

Study on the Preparation Method of BiFeO₃ Crystallite by Hydrothermal Method and Its Magnetism

Qingsheng Liu¹, Weini Chen¹, Hongri Liu^{2*}

¹Hubei Mechanical Industrial School, Huangshi

²Hubei Key Laboratory of Pollutant Analysis and Reuse Technology, Hubei Normal University, Huangshi

Email: lhr1229@126.com

Received: Sep. 28th, 2011; revised: Oct. 8th, 2011; accepted: Oct. 10th, 2011.

Abstract: An improved hydrothermal method was adopted to prepare BiFeO₃ crystallite using Bi(NO₃)₃·5H₂O, Fe(C₅H₇O₂)₃ as raw materials and 2-Aminoethanol as alkaline precipitant. The effects of the quantity of precursor precipitate, the concentration of mineralizer, and the reaction temperature on the morphology of products, size and structure were studied. The results showed that the size decreases with quantity of precursor precipitate, and increases with reaction temperature. XRD results indicated that pure BiFeO₃ can be obtained by the precursor with a concentration lower than 0.005 M reacting at 200°C. TEM results indicated that the BiFeO₃ nanoparticles present perfect mono-domain structure. Analyzing on magnetism showed that the BiFeO₃ nanoparticles present weak antiferromagnetic order.

Keywords: BiFeO₃ Powder; Hydrothermal Method; Ferromagnetism; Multiferroic

BiFeO₃ 微晶的水热制备工艺及其磁性研究

刘庆生¹, 陈位妮¹, 刘红日^{2*}

¹黄石职业技术学院, 黄石

²湖北师范学院污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室, 黄石

Email: lhr1229@126.com

收稿日期: 2011 年 9 月 28 日; 修回日期: 2011 年 10 月 8 日; 录用日期: 2011 年 10 月 10 日

摘要: 采用 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 Fe(C₅H₇O₂)₃ 为原料, 乙醇胺为碱性沉淀剂, 用改进的水热法制备了 BiFeO₃ 微晶。研究了前驱体沉淀的量, 矿化剂浓度以及反应温度对产物形貌, 尺度以及结构的影响。BiFeO₃ 的尺度随反应前驱物的量增加而减小, 随反应温度增加而增加。XRD 研究表明在 200°C 的反应温度下, 当前驱物的浓度低于 0.005 M 时都能够获得纯的 BiFeO₃。而 TEM 结构分析表明 BiFeO₃ 纳米颗粒具有完整的单畴结构; 磁性分析表明纳米的 BiFeO₃ 颗粒具有弱的铁磁有序。

关键词: BiFeO₃ 粉体; 水热合成; 铁磁性; 多铁

1. 引言

多铁材料是一种同时具有铁磁、铁电、铁弹等多种铁性的材料, 这类材料且由于铁性的耦合协同作用, 还会产生新的磁电效应, 在新型磁电器件、多态信息储存器、新型记忆介质等高新技术领域具有巨大的应用前景^[1], 这使其成为近年来倍受关注的新型多功能材料。但是, 目前发现的单相多铁性材料的种类十分有限, 大

部分由铁电材料和磁性材料复合而成。在单相多铁材料中, BiFeO₃(BFO)具有高的反铁磁 Néel 温度($T_N \approx 370^\circ\text{C}$)和高的铁电 Curie 温度($T_C \approx 830^\circ\text{C}$)^[2-3], 是最具应用前景的多铁性材料。

对 BFO 的研究始于上世纪六十年代, 但是由于当时的制备技术方面的限制, 所制得的 BFO 样品往往存在着杂相、氧空位或 Fe 离子的价态波动(Fe³⁺、Fe²⁺)

等不足^[4], 从而造成大的漏导, 难以正确测量其铁电性能, 这在很大程度上限制了 BFO 应用。近年来, 随着制备技术的发展, BFO 的制备工艺不断得到改进, 使得人们能够制备出性能优良的 BFO 薄膜。另外, 通过对 BFO 进行大量掺杂改性, 也使 BFO 的电学性能得到了极大的改善。随着纳米材料制备技术的发展, 人们制备了 BFO 纳米颗粒^[5,6], 并观察到与块体样品不同的新性质。例如, BFO 纳米颗粒在室温下显示出弱铁磁性, 并且磁性随颗粒尺寸的减小而增大^[7]; 同时, BFO 纳米颗粒由于具有窄的带隙(2.18eV)和高的比表面积, 还表现出高效的可见光光催化活性^[8]。这些由纳米尺寸引起的新性质拓展了 BFO 的应用范围。

目前制备 BFO 纳米颗粒的方法主要有共沉淀法^[9]、微乳液法^[10]、燃烧合成法^[11]、聚合物辅助水热法^[12]以及溶胶-凝胶法^[13]等各种湿化学方法。目前, 水热法是一种最常用的 BFO 纳米颗粒的制备方法。其中最常用的原料为 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O, 在 12 M 的饱和 KOH 溶液中加热制备得到^[12]。也可以采用 FeCl₃ 和 Bi(NO₃)₃·5H₂O 为原料, 用 NaOH 为矿化剂制备 BFO 纳米颗粒^[14]。但是通常得到的 BFO 颗粒大小不均匀, 而且常常伴随有 Bi₂Fe₄O₉ 等杂相。Han 等用 NaOH 作为矿化剂, 通过加入 H₂O₂ 的方法, 制备了纺锤形的 BFO 纳米颗粒, 尺度约为 200 nm^[15]。而 Wang 等则通过加入 KNO₃ 作为辅助矿化剂的方法制备得到了 BFO 纳米粒子, 尺度为 50 nm^[16]。在 BFO 的水热制备方法中, 前驱物的性质对产物的性质起着非常重要的作用。本文报道了一种改进的水热制备方法, 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 Fe(C₅H₇O₂)₃ 为原料, 乙二醇甲醚为溶剂, 乙醇胺为碱性沉淀剂, 通过前驱物量的控制制备出了粒径均匀的球形纳米颗粒, 并对其磁性进行了研究。

2. 试验

2.1. 仪器和试剂

实验采用布鲁克公司 X 射线衍射仪进行粉体的结构和晶型分析; 采用日本 JEOL 公司的场发射扫描电子显微镜对试样进行表面形貌的观察; 采用日本 JEOL 公司的场发射透射电子显微镜对试样进行结构分析; 用美国 Quantum Design 公司的综合物性测量系统来测量试样的磁滞回线, 分析试样的室温磁性。用

傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力 5700)测试样品的红外光学特性。工作中用到的试剂有硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、乙酰丙酮铁(Fe(C₅H₇O₂)₃)、乙醇胺、氢氧化钾(KOH)、乙二醇甲醚和二次蒸馏水(H₂O)。

2.2. BiFeO₃ 的制备

分析纯 Fe(C₅H₇O₂)₃ 和 Bi(NO₃)₃·5H₂O 分别作为铁源和铋源, KOH 作为矿化剂。先称取一定量的 Fe(C₅H₇O₂)₃ 和 Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于乙二醇甲醚中, Bi(NO₃)₃·5H₂O、Fe(C₅H₇O₂)₃ 的摩尔比为 1:1。然滴入乙醇胺, 使溶液中的 Bi 和 Fe 完全沉淀, 然后加入二次蒸馏水反复清洗至中性, 同时去除有机成分。过滤, 将得到的沉淀加入到 40 mL, 12 M 的 KOH 溶液中, 搅拌均匀, 超声振荡 10 分钟。最后将配好的前驱物倒入 50 mL 的反应釜内, 填充度为 80%, 在设定的温度下反应 8 小时。产物用二次蒸馏水洗涤至中性, 在空气中自然风干以待测试。

3. 结果与讨论

3.1. BiFeO₃ 粉体的结构分析

图 1 为采用不同浓度的前驱物在 200℃ 反应 8 h 所得粉体的 XRD 图谱。从图中可看出, 所有的样品都具有较强的衍射峰, 当前驱物的浓度低于 0.125 M 时, 样品的 XRD 模式除了钙钛矿的衍射峰之外, 没有观察到 Bi₂₅FeO₄₀ 及其他杂相的衍射峰。因此在矿化剂的浓度为 12 M 时, 在较大的范围内反应物的浓度对产物的结构并不产生影响。在用本工作所采取的工艺可以制备得到纯的钙钛矿结构的 BiFeO₃。通过 200℃ 反应 8 小时, BFO 得到了充分的结晶, 从而获得了纯钙钛矿结构的粉体。样品的衍射峰都和卡片 ICSD73-0548 中的衍射峰相对应, 属于 R3m 空间群。

图 2 为 0.1 M 的前驱物在不同的反应温度下制备得到的 BFO 的 XRD 图。反应温度从 160℃ 到 240℃。由图可见, 在整个反应温度范围内都可以制备得到纯的 BFO。我们的结果与 Zhang 等的结果一致^[17]。他们在矿化剂的浓度为 12 M 时, 在 160℃ 的反应温度下也制备得到了纯的 BFO 微晶。160℃~240℃ 也是目前比较公认的获得纯 BFO 的反应温度。因此采用本工作中的制备工艺, 在较宽的温度范围内能够制得纯的 BFO。

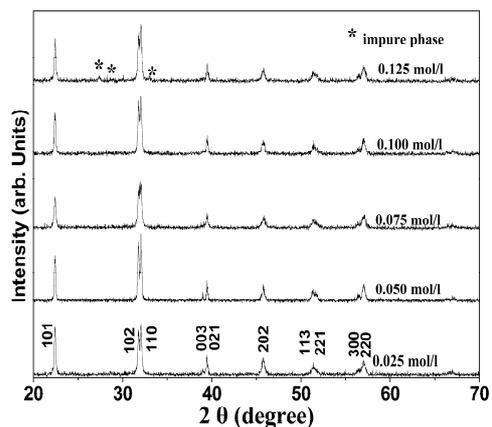


Figure 1. XRD patterns of BiFeO₃ prepared with precursors of different concentration kept at 200°C for 8 hours
图 1. 不同浓度的前驱物在 200°C 保温 8 h 制备得到的 BiFeO₃ 的 XRD 图谱

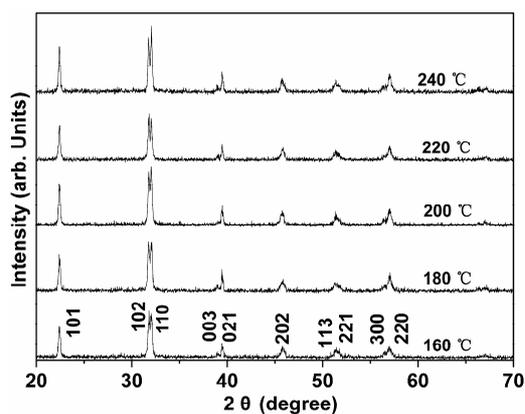


Figure 2. XRD patterns of BiFeO₃ prepared at different reaction temperature
图 2. 不同反应温度下制备得到的 BiFeO₃ 样品的 XRD 图

3.2. BiFeO₃ 的形貌分析

图 3 为 200°C 反应 8 h 的条件下制备得到的 BiFeO₃ 粉末的扫描电镜照片。图 3(a)~(d) 依次为 0.025 M~0.100 M 的前驱物沉淀反应得到的产物的 SEM 图。由图可见，不同浓度的前驱物反应得到的 BFO 微晶的尺度虽然有差异，但总体上都呈立方形貌。组成微球的纳米粒子具有立方的形貌。这是由于水热反应是在非受限制的均匀体系中进行，晶体的生长习性得到充分体现，晶核的异向性使晶粒择优取向生长，具有高表面能的(010)等晶面优先生长，最终得到了具有立方形状的晶粒。由图 3(a) 可见，由 0.025 M 前驱物制备得到的产物由大小约为 5 μm 的立方微晶组成，微晶的表面光滑。而 0.050 M 的前驱物制备得到的 BFO 微晶的大小约为 1 μm~2 μm，

仍呈立方结构。而当前驱物的浓度增加到 0.075 M 时，样品由尺寸为 600 nm~1 μm 的颗粒组成，颗粒的粒径分布较宽。对于 0.10 M 前驱体制得的产物，晶粒的尺度进一步减小至 200 nm~300 nm，而且形貌规则。总体上看，BFO 晶粒的尺度随前驱体的浓度增加而减小。根据 Han，用水热法制备的 BFO 晶粒的大小决定于 BFO 生长过程中的成核速度和生长速度。在前驱物浓度较低的情况下，BFO 的成核速度较慢，生长速度大于成核速度，因而能够生成大晶粒；而当前驱物的浓度较大时，反应过程中成核速度大于生长速度，生成的晶粒较细小^[15]。因此在本工作中，BFO 晶粒的尺度随前驱物浓度的增加而减少。

目前已有许多工作采用 KOH 作为矿化剂，Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Bi(NO₃)₃·5H₂O 作为原料制备 BFO 微晶，一般是先采用稀硝酸溶解原料，然后采用 KOH 沉淀，再清洗，最后加入 KOH 作为矿化剂，但是这种方法制备得到的 BFO 微晶往往形貌不规则，尺度分布较大。主要因为在水溶液中得到的沉淀粒径分布较大，形貌不规则，因而反应得到的产物也晶粒也较大且不规则；而我们工作中采用乙二醇甲醚为溶剂，采用碱性有机物乙醇胺作为沉淀剂则可使前驱物沉淀的颗粒大大减小，从而通过水热可以使得到的 BFO 晶粒的形貌得到有效的改善。

图 4 为用 0.01 M 的前驱体溶液在不同温度下制备的 BFO 的 SEM 图。图 4(a)~(d) 的反应温度分别为 160°C、180°C、200°C 和 220°C。由图可见，BFO 晶粒的尺度随反应温度的升高而增加，主要因为高温能增加前驱物的生长速度。在反应温度为 160°C 时制得的晶粒粒径分布较宽，从 100 nm~1 μm，而且形状不规则，为在较低的反应温度下晶粒生长不完善所致。而在 180°C 制得的晶粒为 200 nm~400 nm 的球形颗粒。当反应温度增加到 200°C 时，能够制得 200 nm~400 nm 的立方晶粒。在 220°C 是制得的微晶呈较复杂的形貌，主要的形貌为直径约 1 μm 的微球。

4. BiFeO₃ 的透射电镜分析

图 5 为 0.10 M 的前驱体在 180°C 反应 8 h 制得的 BFO 晶粒在室温下不同放大倍数的 TEM 照片。由图 5(a) 可见，BFO 由尺度为 200 nm~400 nm 的球形晶粒组成，此结果与图 3(b) 一致。图 4(d) 为 BFO 晶粒的高

倍透射电镜照片，由图可见，晶粒具有完整的单晶结构，晶面间距约为 3.96 Å，此结果与XRD(101)面间距 3.96 Å一致。因此本工作中的BFO纳米立方为Bi-Fe沿垂直于(101)面方向生长得到。

5. BiFeO₃ 的磁性分析

图 6 为 0.10 M 的前驱体在 180℃ 反应 8 h 制得的 BFO 晶粒的室温磁滞回线。由图可见，BFO 的磁化强度随外加磁场接近线性增加，在 2 T 的外加磁场作用下没有达到饱和。剩余磁化强度接近 0，表现出超顺磁的特性。这是因为 BFO 在室温下具有 G 型结构反铁磁有序^[1]，剩余磁化强度较小。同时我们制备得到的样品尺度约为 200 nm~400 nm，这又进一步限制了其剩磁，因此可以观察到不饱和的超顺磁特性的磁滞回线。本工作中的 BFO 微晶在 2T 的外磁场下磁化强度约为 0.175 emu/g，此结果与 Hojamberdiev 等用水热法制备的 La 的结果接近^[18]。

6. 结论

采用 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 Fe(C₅H₇O₂)₃ 为原料，乙醇胺为碱性沉淀剂，用改进的水热法制备了 BiFeO₃ 微晶。研究了前驱体沉淀的量，矿化剂浓度以及反应温度对产物形貌，尺度以及结构的影响。结果表明 BiFeO₃ 微晶的尺度随前驱物浓度的增加而减小，主要是因为 BiFeO₃ 的尺度由反应过程中成核速度和生长

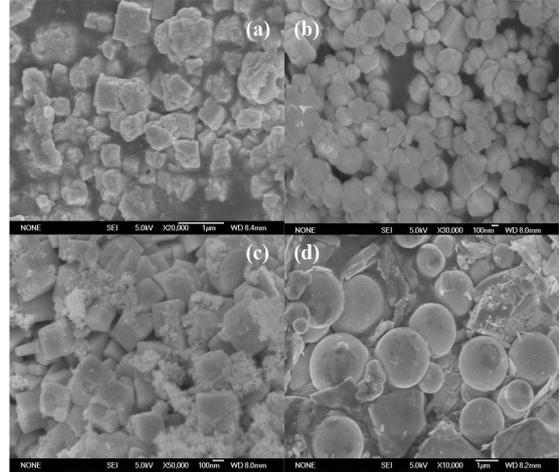


Figure 4. SEM photos of BiFeO₃ crystallites prepared in different temperature
图 4. 不同温度下制备的 BiFeO₃ 微晶的 SEM 图

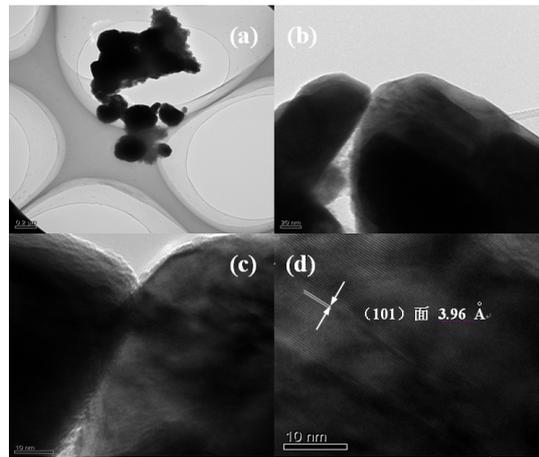


Figure 5. TEM photos of BFO prepared with 0.1 M precursor by reacting under 180℃ for 8 h
图 5. 0.1 M 的前驱体在 180℃ 反应 8 h 制得的 BFO 晶粒的 TEM 图

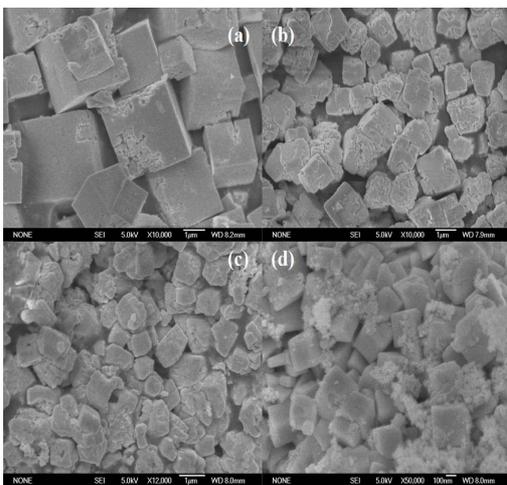


Figure 3. SEM photos of BiFeO₃ prepared with different precursor (a) 0.025 M; (b) 0.050 M; (c) 0.075 M; (d) 0.10 M
图 3. 不同浓度的前驱体制备 BiFeO₃ 的扫描电镜图(a)0.025 M; (b) 0.050 M; (c) 0.075 M; (d) 0.10 M

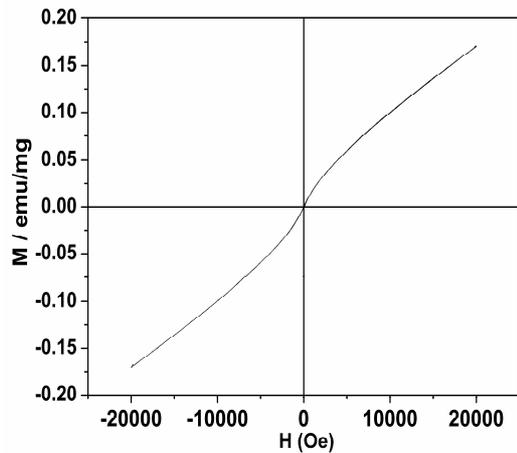


Figure 6. Magnetic hysteresis loops of BiFeO₃
图 6. BiFeO₃ 的磁滞回线

速度共同决定。XRD 研究表明在 200℃ 的反应温度下, 当前驱物的浓度低于 0.005 M 时都能够获得纯的 BiFeO₃。而 TEM 结构分析表明 BiFeO₃ 纳米颗粒具有完整的单畴结构; 磁性分析表明纳米的 BiFeO₃ 颗粒具有弱的铁磁有序。

7. 致谢

本工作得到教育部科学研究重点项目资助, 项目编号(209077)。

参考文献 (References)

- [1] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, et al. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, 299(5613): 1719-1722.
- [2] T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin and S. W. Cheong. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃. *Science*, 2009, 324(5923): 63-66.
- [3] W. Eerenstein, N. D. Mathur and J. F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006, 442 (7104): 759-765.
- [4] G. L. Don, G. K. Min, R. G. San, et al. Epitaxially grown La-modified BiFeO₃ magnetoferroelectric thin films. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(22): 1-3.
- [5] Y. Wang, G. Xu, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, P. Du, G. Shen and G. Han. Mineralizer-assisted hydrothermal synthesis and characterization of BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(8): 2615-2617.
- [6] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che and Z. Meng. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 291(1): 135-139.
- [7] Y. Wang, G. Xu, L. Yang, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, P. Du, G. Shen and G. Han. Alkali metal Ions-assisted controllable synthesis of bismuth ferrites by a hydrothermal method. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (11): 3673-3675.
- [8] C. M. Cho, J. H. Noh, I. S. Cho, J. S. An, K. S. Hong and J. Y. Kim. Low-temperature hydrothermal synthesis of pure BiFeO₃ nanopowders using triethanolamine and their applications as visible-light photocatalysts. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(11): 3753-3755.
- [9] 谈国强, 博海洋, 苗鸿雁, 夏傲, 贺中亮. 共沉淀法制备 BiFeO₃ 粉末[J]. *人工晶体学报*, 2010, 39: 154-157.
- [10] N. Das, R. Majumdar, A. Sen and H. S. Maiti. Nanosized bismuth ferrite powder prepared through sonochemical and microemulsion techniques. *Materials Letters*, 2007, 61(10): 2100-2104.
- [11] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen and H. S. Maiti. Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by soft chemical route. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(5): 1349-1352.
- [12] J. K. Kim, S. S. Kim and W. J. Kim. Sol-Gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃. *Materials Letters*, 2005, 59(29-30): 4006-4009.
- [13] 苗鸿雁, 李佳, 谈国强, 梁云鹤, 张卫霞. 掺镧 BiFeO₃ 粉体的水热合成及性能研究[J]. *压电与声光*, 2009, 31(3): 389-391.
- [14] J. T. Han, Y. H. Huang, X. J. Wu, C. L. Wu, W. Wei, B. Peng, W. Huang and J. B. Goodenough. Tunable synthesis of bismuth ferrites with various morphologies. *Advanced Materials*, 2006, 18(16): 2145-2158.
- [15] H. Zhang, K. Kajiyoshi. Hydrothermal synthesis and size-dependent properties of multiferroic bismuth ferrite crystallites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(11): 3842-3849.
- [16] M. Hojamberdiev, Y. Xu, F. Wang, W. Liu and J. Wang. La-Modification of multiferroic BiFeO₃ by hydrothermal method at low temperature. *Inorganic Materials*, 2009, 45(10): 1183-1187.