

多铁性 BiFeO_3 纳米颗粒的尺寸依赖磁性能研究*魏杰[†] 陈彦均 徐卓

(西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

(2010年12月30日收到; 2011年7月11日收到修改稿)

采用乙二醇四乙酸杂化溶胶法制备了不同晶粒尺寸的纯相 BiFeO_3 纳米颗粒, 并利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、超导量子干涉仪和 Mossbauer 谱系统研究了其结构、形貌以及磁性能. 结果表明: BiFeO_3 纳米颗粒具有明显的弱铁磁性, 并呈现强烈的尺寸依赖特性; 这种弱铁磁性主要源于纳米材料的尺寸限制效应, 而非杂质相或 Fe^{2+} 的存在所致.

关键词: BiFeO_3 , 纳米颗粒, 磁性能, 尺寸限制效应

PACS: 75.50.Ee, 75.75.-c, 75.85.+t

1 引言

多铁性材料是指在同一种材料中同时存在铁电性、磁性或铁磁性的一类材料, 这种铁电性和磁性共存使得这种材料可由电场诱导产生磁相变, 同时磁场也可以诱发铁电极化. 多铁性材料这种特殊的功能特性, 使得它在信息存储、微波领域、宽波段磁探测以及多功能电子设备如传感器、制动器、感应器、转换器等方面都颇具发展潜力. 同时, 多铁性材料多种序参量 (磁有序和铁电有序) 的耦合在基础物理研究方面也具有极其重要的意义. 因而对于多铁性材料及其特性的研究受到学术界和工程领域的广泛关注 [1,2].

反铁磁和铁电性共存的 BiFeO_3 作为一种典型的多铁性材料, 由于其具有高于室温的反铁磁 Néel 温度 ($T_N \sim 380^\circ\text{C}$) 和铁电 Curie 温度 ($T_C \sim 820^\circ\text{C}$) 而有可能成为室温磁电应用的首选材料, 因而成为迄今为止研究最多的多铁性材料 [3-12]. 在室温下, BiFeO_3 具有菱方钙钛矿结构, 空间点群为 $R3c$. 在 BiFeO_3 结构中 (如图 1 所示 [13]), 沿三重极化轴 [111] 方向排列的阳离子 Bi^{3+} 和 Fe^{3+} 位置相对于氧多面体重心发生偏移, 从而导致自发极化的产生. 而处于相邻两个 FeO_6 氧八面体中心位置附近

的 Fe^{3+} 的磁矩沿 [111] 方向反平行排列, 构成 G 型反铁磁序. 理论计算显示 [14], 由于存在交换作用和自旋 - 轨道耦合作用的综合效应, 导致相邻 Fe^{3+} 的磁矩偏离理想的反铁磁排列, 产生弱铁磁性. 但是, 在块体 BiFeO_3 中这种弱铁磁性受到一个空间周期为 62 nm 的螺旋自旋排列的调制 [4], 形成一种螺旋磁序, 从而导致其弱铁磁性的消失, 因而在块体 BiFeO_3 中无法观察到室温的磁电效应.

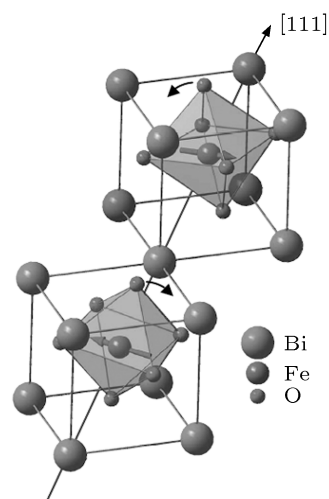


图 1 BiFeO_3 的晶体结构 [13]

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: xjj20100148, 2011jdhz10) 和西安交通大学新教师支持计划和陕西省自然科学基金研究计划 (批准号: 2011JM6001) 资助的课题.

[†] E-mail: weij2008@mail.xjtu.edu.cn

BiFeO_3 纳米结构由于其在空间尺度上接近或小于其螺旋磁结构的周期, 从而可能突破这一周期结构的限制, 实现室温下的铁磁性和铁电性共存. 多个研究小组在制备的 BiFeO_3 纳米结构观察到了弱铁磁性. 然而, 对于这种弱铁磁性的真正来源, 目前还没有形成统一的结论: 一部分作者认为^[6,15], BiFeO_3 一维或二维体系在制备过程中易产生氧缺陷, 氧缺陷的存在会导致体系中的 Fe^{3+} 部分转变为 Fe^{2+} , 这样由于 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在氧八面体中的统计分布会造成局域磁化或弱铁磁性; 一部分作者认为^[16-18], BiFeO_3 纳米结构的弱铁磁性归因于纳米材料的尺寸限制效应的贡献, 纳米晶粒的尺寸限制效应通常导致反铁磁纳米结构出现弱铁磁性, 这是由于当材料的尺度小到纳米尺寸时, 其表面相成分在整个纳米结构中所占比重增大, 由于纳米反铁磁体的表面自旋不能补偿其体内自旋, 破坏了反铁磁的严格反平行自旋排列, 从而产生剩余磁化; 而另外一个研究小组^[19] 则得到一个截然不同的结论, 认为这一磁性来源于磁性杂质 Fe_3O_4 , 作者通过长时间的高分辨 X 射线衍射扫描发现制备的 BiFeO_3 纳米颗粒中存在磁性杂质 Fe_3O_4 . 这是因为 BiFeO_3 本身是一个亚稳相, 在 BiFeO_3 纳米结构的高温热处理中容易产生杂相 (如 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, Bi_2O_3 或 Fe_3O_4 等), 因而制备相纯度很高的 BiFeO_3 纳米样品相对较困难.

本文采用简单易行的乙二胺四乙酸 (EDTA) 杂化溶胶法^[20], 在较低温度下 (600 °C) 成功制备了纯相的 BiFeO_3 纳米颗粒, 并分析了不同晶粒尺寸对于其磁性能的影响, 从而揭示了 BiFeO_3 纳米颗粒中弱铁磁性的来源, 即纳米材料的尺寸限制效应贡献了这种弱铁磁性.

2 实验过程

称取等摩尔的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到装有去离子水的容器中, 在 80 °C 下加热搅拌, 将物质量 2 倍于硝酸盐 (摩尔比 1:2) 的 EDTA 加入到上述溶液中, 继续加热搅拌直至形成澄清透明的溶胶体系; 然后, 将上述溶液在 160 °C—200 °C 下蒸发, 经过一系列物理化学过程: 水分挥发 - 形成干凝胶 - 干凝胶自燃, 最终形成棕红色的蓬松粉末; 将收集到的粉末在不同温度下 (300 °C—800 °C) 下热处理得到最终实验样品.

实验中, 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Philips X-

celerator Bragg-Brentano diffractometer) 分析样品的相结构; 采用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800) 观察样品的微观形貌; 采用超导量子干涉仪 (SQUID, Quantum Design) 分析样品的磁性能; 采用 Mossbaure 谱仪 (国产 FH1913 型) 分析 Fe 在 BiFeO_3 晶体中的化学环境.

本文中, 采用 Scherrer 公式计算了 BiFeO_3 纳米颗粒的晶粒尺寸:

$$D = 0.89\lambda / B \cos \theta, \quad (1)$$

式中, D 为晶粒尺寸大小, λ 为 X 射线的波长 (0.154 nm), B 为衍射峰的半峰宽, θ 为衍射角. 计算过程中, 选取 2θ 在 (20°, 60°) 之间的 XRD 衍射峰, 采用商业软件 (Datlab) 通过 Gauss-Lorentz 拟合峰形得到各个衍射峰的峰形参数 (衍射角度、强度、半峰宽等), 代入 Scherrer 公式计算出不同衍射峰对应的晶粒尺寸大小, 最后对所有尺寸数据取平均值得到 BiFeO_3 纳米颗粒的平均晶粒尺寸. 要特别指出的是, 在应用 Scherrer 公式之前, 已经通过测试块体 LaB_6 修正了仪器展宽.

3 实验结果与讨论

图 2 显示了在不同热处理温度下 (300 °C—600 °C) 制备的 BiFeO_3 纳米粉末的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 未经过热处理的原始粉末主要是由 Bi_2O_3 和 Fe_2O_3 纳米颗粒构成的混合相. 随着热处理温度的升高, BiFeO_3 相开始出现, 含量逐步增加, 直至 600 °C 得到基本纯相的 BiFeO_3 纳米颗粒 (2θ 在 26°—28° 之间依然存在极其微弱的杂相衍射峰, 对应于寄生相 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. 而 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的反铁磁 Néel 温度 (264 K) 在室温以下, 因而对于 BiFeO_3 纳米颗粒的室温磁性不产生影响). 我们对 600 °C 制备的样品的 XRD 进行指标化分析处理后发现, 衍射数据和粉末衍射标准卡片 (JCPDS card No.86—1518) 具有很好的符合, 说明我们制备的 BiFeO_3 纳米颗粒具有菱方钙钛矿结构, 空间点群为 $R3c$. 我们在较低温度得到相纯度较高的 BiFeO_3 纳米颗粒, 避免了高温烧结导致的氧缺陷或更多杂相的产生, 从而可以更好地揭示 BiFeO_3 纳米颗粒中弱铁磁性的来源.

图 2 中的插图显示了 600 °C 下制备的 BiFeO_3 纳米颗粒的 SEM 图片. SEM 图片显示 BiFeO_3 纳米颗粒分散均匀且具有完整的晶体形貌, 呈现明显

的立方体外形, 颗粒尺寸存在一定范围的分布.

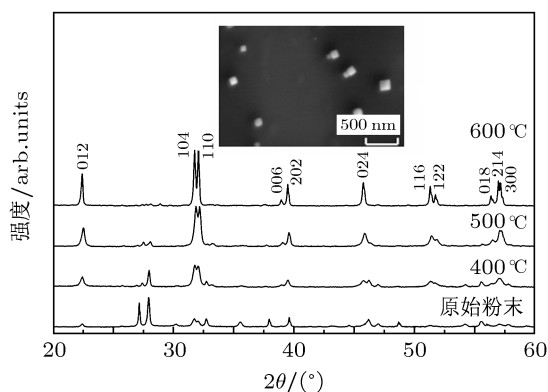


图2 BiFeO₃ 纳米颗粒体系的 XRD 图谱 (插图显示 600 °C 下制备的 BiFeO₃ 纳米颗粒的 SEM 照片)

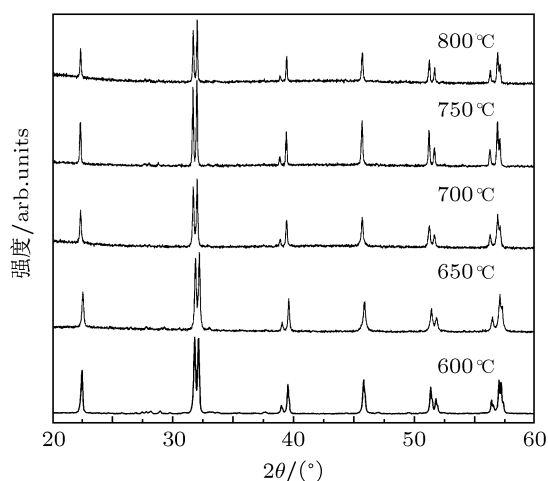


图3 不同热处理温度下 (600 °C—800 °C) 制备的 BiFeO₃ 纳米颗粒体系的 XRD 图谱

为了研究不同晶粒尺寸对于 BiFeO₃ 纳米颗粒磁性能的影响, 探索 BiFeO₃ 纳米颗粒中弱铁磁性来源, 我们通过将制备的原始粉末在不同温度下 (600 °C—800 °C) 进行快速热处理, 从而得到了不同晶粒尺寸的 BiFeO₃ 纳米颗粒体系. 图 3 显示了不同热处理温度下制备的 BiFeO₃ 纳米颗粒体系的 XRD 图谱, 图中清楚地显示出: 所有衍射曲线都几乎观察不到杂相衍射峰的存在, 说明在不同热处理温度下得到了基本纯相的 BiFeO₃ 纳米颗粒. 进一步研究发现, 随着热处理温度的升高, 衍射峰逐渐变得尖锐, 半峰宽逐渐变窄. 这说明随着热处理温度的升高, 晶粒逐渐长大, BiFeO₃ 纳米颗粒的尺寸逐渐增大.

我们采用 Scherrer 公式计算了不同热处理温度下制备的 BiFeO₃ 纳米颗粒的晶粒尺寸, 计算结

果发现热处理温度与晶粒大小之间存在以下关系: 600 °C~ 58 nm ± 5 nm, 650 °C~ 86 nm ± 7 nm, 700 °C~ 133 nm ± 15 nm, 750 °C~ 200 nm ± 23 nm, 800 °C~ 268 nm ± 39 nm.

图 4 显示了在不同测试温度下 (10 K, 300 K) 不同晶粒尺寸 BiFeO₃ 纳米颗粒的磁滞回线. 如图所示, 平均晶粒尺寸为 200 nm 和 268 nm 的 BiFeO₃ 颗粒体系呈现出和 BiFeO₃ 块体材料相似的磁特性 (M 和 H 之间成线性关系), 说明当晶粒尺寸大于 200 nm 时, BiFeO₃ 的螺旋磁结构没有被破坏. Park 等^[17] 在晶粒尺寸为 245 nm 的 BiFeO₃ 颗粒体系中观察到同样的现象. 而随着晶粒尺寸的进一步减少, BiFeO₃ 纳米颗粒的磁响应逐步增加 (饱和磁化强度 M_S 和剩余磁化强度 M_R 同时增加), 说明 BiFeO₃ 的螺旋磁结构被部分地抑制或破坏. 特别是当平均晶粒尺寸小于 58 nm 时, 这种磁响应快速增加. 这一明显的特征反映出: BiFeO₃ 纳米颗粒体系的弱铁磁性来源于纳米晶粒的尺寸限制效应. 众所周知, 反铁磁体可以定义为: 一个反铁磁单元由两个自旋亚晶格组成, 每个亚晶格内是铁磁性耦合, 两个亚晶格之间由于自旋反平行排列而构成反铁磁耦合. Neel^[21-23] 认为, 反铁磁的小晶粒体系的弱铁磁性源于两种亚晶格的自旋不完全补偿, 这种自旋不完全补偿仅仅会在反铁磁材料的小晶粒体系中可以观察到, 在这种反铁磁的小晶粒体系中中程有序的反铁磁序常常会在晶粒的表面被破坏. 因为在小晶粒体系中, 随着晶粒尺寸的减小, 晶粒的表面与体积比变得很大, 这样在表面层获得大量不能完全补偿的自旋, 表面层表现出铁磁性行为, 从而贡献了整个反铁磁小晶粒体系的整体磁矩, 表现出弱铁磁性.

Richardson 等^[24] 的研究显示, 在尺寸限制效应导致磁性增强的反铁磁小颗粒体系中, 饱和磁化强度 M_S 和其晶粒大小 D 的倒数成线性关系: $M_S \propto 1/D$. 图 5 显示了 BiFeO₃ 纳米颗粒体系的饱和磁化强度 M_S 和其晶粒大小 D 之间的关系曲线, 如图所示, 从 133 nm 到 58 nm, BiFeO₃ 纳米颗粒的饱和磁化强度与其晶粒大小的倒数呈现线性关系, 这进一步证实 BiFeO₃ 纳米颗粒的磁性可以简单用 Neel 提出的模型来解释, 即纳米晶粒尺寸限制效应导致其弱铁磁性的产生. 同时, 在 10 K 和 300 K 下, BiFeO₃ 纳米颗粒的饱和磁化强度 M_S 没有大的差别, 从而排除了磁性杂质的存在.

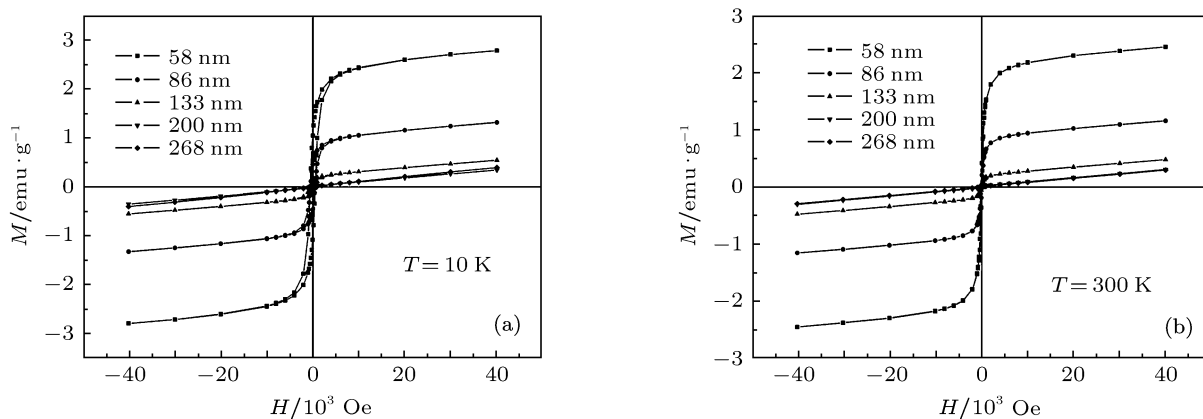


图4 (a) 10 K 下 BiFeO₃ 纳米颗粒体系的磁滞回线; (b) 300 K 下 BiFeO₃ 纳米颗粒体系的磁滞回线

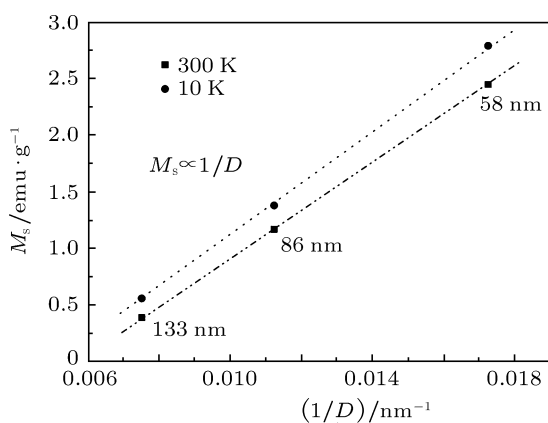


图5 BiFeO₃ 纳米颗粒体系的饱和磁化强度 (M_s) 和晶粒尺寸的倒数 ($1/D$) 之间的关系曲线

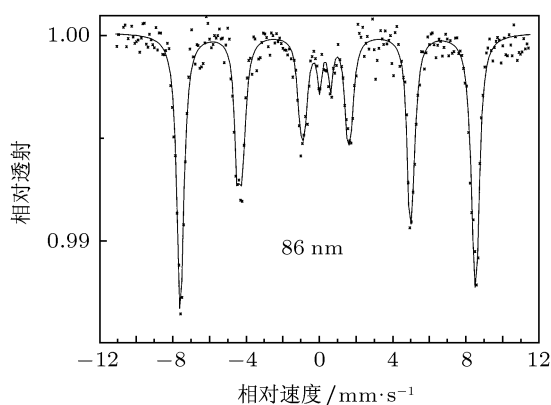


图6 BiFeO₃ 纳米颗粒 (86 nm) 的 Mossbauer 谱图

如前所述, 氧缺陷的存在会导致 Fe²⁺ 的产生, Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 之间通过氧桥的交换作用可能贡献 BiFeO₃ 纳米结构的弱磁性. Mossbauer 谱对于 Fe

元素在晶体中的化学环境相当敏感, 它能清晰地反映出 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 之间的差别. Blaauw 等^[25] 的研究结果显示: 块体 BiFeO₃ 的室温 Mossbauer 谱呈现六线峰的磁吸收谱, 这一谱线特征对应于处在 BiFeO₃ 晶格中的高自旋 Fe³⁺ 的磁有序状态. 他们在 Néel 点以下块体 BiFeO₃ 的室温 Mossbauer 谱图中观察到谱线产生非均匀宽化, 同时谱线的峰形是不对称的, 他们将这一现象的原因归结为 Fe 在这种具有螺旋调制的磁结构的晶体中具有两种不等价的晶体学位置, 即 Fe³⁺ 在 BiFeO₃ 晶体中处在两种不同的晶体环境, 这就造成两个位置对应两个不同的超精细场 (H_{hf}). 本文采用 Mossbauer 谱仪分析了 Fe 在 BiFeO₃ 晶粒中的化学环境. 如图 6 所示, BiFeO₃ 纳米颗粒的 Mossbauer 谱线是由两套谱线叠加而成: 四极谱 (双峰) 和磁吸收谱 (六线峰). 众所周知, 四极谱 (双峰) 对应于小颗粒体系的超顺磁性, 即在 BiFeO₃ 纳米颗粒系统中对应于颗粒尺寸分布中最小的颗粒; 而磁吸收谱 (六线峰) 则对应于处在 BiFeO₃ 晶格中 Fe³⁺ 的磁有序状态. BiFeO₃ 纳米颗粒系统的磁吸收谱 (六线峰) 的不均匀宽化和峰形的不对称性, 都和 Blaauw 等报道的块体 BiFeO₃ 的 Mossbauer 谱的特征一致. 同时, 我们采用最小二乘法拟合 Mossbauer 谱, 得到了超精细参数: 同质异能移 (δ), 四极劈裂 (ΔE_Q), 超精细场 (H_{hf}), 如表 1 所示. 这些参数明确地显示出在 BiFeO₃ 纳米颗粒系统中铁元素主要以 Fe³⁺ 的形式存在. 这一结果进一步证实了 BiFeO₃ 纳米颗粒体系的弱铁磁性主要来源于纳米晶粒的尺寸限制效应.

表 1 BiFeO₃ 纳米颗粒 (86 nm) 的 Mossbauer 谱线超精细参数

样品	同质异能移 $\delta/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	四极劈裂 $\Delta E_Q/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	超精细场 H_{hf}/kOe
	± 0.01	± 0.02	± 0.1
BiFeO ₃ 纳米颗粒 (86 nm)	0.37	0.56	
	0.33	0.88	
	0.38	-0.08	488.2
BiFeO ₃ 块体 [25]	0.39	0.32	499.8
	0.39	-0.10	493
	0.38	0.34	499

注: BiFeO₃ 纳米颗粒的超精细参数中, 前两行对应于 Mossbauer 谱线中双峰的参数

4 结论

本文采用乙二胺四乙酸杂化溶胶法成功制备了不同晶粒尺寸的 BiFeO₃ 纳米颗粒, 并利用 XRD, SEM, SQUID 和 Mossbauer 谱系统研究了其结构、形貌以及磁性能. XRD 结果表明, 所有制备的 BiFeO₃ 纳米颗粒均呈现纯相的菱方钙钛矿结构, 空间点群为 *R3c*; SEM 照片显示 BiFeO₃ 纳米颗粒没有明显的团聚现象, 并具有规则的微观形貌; 磁性能研究显示, BiFeO₃ 纳米颗粒具有强烈的尺寸

依赖磁特性, 即随着晶粒尺寸的减少, 磁响应增加, 并且其饱和磁化强度与晶粒尺寸的倒数成线性关系; Mossbauer 谱线显示, 在 BiFeO₃ 纳米颗粒系统中铁元素主要以 Fe³⁺ 的形式存在. 以上结果表明: BiFeO₃ 纳米颗粒体系的弱铁磁性主要来源于纳米颗粒的尺寸限制效应.

特别感谢兰州大学物理科学与技术学院薛德胜教授在样品的 Mossbauer 谱分析与讨论方面提供的有益帮助.

- [1] Fiebig M 2005 *J. Phys. D* **38** R123
- [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [3] Bucci J D, Robertson B K, James W J 1972 *J. Appl. Cryst.* **5** 187
- [4] Sosnowska I, Peterlin-Neumaier T, Streichele E 1982 *J. Phys. C* **15** 4835
- [5] Kumar M M, Palkar V R, Srinivas K, Suryanarayana S V 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2764
- [6] 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
- [7] Palkar V R, Ganesh Kumara K, Malik S K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2856
- [8] Yang C H, Koo T Y, Jeong Y H 2005 *Solid State Commun.* **134** 299
- [9] Mazumder R, Sujatha Devi P, Dipten Bhattacharya, Choudhury P, Sen A, Raja M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 062510
- [10] Rovillain P, De Sousa R, Gallais Y, Sacuto A, Méasson M A, Colson D, Forget A, Bibes M, Barthélémy A, Cazayous M 2010 *Nature Materials* **9** 975
- [11] Sun Y, Huang Z F, Fan H G, Ming X, Wang C Z, Chen G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 193 (in Chinese) [孙源, 黄祖飞, 范厚刚, 明星, 王春忠, 陈岗 2009 物理学报 **58** 193]
- [12] Wang J W, Zhang Y, Jiang P, Tang W H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4199 (in Chinese) [王君伟, 张勇, 姜平, 唐为华 2009 物理学报 **58** 4199]
- [13] Lubk A, Gemming S, Spaldin N A 2009 *Phys. Rev. B* **80** 104110
- [14] Ederer C, Spaldin N A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 060401(R)
- [15] Ederer C, Spaldin N A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 224103
- [16] Selbach S M, Tybell T, Einarsrud M, Grande T 2007 *Chem. Mater.* **19** 6478
- [17] Park T J, Papaefthymiou G C, Viescas A J, Moodenbaugh A R, Wong S S 2007 *Nanoletters* **7** 763
- [18] Wei J, Xue D S, Xu Y 2008 *Scripta Mater.* **58** 45
- [19] Vijayanand S, Potdar H S, Joy P A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 182507
- [20] Wei J, Xue D S 2008 *Mater. Res. Bull.* **43** 3368
- [21] Neel L 1961 *Compt. Rend.* **252** 9
- [22] Neel L 1961 *Compt. Rend.* **252** 4075
- [23] Neel L 1961 *Compt. Rend.* **253** 203
- [24] Richardson J T, Yiagas D I, Turk B, Forster K, Twigg M V 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 6977
- [25] Blaauw C, van der Woude F 1973 *J. Phys. C* **6** 1422

Study on the size-dependent magnetic properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles*

Wei Jie[†] Chen Yan-Jun Xu Zhuo

(*Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 30 December 2010; revised manuscript received 11 July 2011)

Abstract

The pure phase BiFeO₃ nanoparticles with different sizes are prepared by an ethylenediaminetetraacetic acid complexing sol-gel process. The structure, the morphology and the magnetic properties of BiFeO₃ nanoparticles are characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, superconducting quantum interference device magnetometer and Mossbauer spectra analysis. The results show that the BiFeO₃ nanoparticle possesses a weak ferromagnetism at room temperature with a strongly size-dependent property. It reflects that the weak ferromagnetism present in the BiFeO₃ nanoparticle should be attributed to the grain size-confinement effect, rather than the existence of the magnetic impurity or Fe²⁺.

Keywords: BiFeO₃, nanoparticles, magnetic properties, size-confinement effects

PACS: 75.50.Ee, 75.75.-c, 75.85.+t

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. xjj20100148, 2011jdhz10), the New Teacher Program of Xi'an Jiaotong University, China and the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (Grant No. 2011JM6001).

[†] E-mail: weij2008@mail.xjtu.edu.cn