

单相 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ 陶瓷中的多铁性*

罗炳成 周超超 陈长乐† 金克新

(西北工业大学凝聚态结构与性质陕西省重点实验室, 西安 710072)

(2008 年 8 月 2 日收到 2008 年 9 月 28 日收到修改稿)

溶胶-凝胶法制备了 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ 陶瓷样品, XRD 分析显示其为单相菱方钙钛矿结构, 明显的磁滞回线和电滞回线说明其在室温具有弱铁磁性和铁电性, 介电常数随外磁场的变化显示双掺样品具有更大的磁容效应.

关键词: 溶胶-凝胶法, 多铁材料, 磁容效应

PACC: 3500, 7000

1. 引言

近年来, 磁性和铁电共存的多铁性材料由于其丰富的物理内涵和在多功能器件上的潜在应用, 成为凝聚态物理和材料科学研究的热点^[1,2]. 然而自然界中具有室温铁磁性和铁电性的单相磁电材料很少, 因为铁电性和磁性对过渡金属离子 d 轨道的填充要求不同而导致这两种有序性相互排斥^[3]. 至今人们只在 BiFeO_3 中发现其在室温以上表现出铁电性 ($T_c \sim 1103\text{ K}$) 和磁性 ($T_N \sim 643\text{ K}$), 室温下 BiFeO_3 为菱方畸变钙钛矿结构 ($a = b = c = 0.5633\text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 59.4^\circ$), 相对立方结构 Bi 离子沿 $[111]$ 方向移动, 氧八面体绕 $[111]$ 轴扭曲, 产生 $[111]$ 方向的极化, 而其磁结构为空间调制的不均匀的反铁磁自旋序, 自旋按非公度正弦排列, 周期约为 62 nm , 导致各个离子的磁矩相互抵消, 宏观上表现出弱的磁性^[4]. 因此可以想到如果打破其自旋排列的周期性, 可以获得增强的磁性, 并有可能获得大的磁电耦合效应, 所以通过用不同元素掺杂来调控 BiFeO_3 的电子状态, 以获得增大的铁电性和磁性是改善 BiFeO_3 性能的方向之一. 人们对用 La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} 等^[5-12] 取代 Bi 原子做了较多的研究, 然而用过渡族元素取代 Fe 原子的研究较少, 主要因为已有研究表明它使得磁转变温度降低和合成样品需要高压^[13-15]. 但是过渡族元素多样的 d 轨道填充状态, 使得 Fe 原子的过渡族元素取代对 BiFeO_3 电子

结构产生重要影响, 特别是 Mn 取代 Fe 可能产生的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 之间的双交换作用^[16] 会获得增强的磁性. 据此, 本文用 Ba 和 Mn 分别取代 Bi 和 Fe 原子进行共掺, 成功制备了单相 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ 陶瓷, 研究了样品的磁性和多铁性.

2. 实验过程

用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ (BBFMO) 多晶样品, 所用原料为分析纯硝酸盐, 以柠檬酸为分散剂, 并保持金属阳离子和柠檬酸的摩尔比为 1:1.5. 按摩尔比称取相应的原料 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), 分别溶入去离子水中形成澄清的溶液, 在搅拌下依次把硝酸铁、硝酸铋、硝酸锰、硝酸钡加入到柠檬酸溶液中, 形成棕红色的澄清溶液. 在持续搅拌下滴加乙二氨溶液, 调节 pH 值到 7—8 左右, 溶液变成深绿色. 把配置好的溶液放在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中并继续搅拌, 当溶液变成凝胶时, 在空气中点燃样品, 获得凝胶粉. 将凝胶粉在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 2 h 以进一步去除有机物, 后在 250 MPa 压力下压成直径 13 mm , 厚度 1 mm 左右的圆片, 并在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h, 最后两面均匀涂上高温银浆, 便于电学测试.

室温下用 X 射线衍射仪 (日本理学 RigakuD/max-2400 型 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 波长为 0.15432 nm) 表征样品的晶体结构, X 射线电子能谱 (美国 PE 公司 PHI-5400 型) 分析元素价态, 振动磁强计 (美国 Lake Shore

* 国家自然科学基金 (批准号 50331040, 50702046) 资助的课题.

† E-mail: chencl@nwpu.edu.cn

7410)研究样品的磁特性.用差示扫描仪(NETZSCH DSC 404 C)探测样品磁转变温度,其中环境为氮气,升温速度为 10 K/min.用 Agilent 4249A 测量样品的介电性能,用铁电分析仪(aixACCT TF Analyzer 2000)测量样品室温下的铁电性能.

3. 结果与讨论

3.1. 结构分析

样品的 XRD 图谱如图 1 所示,图中并没有出现如 Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ 等明显的第二相,说明掺入 Ba 和 Mn 的 BiFeO_3 依然为单相的钙钛矿结构,掺杂抑制了杂相(如 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$)的产生.又因为在 22.3° 和 45.5° 没有出现峰的分裂,因

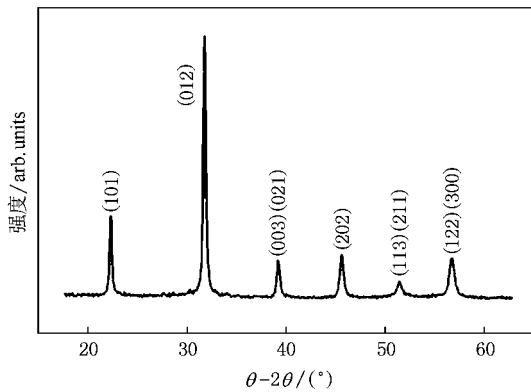


图 1 多晶 BBFMO 样品的 XRD 图

此 BBFMO 仍然为菱方结构,并没有如掺入 La, Nd 等出现的由菱方结构到四方(或正交)结构的转变^[11,12].

3.2. 磁特性分析

室温下样品的磁滞回线($M-H$)如图 2 所示,样品具有弱磁性,在 2T 下仍然没有达到饱和,但是与单掺入 Ba 或 Mn 的 BiFeO_3 (如图 2 插图(a))相比,Ba 和 Mn 共掺的 BiFeO_3 有更大的磁性($M_r = 0.88356$ emu/g),其可能的原因主要有二个:一是 Mn 取代诱导某种程度上的磁无序^[13].虽然插图(b)说明样品中的 Fe 元素是以 Fe^{3+} 存在的^[17],而且 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 之间的超交换相互作用是反铁磁性的,然而 Ba^{2+} 对 Bi^{3+} 的取代引入了 Mn^{4+} 或氧空位, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 之间的双交换作用^[16]形成铁磁性子晶格,构建出反铁磁/铁磁耦合系统,在外磁场下,铁磁子晶格以逾渗方式逐渐扩大,产生宏观上的铁磁性.二是由于 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用^[18],Ba 的掺入诱导空间调制的自旋结构向均匀的自旋结构转变,允许反铁磁子晶格倾斜,产生宏观上的弱铁磁性.因为 3d 电子的自旋-轨道相互作用能 Δ_{SL} ,晶格场分裂能 Δ_{Cryst} 和外磁场中的相互作用能 Δ_H 满足 $\Delta_H < \Delta_{\text{SL}} < \Delta_{\text{Cryst}}$,这样自旋-轨道相互作用就阻碍了轨道角动量的完全“冻结”,产生一个与轨道角动量相关的磁化,它决定了晶格中自旋的取向,这已经被 Das 等^[19]的电子磁共振实验所证实.

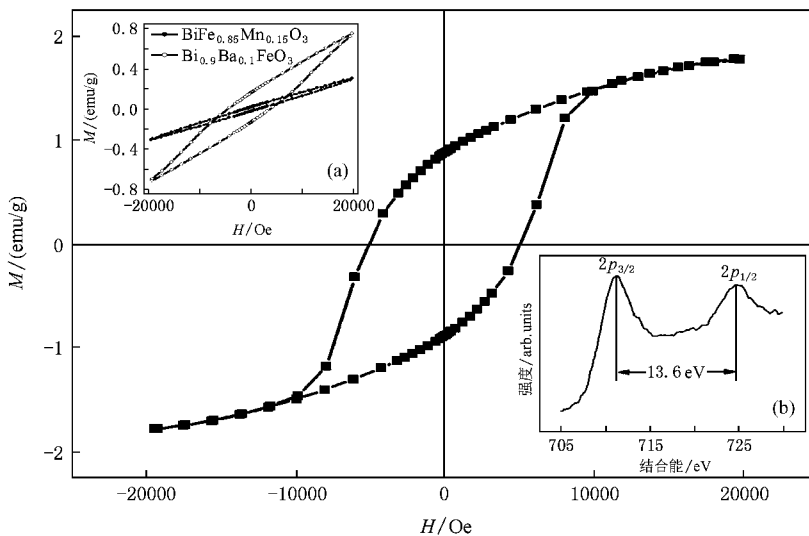


图 2 多晶 BBFMO 样品的 $M-H$ 曲线,其中插图(a)为 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 和 $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ 的 $M-H$ 曲线,插图(b)为 Fe 的 XPS 曲线(1 Oe = 79.5775 A/m)

3.3. 铁电及多铁性分析

图 3 为 BBFMO 样品的室温下的电滞回线, 测试频率为 100 Hz, 明显的回线形状说明样品具有室温铁电性, 然而与 $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 相比, 观测到的并不是矩形度良好的电滞回线, 其主要原因可能是在 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 之间的双交换作用^[16]形成的铁磁子晶格中, 电荷在电场作用下会定向移

动形成一定的电导. 图 4 为在 100 kHz 下样品的介电常数随温度的变化曲线, 可以看到介电常数随温度升高而增大, 并在 597 K 出现异常, 与图中的 DSC 曲线对比, 发现异常点在尼尔温度 (T_N) 附近, 说明当温度升高到使空间调制自旋结构的消失或者倾斜反铁磁序的倾斜角降到零时, 即 T_N 附近, 那么反铁磁序的涨落将影响铁电序, 产生介电异常. 图 5 为在室温下磁介电随外加磁场的变化情况, 定义 $\text{MDC} =$

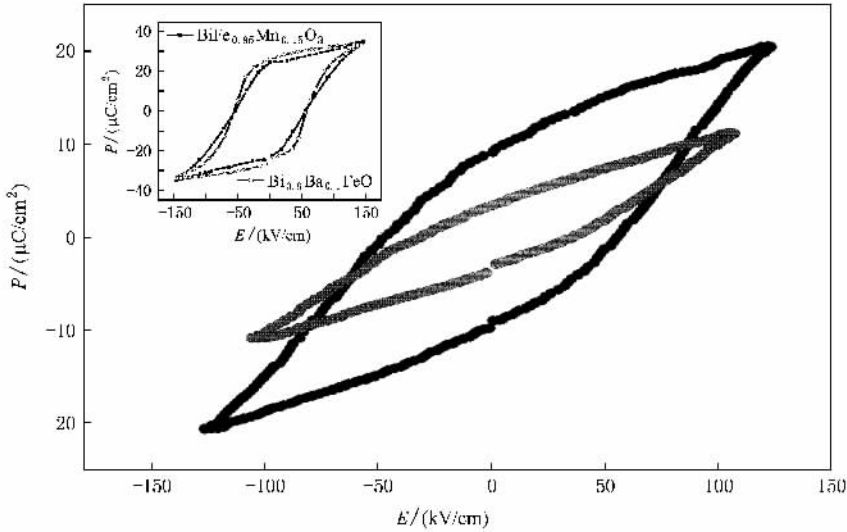


图 3 多晶 BBFMO 样品的 $P-E$ 曲线, 插图为 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 和 $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ 的 $P-E$ 曲线

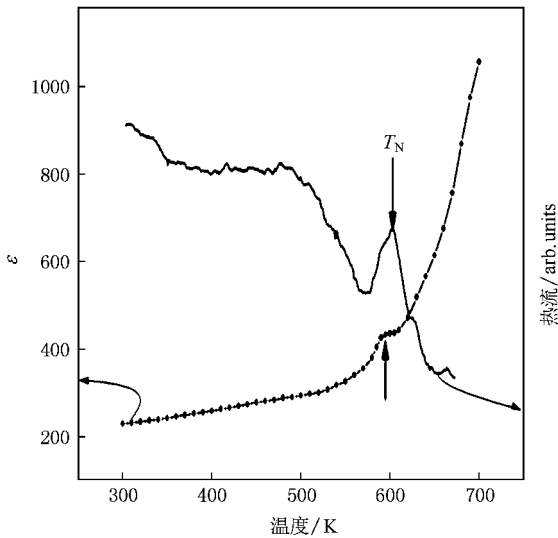


图 4 多晶 BBFMO 样品的介电常数随温度的变化情况和粉末的 DSC 曲线

$(\epsilon(H) - \epsilon(0)) \times 100\% / \epsilon(0)$. 可以看出介电常数随磁场增大而增大, 在 0.9 T 下 MC 达到 6.9%, 比单掺样品要大很多.

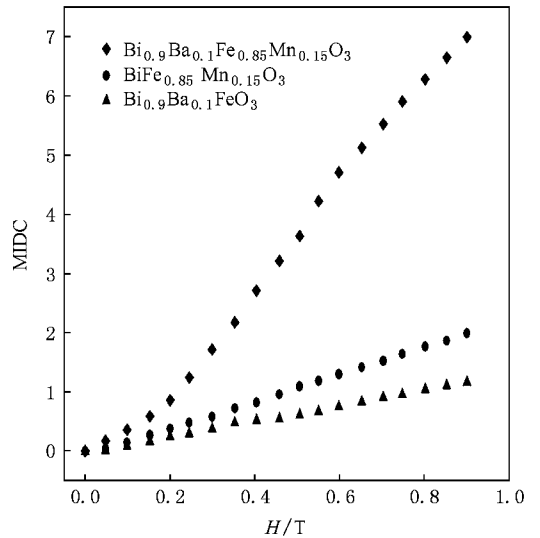


图 5 室温下多晶 BBFMO 样品的磁介电随外加磁场的变化曲线, 为了对比图中画出单掺样品的磁介电

4. 结 论

用溶胶-凝胶法成功合成了具有室温多铁性的单相多晶 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ 陶瓷, 通过双掺破坏

BiFeO₃ 中空间调制的自旋结构,获得了明显增强的室温铁磁性,这为利用多铁性来制造多功能器件提

供了方便,也为我们研究其与 CMR 材料耦合形成的低维结构提供基础.

- [1] Eerenstein W , Mathur N D , Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [2] Spaldin N A , Feibig M 2005 *Science* **309** 391
- [3] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [4] Chu Y H , Martin L W , Holcomb M B , Ramesh R 2007 *Materials Today* **10** 16
- [5] Lin Y H , Jiang Q H , Wang Y , Nan C W , Chen L , Yu J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **99** 172507
- [6] Yan Z , Wang K F , Qu J F , Wang Y , Song Z T , Feng S L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 082906
- [7] Khomchenko V A , Kiselev D A , Vieira J M , Kholkin A L , Sa M A , Pogorelov Y G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242901
- [8] Wang D H , Goh W C , Ning M , Ong C K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **88** 212907
- [9] Palkar V R , Kundaliya D C , Malik S K , Bhattacharya S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 212102
- [10] Yuan G L , Baba-Kishi K Z , Liu J M , Or S W , Wang Y P , Liu Z G 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 3136
- [11] Zhang S T , Pang L H , Zhang Y , Lu M H , Chen Y F 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 114108
- [12] Yuan G L , Or S W , Liu J M , Liu Z G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 052905
- [13] Sosnowska I , Schafer W , Troyanchuk I O 2000 *Phys. B* **276-278** 576
- [14] Palkar V R , Kundaliya D C , Malik S K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4337
- [15] Li J B , Rao G H , Liang J K , Liu Y H , Luo J , Chen J R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 162513
- [16] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [17] Yamashita T , Hayes P 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 2441
- [18] Hu C D 2008 *Phys. Rev. B* **77** 174418
- [19] Das S R , Choudhary R N P , Bhattacharya P , Katiyar R S , Dutta P , Manivannan A , Seehra M S 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 034104

Multiferroicity in single phase Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.85}Mn_{0.15}O₃ ceramic^{*}

Luo Bing-Cheng Zhou Chao-Chao Chen Chang-Le[†] Jin Ke-Xin

(Shanxikey Laboratory of Condensed Matter Structure and Properties , Northwestern Polytechnical University , Xi'an 710072 , China)

(Received 2 August 2008 ; revised manuscript received 28 September 2008)

Abstract

The Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.85}Mn_{0.15}O₃ ceramic sample was prepared by sol-gel process. XRD analysis showed that it was the single-phase rhombohedral perovskite structure. A weak ferromagnetic and ferroelectric were obtain from the hysteresis loops. The dielectric constant which increased with an increase in the magnetic field showed that the Ba-Mn codoped BFO has greater magnetocapacitance effects.

Keywords : sol-gel method , multiferroic material , magnetocapacitance effect

PACC : 3500 , 7000

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50331040 , 50702046).

[†] E-mail : chencl@nwpu.edu.cn