

R型铁氧体 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 的化学组态以及磁性行为的研究

胡亚亚 朱媛媛 周贝贝 刘硕 刘雍 熊锐 石兢

Magnetic property and electronic structure of $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$

Hu Ya-Ya Zhu Yuan-Yuan Zhou Bei-Bei Liu Shuo Liu Yong Xiong Rui Shi Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 117501 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.117501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.117501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

探索基于人工超晶格 $\text{LaFeO}_3\text{-YMnO}_3$ 和自然超晶格 $n\text{-LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜多铁性

Exploring multiferroic materials based on artificial superlattice $\text{LaFeO}_3\text{-YMnO}_3$ and natural superlattice $n\text{-LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films

物理学报.2015, 64(9): 097502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097502>

Voigt位型下电介质/反铁磁/电介质结构二次谐波生成非倒易性研究

The nonreciprocal of second harmonic generation with dielectric/antiferromagnetic/dielectric structure in Voigt geometry

物理学报.2012, 61(18): 187501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187501>

自旋为 1/2 的 XY 模型亚铁磁棱型链的物性和有序-无序竞争

Properties and order-disorder competition of spin-1/2 XY model in the ferrimagnetic diamond chain

物理学报.2012, 61(18): 187502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187502>

一维反铁磁光子晶体光学双稳态效应研究

Optical Bi-stability in one-dimensional antiferromagnetic photonic crystal

物理学报.2012, 61(15): 157501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157501>

Y 对 Fe-Si-B 合金非晶形成能力及软磁性能的影响

Influence of Y addition on the glass forming ability and soft magnetic properties of Fe-Si-B amorphous alloy

物理学报.2012, 61(15): 157502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157502>

R型铁氧体 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 的化学组态以及磁性行为的研究*

胡亚亚 朱媛媛 周贝贝 刘硕 刘雍 熊锐† 石兢‡

(武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

(2014年11月28日收到; 2015年1月12日收到修改稿)

本文通过传统的固相反应法制备了R型六角铁氧体 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), 并且对它的原子价态以及磁性行为进行了研究. X射线光电子能谱(XPS)结果显示了随着掺杂含量的增加, 体系中 Fe^{3+} 离子逐渐减少而 Fe^{2+} 离子逐渐增加. 由于具有非对称结构的阻挫晶格中存在各种关联作用的竞争, 使得 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 体系表现出了复杂的磁有序行为, 在 $T_1 \sim 250$ K和 $T_2 \sim 83$ K两处存在磁转变. 对这一系列掺杂样品, 在相变温度 T_1 之上表现顺磁行为, 而在相变温度 T_2 前后的磁化强度都表现出低场下随磁场的增加快速增加, 高场下则线性变化且在 5×10^4 Oe时还未达到饱和的行为, 表明这一系列掺杂样品是典型的倾斜反铁磁态(canted antiferromagnetic)或者亚铁磁态.

关键词: $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$, X射线光电子能谱, 磁性能, 有效磁矩

PACS: 75.50.Ee, 75.50.Gg, 82.80.Pv, 73.21.Ac

DOI: 10.7498/aps.64.117501

1 引言

随着人们对电子自旋和电荷两方面认识的深入, 越来越多的人开始研究和寻找新型的自旋电子材料, 并提高一些自旋电子器件(比如场效应晶体管, 自旋发光二极管以及铁磁半导体隧道结等)的性能. 相比传统的电子器件, 自旋电子器件具有诸多优点, 如非易失性、数据处理速度更快、能耗更低、集成密度更高等^[1-4]. 其中稀磁半导体的研究已经成为了自旋电子的应用中很重要的一个方面. 稀磁半导体可同时利用载流子的自旋和电荷属性, 从而能研制出集磁、电于一体的自旋电子器件, 它的铁磁性来源是由于载流子之间的局部反铁磁耦合, 导致其出现了长程铁磁有序现象.

20世纪60年代, 苏联和波兰科学家开展了磁性半导体材料的光学和电学特性的研究, 其研究的磁性半导体材料大多是EuSe, EuO, EuS和

CdCr_2S_4 , CdCr_2Se_4 ^[5], 居里温度在100 K以下, 远远低于室温, 所以限制了它的应用. 到了20世纪80年代, 张立纲小组^[6]首次成功地采用分子束外延(MBE)的方法制备出ZnMnSe, CdMnTe等II-VI族稀磁半导体材料, Dietl等^[7], Furdyna^[8]小组在稀磁半导体光学性质方面做了大量的研究工作, 这使得稀磁半导体重新成为研究热点, 但是这些材料的居里温度仍然达不到室温, 样品迁移率也很低. 从80年代至今, InMnAs^[9]和GaMnAs^[10]铁磁半导体的出现使得一度沉寂的稀磁半导体领域重新活跃起来. Dietl等预言Mn掺杂的宽禁带半导体ZnO, GaN, 在p型的情况下可以得到室温铁磁性, 国际上已有许多实验小组报道了GaMnN的居里温度可达800—900 K^[11], 而ZnCrTe的居里温度已达400 K^[12]. 最近研究发现, 对稀磁半导体ZnO进行Mn和C共掺杂, 可将其居里温度提高到5475 K, 这一结果引起了人们对稀磁半导体共掺产生了极大的兴趣^[13].

* 国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号: 2012CB821404)、国家自然科学基金(批准号: 11474224, 11474225)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20110141110007)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiongrui@whu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jshi@whu.edu.cn

R型铁氧体(Ba, Sr) $\text{Fe}_{2\pm x}\text{M}_{4\mp x}\text{O}_{11}$ ($M = \text{Ru}$ 和 Ti) 是最近开始研究的一种稀磁半导体^[14–16]. R型铁氧体结构的空群为 $P6_3/mmc$, 它是由6H钙钛矿结构衍生而来的. 首先Ba和O形成了一个扭曲的六角密排结构, 其中Ba位于反四面体的中心. 其次, 它包含了共面的八面体结构 $M(1)\text{O}_6$, 和共边的八面体结构 $M(2)\text{O}_6$ 以及三角双锥结构 $M(3)\text{O}_5$, 这三种子结构比例依次为3 : 2 : 1. 在 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 中 $M(1)\text{O}_6$ 和 $M(2)\text{O}_6$ 位置一般被Fe离子和Ti离子混杂着占据, $M(3)\text{O}_5$ 主要由Fe离子占据. 该结构在(001)方向上呈层状排布, 一层是由共边的氧八面体结构 $M(2)\text{O}_6$ 组成, 另一层是由共面的氧八面体结构 $M(1)\text{O}_6$ 和三角双锥结构 $M(3)\text{O}_5$ 构成, 而Ba位于 $M(1)\text{O}_6$ 和 $M(3)\text{O}_5$ 层内. $M(1)\text{O}_6$ 八面体的二聚体共用面垂直于 c 轴, 这对直接的M-M轨道重叠是有利的. 而 $M(2)\text{O}_6$ 八面体结构的共用边使得Fe离子在 ab 面形成Kagome格子, 表明了该结构在低温条件下存在几何阻挫的可能性^[17].

R型铁氧体的结构导致它可能会具有几何磁阻挫、高电导率和铁磁性等性质, 所以这就需要我们仔细探索其晶体结构、电子结构以及磁性. Shlyk等^[18–20]的研究发现R型铁氧体中 $\text{BaFe}_{3.4}\text{Ru}_{2.6}\text{O}_{11}$ 是一种软磁材料, 在室温以上具有长程铁磁序, 它的居里温度 $T_C = 440 \text{ K}$ 远远高于室温, 并且有高霍尔电导率, 低电阻和高载流子浓度等窄隙半导体特性. 但是对于另外一种R型铁氧体 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$, 我们了解的就比较少. 1983年, Obrador等^[21]研究了纯相 $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 的晶体结构, 到2010年, Shlyk等^[16,22]制备了单晶样品 $\text{BaFe}_{3.26}\text{Ti}_{2.74}\text{O}_{11}$ 并研究了它的磁性, 发现它在250 K和85 K两处发生磁转变, 而它的磁滞回线在高场下达不到饱和的状态, 这些现象表明, $\text{BaFe}_{3.26}\text{Ti}_{2.74}\text{O}_{11}$ 的基态是一种倾斜反铁磁态(canted antiferromagnetic)或者亚铁磁态. 为了进一步深入了解R型铁氧体 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 的磁性行为, 本文制备出了 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 系列多晶样品, 通过XPS研究了其化学组态, 并通过磁性的测量来观察由于化学组态的变化而导致的R型铁氧体磁性行为.

2 实验过程

利用 BaCO_3 (纯度为99.0 %), TiO_2 (纯度为99.0 %) 以及 Fe_2O_3 (纯度为98.5 %) 粉末作为原料,

采用传统的固相反应法制备了 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 系列的多晶化合物($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). 首先, 按照一定的摩尔配比称量一定质量的 BaCO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 粉末, 把配制好的原料放入球磨罐中, 加入一定量的无水乙醇(液料体积比1 : 1) 以及半径为3 mm的硬质小钢球(球料质量比为2 : 1), 开机球磨. 球磨机初始转速设置为100 r/min, 15 min后, 再将转速逐渐提高至360 r/min, 继续球磨24 h. 球磨结束以后, 在烘箱将原料烘干(温度约为100 °C, 时间10 h), 然后将烘干的原料置于玛瑙研钵中碾碎, 再手磨4 h. 随后将磨好的原料放入坩埚中, 压实, 再通过马弗炉进行烧结, 控制升温速度为1.0 °C/min, 升温至1250 °C, 保温16 h, 保温结束后再以0.5 °C/min的速率降到500 °C, 最后自然冷却到室温. 将退火后的粉进行研磨, 即可得到粒径较均匀的无杂相多晶样品.

采用X射线衍射仪(XRD, 仪器型号: D8, $\text{CuK}\alpha$ 源, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Bruker-AXS, 德国) 测量样品的晶体结构. 利用X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific公司的 ESCALAB 250Xi X-ray) 对 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 系列样品的元素组成以及价态情况进行测量分析. 测量是在高真空的环境中, 采用的是 $\text{Al K}\alpha$ (1486.68 eV) X射线源, 并且用 $\text{C}(1s)$ 的峰284.8 eV 来定标. 所有高分辨率的光谱都是在CAE模式(pass energy: 20 eV) 下获得, 测量步长为0.05 eV. 样品的磁性测量是使用美国的Quantum Design公司生产的综合物理性质测量系统(PPMS 6000, Quantum Design, USA) 的磁学部件(VSM) 进行测量. 磁化率的变化曲线是在给定外磁场 $H = 0.1 \text{ T}$ 的条件下测量所有样品磁矩(M) 随温度(T) 的变化曲线得到的, 其中磁化率 $\chi = M/H$, 温度范围为300 K—10 K. 而 $M-H$ 曲线图是在不同温度点(50 K, 130 K, 300 K) 下对样品进行扫场(−5—5 T) 得到的.

3 实验结果与讨论

图1为 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 系列样品的室温XRD谱, 从下到上依次为 $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ 的样品, 扫描范围为10 °到80 °, 扫描速度为4 °/min. XRD指标化结果显示Ti掺杂样品的所有衍射峰均与标准卡片相对应, 没有出现其他的杂峰, 这说明我们制备的 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 系列样品是单相的, 掺杂并没有导致它们的晶体结构发生明显的变化, 仍是R型六角晶系结构. 图1的结果显

示,随着Fe含量的增加,XRD特征峰的峰强不断增大,背底越来越低,说明制备出的样品随着Fe含量的增加结晶度变高.根据布拉格公式: $2d\sin\theta=\lambda$ (d 为晶面间距),同时对于六角晶系有

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}$$

(a, c 为晶胞参数; h, k, l 为晶面指标),由此我们可以得到样品的晶胞参数.结果发现,属于R型六角晶系结构的 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 系列样品, a 值在 $5.832\text{ \AA}$ 附近波动, c 值在 $13.594\text{ \AA}$ 附近波动,在实验和计算误差允许的范围内,与Obrador等^[21]报道的 $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 中 $a = 5.843(1)\text{ \AA}$, $c = 13.608(2)\text{ \AA}$ 基本一致.

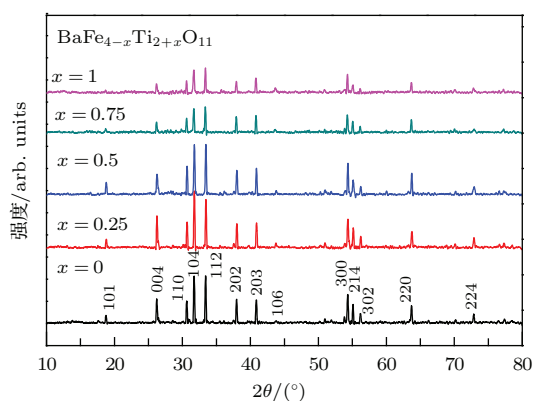


图1 (网刊彩色) $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 系列样品的XRD图谱

Fig. 1. (color online) XRD patterns of $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

为了分析和研究不同组分中Fe离子和Ti离子价态的变化规律,我们对系列样品进行了光电子能谱的测定.图2(a)给出了 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 样品的Fe 2p芯能级光电子能谱图,结合能在 710.6 eV 附近的是Fe $2p^{3/2}$, 724.5 eV 附近的则代表Fe $2p^{1/2}$.由图可知,样品的峰形表现出一种非对称的形状.对该结果我们利用XPSPEAK41软件进行分峰处理, $x = 0$ 的时候得到四个峰,对应的结合能分别为 710.16 eV , 712.50 eV , 723.37 eV , 725.42 eV ,与XPS手册(由Prekin-Elmer公司给出)中 Fe^{3+} 离子的 $2p^{3/2}$ 和 $2p^{1/2}$ 的结果基本一致,说明在 $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 样品中Fe元素的价态为+3价.考虑到R型铁氧体(Ba, Sr) $\text{Fe}_{2\pm x}\text{M}_{4\mp x}\text{O}_{11}$ 的晶体结构,Fe元素分别位于氧八面体和氧六面体结构的中心,由此可以知道Fe 2p的光电子能谱既与氧八面体结构中的Fe—O—Fe键有关,又与氧六面体结构中的Fe—O—Fe键有

关.因此 $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 样品中的Fe 2p的光电子图谱中的两个峰是由不同位置处的Fe原子所造成的.从图2(a)中还可以看出,随着Fe含量的减少,Fe元素的结合能逐渐往低能量偏移,说明有低价态的Fe离子生成.拟合结果也显示了在 709 eV 附近出现了一个峰,与XPS手册中的 Fe^{2+} 离子的结果相一致,说明随着 x 的增加逐渐有 Fe^{2+} 离子产生.表1给出了 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 样品中 Fe^{2+} 离子占总体Fe含量的比例.在 $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 中Fe元素全部表现为+3价,当Fe含量减小,体系中逐渐出现 Fe^{2+} 离子.随着Fe含量的减少,样品中 Fe^{3+} 离子逐渐减少,而 Fe^{2+} 离子会逐渐增加.

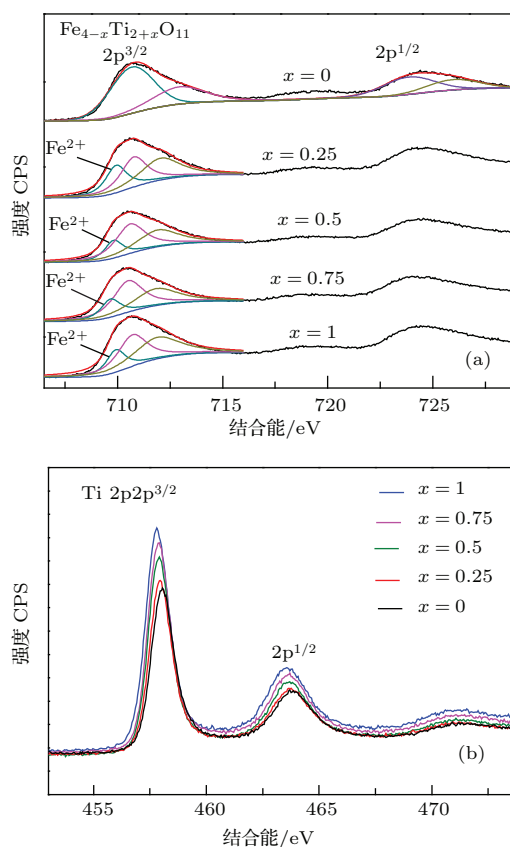


图2 (网刊彩色) (a) $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 系列样品Fe元素的XPS图谱及拟合结果; (b) $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 系列样品Ti元素的XPS图谱

Fig. 2. (color online) (a) The XPS and fitting results of Fe 2p for $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ samples; (b) the XPS results of Ti 2p for $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ samples.

图2(b)为 $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ 系列样品中Ti元素的XPS(X射线光电子能谱)图,从图中可以看出Ti 2p的双峰结构主要是由两个不同的峰组成,在结合能为 458 eV 附近为Ti $2p^{3/2}$,结合能为 463.8 eV 处为Ti $2p^{1/2}$,与XPS手册中 Ti^{4+} 离子的结果基本一致,并且所掺杂的杂质并未引起其结合能发生明显的化学位移,其峰位均在 458 eV 和 463.8 eV

附近波动, 说明并无新的钛化合物形成. 然而掺杂样品的 Ti $2p^{3/2}$ 轨道峰位均有不同程度的轻微偏移, 其原因是 Fe 离子与 Ti^{4+} 离子及 O^{2-} 离子形成 Fe—O—Ti 键, 在 Fe—O—Ti 键中 O^{2-} 离子同时从 Fe 离子和 Ti^{4+} 离子周围吸引电子, 使得 Ti^{4+} 离子周围电子云密度较未掺杂时有所增大, 因此 Ti $2p$ 轨道的结合能降低 [23]. Burda 曾报道过这种结合能位的非化学位移产生的原因是由于 TiO_2 中 Ti^{4+} 离子未被还原所致 [24,25].

表 1 $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$ 系列样品中 Fe^{2+} 所占的百分比
Table 1. The contents of Fe^{2+} in $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$ samples.

含量 x	Fe^{2+} 占有所有 Fe 元素的百分比/%
0	0
0.25	18.00
0.5	18.05
0.75	18.28
1	19.47

在了解了 $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$ 系列样品的结构变化情况后, 我们对其磁性的变化情况进行了研究. 图 3 给出了系列样品在外磁场 $H = 1000$ Oe ($1 \text{ Oe} = (1000/4\pi) \text{ A/m}$) 的条件下的磁化率 $\chi = M/H$ 随温度的变化关系图. 随着 x 的增加, 磁化率逐渐降低. 体系的磁化率随温度的变化趋势基本一致. 随着温度的降低, χ 先缓慢的增加, 当温度低于 T_1 时 χ 快速增加, 在 T_2 处磁化率达到最大值, 表明该体系中存在两处磁转变. 由此可知, 该体系存在复杂的磁有序行为. 对于具有非对称结构的阻挫晶格, 这种复杂的磁有序行为是由于其中的各种关联作用 (比如近邻离子之间的以及次近邻离子之间的关联作用) 的竞争而导致的 [16,22].

当 $300 \text{ K} < T < T_1$ 时, 磁化率 χ 满足居里-外斯定律. 图 3 的插图中给出了居里-外斯的拟合图, $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$ 系列样品的第一个磁转变都发生在 $T_1 \sim 250 \text{ K}$ 处. 表 2 给出了拟合结果, 所有样品的外斯温度 θ_W 的值都在 200 K 左右, 没有明显的变化, 这表明掺杂并没有导致体系中的铁磁关联作用发生明显变化. 通过对相变温度 T_1 之上的高温部分 ($260 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) 拟合得出, 有效磁矩则从 $x = 0$ 时的 $\mu_{\text{eff}} = 5.847\mu_B$, 逐渐减小到 $x = 1$ 时的 $\mu_{\text{eff}} = 5.121\mu_B$. 理论计算得出, Fe^{3+} 离子的 $\mu_{\text{eff}} = 5.92\mu_B$, Fe^{2+} 离子的 $\mu_{\text{eff}} = 4.9\mu_B$. 当 $x = 0$ 时, 样品的有效磁矩与 Fe^{3+} 离子的有效磁矩基本符合, 说明 $BaFe_4Ti_2O_{11}$ 中的 Fe 离子的价态为 +3

价, XPS 结果也显示了 $x = 0$ 的样品中 Fe 离子为 +3 价. 在图 4(a) 中我们给出了体系在 $T = 300 \text{ K}$ 温度下的 $M-H$ 曲线图. 从图中可以看出, M 随着外磁场 H 的变化成线性变化, 表明相变温度 T_1 之上体系为顺磁态. 体系的磁矩随着 x 的增加而减少, 说明体系中 Fe^{3+} 离子随着 x 的增大而减小.

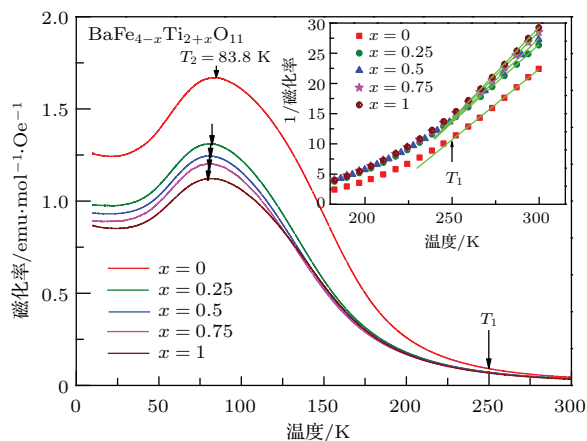


图 3 (网刊彩色) $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$ 系列样品的 $\chi-T$ 变化曲线 (插图为磁化率倒数与温度的变化曲线)

Fig. 3. (color online) Temperature dependence of the magnetic susceptibility of $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$. The inset shows the $1/\chi$ vs. T plot for $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$ samples.

表 2 $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$ 系列样品的有效磁矩和外斯温度
Table 2. The Effective magnetic moment and Weiss temperature of $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$.

含量 x	有效磁矩 μ_{eff}/μ_B	外斯温度 θ_W/K
0	5.847	204.628
0.25	5.558	197.193
0.5	5.364	200.694
0.75	5.208	203.271
1	5.121	203.669

随着温度的进一步降低, 体系的磁化率 χ 快速增加, 在 T_2 处达到最大值. 图 4(b), (c) 分别给出了相变温度 T_2 之上 $T = 130 \text{ K}$ 和之下 $T = 50 \text{ K}$ 时的 $M-H$ 曲线. 当 H 较小时磁化强度 M 随着 H 的增大快速增加, 当 $H > 1.2 \times 10^4 \text{ Oe}$ 时磁化强度 M 线性变化, 一直到 $H = 5 \times 10^4 \text{ Oe}$ 的时候磁化强度都还未达到饱和. 相变温度前后 $M-H$ 的变化情况表明该体系是一个典型的倾斜反铁磁 (canted antiferromagnetic) 或者亚铁磁态. 这与 Shlyk 等 [16,22] 报道的 $BaFe_{3.26}Ti_{2.74}O_{11}$ 的磁性结果的趋势一致. 对于 $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$ 体系低温有序态的离子占位, 共面的八面体结构 $M(1)O_6$ 处绝大部分被 Ti^{4+} 离子占据, 三角双锥

结构 $M(3)O_5$ 是由 Fe^{2+} 离子或 Fe^{3+} 离子占据, 而共边的八面体结构 $M(2)O_6$ 是由 Fe^{3+} 离子或 Ti^{4+} 离子占据. $M(2)O_6$ 中 Fe^{3+} 离子会在 ab 面上形成一种 Kagome 格子, 这种磁阻挫结构是由共顶点的自旋方向互成 120° 同时指向内或者外的三角形结构交替组成^[16], 表现为反铁磁态. 随着 x 的增加, $M(2)O_6$ 中的部分 Fe^{3+} 离子被 Ti^{4+} 离子替代, Fe-O-Fe 超交换作用的总量减小, 从而使得磁相变温度 T_2 逐渐降低, 如图 3 所示.

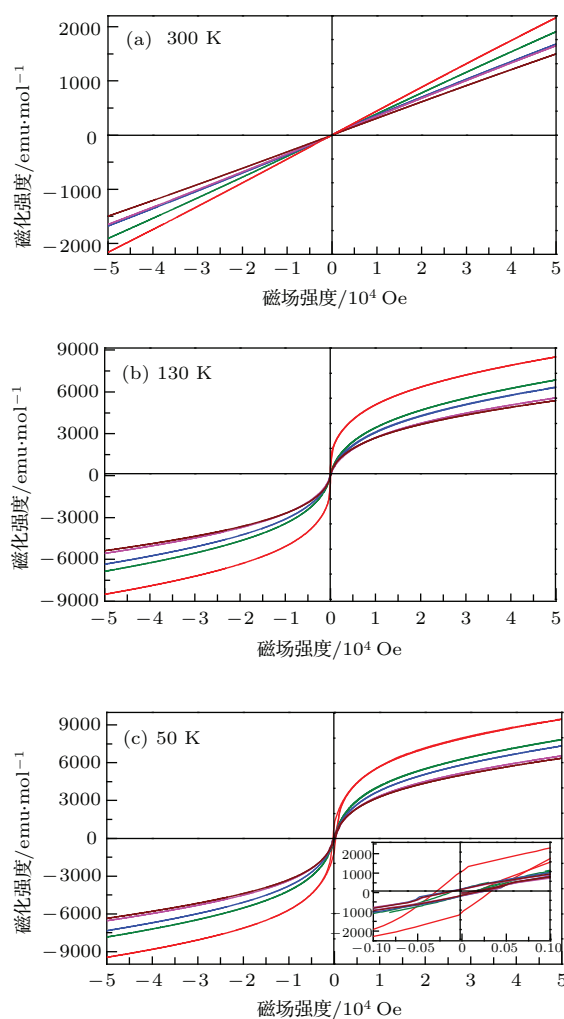


图 4 (网刊彩色) (a) 系列样品 300 K 时的磁滞回线; (b) 系列样品 130 K 时的磁滞回线; (c) 系列样品 50 K 时的磁滞回线 (插图为 $M-H$ 放大图)

Fig. 4. (color online) (a) The hysteresis loop of M vs. H at temperature $T = 300$ K; (b) The hysteresis loop of M vs. H at temperature $T = 130$ K; (c) the hysteresis loop of M vs. H at temperature $T = 50$ K. (The inset shows the enlarged view of $M-H$ at $T = 50$ K).

4 结 论

本文采用固相反应法制备了多晶样品 $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), 并

且利用 XRD, XPS, PPMS 等手段来研究了由于掺杂量的变化导致的系列样品的结构, 元素价态以及磁性行为的变化情况. 结果表明, 掺杂并没有导致其结构发生变化, 所有的多晶样品都具有 R 型六角晶系铁氧体结构, 空间点群为 $P6_3/mmc$. XPS 结果显示, 随着 Fe 含量的减小, 体系中逐渐有 Fe^{2+} 离子出现, 并且随着 Fe 含量的减小而逐渐增多. 体系中的 Fe 离子是占据在 R 型铁氧体结构中的六面体和八面体结构中的. 同时掺杂并没有引起体系中 Ti 元素的结合能发生明显变化, 保持 +4 价不变. 磁性质的研究表明掺杂没有影响体系磁化率随温度的变化趋势, $BaFe_{4-x}Ti_{2+x}O_{11}$ 体系展示出了复杂的磁有序行为, 这是由于具有非对称结构的阻挫晶格中的各种关联作用的竞争而导致的. $\chi-T$ 结果显示, 体系中存在两处磁转变, $T_1 \sim 250$ K 和 $T_2 \sim 83$ K. 室温下的 $M-H$ 结果表明相变温度 T_1 以上体系表现出顺磁特性. 相变温度 T_2 前后的 $M-H$ 结果证明该体系是一个典型的倾斜反铁磁或者亚铁磁态. 随着掺杂含量的增加, 体系的 Fe^{3+} 离子逐渐减少, 从而导致了磁化强度也逐渐减小, 相变温度 T_2 也略微降低.

参考文献

- [1] Grundler D 2002 *Phys. World* **15** 39
- [2] Awschalom D D, Flatté M E, Samarth N 2002 *Sci. Am.* **286** 66
- [3] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [4] Awschalom D D, Flatté M E 2007 *Nat. Phys.* **3** 153
- [5] Tian Y F, Hu S J, Yan S S, Mei L M 2013 *Chin. Phys. B* **22** 088505
- [6] Zhang L G 1998 *Progress in Physics* **3** 4 (in Chinese) [张立纲 1998 物理学进展 **3** 4]
- [7] Dietl T, Ollno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [8] Furdyna J K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** R29
- [9] Ohno H, Munekata H, Penney T, Molnár S, Chang L L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2664
- [10] Ohno H, Shen A, Matsukura F, Oiwa A, Endo A, Katsumoto S, Iye Y 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 363
- [11] Glen G L, Dodd C G 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 5372
- [12] Wu Z Y, Ouvrard G, Gressier P, Natoli C R 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10382
- [13] Zhao L, Lu P F, Yu Z Y, Ma S J, Ding L, Liu J T 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097103
- [14] Verdoes D, Zandbergen H W, Ijdo D J W 1987 *Mater. Res. Bull.* **22** 1
- [15] Foo M L, Huang Q, Lynn J W, Lee W J, Klimczuk T, Hagemann I S, Ong N P, Cava R J 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 563

- [16] Shlyk L, Ueland B G, Lynn J W, Huang Q, De Long L E, Parkin S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 184415
- [17] Zhu P P 2010 *Ms. D. Dissertation* (Shenyang: Dongbei university) (in Chinese) [朱盼盼 2010 硕士学位论文 (沈阳: 东北大学)]
- [18] Schüpp-Niewa B, Shlyk L, Kryukov S, De Long L, Niewa R 2007 *Naturforsch. Z. Teil B.* **62** 753
- [19] Shlyk L, De Long L E, Kryukov S, Schüpp-Niewa B, Niewa R 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07-D112
- [20] Shlyk L, Kryukov S, Schüpp-Niewa B, Niewa R, De Long L E 2008 *Adv. Mater.* **20** 1315
- [21] Obradors X, Collomb A, Pannetier J 1983 *Mater. Res. Bull.* **18** 1543
- [22] Shlyk L, Parkin S, De Long L E 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09-E109
- [23] Yu T 2009 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Tianjin university) (in Chinese) [于涛 2009 博士学位论文 (天津: 天津大学)]
- [24] Prokes S M, Gole J L, Chen X 2006 *Adv. Funct. Mater.* **15** 161
- [25] Prokes S M, Carlos W E, Gole J L 2003 *Materials Research Society* **738** 239

Magnetic property and electronic structure of $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ *

Hu Ya-Ya Zhu Yuan-Yuan Zhou Bei-Bei Liu Shuo Liu Yong Xiong Rui† Shi Jing‡

(School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(Received 28 November 2014; revised manuscript received 12 January 2015)

Abstract

In this paper, polycrystalline $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) samples have been synthesized by the conventional solid-state reaction method. X-ray diffraction (XRD) patterns of all the samples show that the diffraction peaks correspond to that of an R-type hexagonal ferrite structure, and no trace of second phase is detected. Measurement of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) reveals that most of the Fe ions in $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ are trivalent and the fitting of two peaks in Fe 2p spectrum corresponding to different Fe ion sites, while the amount of Fe^{2+} ions increases with the increase of Ti ions in $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$. The spectroscopy of Ti ions confirms that the valence of Ti in $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ are tetravalent. Magnetic susceptibility of $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) reveals two magnetic transitions at $T_1 \sim 250$ K and $T_2 \sim 83$ K, which indicate a complex magnetic order driven by competing interactions on a frustrated lattice with a noncentrosymmetric structure. For all the samples, the magnetic susceptibility obeys Curie-Weiss law above T_1 , and M - H curves exhibit a linear variation with magnetic field in this temperature range, which is consistent with the paramagnetic behavior. A decrease of the effective magnetic moment is due to the increase of Fe^{2+} ions with the increase of Ti content in $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$. Below T_1 , the magnetization curve as a function of temperature (M - T) and the magnetization versus magnetic field (M - H) at different temperatures imply its characteristic of a typical canted antiferromagnetic or ferrimagnetic state. Meanwhile, the transition temperature T_2 drops gradually with the increase in Ti content, which might be related to the change of occupying of Fe ions in the kagome layers.

Keywords: $\text{BaFe}_{4-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{11}$, X-ray photoelectron spectroscopy, magnetism, effective magnetic moment

PACS: 75.50.Ee, 75.50.Gg, 82.80.Pv, 73.21.Ac

DOI: 10.7498/aps.64.117501

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB821404), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474224, 11474225), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20110141110007).

† Corresponding author. E-mail: xiongrui@whu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jshi@whu.edu.cn