

钡掺杂的BiFeO₃磁性的电场调制研究

陈阳, 霍冠忠, 徐宏宇, 叶晴莹, 陈水源*

福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福建 福州

收稿日期: 2023年3月13日; 录用日期: 2023年4月12日; 发布日期: 2023年4月19日

摘要

用溶胶-凝胶法制备了Ba掺杂BiFeO₃ (Bi_{0.9}Ba_{0.1}FeO₃)陶瓷样品, 对样品进行了结构表征与性能测试。X射线衍射和Raman光谱测试表明, Bi_{0.9}Ba_{0.1}FeO₃陶瓷样品具有纯相结构。磁滞回线和电滞回线测试结果证明了Bi_{0.9}Ba_{0.1}FeO₃具有良好的铁磁性和铁电性。其磁性增强源于Ba掺杂破坏了BiFeO₃晶格原有的空间反演对称结构。通过外加不同电场测试样品的磁滞回线, 发现电场会通过改变Bi_{0.9}Ba_{0.1}FeO₃晶格畸变程度, 从而调制铁电畴极性, 铁电畴的转动会带动易磁化轴方向发生转动, 从而引起磁性变化。证明了电场可以通过调控Bi_{0.9}Ba_{0.1}FeO₃的电极化强度而改变磁特性, 为进一步磁电性能调控及多态存储的应用提供了实验基础。

关键词

Bi_{0.9}Ba_{0.1}FeO₃, 磁电耦合, 多态存储

The Modulation Effect of Electric-Field on Magnetic Properties of Ba-Doped BiFeO₃

Yang Chen, Guanzhong Huo, Hongyu Xu, Qingying Ye, Shuiyuan Chen*

Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian

Received: Mar. 13th, 2023; accepted: Apr. 12th, 2023; published: Apr. 19th, 2023

Abstract

The multiferroic Bi_{0.9}Ba_{0.1}FeO₃ ceramic sample has been prepared by the sol-gel method. The structure and physics properties of the sample were characterized. XRD and Raman measurements show that Bi_{0.9}Ba_{0.1}FeO₃ sample with relatively pure phase is prepared. Magnetic hysteresis

*通讯作者。

loop and ferroelectric hysteresis loop prove that $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ has good ferromagnetic and ferroelectric properties. The reason is that Ba doping destroys the original spatial inversion symmetric structure of BiFeO_3 lattice and enhances ferromagnetic and ferroelectric domain polarity. By applying different electric fields to the hysteresis loops of samples, it is found that the electric field can adjust the ferroelectric domain polarity by changing the lattice distortion of $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$, and the rotation of ferroelectric domain will drive the direction of easy magnetization axis to rotate, thus causing magnetic changes. It is proved the modulation effect of electric field on magnetization by regulating the electric polarization intensity of $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$, which provides an experimental basis for the further regulation of magnetoelectric performance and the application of multi-state storage.

Keywords

$\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$, Magneto-Electric Coupling, Multi-State Storage

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着科学技术的发展,人们对器件小型化的要求越来越高,传统单一性质的材料很难满足人们的需求,因此人们开始研究同时具有两种或两种以上功能的新材料,以研制能同时实现多种功能的新型器件[1]。同时具备铁电、铁磁、铁弹等两种或以上铁性的多铁材料就是其中典型的代表[2]。

目前发现的多铁性材料绝大部分只在极低温下才表现出铁电性和磁性的共存,这给实际应用带来了很大的困难。因此现在研究最多的是磁电复合材料,即在一层铁电性材料上加一层铁磁性材料,例如 Co/PZT 复合膜[3] [4],虽然磁化和铁电极化较强,但复合相之间还存在共烧匹配、界面扩散,从而制约材料的磁电耦合性能[5]。而大部分多铁性磁电单相材料的磁化和铁电极化都很小[6],例如 $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜在 3 K 的低温条件下才具有多铁性[7] [8],远达不到应用的要求。因此,室温下同时具有较强磁化强度和铁电极化及其耦合性能的 BiFeO_3 (BFO)引起了人们的广泛研究[9] [10]。 BiFeO_3 是典型的钙钛矿 ABO_3 结构,斜六方晶格, $R3c$ 空间群,人们通过 A、B 位掺杂,改变 BiFeO_3 空间反演对称结构[11],以此来减少漏电流,提高铁电、铁磁性质。多铁材料电极化与磁矩间可以相互调控[12]这一特性,为新一代存储器件提供了更多的自由度,可以用于实现多态存储[13]。

本实验采用传统的溶胶-凝胶法制备了钡掺杂的 BiFeO_3 陶瓷样品,并使用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱仪(Raman)、铁电综合测试系统和完全无液氮综合物性测量系统(PPMS)等分析手段对 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ (BBFO)样品的晶体结构、铁电性和铁磁性进行分析,为后续的研究和应用提供实验基础。

2. 实验

2.1. 样品制备

本实验采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 材料前驱体,将硝酸铋、硝酸钡、硝酸铁按分子式中阳离子物质的量之比称量并先后加入适量乙二醇中,搅拌至完全溶解得到溶液 A;称取适当比例柠檬酸加入去离子水中搅拌至完全溶解得到溶液 B;将溶液 A 缓慢地加入到溶液 B 充分均匀混合,得到溶液 C,置入 $80^\circ\text{C}\sim 85^\circ\text{C}$ 水浴锅水浴搅拌直到形成红褐色湿凝胶,放入 120°C 鼓风干燥箱中干燥 2~3 天,得到疏松

多孔的红褐色干凝胶。在 400°C 下热处理 3 h 去除有机物，得到 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 材料前驱体粉末。将其研磨成精细粉末，压片后快速放入 625°C 马弗炉中进行退火处理 10 min，快速降至室温，得到 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷样品。

随后使用 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV)测试样品的结构、拉曼光谱仪(Raman, HR Evolution)对样品进行 Raman 检测，铁电综合测试系统(美国, Radiant)测试样品的电滞回线，完全无液氦综合物性测量系统(PPMS, Dynacool)测试样品的磁滞回线。

2.2. 结构表征

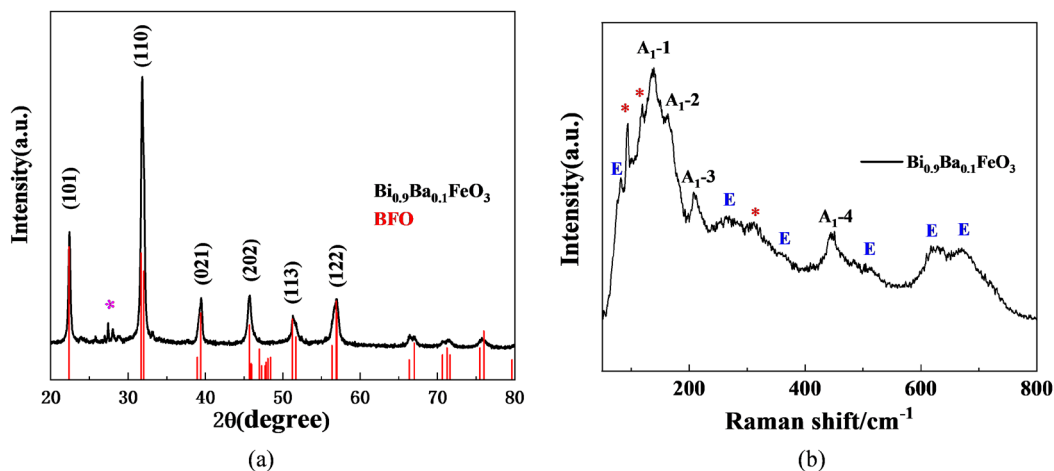


Figure 1. (a) XRD and (b) Raman pattern of $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ samples

图 1. $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 样品的(a) XRD 图谱和(b) 拉曼光谱

图 1(a)为 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 样品的 XRD 图谱，其中 22.46°和 31.88°两处出现明显的 BBFO 主峰，其余 39.56°，45.89°，51.37°，57.05°，66.41°，71.33°，75.87°处都有较为明显的特征峰出现。经与标准 PDF 卡片对比可知，除了图中 27.46°左右的位置出现很弱的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 峰外，没有出现其他杂峰。

拉曼光谱对于分子键合以及样品的结构非常敏感，对与入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动方面信息，为进一步分析 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的分子结构特性，我们对 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 样品测试了拉曼光谱，结果如图 1(b)所示。4 个 A₁ 振动模和 6 个 E 模与铁酸铋的研究相符[14]，其中在 92 cm⁻¹、117 cm⁻¹、313 cm⁻¹位置产生了新的振动模式，这证明 Ba 离子部分替代了 Bi 离子使晶格产生畸变，进而使部分晶格声子振动模被抑制而产生简并振动模。

2.3. 铁磁性、铁电性

图 2(a)为在 300 K 下 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的磁滞回线和不同扫描电场下的电滞回线，依据矫顽力 $H_C = (H_C^+ - H_C^-)/2$ 和剩余磁化强度 $M_r = (M_r^+ - M_r^-)/2$ ，可以得到 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的矫顽力达到 300 Oe，剩余磁化强度 M_r 为 0.851 emu/g，与 BiFeO_3 相比[9]，Ba 掺杂明显提升了铁酸铋体系的磁性，结合图 1 的 XRD 图谱和拉曼测试结果，其原因在于 Ba 离子的加入破坏了晶格原有的周期性反铁磁螺旋磁结构[15]，增强了 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的磁性。 BiFeO_3 作为一种反铁磁材料，其固有磁矩主要取决于材料的 Fe 离子。近邻的两个 Fe 离子呈反自旋排列，故而形成了 G 型反铁磁序。近年来，大量的研究表明，A 位替代会破坏 BFO 的反铁磁序。同样，Ba 掺杂导致 Fe-O-Fe 键角发生改变，导致 Fe 离子和 Fe 离子之间的反自旋被破坏，反铁磁性被破坏，释放出更多的磁矩。

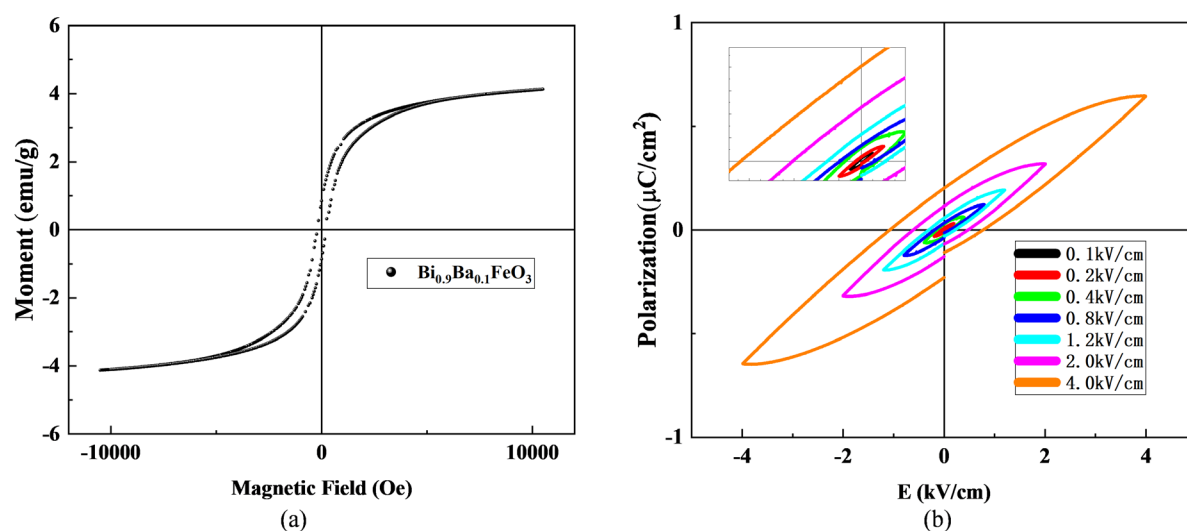


Figure 2. Room-temperature magnetic hysteresis loop (a) and ferroelectric hysteresis loop under different scanning electric fields (b) of $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$

图 2. 室温下 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的(a) 磁滞回线和(b) 不同扫描电场下的电滞回线

图 2(a)为样品在 300 K 下分别以不同扫描电场下测试得到的电滞回线。根据谢元涛等[16]的研究, 掺杂会增强铁酸铋的剩余极化强度, 减小漏电流。从图中可以看到, 样品表现出了明显的铁电性, 随着扫描电场从 0.1 kV/cm 到 4.0 kV/cm, 样品的饱和极化强度 P_s 、剩余极化强度 P_r 、矫顽场 E_c 分别从 0.0165 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、0.0063 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、0.0335 kV/cm 增大到 0.6413 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、0.2036 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、1.060 kV/cm。

2.4. 铁磁性的电场调控

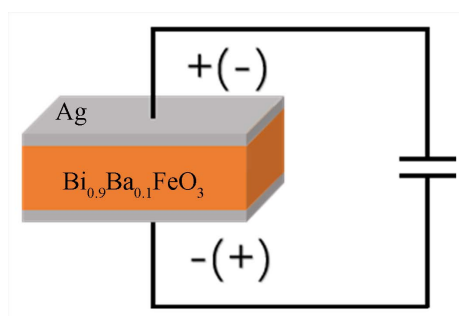


Figure 3. Sample structure of $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ for electric field application

图 3. 用于加电场的 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 样品结构

对样品进行上下表面加电场处理 60 分钟后撤去电场, 然后测试其磁滞回线, 电场调制下样品磁性测试的结构示意图如图 3 所示。首先将厚度约为 0.5 mm 的样品上下两表面均匀涂上银浆, 用钢粒引出铂丝, 固定在样品杆上, 使用稳压电源加电场, 再用 PPMS 测试其在 300 K 温度下的磁滞回线, 结果如图 4 所示。

图 4(a)是从 0 kV~4 kV 电场极化下的磁滞回线, 图 4(b)是从 0 kV~-4 kV 电场极化下的磁滞回线, 从图中可以看出, 矫顽力随着电场的增加先增大后减小。为进一步探究二者关系, 取矫顽力, 给出了矫顽力 $[H_C = (H_C^+ - H_C^-)/2]$ 对外加电场变化的响应曲线, 如图 5 所示。可以看出, 未施加外加电场极化时, $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的矫顽力 H_C 约为 300 Oe, 随着电场强度的增加矫顽力逐渐减小, 经过 0.8 kV/cm 电场极化

后, $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的矫顽力 H_C , 达到最小值约为 289 Oe, 随后随着外电场的增大, 样品的矫顽力开始增大, 反向加电场时, 趋势基本与正向电场对称, 随着电场强度的增加矫顽力逐渐减小, 经过 -0.4 kV/cm 电场极化后, $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的矫顽力 H_C 达到最小值约为 287 Oe, 随后随着外电场的增大, 样品的矫顽力开始增大。

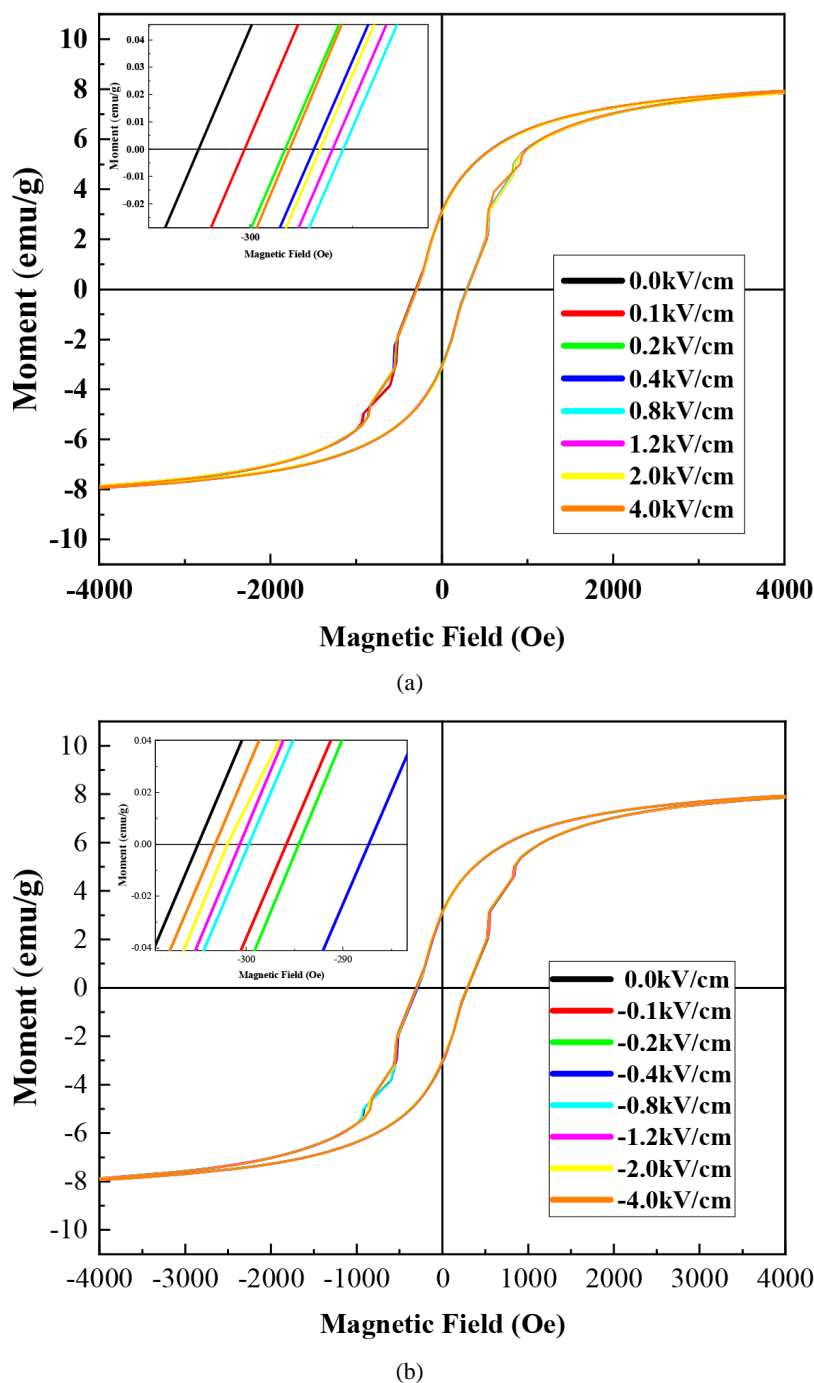


Figure 4. Magnetic hysteresis loop of $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ under different electric fields (a) positive electric field and (b) negative electric field

图 4. 不同电场下 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的磁滞回线(a) 正电场和(b) 负电场

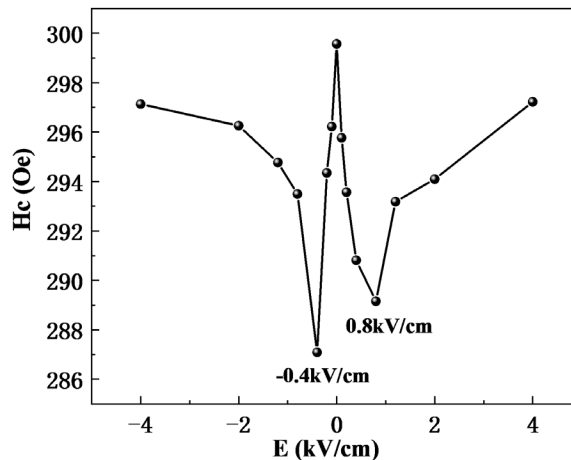


Figure 5. Curve of H_C change with external electric field
图 5. 矫顽力 H_C 随外电场变化曲线图

从矫顽力随着外电场变化的响应可以看出, 电极化的方向和大小会影响 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的磁特性。铁磁材料的矫顽力主要来源于反磁化过程中不可逆畴壁位移和磁畴转动的阻力, 没有反磁化核形成时畴壁位移很难发生, 此时反磁化过程是通过磁畴转动来实现的, 对磁畴转动的阻碍主要是各种磁各向异性的影响[17], 材料的总矫顽力可以用公式表示为:

$$H_c \approx a \frac{K_1}{\mu_0 M_s} + b(N_{\perp} - N_{\parallel})M_s + c \frac{\lambda_s \sigma}{\mu_0 M_s} \quad (1)$$

式中, 右边三项依次为磁晶各向异性、形状各向异性和应力各向异性的贡献, a 、 b 、 c 是和晶体结构颗粒取向分布有关的系数, 对于制备好的有具体形状的块体材料, 形状各向异性和应力各向异性表现不是很明显, 对磁各向异性的影响可以忽略, 对公式 1 的后两项几乎没有影响。根据图 4 给出了测试的磁滞回线, 从图中可以看出, 材料的饱和磁化强度 M_s 变化很小, 所以矫顽力的大小与磁晶各向异性常数 K_1 有关。外加电场改变了样品电极化的方向和大小, 样品的电极化方向与易磁化轴垂直, 铁电畴的转动会引起 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 内部晶体结构的变化, 带动易磁化轴的转动, 易磁化轴的转动引起晶体磁晶各向异性常数 K_1 发生变化。结合矫顽 H_C 随外电场变化图可知随着外电场强度的增加, 易磁化轴的转动引起磁晶各向异性常数 K_1 先减小后增大, 因此导致矫顽力先减小后增大[18] [19], 这也进一步证明了电极化与磁极化之间的耦合作用。

3. 结论

实验采用溶胶凝胶法制备了 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷样品, 探究了 Ba 离子掺杂对 BiFeO_3 磁性的影响。结合 XRD 图谱和拉曼光谱分析可知, Ba 元素掺杂通过破坏 BiFeO_3 晶格的空间反演对称结构, 破坏了 BiFeO_3 的反铁磁序, 释放出更多的磁矩, 使 BiFeO_3 在室温下呈现了更强的铁磁性和铁电性。此外, 外加电场通过驱使铁电畴转动, 引起 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 内部晶体结构的变化, 带动易磁化轴转动, 结果表明, 在正向电场增加时, 矫顽力从最开始的 300 Oe 先减小到 0.8 kV/cm 电场下的 289 Oe, 之后随着电场的增加, 矫顽力开始上升; 在反向电场增加时, 矫顽力从 300 Oe 先减小到 -0.4 kV/cm 电场下的 287 Oe, 之后随着电场的增加, 矫顽力上升。实验结果表明外加电场改变了其磁性特征, 即电场可以通过调控 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的电极化强度而改变样品的矫顽力。这一结果使 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ 在多铁材料存储器件领域的应用具有广阔的前景, 为进一步磁电性能研究及应用提供了实验基础。

基金项目

本工作得到了国家自然科学基金(编号: 11004031)、福建省自然科学基金(编号: 2020J01192, 2021J01191)和国家级大学生创新创业训练计划项目(编号: FJNU202110394016, cxxl-2022170)的资助。

参考文献

- [1] 杨憺. A 位掺杂的铁酸铋纳米粒子的制备和多铁性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2011.
- [2] 岳文锋, 俞亮, 郭全胜, 贾婷婷, 于淑会. 多铁性材料的应变调控[J]. 人工晶体学报, 2022, 51(1): 154-169. <https://doi.org/10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2022.01.004>
- [3] 施展, 王翠萍, 刘兴军, 南策文. 基于磁电复合材料的四态存储器[J]. 科学通报, 2008, 53(10): 1177-1179.
- [4] Stognij, A.I., Novitskii, N.N., Trukhanov, S.V., Trukhanov, A.V., Panina, L.V., Sharko, S.A., Serokurova, A.I., Poddubnaya, N.N., Ketsko, V.A., Dyakonov, V.P., Szymczak, H., Singh, C. and Yang, Y. (2019) Interface Magnetoelectric Effect in Elastically Linked Co/PZT/Co Layered Structures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **485**, 291-296. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.006>
- [5] 施科, 何泓材, 王宁. 多铁性磁电材料应用于存储技术的研究现状[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(11): 1792-1799.
- [6] 李妍, 付东旭, 张青松, 竺云. 单/双离子替代对铁酸铋薄膜性能影响的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(5): 10-17.
- [7] 裴明辉, 田瑜, 张金星. 钙钛矿型铁电氧化物表面结构与功能的控制及其潜在应用[J]. 物理学报, 2020, 69(21): 137-146.
- [8] Gajek, M., Bibes, M., Fusil, S., *et al.* (2007) Tunnel Junctions with Multiferroic Barriers. *Nature Materials*, **6**, 296-302. <https://doi.org/10.1038/nmat1860>
- [9] Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., *et al.* (2007) Room-Temperature Coexistence of Large Electric Polarization and Magnetic Order in BiFeO₃ Single Crystals. *Physical Review B*, **76**, Article ID: 024116. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.024116>
- [10] Akhtar, M., Saba, S., Arif, S., Mustafa, G.M., Khalid, A., Ali, G. and Atiq, S. (2020) Efficient Magnetoelectric Dispersion in Ni and Co Co-Doped BiFeO₃ Multiferroics. *Physica B: Condensed Matter*, **602**, Article ID: 412572. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412572>
- [11] 古丽妮尔·阿卜来提, 麦合木提·麦麦提, 阿比迪古丽·萨拉木, 买买提热夏提·买买提, 吴赵锋, 孙言飞. Ni 掺杂对 BiFeO₃ 薄膜晶体结构和磁性的影响[J]. 材料导报, 2019, 33(S1): 108-111.
- [12] 徐兴亮, 王晨宇, 李兴鳌. 钙钛矿型金属-有机框架化合物多铁性的研究进展[J]. 功能材料, 2023, 54(2): 2026-2035.
- [13] Wu, C.S., Liu, Q., Wang, Y., Chen, J.F., Qi, B.H., Zhang, H.W. and Liu, Y.L. (2019) Room-Temperature Nonvolatile Four-State Memory Based on Multiferroic Sr₃Co₂Fe_{21.6}O_{37.4}. *Journal of Alloys and Compounds*, **779**, 115-120. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.256>
- [14] Béa, H., Bibes, M., Petit, S., Kreisel, J. and Barthélémy, A. (2007) Structural Distortion and Magnetism of BiFeO₃ Epitaxial Thin Films: A Raman Spectroscopy and Neutron Diffraction Study. *Philosophical Magazine Letters*, **87**, 165-174. <https://doi.org/10.1080/09500830701235802>
- [15] 李方喆, 柯华, 张洪军, 等. 多铁性铁酸铋陶瓷研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2022, 43(3): 151-172. <https://doi.org/10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2022.03.001>
- [16] 谢元涛, 王凤起, 张弋泽, 蔡苇. 掺杂对铁酸铋薄膜漏电流及铁电性的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 33-38.
- [17] 严密, 彭晓领. 磁学基础与磁性材料[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2018.
- [18] 陈波, 杨詹詹, 王玉楹, 王寅岗. 退火时间对 Fe₈₀Si₉B₁₀Cu₁ 非晶合金纳米尺度结构不均匀性和磁性能的影响[J]. 物理学报, 2022, 71(15): 209-217.
- [19] Chiba, D., Kawaguchi, M., Fukami, S., *et al.* (2012) Electric-Field Control of Magnetic Domain-Wall Velocity in Ultrathin Cobalt with Perpendicular Magnetization. *Nature Communications*, **3**, Article No. 888. <https://doi.org/10.1038/ncomms1888>