

# 钙钛矿型铋铁氧体纳米微粒的弱铁磁性

何海英, 寇昕莉, 李建功

(兰州大学材料科学与工程研究所, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法制备了不同粒径的纯净单相钙钛矿型  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒. X 射线衍射分析表明,  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒仍为菱方结构, 但晶格畸变随颗粒尺寸的减小而增大. 磁测量显示,  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒具有明显弱铁磁性, 且弱铁磁性随温度升高显著降低. 弱铁磁性的自发磁化强度随温度升高呈线性下降, 磁化强度和磁化率均随颗粒尺寸的减小而增大. 穆斯堡尔谱分析揭示, 颗粒愈小, 自旋倾角愈大, 其分布也愈宽. 从纳米微粒小尺寸效应和表面效应入手, 讨论了  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒结构与磁结构和弱铁磁性的关系.

**关键词:**铁氧体; 纳米微粒; 弱铁磁性

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2002)04-0314-05

## 1 前言

钙钛矿型铋铁氧体  $\text{BiFeO}_3$  是一种极为特殊的磁电材料, 同时具有长程磁有序和长程电极化有序<sup>[1, 2]</sup>.  $\text{BiFeO}_3$  具有 G 型反铁磁结构<sup>[1, 2]</sup>, 这与大多数钙钛矿型正铁氧体的情况相同.  $\text{BiFeO}_3$  具有双分子菱方畸变钙钛矿型晶体结构, 属于  $R3c$  空间群<sup>[1]</sup>. 从磁晶结构的对称性考虑, 这种低对称结构允许弱铁磁性的出现<sup>[3]</sup>, 但当时的测量并未发现弱铁磁性存在的确实证据. Sosnowska 等<sup>[4]</sup>通过高分辨率 TOF 中子衍射分析发现,  $\text{BiFeO}_3$  并非简单的 G 型反铁磁结构, 而是具有空间调制的螺旋磁结构, 螺旋周期为 62 nm. 这一螺旋磁结构造成整体磁矩相互抵消, 从而解释了在宏观磁测量中无净磁矩.  $\text{BiFeO}_3$  没有弱铁磁性, 一级磁电效应即为零, 从而限制了其磁电效应的应用. 但值得注意的是, 螺旋周期高达 62 nm, 已进入纳米材料的特征尺度范围. 由此可以设想, 如果  $\text{BiFeO}_3$  的颗粒尺寸下降至纳米级, 尤其是 62 nm 以下, 其长周期的磁结构将会被打断, 而且纳米微粒还会引入高的比表面, 表面原子又具有不同于体内原子的分布和键合特点, 这些均有可能造成  $\text{BiFeO}_3$  磁结构和磁行为的变化.

单晶、粗晶、非晶态的  $\text{BiFeO}_3$  在电磁性能上有很大差异<sup>[5-7]</sup>. 纳米结构的新特点也势必会带来性能的改观, 这在  $\text{BiFeO}_3$  的磁性研究上还是一个空白.

本工作制备了 62 nm 以下不同尺寸的系列  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒样品, 在结构表征的基础上, 详细测量和分析了其磁行为特征及其随颗粒尺寸的变化规律.

## 2 实验方法

采用溶胶-凝胶法制备样品. 以柠檬酸为络合剂, PEG 为分散剂, 与铋和铁的硝酸盐混合反应, 制得溶胶. 溶胶经水浴和低温减压干燥得到凝胶粉. 最后通过对凝胶粉煅烧温度的控制, 得到不同颗粒尺寸的  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒.

收稿日期: 2002-02-01

基金项目: 高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助项目; 高等学校骨干教师资助计划资助项目

作者简介: 何海英(1974-), 女, 河北省蔚县人, 硕士, 助教, 材料物理与化学专业; 李建功, 男, 博士, 教授, 从事纳米材料研究, 通讯联系人.

用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(Cu  $K\alpha$  辐射)分析相结构和晶体结构,用 Scherrer 公式估算平均晶粒尺寸. 用 JEOL JEM-2000FX 分析电镜(工作电压 200 kV)观察颗粒形貌和粒度分布.

室温穆斯堡尔谱测量在 Series 40MCA 型谱仪上进行,采用等加速驱动,放射源为  $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$ . 同质异能位移值  $IS$  相对于室温  $\alpha\text{-Fe}$ .

磁测量在 Quantum Design Model 6000 PPMS 磁强计上进行. 测量 4.2~295 K 温度范围内的零场磁化率  $\chi_{AC}$  随温度的变化,所加驱动场为 1 Oe,频率为 300 Hz. 在此温度范围内几个不同点测量等温磁化曲线,所加外场 0~80 kOe. 在 4.2 K 和 295 K 分别测量磁滞回线,所加最大外场为 80 kOe.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结构

图 1 为不同颗粒尺寸的  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒样品的 XRD 谱. 结果表明,样品均为纯净单相  $\text{BiFeO}_3$ ,从谱上看,由于菱方结构的低对称性造成的双峰或三峰分离仍然清晰可辨,所以  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒仍属于菱方晶系. 晶格常数随颗粒尺寸的变化见图 2,图中同时绘出粗晶的数据<sup>[8]</sup>以供比较. 由图可见,随平均颗粒尺寸  $D$  减小,菱方双分子晶胞棱长  $a$  增大,晶胞显著膨胀. 棱间夹角  $\alpha$  则随平均颗粒尺寸的减小而减小,逐渐更大程度地偏离  $60^\circ$ (即理想立方晶胞的相应夹角值). 颗粒越小,晶格常数随颗粒尺寸的变化越大;平均颗粒尺寸大于约 60 nm 时,晶格常数随颗粒尺寸的变化变得平缓. 这可能是因为纳米微粒的比表面积大,表面原子的配位数低于体内原子的配位数,以及由此而导致的非键电子对的排斥力降低等,引起颗粒内部特别是表面层晶格的畸变.

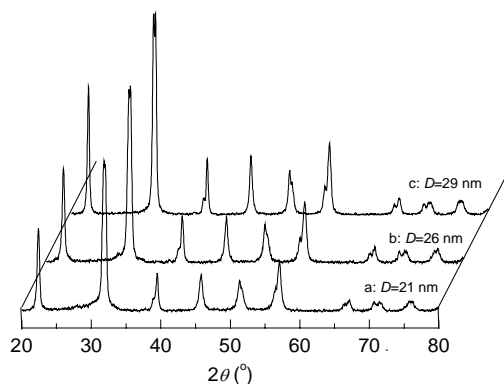


图 1 不同颗粒尺寸  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒的 XRD 谱  
Fig.1 XRD patterns of  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles with various particle sizes

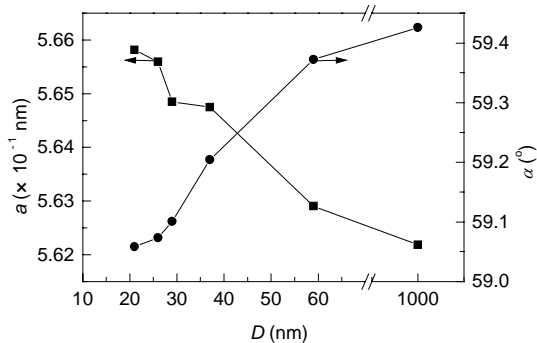


图 2  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒的晶格常数  $a$  和  $\alpha$  随  $D$  的变化  
Fig.2 Variation of lattice parameters  $a$  and  $\alpha$  with  $D$  for  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles

不同颗粒尺寸的  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒样品的 TEM 明场像显示出相似的形貌特点,纳米微粒呈现出良好的分散性,无团聚. 颗粒尺寸存在一定范围的分布,较小颗粒呈球形,较大颗粒为类球形或多面体形态,其投影呈规则六边形,少数呈不规则六边形,还有少部分呈四边形. 平均颗粒尺寸略小于 XRD 估算结果,说明颗粒为单晶.

值得指出的是,XRD 结果提供的是平均结构信息,忽略了颗粒尺寸分布对结构的影响和表面与晶体内部结构的差异,而单原子周围的局部结构对理解和分析这一系列纳米微粒样品的磁性更有帮助. 穆斯堡尔谱是一种有效的微观结构测试技术,可通过超精细相互作用提供穆斯堡尔元素周围的局域环境信息. 不同尺寸的  $\text{BiFeO}_3$  纳米微粒样品的室温穆斯堡尔谱如图 3 所示,解谱所得超精细参数列入表 1,表中同时列出粗晶<sup>[2]</sup>和非晶<sup>[7]</sup>的数据以供比较.

表 1 不同尺寸 BiFeO<sub>3</sub> 纳米微粒的室温 Mössbauer 参数

<i>D</i> (nm)	Subspectra	Relative intensity (%)	Line width (mm/s)	<i>IS</i> (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	<i>H<sub>i</sub></i> (T)
21	Sixtet	82	0.61±0.04	0.43±0.02	0.08±0.01	49.0±0.1
	Doublet	18	0.53±0.09	0.37±0.03	0.86±0.06	—
26	Sixtet	88	0.60±0.03	0.37±0.01	0.07±0.01	49.3±0.1
	Doublet	12	0.73±0.22	0.28±0.05	0.66±0.11	—
29	Sixtet	92	0.57±0.02	0.44±0.01	0.07±0.01	49.5±0.1
	Doublet	8	0.65±0.25	0.39±0.06	0.58±0.13	—
Coarse-grained <sup>[2]</sup>	Sixtet	100	0.4	0.3	-0.13-0.4	49.9
Amorphous <sup>[7]</sup>	Doublet	100	0.45±0.02	0.29±0.02	0.85±0.02	—

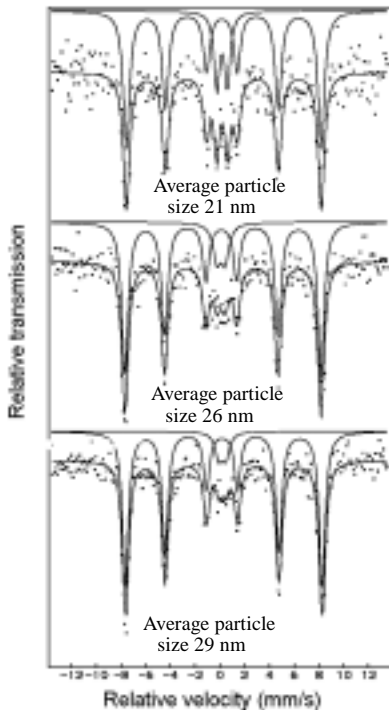


图 3 BiFeO<sub>3</sub> 纳米微粒的室温 Mössbauer 谱  
Fig.3 Room temperature Mössbauer spectra of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles

可以看到,各套谱均可分解为在超精细磁场作用下发生塞曼分裂的六线谱和只发生电四极分裂的超顺磁双线谱两套子谱.超顺磁子谱来源于样品中超顺磁临界尺寸以下的颗粒的贡献,其强度随平均颗粒尺寸的增大而降低.两套子谱的同质异能位移 *IS* 均属于 Fe<sup>3+</sup> 范围,但双线谱的同质异能位移略小于六线谱的同质异能位移,说明超顺磁颗粒中 Fe<sup>3+</sup> 的配位数比大颗粒中低.还可以看到,双线谱的电四极分裂  $\Delta E_Q$  大致可与非晶样品相比拟,且随着颗粒尺寸的增大而减小.其主要原因在于,超顺磁颗粒具有高的比表面,而表面上大量不饱和键的存在使得 Fe<sup>3+</sup> 的配位数降低,偏离了氧八面体配位.

### 3.2 磁性

不同颗粒尺寸的 BiFeO<sub>3</sub> 纳米微粒样品零场磁化率  $\chi_{AC}$  随温度的变化显示,温度从 295 K 降至 4.2 K,  $\chi_{AC}$  单调下降,表现出反铁磁结构的性能变化特点,反铁磁转变温度高于室温.而  $\chi_{AC}$  值的大小则处于弱铁磁性的数量级范围.样品的室温磁化曲线如图 4 所示.在磁化初始阶段,磁化强度 *M* 随外加磁场 *H* 呈上凸型非线性变化,再次给出了弱铁磁性的证据.随外加磁场进一步增大,弱铁磁性达到饱和,只剩下反铁磁的贡献, *M* 呈线性增长,可表述为如下形式:

$$M = M_s + \chi_{AFM} H, \quad (1)$$

式中  $M_s$  为弱铁磁性的自发磁化强度,  $\chi_{AFM}$  为反铁磁磁化率.而单晶样品的 *M* 随 *H* 呈线性增长<sup>[5]</sup>,常规粗晶样品的 *M* 随 *H* 呈下凹型走势<sup>[6]</sup>.

弱铁磁性的直接证据是磁滞回线,图 5 示出了 21 nm 样品 4.2 K 和 295 K 的磁滞回线.可见磁滞回线完整闭合,且具有较好的对称性.随温度升高,自发磁化强度明显降低,磁滞回线变窄,剩余磁化强度和矫顽力减小约一个数量级,这进一步显示出弱铁磁性随温度显著变化的特点.

测得不同温度下的等温磁化曲线,据式(1),得到  $M_s$  随温度 *T* 的变化,如图 6 所示.可见在 50 K 以上,所有样品的  $M_s$  几乎都随 *T* 的升高呈线性下降,明显偏离常规弱铁磁性体系  $M_s$  随  $T^2$  递减的规律<sup>[9]</sup>.这可能是纳米微粒的特殊效应引起的.

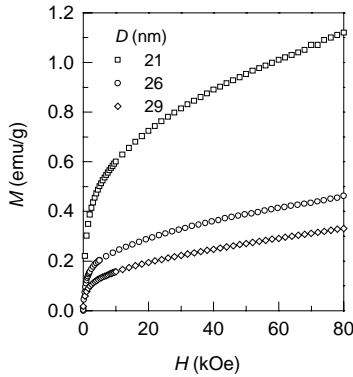


图4 BiFeO<sub>3</sub> 纳米微粒的室温磁化曲线  
Fig.4 Magnetization curves of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles at room temperature

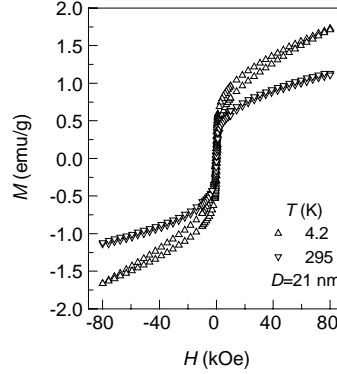


图5 BiFeO<sub>3</sub> 纳米微粒的磁滞回线  
Fig.5 Magnetic hysteresis loops of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles

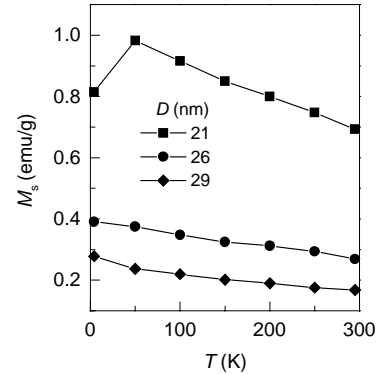


图6 BiFeO<sub>3</sub> 的  $M_s$  随  $T$  的变化  
Fig.6  $M_s$  vs.  $T$  of BiFeO<sub>3</sub> with various particle sizes

BiFeO<sub>3</sub> 纳米微粒显示出不同常规材料的特点, 观察到了明显的弱铁磁性, 且弱铁磁性的自发磁化强度和零场磁化率均随颗粒尺寸的减小而增大. 其可能的原因有三方面: 第一, 由 XRD 和 TEM 分析, 样品颗粒呈单晶单畴状态, 纳米微粒的小尺寸破坏了 BiFeO<sub>3</sub> 中异乎寻常长的螺旋周期 (62 nm<sup>[4]</sup>), 使其磁结构偏离完全补偿性的空间调制螺旋磁结构. 第二, 颗粒小, 比表面大, 表面原子间距大, 配位数低, 原子排列对称性低, 失配键多. 从表 1 的穆斯堡尔参数结果还可以看到, 六线谱的超精细磁场  $H_i$  随颗粒尺寸的减小而连续降低, 说明小颗粒内的自旋倾斜较大. 此外, 所有的六线谱都具有较大的线宽和较小的电四极分裂  $\Delta E_Q$ , 说明自旋倾角存在一个较宽范围的分布. 第三, BiFeO<sub>3</sub> 的 Fe<sup>3+</sup> 通过中间 O<sup>2+</sup> 而发生反铁磁超交换作用, 然而由于其晶体结构的低对称性, 各向异性超交换作用反对称部分的贡献, 使自旋偏离严格的反平行排列<sup>[10]</sup>. 颗粒尺寸减小带来内部晶体结构参数的变化, 晶胞棱长  $a$  增大, 棱间夹角  $\alpha$  更大程度地偏离 60°, 反铁磁超交换作用减弱, 反铁磁作用减弱带来铁磁序的相对增强. 所以总的结果是, BiFeO<sub>3</sub> 纳米微粒具有更为复杂的非补偿性的反铁磁结构, 产生微小净磁矩, 而呈现弱铁磁性. 而且该净磁矩随颗粒尺寸的减小而增大, 对外显示更强的弱铁磁性.

## 4 结论

62 nm 以下 BiFeO<sub>3</sub> 纳米微粒具有与同成份的粗晶和单晶样品显著不同的磁性特点, 显示出明显的弱铁磁性. BiFeO<sub>3</sub> 纳米微粒的弱铁磁性的自发磁化强度随温度的升高呈线性下降, 且不遵从常规弱铁磁性体系的  $T^2$  递减规律. 所以这些纳米微粒具有较粗晶和单晶更为复杂的非补偿性的反铁磁结构. 而且, 随着纳米微粒尺寸的下降, 晶格畸变、自旋倾斜和弱铁磁性均增大. 这可能是小尺寸效应和表面效应作用的结果.

### 参考文献:

- [1] Moreau J M, Michel C, Gerson R, et al. Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-ray and Neutron Diffraction Study [J]. J. Phys. Chem. Solids, 1971, 32: 1315–1320.
- [2] Blaauw C, van der Woude F. Magnetic and Structural Properties of BiFeO<sub>3</sub> [J]. J. Phys. C: Solid State Phys., 1973, 6: 1422–1431.
- [3] Turov E A. Physical Properties of Magnetically Ordered Crystals [M]. New York: Academic Press, 1965. 81.
- [4] Sosnowska I, Peterlin-Neumaier T, Steichele E. Spiral Magnetic Ordering in Bismuth Ferrite [J]. J. Phys. C: Solid State Phys., 1982, 15: 4835–4846.
- [5] Gabbasova Z V, Kuz'min M D, Zvezdin A K, et al. Bi<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (R=Rare Earth): A Family of Novel Magneto Electrics [J]. Phys.

- Lett. A, 1991, 158: 491–498.
- [6] Banerjee B, Sharma J, Lahiry S. Thermoremanent Magnetization in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  System [J]. *Phys. Status. Solidi. B*, 1981, 105: 275–283.
- [7] Nakamura S, Soeya S, Ikeda N. Spin Glass Behavior in Amorphous  $\text{BiFeO}_3$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, 74(9): 5652–5657.
- [8] Achenbach G D, James W J, Gerson R. Preparation of Single-phase Polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$  [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, 50: 437.
- [9] Turov E A. *Physical Properties of Magnetically Ordered Crystals* [M]. New York: Academic Press, 1965. 108.
- [10] Moriya T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism [J]. *Phys. Rev.*, 1960, 120(1): 91–98.

## Weak Ferromagnetism in Perovskite-type Bismuth Ferrite Nanoparticles

HE Hai-ying, KOU Xin-li, LI Jian-gong

(*Institute of Materials Science and Engineering, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000, China*)

**Abstract:** A series of  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles were prepared by the sol–gel process. X-ray diffraction analysis shows that their rhombohedral crystal symmetry remains. However, as the particle size decreases, the edge length of the unit cell increases markedly and the angle between the edges deviates increasingly from  $60^\circ$ . Magnetic measurements show obvious weak ferromagnetism. The magnetization and magnetic susceptibility increase with decreasing particle size. The spontaneous magnetization of weak ferromagnetism decreases linearly with  $T$  instead of  $T^2$ . Mössbauer studies reveal that the spin canting angles in the smaller particles are bigger and have a wider distribution. The magnetic structure in these particles is a complicated uncompensated antiferromagnetic spin arrangement. The relations between structure, magnetostructure, and weak ferromagnetism are discussed in terms of small size effect and surface effect.

**Key words:** ferrite; nanoparticle; weak ferromagnetism