

La_{0.1}Bi_{0.9-x}Eu_xFeO₃ 化合物的结构与性能研究*

刘延辉¹⁾ 李静波^{1)†} 梁敬魁^{1)‡} 骆 军¹⁾ 纪丽娜¹⁾ 张继业¹⁾ 饶光辉¹⁾

1) 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

2) 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

(2008 年 4 月 28 日收到, 2008 年 5 月 12 日收到修改稿)

利用固相反应烧结技术制备 La_{0.1}Bi_{0.9-x}Eu_xFeO₃ 系列化合物. 利用 X 射线粉末衍射进行物相鉴定和结构分析, 确定了材料的相关系: $x \leq 0.05$ 材料为 *R3c* 结构相, $0.08 \leq x \leq 0.12$ 材料为赝 *R3c* 结构相, $x \geq 0.15$ 是 *Pbnm* 相, 其中 $0.15 \leq x \leq 0.20$ 区域 *Pbnm* 相存在畸变. 磁测量结果表明, 材料具有弱铁磁性, 对于 $x \leq 0.20$ 材料, 磁矩在 $x = 0.12$ 成分存在极值. 利用阻抗分析仪测量了室温介电常数随成分的变化关系. 讨论了材料的结构与弱铁磁性和室温介电常数间的关系.

关键词: La_{0.1}Bi_{0.9-x}Eu_xFeO₃, X 射线衍射, 磁性, 介电常数

PACC: 6000, 6300, 6460

1. 引 言

多铁性磁-铁电材料是指在一定温度范围内具有磁有序和电偶极矩有序的材料, 因其拥有潜在的诱人应用前景和丰富的物理内涵使其成为当前材料和物理研究工作者关注的焦点^[1-5]. BiFeO₃ 在室温同时具有铁电和反铁磁特性(铁电居里温度 $T_{CE} \approx 1100$ K, 奈尔温度 $T_N \approx 643$ K^[6]), 备受关注. 最近 Zhao 等^[7]在室温观测到 [001] 取向 BiFeO₃ 薄膜中电场对反铁磁畴的调控, 揭示了两种序参量间的强耦合. BiFeO₃ 中 Bi³⁺ 离子外层 6s² 孤对电子与氧 p 电子轨道共价杂化导致铁电畸变, 利用稀土 Re 替代 Bi 可以弱化孤对电子的作用, 降低铁电转变温度, 同时调节磁结构. ReFeO₃ 具有 GdFeO₃ 型正交钙钛矿结构 (*Pbnm*), 其与三角结构的 BiFeO₃ (*R3c*) 所组成的体系类似于 PbTiO₃-PbZrO₃ (PTZ)^[8,9] 和 Pt(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMNT)^[10] 等钙钛矿铁电氧化物体系, 即端际化合物为两种不同结构的钙钛矿氧化物. 类似于 PTZ 和 PMNT, ReFeO₃-BiFeO₃ 材料中很可能在变晶相界 (MPB) 附近存在低对称相, 导致材料表现出优异性能. 已有利用 La, Pr, Nd, Dy, Tb 等稀土元素替代 Bi 的实验研究^[11-16], 在近 *Pbnm* 和 *R3c* 相

界区观察到铁电极化和弱铁磁性增强^[14], 在材料中观测到了磁-电耦合效应^[15,16], 然而这些现象的机理尚不清晰.

本文利用 Eu 替代 BiFeO₃ 中的 Bi, 开展材料结构和磁性及介电性的研究, 希望澄清一些基本的实验现象.

2. 实 验

利用固相反应烧结法制备了 La_{0.1}Bi_{0.9-x}Eu_xFeO₃ 样品 ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.09, 0.10, 0.12, 0.15, 0.18, 0.20, 0.30, 0.40, 0.60$, 共 12 个样品). 原料采用纯度高于 99.5% 的 Bi₂O₃, Fe₂O₃ 和纯度为 99.99% 的稀土氧化物 La₂O₃, Eu₂O₃. 因为 BiFeO₃ 的亚稳性^[17], 单相 BiFeO₃ 难以制备. 文献^[15]显示少量 La 掺杂可以起到稳定钙钛矿 *R3c* 相的作用, 本文采用了 10% La 掺杂. 根据化学计量式配置所需成分的样品, 充分研磨均匀后压片 (直径 12 mm, 厚度 1—2 mm), 在空气气氛下烧结成相, $x = 0$ 和 $x = 0.60$ 试样烧结温度分别为 820°C 和 1090°C, 其他试样的烧结温度按照掺杂量从小到大成梯度变化, 样品烧结 30 min 后水淬冷却. 利用 X 射线粉末衍射 (XRD) 法鉴定物相, 确定样品为纯钙钛矿结构相.

* 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2007CB925003) 和国家自然科学基金 (批准号: 50542006) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jbli@aphy.iphys.ac.cn

利用 Philips X'pert Pro 衍射仪(Bragg-Brentano 几何, $\text{Cu K}\alpha_1$, 测试范围 $2\theta = 10^\circ - 120^\circ$, 连续扫描模式: $0.0106^\circ/\text{s}$)进行 XRD 观测, 利用 ZM2353-LCR 阻抗分析仪测量样品的介电性能, 利用超导量子干涉磁强计 SQUID 观测样品的磁性(包括磁滞回线和热磁曲线), 使用 TA-Q200 差式扫描量热仪(DSC)测定了材料的奈尔温度。

3. 结果与讨论

X 射线粉末衍射物相分析表明, $x = 0$ 和 0.05 试样为三角结构的单相化合物, 空间群为 $R3c$, 以六角晶系标定($R3c(H)$)的点阵常数列于表 1。 $x = 0.15, 0.18, 0.20, 0.30, 0.40, 0.60$ 试样为 GdFeO_3 型正交结构的单相化合物, 空间群为 $Pbnm$, 不同 x 值的点阵常数见表 1。

表 1 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ 的晶胞常数和单胞体积

	x	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
$R3c(H)$ 相	0	0.5577(0)	0.5577(0)	1.3835(1)	0.37266(5)
	0.05	0.5574(2)	0.5574(2)	1.3784(6)	0.3709(4)
	0.15	0.5463(2)	0.5615(7)	0.7832(8)	0.2403(5)
	0.18	0.545(8)	0.562(7)	0.7824(8)	0.2400(9)
$Pbnm$ 相	0.20	0.545(8)	0.562(7)	0.782(5)	0.2398(9)
	0.30	0.543(6)	0.562(9)	0.779(3)	0.2383(9)
	0.40	0.543(9)	0.562(5)	0.778(9)	0.2375(5)
	0.60	0.541(8)	0.561(7)	0.775(9)	0.2353(0)

然而中间成分 $x = 0.08, 0.09, 0.10, 0.12$ 试样的 XRD 衍射谱线利用 Fullprof 程序^[18]进行全谱拟合发现无论用单相的 $R3c$ 或 $Pbnm$, 或是用双相的 $R3c + Pbnm$ 都不能得到满意的结果。图 1 给出 $x = 0.05, 0.12$ 和 0.60 三种不同结构典型的 XRD 图谱。

图 2 是 $x = 0.05, 0.08, 0.12$ 和 0.15 样品在低衍射角部分的 XRD 图谱, 图上所标的面指数(102), (104)和(110)是用 $R3c$ 结构六角晶系标定的。其中 $x = 0.15$ 的为正交结构 XRD 衍射谱线。 $x = 0.08 - 0.12$ 样品对应 $R3c(H)$ (102)晶面的衍射峰发生明显劈裂, 对应 $R3c(H)$ (104)晶面衍射峰的半高宽随 Eu 掺杂量的增加而增大, 当 $x = 0.12$ 对应 $R3c(H)$ (104)晶面的衍射峰可观察到劈裂, 这些峰形变化预示 $x = 0.08 - 0.12$ 样品的 $R3c$ 相产生了较大结构畸变形成了新的结构相(本文称之为赝 $R3c$ 相)。相对于 $R3c$ 结构, 赝 $R3c$ 相的畸变量随 Eu 掺杂量

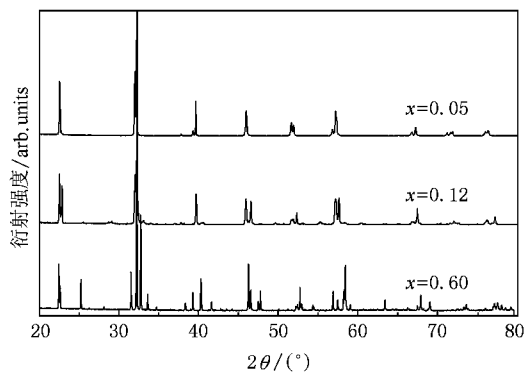


图 1 $x = 0.05, 0.12$ 和 0.60 的 XRD 图谱

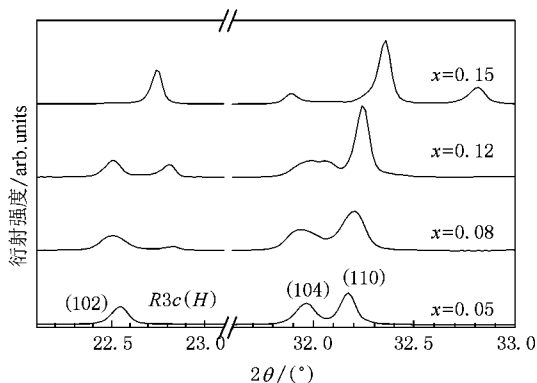


图 2 与 $R3c(H)$ 结构(102)(104)和(110)晶面衍射峰相对应的 X 射线衍射图谱

的增加而增加。在 BiFeO_3 体系中已观察到掺杂 RE 导致 BiFeO_3 结构转变成不同于 $R3c$ 和 $Pbnm$ 的结构相, 在很宽的成分范围内($0.1 < x < 0.7$) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ 存在不同于 $R3c$ 和 $Pbnm$ 的单斜或正交相^[16]。

$\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ 化合物 $x \geq 0.15$ 的试样为正交结构相($Pbnm$), 图 3 给出了晶胞参数随 Eu 掺杂量的变化关系。

由于 Eu^{3+} 离子尺寸小于 Bi^{3+} 的离子尺寸, 晶胞体积随 Eu 掺杂量增加而减小, 然而晶格常数 b 随成分的变化关系在 $x \approx 0.20$ 处出现最大值。对比 $x \geq 0.15$ 样品的 $Pbnm$ (020) (112) (200) 和 (021) 晶面衍射峰积分宽度(β), 可以发现随 x 从 0.15 增加到 0.20 衍射峰的积分宽度快速减小, 特别是 (020) 衍射峰的 β 值从 0.17° 降到 0.08° , 随后随着 x 值增加衍射峰的积分宽度仅略微减小, 与晶格常数 b 相似在 $x = 0.20$ 时出现拐点, 如图 4 给出了各衍射峰积分宽度(β)随成分的变化关系。

结合图 3 $Pbnm$ 相晶胞常数随成分的变化关系,

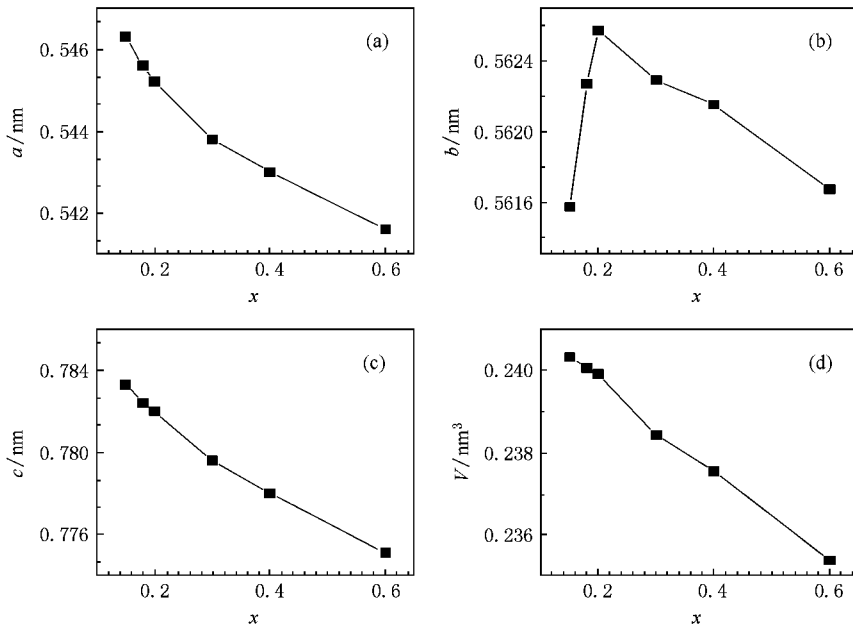


图3 $Pbnm$ 相晶胞常数随 Eu 掺杂量 x 的变化关系

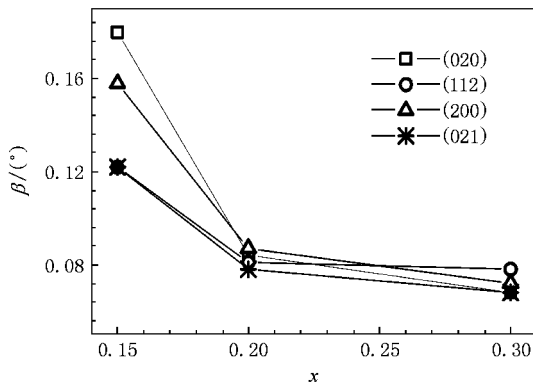


图4 $Pbnm$ 结构(020)(112)(200)和(021)晶面衍射峰的积分宽度随 Eu 掺杂量的变化关系

$0.15 \leq x \leq 0.20$ 的 $Pbnm$ 相存在不同于 $x > 0.2$ 的 $Pbnm$ 相的晶格畸变,畸变量随 x 增加而减小.

通过上述 XRD 分析,可以得到 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ 的相关关系如下: $x \leq 0.05$,为 $R3c$ 结构相; $0.08 \leq x \leq 0.12$ 的区域为赝 $R3c$ 相; $x \geq 0.15$ 是 $Pbnm$ 相,其中 $0.15 \leq x \leq 0.20$ 区域的 $Pbnm$ 产生畸变.

实验测量了 5 K 和 295 K 条件下的 $M-H$ 变化关系,在所有样品中观测到磁滞回线,表明样品具有弱铁磁性.然而 $x = 0$ 样品的弱铁磁性非常微弱, Eu 掺杂显著提高材料的弱铁磁性, $x = 0.05-0.15$ 的样品在实验条件下具有近于饱和的弱铁磁性, $x \geq$

0.20 的样品弱铁磁未饱和,图 5 给出了 $x = 0, 0.05, 0.12$ 和 0.40 样品在 5 K 条件下的磁滞回线,295 K 有相近的测试结果 ($1 \text{ Oe} = 79.58 \text{ A/m}$).

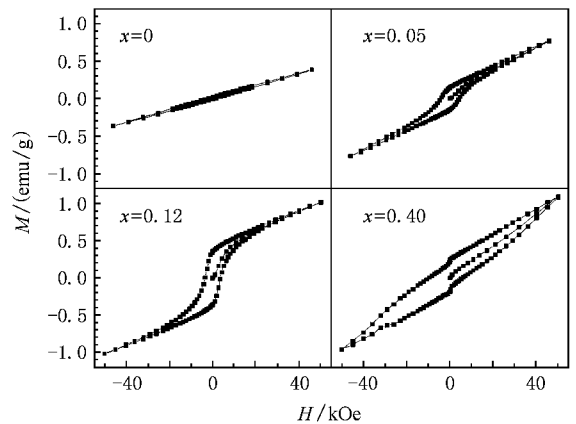


图5 $x = 0, 0.05, 0.12$ 和 0.40 样品在 5 K 条件下的磁滞回线

图 6 是 5 K 条件下样品剩余磁化强度 M_r 和在 5 T 时的最大磁化强度 M_{max} 随掺杂成分 x 的变化关系曲线.当 $x \leq 0.12$,随 Eu 掺入量的增加 M_r 和 M_{max} 增大,在 $x = 0.12$ 处达到极大值; $0.12 \leq x \leq 0.20$, M_r 和 M_{max} 随 x 增大而减小; $x \geq 0.20$,随 x 增加 M_r 和 M_{max} 近于线性增大.可以发现,材料的磁性与晶体结构随成分的变化关系有较好的相关性.

BiFeO_3 具有 G 型反铁磁有序磁结构, Fe^{3+} 离子

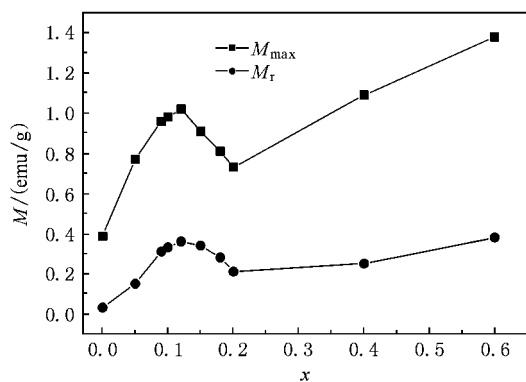


图6 5 K条件下样品剩余磁矩 M_r 和最大磁矩 M_{\max} 随 Eu 掺杂量 x 的变化关系

在 $(001)_H$ 面内为铁磁耦合, 而相邻 $(001)_H$ 面之间的磁矩反铁磁耦合. 由于 Bi^{3+} 离子外层 $6s^2$ 孤对电子与氧 p 电子轨道共价杂化导致的晶格畸变, 导致 Fe^{3+} 离子的磁矩倾斜产生 $(001)_H$ 面内的净铁磁分量, 使材料可以具有弱铁磁性. 然而 BiFeO_3 中这种倾斜磁矩沿 $[110]_H$ 形成长周期的螺旋调制结构(周期 $\lambda \approx 62 \text{ nm}$)^[19], 使 $(001)_H$ 面内的净铁磁分量在螺旋周期内被抵消. 已有研究发现, 离子替代会抑制 BiFeO_3 的调制螺旋磁结构^[12], 从而导致 $R3c$ 结构的弱铁磁性. 然而这种解释并不能说明 $0.15 \leq x \leq 0.20$ 样品的磁矩随 x 增加而减弱的实验现象. Ederer 和 Spaldin^[20] 的第一性原理计算表明 BiFeO_3 的弱铁磁性与钙钛矿结构的畸变密切相关, 氧八面体的畸变和扭转是产生弱铁磁的原因. 可以认为导致 $R3c$ 相的弱铁磁性随 Eu 掺杂量的增加而增强的主要因素有两个: (1) 稀土掺杂对 $R3c$ 相的螺旋调制磁结构的抑制作用; (2) 掺杂引起的晶格效应使氧八面体的畸变发生变化增强弱铁磁性.

由于 BiFeO_3 ($R3c$) 和 REFeO_3 ($Pbnm$) 相的弱铁磁均产生于两种反铁磁耦合的 Fe^{3+} 子晶格形成的倾斜反铁磁结构 (Canted AFM)^[21], 这种弱铁磁的居里温度通常与材料的奈尔温度重合. BiFeO_3 和 REFeO_3 的奈尔温度分别为 643 K ^[6] 和约 660 K ^[21], 因此在 295 K 所测的 $M-H$ 回线与 5 K 的结果基本相同, 只是磁化强度上略有下降.

图7是 $x = 0, 0.05, 0.10$ 和 0.60 样品在外磁场 1000 Oe 下测量的热磁 ($M-T$) 曲线. $x = 0$ 的样品磁化率 (M/H) 最低, 掺杂 Eu 显著提高材料的磁化率, 在 $x = 0.12$ 成分磁化率存在最大值, 温度升高磁化

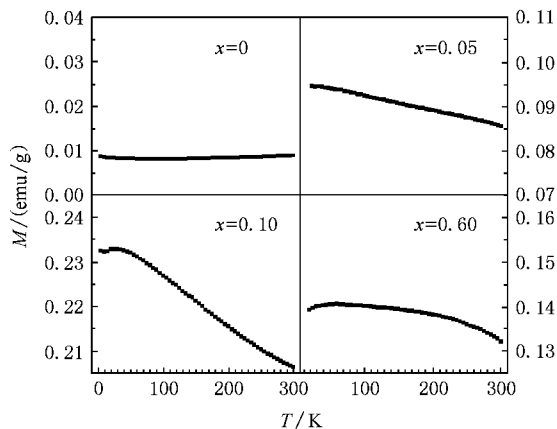


图7 1000 Oe 外场条件下测量的热磁 ($M-T$) 曲线

率略有下降, 所得结果与 $M-H$ 测试相一致.

图8是材料在不同频率下室温介电常数随成分的变化关系曲线.

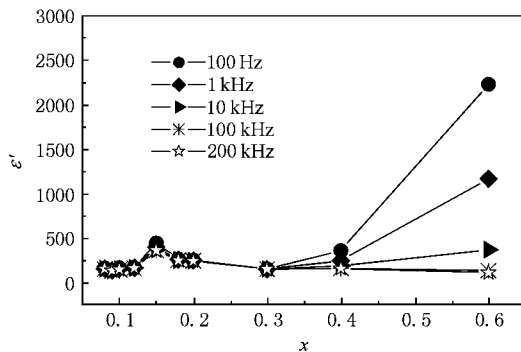


图8 不同频率的室温介电常数随成分的变化关系

介电常数随 Eu 掺杂量的增加而升高, 在 $x = 0.15$ 处达到极大值, 之后随 x 增大而减小, $x \geq 0.4$ 样品的介电常数的频率发散度显著增加. 观察介电损耗可以发现, $x \geq 0.4$ 的样品损耗系数增大, 漏电增加, 从而导致材料介电常数的频率依赖性增大, 低频介电常数显著增加. 针对 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 的介电分析表明, 在 MPB 附近由于低对称相的存在使极化重取向能量降低, 材料的极化率提高, 介电常数在 MPB 附近存在极值^[10, 22]. 同理, 在 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ 体系中材料的 MPB 在 $x = 0.12\text{--}0.15$, 当 $x \leq 0.12$, $R3c$ 相随 x 增加畸变量增大, 导致介电常数随 x 增加而增加. $x = 0.15$ 样品由于处于相界附近, 材料频率依赖性较高, 介电常数和损耗均高于 $x = 0.12$ 和 $x = 0.2$ 的样品.

4. 结 论

本文利用固相反应烧结技术制备 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ 系列化合物, 利用 X 射线粉末衍射进行物相鉴定和结构分析, 确定了材料的相关系: $x \leq 0.05$ 的材料为 $R3c$ 结构相, $0.08 \leq x \leq 0.12$ 的材

料为 $R3c$ 相, $x \geq 0.15$ 是 $Pbnm$ 相, 其中 $0.15 \leq x \leq 0.20$ 的区域 $Pbnm$ 存在畸变. 磁测量结果表明, 材料具有弱铁磁性, 弱铁磁性随组成相结构的畸变量增大而增强, 反映出弱铁磁性具有强烈的结构依赖性. 室温介电常数表现出相似的结构相关性, 介电常数随 $R3c$ 相畸变量增大而增大.

- [1] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [2] Lorenz B, Litvinchuk A P, Gospodinov M M, Hu C W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 087204
- [3] Hur N, Park S, Sharma P A, Guha S, Cheong S W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 107207
- [4] Lawes G, Ramirez A P, Varma C M, Subramanian M A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 257208
- [5] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [6] Kubel F, Schmid H 1990 *Acta Crystallogr. B* **46** 698
- [7] Zhao T, Scholl A, Zavaliche F, Lee K, Barry M, Doran A, Cruz M P, Chu Y H, Ederer C, Spaldin N A, Das R R, Kim D M, Baek S H, Eom C B, Ramesh R 2006 *Nature Materials* **5** 823
- [8] Park S E, ShROUT T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
- [9] Zhang R, Wang M, Zhang N, Srinivasan G 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2548 (in Chinese) [张 茹、王 森、张 宁 Srinivasan G 2006 *物理学报* **55** 2548]
- [10] Singh A K, Pandey D 2003 *Phys. Rev. B* **67** 064102
- [11] Kim J S, Cheon C I, Choi Y N And Jang P W, 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 1670
- [12] Zaleskii A V, Frolov A A, Khimich T A, Bush A A 2003 *Phys. Solid State* **45** 141
- [13] Mathe V L, Patankar K K, Patil R N, Lokhande C D 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **270** 380
- [14] Zhang S T, Zhang Y, Lu M H, Du C L, Chen Y F, Liu Z G, Zhu Y Y, Ming N B, 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 162901
- [15] Palkar V R, Kundaliya D C, Malik S K, Bhattacharya S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 212102
- [16] Gabbasova Z V, Kuz'min M D, Zvezdin A K, Dubenko I S, Murashov V A, Rakov D N, Krynetsky I B 1991 *Phys. Lett. A* **158** 491
- [17] Yuan G L, Or S W, Liu J M, Liu Z G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 052905
- [18] Rodriguez C J 1993 *Physica B* **192** 55
- [19] Sosnowska I, Peterlin Neumaier T, Steichele E 1982 *J. Phys. C* **15** 4835
- [20] Ederer C, Spaldin N A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 060401
- [21] Treves D 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 1033
- [22] Li J B, Rao G H, Liu G Y, Chen J R, Lu L, Jin X N, Li S L, Liang J K 2006 *J. Alloys Comp.* **425** 373

Structure and physical properties of $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ compounds

Liu Yan-Hui¹⁾ Li Jing-Bo^{1)†} Liang Jing-Kui¹⁾²⁾ Luo Jun¹⁾ Ji Li-Na¹⁾ Zhang Ji-Ye¹⁾ Rao Guang-Hui¹⁾

¹⁾ *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

²⁾ *International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*

(Received 28 April 2008 ; revised manuscript received 12 May 2008)

Abstract

In this work, $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ compounds were prepared by solid-state reaction. The phase relation at room temperature was investigated by X-ray powder diffraction. A rhombohedral ($R3c$) phase exists for $x \leq 0.05$; for $0.08 \leq x \leq 0.12$ a pseudo- $R3c$ phase is found; for $x \geq 0.15$ it is an orthorhombic ($Pbnm$) phase, while the distortion of the $Pbnm$ phase was observed for the composition range of $0.15 \leq x \leq 0.20$. Magnetic measurements indicate that weak ferromagnetism exists in all the compounds, and for the compounds with $x \leq 0.20$ the magnetic moment has the maximum value at $x = 0.12$. The composition dependence of dielectric constant was investigated at room temperature. The relationship between the structure and the physical properties was discussed.

Keywords : $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$, X-ray diffraction, magnetism, dielectric constant

PACC : 6000, 6300, 6460

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB925003) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50542006).

† Corresponding author. E-mail : jbli@aphy.iphy.ac.cn