarayana S V, Bhimasankaram T 1999 *Mater. Res. Bull.* **34** 989
- [24] Kim S K, Miyayama M, Yanagida H 1996 *Mater. Res. Bull.* **31** 121
- [25] Li X N, Ju Z, Li F, Huang Y, Xie Y M, Fu Z P, Knize R J, Lu Y L 2014 *J. Mater. Chem.* **2** 13366
- [26] Mao X Y, Mao F W, Chen X B 2006 *Integr. Ferroelectr.* **79** 155
- [27] Yuan B, Yang J, Chen J, Zuo X Z, Yin L H, Tang X W, Zhu X B, Dai J M, Song W H, Sun Y P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 062413
- [28] Wang C H, Liu Z F, Yu L, Tian Z M, Yuan S L 2011 *Mater. Sci. Eng. B* **176** 1243
- [29] Zuo X Z, Yang J, Song D P, Yuan B, Tang X W, Zhang K J, Zhu X B, Song W H, Dai J M, Sun Y P 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 759
- [30] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** 751
- [31] Hussain S, Hasanain S K, Jaffari G H, Faridi S, Rehman F, Abbas T A, Shah S I 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 3141
- [32] Kojima S, Imaizumi R, Hamazaki S, Takashige M 1994 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **33** 5559
- [33] Zhang S T, Chen Y F, Liu Z G, Ming N B 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 104106
- [34] Mao X Y, Sun H, Wang W, Lu Y L, Chen X B 2012 *Solid State Commun.* **152** 483
- [35] Mao X Y, Wang W, Sun H, Lu Y L, Chen X B 2012 *Integr. Ferroelectr.* **132** 16
- [36] Wu Y Y, Zhang D M, Yu J, Wang Y B 2009 *Mater. Chem. Phys.* **113** 422
- [37] Shulman H S, Damjanovic D, Setter N 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 528
- [38] Bai W, Chen G, Zhu J Y, Yang J, Lin T, Meng X J, Tang X D, Duan C G, Chu J H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 082902
- [39] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kakurai K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y, Kito H 2005 *Nature* **436** 1136
- [40] Liu Y Y, Chen X M, Liu X Q, Li L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 192905
- [41] Maglione M, Subramanian M A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 032902
- [42] Patwe S J, Achary S N, Manjanna J, Tyagi A K, Deshpande S K, Mishra S K, Krishna P S R, Shinde A B 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 122901
- [43] Khomchenko V A, Shvartsman V V, Borisov P, Kleemann W, Kiselev D A, Bdikin I K, Vieira J M, Kholkin A L 2009 *Acta Materialia* **57** 5137
- [44] Suryanarayana S V, Srinivas A, Singh R S 1999 *Proc. SPIE* **3903** 232
- [45] Lei Z W 2015 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) (in Chinese) [雷志威 2015 博士学位论文(合肥: 中国科学技术大学)]

Effects of Nd-doping on multiferroic properties of $\text{Bi}_{6-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ polycrystalline*

Chen Cheng¹⁾ Lu Jian-An¹⁾ Du Wei¹⁾ Wang Wei¹⁾
Mao Xiang-Yu^{1)†} Chen Xiao-Bing^{2)‡}

1) (*College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China*)

2) (*Guangling College, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China*)

(Received 4 July 2018; revised manuscript received 30 November 2018)

Abstract

Single phase polycrystalline Nd-modified BNFNT- x series samples are obtained from the precursors of the same chemical formula, and prepared by using the citric acid-nitrate method. The X-ray photoelectron spectroscopy measurement indicates that a slight Nd modification does not exert significant influence on the stability of the octahedral FeO_6 , nor NiO_6 nor TiO_6 . When the molar concentration of Nd exceeds 0.25, the stability of BiO layer is cemented and conducive to the insulating role of BiO layer. It is seen that a small quantity of Nd substitution for bismuth can improve the ferroelectric polarization ($2P_r$) of $\sim 19.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. The room-temperature magnetization ($2M_s$) can reach a maximal value of $\sim 4.132 \text{ emu/g}$ ($1 \text{ emu/g} = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{g}$) in the BNFNT-0.20 sample. Two anomalies are observed in the temperature-dependent dielectric loss spectrum: one is situated in the temperature range from 200 K to 400 K and the other is located in the vicinity of 900 K. It is considered that the loss anomaly found near 900 K might be associated with the viscous motion of ferroelectric domain walls. In addition, the loss peak shown in a temperature range from 200 K to 400 K shifts toward the higher temperature with measuring frequency increasing, indicating the characteristics of dielectric relaxor behavior. The activation energy is evaluated to be 0.287–0.366 eV, which suggests that the relaxor is associated with the electrons transfer and hop between Fe^{3+} and Fe^{2+} . The room-temperature magnetization ($2M_s$) has reached a maximal value of $\sim 4.132 \text{ emu/g}$ in the BNFNT-0.20 sample. The lattice distortion due to the introduction of Nd changes the angle of such antiferromagnetic coupling bonds as $\text{Fe}^{3+}\text{—O—Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}\text{—O—Ni}^{3+}$ and $\text{Ni}^{3+}\text{—O—Ni}^{3+}$, which leads the AFM spin states to break, and thus increases the magnetic properties. While with further modification of Nd, the drastic lattice distortion reduces the occupation of the B-sites of the magnetic ions, which might be responsible for further deteriorating the magnetic properties.

Keywords: layered perovskite, ceramics, multiferroic, dielectric properties

PACS: 77.80.–e, 01.40.–d, 01.50.Pa

DOI: 10.7498/aps.68.20181287

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51402256, 11374227).

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

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