

東南大學

硕士学位论文

掺杂 BiFeO_3 的制备及多铁性研究

专业名称: 凝聚态物理

研究生姓名: 郑晓红

导师姓名: 杨永宏 教授

徐庆宇 教授

THE PREPARATION AND MULTIFERROIC PROPERTIES OF BiFeO₃

A Dissertation Submitted to
Southeast University
For the Academic Degree of Master of Science

BY
Zheng Xiaohong

Supervised by
Professor
Yang Yonghong
Xu Qingyu

Department of Physics
Southeast University

2012

东南大学学位论文独创性声明

本人声明所提交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得东南大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名：_____日期：_____

东南大学学位论文使用授权声明

东南大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权东南大学研究生院办理。

研究生签名：_____导师签名：_____日期：_____

摘要

多铁性材料的研究是当今材料科学及凝聚态物理中一个宽广的新领域，蕴含着丰富的材料与物理研究课题。在众多的多铁性材料中， BiFeO_3 在室温以上能同时存在铁电性和反铁磁性，它是最可能被应用的多铁性材料。 BiFeO_3 具有空间群为 $R3c$ 的斜六方体结构。 BiFeO_3 在室温下具有铁电性(铁电居里温度为1100 K)和反铁磁性(奈尔温度为650 K)。然而现在纯相 BiFeO_3 的制备仍然是众多实验室中一个难点，铁磁性在室温下很微弱，并且其铁磁性来源不明，饱和的铁电回线也很难观测到。这些均与Bi容易挥发、Fe的价态容易波动有关。本论文中我们对纯相 BiFeO_3 制备方法进行了摸索，通过棉花模板法制备出饱和磁化强度(M_s)为3 emu/g的纯相 BiFeO_3 样品，最后我们通过La和Co离子共掺杂 BiFeO_3 来研究结构的变化对其多铁性质的影响。主要的工作内容如下：

(1). 我们以柠檬酸为络合剂，通过La掺杂及共掺杂的方法制备出纯相的样品。我们的研究发现Co离子掺杂 BiFeO_3 的增强铁磁性主要来源于离子掺杂诱导的结构畸变，从而压制了螺旋的磁矩结构，而Mn离子掺杂对 BiFeO_3 铁磁性的增强很小，主要是由于诱导的结构畸变非常小。La的掺杂和共掺杂虽然能有效的压制杂相的产生，但是对 BiFeO_3 以及Co掺杂 BiFeO_3 的铁磁性增强不大，但能有效的增强Mn掺杂的 BiFeO_3 的铁磁性。

(2). 我们通过用酒石酸代替柠檬酸作为络合剂的方法，制备出纯相的各种离子掺杂的 BiFeO_3 。

(3). 用棉花模板法成功在600 °C，用20%的稀硝酸清洗后制备出纯相的室温铁磁性比较强的多孔 BiFeO_3 样品。在室温下可以观察到增强的铁磁性，饱和磁化强度达到3 emu/g。这种磁性的增强可能是因为增强的双交换作用以及 Fe^{2+} -O- Fe^{3+} 倾角的增加。

(4). 利用以酒石酸作为络合剂的溶胶凝胶法我们制备出La和Co共掺杂的 BiFeO_3 ($(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$))。XRD和Raman确定了在 $x=0.2$ 的时候样品从六方相向四方相转变，带隙在 x 低于0.2的时候，随着 x 的增加而增加，但是 x 达到0.3的时候，带隙减小。结构的转变对样品的磁性有很大的影响，剩余磁化强度和饱和磁化强度在 x 达到0.1的时候是减小的，但是随着 x 的增大，它们又增强了，但是电极化强度则是相反的。同时随着La的掺杂量的增加，样品磁化反转的矫顽力逐渐变小。对于四方相的 $(\text{Bi}_{0.70}\text{La}_{0.30})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ，在室温的时候可以同时具有软磁的铁磁性和铁电性，这表明它具有潜在的多铁性应用。

关键词：多铁性； BiFeO_3 ；离子掺杂

Abstract

Nowadays, multiferroic materials have attracted intensive research interests due to their abundant physics and important potential applications. BiFeO₃ with coupled ferroelectric and magnetic ordering above room temperature has been considered to be the most likely candidate multiferroic material for daily applications. It has a rhombohedrally distorted perovskite structure with space group R3c. BiFeO₃ shows both ferroelectricity ($T_c=1100$ K) and antiferromagnetism ($T_N=650$ K) at room temperature. However, several obstacles have hindered the applications of BiFeO₃: the preparation of pure phase BiFeO₃ is still difficult; its ferromagnetic magnetization is very small at room temperature; the origin of its magnetism is unclear; the saturate ferroelectric hysteresis is difficult to be observed due to the large leakage current. All these problems are related to the volatility of Bi and the valence fluctuation of Fe. Thus, we have tried to find the efficient preparation methods for the pure phase BiFeO₃. Strongly enhanced room temperature ferromagnetism with saturate magnetization of 3emu/g at 300 K has been observed in porous BiFeO₃ prepared using cotton templates. Finally, we studied the influence of the structural transition on the multiferroic properties of BiFeO₃ by La and Co co-doping. The main work is listed as following:

(1). La doped BiFeO₃, Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃ and Bi(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃ ceramics have been prepared by sol-gel method with rapid sintering process. Small amount of La doping or codoping can effectively suppress the impurity phases in BiFeO₃. The magnetic measurements show that 10% La doping on Bi sites has little influence on the magnetic properties of BiFeO₃ and Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃, while significantly enhances the magnetization of Bi(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃. Raman measurements show large structural distortion by Co doping or La and Co codoping on BiFeO₃, which explains the significant enhancement of magnetization.

(2). We have prepared pure phase BiFeO₃ and its derivatives by tartaric acid modified sol-gel technique.

(3). The pure porous BiFeO₃ powders have been successfully synthesized with cotton template, followed by leaching with diluted 20% nitric acid. Strongly enhanced room temperature ferromagnetism with saturate magnetization of 3emu/g at 300 K has been observed. The enhanced

ferromagnetism has been attributed to the enhanced double exchange interaction with increased angle of $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$.

(4). The influence of structural transition on the multiferroic properties of BiFeO_3 has been studied by La and Co co-doping. The x ray diffraction patterns indicate a transition from rhombohedral structure to tetragonal structure at $x=0.20$, which has been confirmed by the Raman measurements. The band gap increases with increasing x to 0.20, and then decreases with further increasing x to 0.30. The structural transition has significant effects on the multiferroic properties. The remnant magnetization and saturate ferromagnetic magnetization decrease abruptly with increasing x to 0.10, and then gradually increase with increasing x up to 0.30. The coercivity is significantly reduced with increasing La doping concentration. The ferroelectricity is improved by La doping, and the polarization increases with increasing x to 0.10, then decreases with further increasing x up to 0.30. The simultaneous coexistence of soft ferromagnetism and ferroelectricity at room temperature in tetragonal $(\text{Bi}_{0.70}\text{La}_{0.30})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ indicates the potential multiferroic applications.

Key words: multiferroics; BiFeO_3 ; doping

摘要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
引言	1
1.1 多铁性材料	1
1.2 磁电多铁性材料研究简介	3
1.3 单相磁电多铁性材料	4
1.3.1 铁电性和铁磁性	4
1.3.2 多铁性材料的应用及研究现状	7
1.4 多铁性材料 BiFeO ₃	9
1.4.1 BiFeO ₃ 的结构	9
1.4.2 BiFeO ₃ 的磁性	10
1.4.3 BiFeO ₃ 的铁电性	11
1.4.4 BiFeO ₃ 的改性方法	12
1.4 本论文的主要意义	12
1.5 本论文的主要工作	13
第二章 实验原理及方法	14
2.1 引言	14
2.2 溶胶-凝胶法的原理	14
2.3 生物模板法的原理 ^[29]	16
2.4 实验表征手段	17
2.4.1 X 射线衍射(XRD)	17
2.4.2 振动样品磁强计(PPMS)	17
2.4.3 铁电特性测试	17
2.4.4 扫描电子显微镜(SEM)	18
2.4.5 拉曼光谱仪 (Raman)	18
2.4.6 紫外可见光光谱仪(UV-vis)	19
第三章 纯相 BiFeO ₃ 的制备及磁性研究	20
3.1 引言	20

3.2 溶胶凝胶法制备 BiFeO ₃ 及 La 掺杂及共掺杂 BiFeO ₃ 的实验过程	20
3.2.1 以柠檬酸为络合剂, 乙二醇为溶剂制备 BiFeO ₃ 的实验过程	20
3.2.2 酒石酸为络合剂制备 BiFeO ₃ 的实验过程	21
3.3 实验测试结果与分析	23
3.3.1 X 射线衍射(XRD)分析	23
3.3.2 柠檬酸+乙二醇方法制备样品的扫描电子显微镜(SEM)微观形貌分析	25
3.3.3 柠檬酸+乙二醇方法制备样品的 Raman 光谱分析	26
3.3.4 柠檬酸+乙二醇方法制备样品的磁性分析	29
3.4 本章小结	31
第四章 以棉花为模板制备多孔 BiFeO ₃ 及其铁磁性研究	33
4.1 引言	33
4.2 实验方法	33
4.3 实验结果与分析	34
4.3.1 棉花模板法制备样品的 X 射线衍射(XRD)分析	34
4.3.2 棉花模板法制备样品的扫描电子显微镜(SEM)微观形貌分析	35
4.3.3 棉花模板法制备样品的拉曼光谱(Raman)分析	36
4.3.4 棉花模板法制备样品的 xps 分析	37
4.3.5 棉花模板法制备样品的紫外-可见光光谱(UV-Vis)分析	38
4.3.6 棉花模板法制备样品的磁性分析	39
4.4 本章小结	41
第五章 (Bi _{1-x} La _x)(Fe _{0.95} Co _{0.05})O ₃ 的结构及多铁性研究	42
5.1 引言	42
5.2 实验方法	42
5.3 实验结果与分析	44
5.3.1 样品的 XRD 分析	44
5.3.2 样品的 Raman 光谱分析	45
5.3.3 样品的 UV-vis 光谱分析	46
5.3.4 酒石酸位络合剂的溶胶凝胶法制备样品的铁磁性分析	47
5.3.5 样品的铁电性分析	49
5.4 本章小结	50
第六章 总结与展望	52
6.1 总结	52

6.2 展望	53
参考文献	54
硕士期间发表论文	62
致谢	63

第一章 绪论

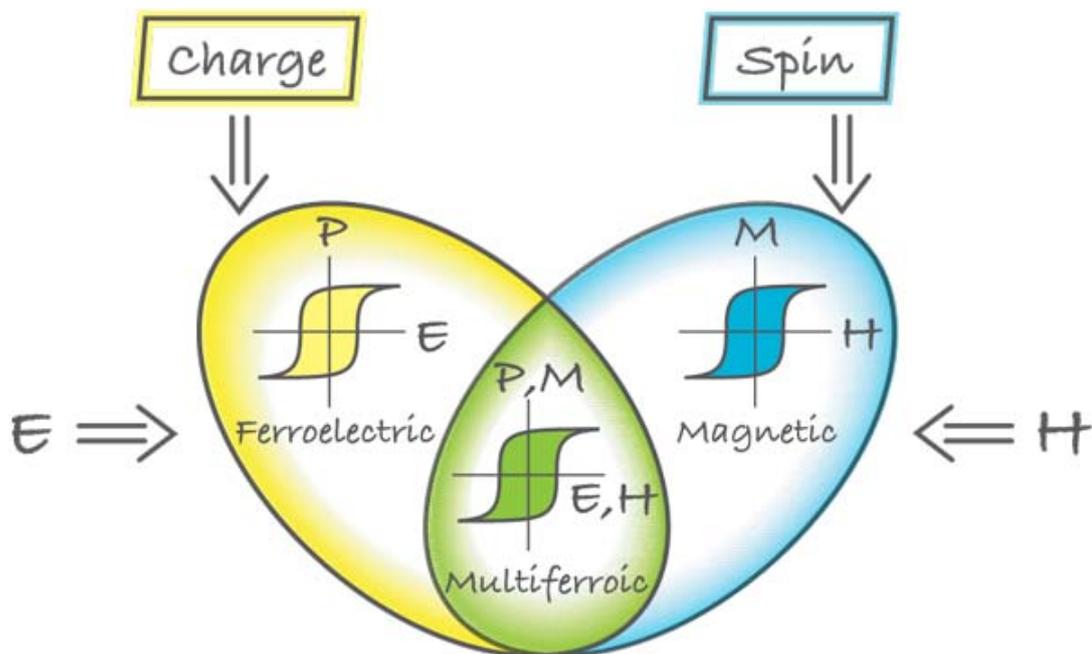
引言

磁性材料与电子材料已广泛应用于现代科技的各个领域，如新磁性材料的发现与性能提高使得信息存储介质往小型化、大容量方向发展；铁电材料由于其自发极化及电场作用下的极化反转，同时表现出形状的变化（铁弹性），因而在传感器、微控制以及声纳探测等领域扮演着重要的角色。近年来，随着集成铁电的应用和自旋电子学的飞速发展，对信息载体及传送、智能控制等所依赖的器件小型化、多功能化程度的要求越来越高，这一发展趋势再度引起人们对集多种多功能于一身的所谓的“多铁性”材料的广泛的研究。除了包含单一铁性特征，这类材料能通过不同铁性之间耦合作用产生一些新的功能，从而提高了材料的性能，并大大拓宽了材料的应用范围。本文主要研究包含铁磁、铁电性质的多铁性材料 BiFeO_3 。

1.1 多铁性材料

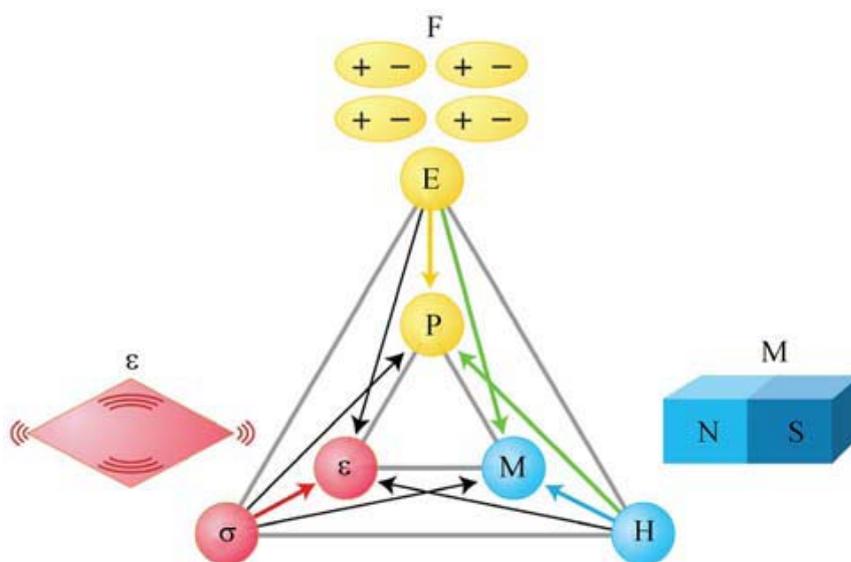
在1894年居里就通过对称性的理论预测了在自然界中存在磁电效应，并且在1960年科学家们发现了单晶 Cr_2O_3 材料在80K到330K的温度范围内存在磁电效应，从而由此引发了探寻磁电效应的热潮，并相继在反铁磁材料、混合钙钛矿型磁性铁电材料及亚铁磁材料中发现了比较微弱的磁电效应。1970年，Aizu认为铁电、铁磁、铁弹三种性质中包含相似点，并将这种具有的相似点的三种性质将其归结为一类，提出了铁性材料（ferroics）的概念。1994年瑞士的Schmid明确提出了多铁性材料（multi-ferroic）的概念^[1]，指具有两种或两种以上初级铁性体特征的单相化合物，如铁弹-铁电体、铁弹-铁磁体等,如图1.1.1所示^[2]。我们知道，同时具有多种铁性的材料只是其中很小的一部分，并且在这部分材料中，由于多种物理效应同时处于一个体系，一定程度上会产生相互作用，因此，为实现不同功能间的相互调控提供了必要的载体。对这些材料的研究使现代科学与工程中小型化的多功能器件得到广泛应用，如磁（或电）致伸缩材料、压电（或磁）材料等。此外，在多铁性材料中，存在这样的可能性：即电场不仅可以改变电极化（P），而且可以控制其中的磁化强度（M）；同时，外磁场也可以改变其中的电极化强

度。这种功能为材料性能的调控提供了一个附加的自由度。这类材料被称之为磁电多铁性材料 (magnetolectric multiferroic materials)，在这其中，铁磁性及铁电性存在着重要



1.1.1 同时具有铁电性和铁磁性的多铁性材料示意图。

的耦合作用（磁电效应），如图1.1.2所示^[3]。而图中另外两类耦合即为上面提到的磁致伸缩效应以及压电效应，以上这几种效应均存在逆效应。这几种耦合在物理上可以用序参量来体现，即正磁电效应（包含正、逆效应）、磁致伸缩系数、压电系数、压磁系数、电致伸缩系数。就本工作而言，主要针对磁电多铁性展开论述和研究。



1.1.2 不同铁性之间的。磁电耦合在于电极化P与磁极化M之间的相互作用与调控^[2]。耦

1.2 磁电多铁性材料研究简介

铁电磁体 (Ferroelectromagnet) 是指同时具有自发电极化和自旋序的一类材料, 即在某一温度范围内同时存在铁电序 (ferroelectric) (或反铁电序 (antiferroelectric)) 及铁磁序 (ferromagnetic) (或反铁磁序 (antiferromagnetic)) [1-7]。由于铁电磁体这类材料中同时存在铁电序与铁磁序, 从而使得利用电场改变材料的磁有序或者利用磁场改变材料的电极化成为可能, 这一现象即所谓的磁电耦合效应, 该效应描述了固体中电偶极矩 (电极化) 对外磁场的响应和磁矩对外电场的响应。与那些仅仅具有磁性材料或铁电材料的器件相比, 这种有趣的磁电耦合现象为器件的设计提供了一个额外的自由度, 使人们能够设想通过磁场控制电极化实现数据存储或通过电场控制磁性等应用。此外, 铁电磁体中包涵着丰富的基本物理问题, 吸引着众多的科学家对它的热情 [7]。在这一研究中, 原先主要有两个议题: (1) 寻求单相材料中的铁磁性和铁电性共存及其耦合; (2) 复相材料中的铁磁序和铁电序的相互耦合与调控。本论文主要针对第一个议题进行研究。如图1.2.1 [8]所示:

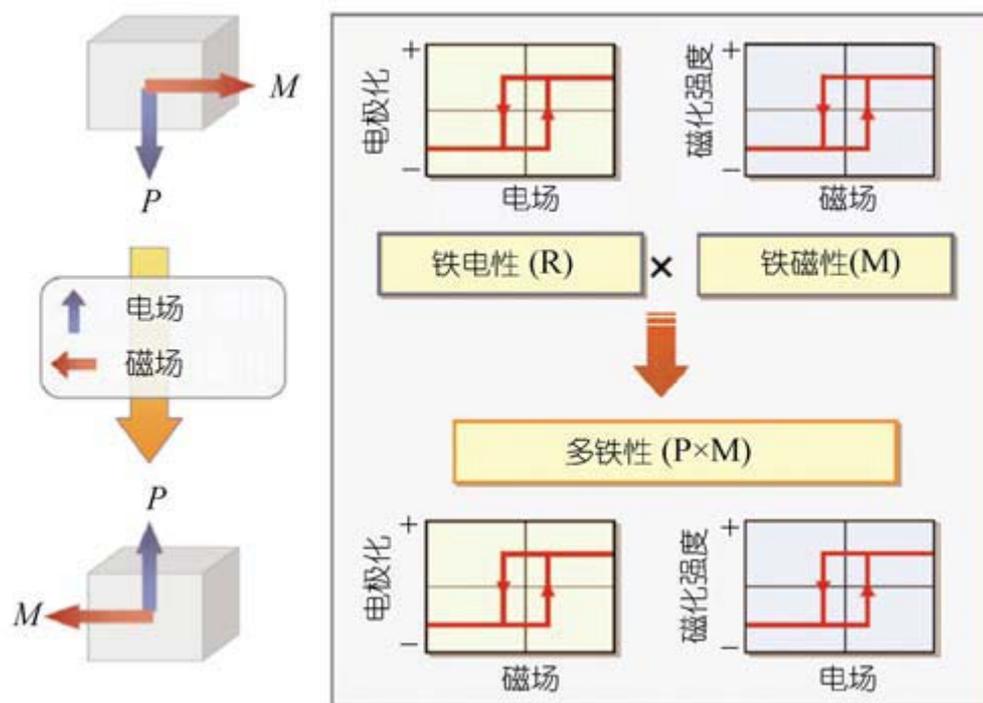


图 1.2.1 单相多铁性 (左) 与铁电序的相互耦合与调控 (右) 示意图 [8]。

在单相多铁性材料中，早期的研究预测在单相材料中同时存在铁磁性和铁电性非常困难，因为通常在原子水平上驱动铁磁性与铁电性的微观机制是相互排斥的，它们分别需要过渡族金属d电子轨道的空缺（铁电性）和部分填充（铁磁性）^[9]。因此，人们着手研究其它替代性的铁电机理，使其可以与磁有序共存。由此发现了以前不为人知的多铁性材料。如在钙钛矿和六方结构亚锰酸盐中，人们已经观察到由磁场诱发的铁电相变以及电场诱发的铁磁性转变^[10]。其中的磁电记忆效应以及磁场对铁电畴的控制或是电场对磁畴的控制已经得到了验证。从微观层面上分析，单相体系中的磁电耦合属于原子层极本征效应。探索铁电性和铁磁性共存的微观条件是在单相体系研究中需要面对的主要挑战。目前仍没有一种材料能够在室温下表现出很大的电极化和磁极化。因此，从短期来看，这些单相多铁性材料的应用前景并不乐观。更为重要的是，在单相材料中实现铁磁性和铁电性共存并不意味着能得到强的磁电耦合或是相互调控，而这一问题似乎比得到铁磁性和铁电性共存困难，因此，从微观角度研究铁电性和铁磁性相互耦合和调控机制，以及如何得到强的耦合效果，则是另一个重要的研究课题。

实际上，对于多铁性材料的研究，主要针对磁极化与电极化的共存以及相互调控开展研究。另外，作为对电场调控磁性研究的扩展和深化，近期还有一个较为新颖的研究方向，即电场对磁电多铁性材料中与磁性相关物理特性的调制，如电场作用下对铁磁相中铁磁共振、隧道电致电阻、隧道磁电阻、以及磁光效应等的影响。

1.3 单相磁电多铁性材料

前面提到，将同时具有两种或两种以上基本铁性（如铁磁性、铁电性和铁弹性）的材料称为多铁性材料（multiferroics）。实际上，铁弹性常常伴随着铁电性出现，因此，一般我们说的多铁性主要针对磁有序性和电有序性，即包含了铁磁和反铁磁、铁电和反铁电性。而单相磁电多铁材料，就是在同一相结构材料中，同时存在磁有序性和电有序性，这就意味着，在这样的材料中，可以通过外加磁场产生磁极化，也可以通过外加电场产生电极化。下面就单相磁电多铁性的相关概念以及研究内容进行阐述。

1.3.1 铁电性和铁磁性

目前，应用最广泛最重要的铁电材料，如 BaTiO_3 和 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 等，都是钙钛矿结

构(perovskite structure)的过渡金属氧化物^[12,13]。于此同时很多的磁性材料，比如铁氧体类，也是钙钛矿或者类钙钛矿结构的过渡金属氧化物，所以，探索多铁性材料的尝试大部分都集中在钙钛矿结构的化合物当中。现在已经发现了数百种磁性氧化物和铁电氧化物，但遗憾的是这两大类材料之间几乎没有重合之处。从表面上来看，铁电性和磁性似乎是互斥的，这就是在单相材料中集成铁电性和磁性的困难所在。

铁电体可以经历从高温的高对称正常介电体到低温对称性具有自发极化的铁电体的相变过程，其中自发极化可以受到外电场的控制。如典型的铁电体——具有原型钙钛矿结构的钛酸钡 (BaTiO_3)，其结构如图 1.3.1 所示。自发极化是通过 B 位过渡金属阳离子偏离氧八面体得以实现。就钙钛矿结构氧化物而言，若属于完全的离子性成键状态，在中心对称结构中，相邻离子的电子云之间的短程相互作用能最小，因此，中心对称结构是最稳定的，从而也就不是铁电相结构。这样，就必然存在另外的成键状态，或者另外的相互作用，来导致晶格结构畸变，产生铁电相，如图 1.3.2 所示。

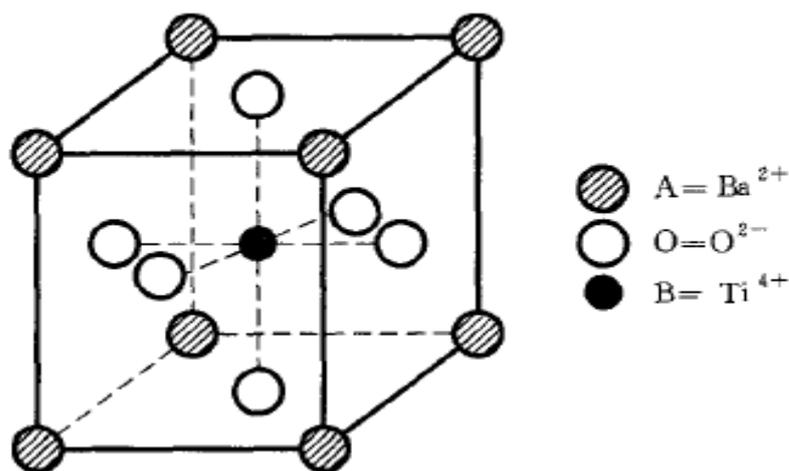


图 1.3.1 立方钙钛矿结构^[9]。

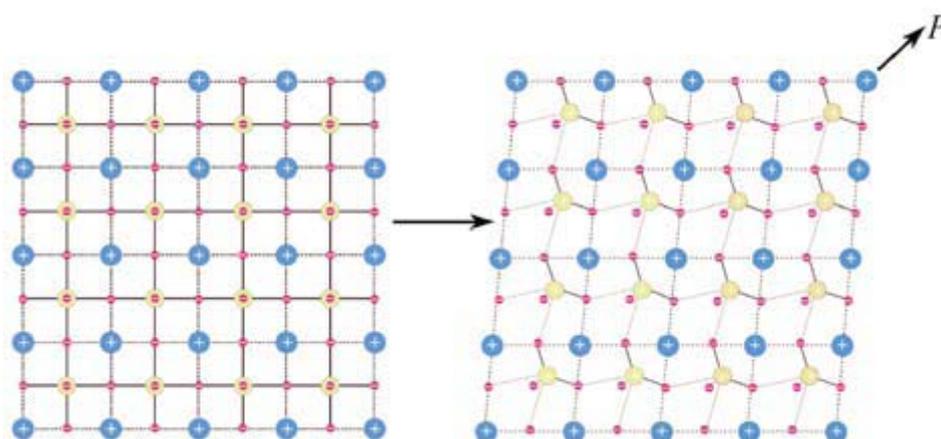


图 1.3.2 钙钛矿结构过渡金属氧化物 BaTiO_3 的高温顺电相(左)和低温铁电相(右)示意图。低温下, Ti 离子偏离氧八面体中心位置, 导致自发极化^[14]。

关于畸变的铁电相结构, 目前较为广泛接受的理论认为, 畸变结构源于 B 位的过渡金属阳离子同其周围阴离子的配位场杂化(ligand-field hybridization)。过渡金属离子中空的 d 轨道将会同其周围的阴离子(如氧八面体中的 6 个氧离子)产生共价键, 但是形成不均匀, 而是金属离子倾向于从氧八面体中心朝其中一个或三个氧离子方向移动, 与之形成较强的共价结合(p、d 轨道杂化)。与此同时, 它与其余氧离子的键结合会被消弱, 如图 1.3.3(a)所示。这样, pd 轨道杂化矩阵元就应该在原来的基础上将做一个修正, t_{pd} 就变成了 $t_{pd}(1 \pm gu)$, 其中 u 是畸变量, g 是比例常数。在线性近似下相应的能量项是 $(-t_{pd}^2/\Delta)$, Δ 是电荷转移能。这一能量与晶格畸变产生的弹性能相抵消, 因此线性近似不会导致晶格畸变。但在二阶近似下, 这样的畸变会导致能量降低, 降低部分 δE 为:

$$\begin{aligned} \delta E &\cong -\frac{(t_{pd}(1+gu))^2}{\Delta} - \frac{(t_{pd}(1-gu))^2}{\Delta} + \frac{2t_{pd}^2}{\Delta} \\ &= \frac{2t_{pd}^2(gu)^2}{\Delta} \end{aligned}$$

因此, 如果总的能量降低 $\sim u^2$ 超过了弹性能 $\sim Bu^2/2$, 晶格畸变就是自发的, 从而实现 B 位离子偏离中心对称位置, 朝某一氧离子方向发生偏移, 晶格发生畸变。从图 1.3.3(b) 可以看出, 如果过渡金属离子 d 轨道是空的, 将只有成键态被占据(如图中实线箭头所示), 这时这一结构具有较低的能量, 将比较容易实现^[14,15]。但如果 d 轨道上有额外的电子, 这一电子将不得不占据能量较高的反键态(如图中虚线箭头所示), 因此总能量收益将会降低, 从而使得上述过程的实现变得困难。这一理论说明钙钛矿结构氧化物中形成铁电性与形成磁性的过渡金属离子 d 轨道 (b) 相应的能级示意图^[14]填充方式的要求是不同的, 或者说是相互排斥的, 从而导致了铁电性和磁性两种有序状态的互斥性。当然, 这一模型似乎过于简单, 还需要考虑其他一些效应。如有研究者提出, 铁电性和磁性的互斥是因为局域磁矩打破了过渡金属离子同氧离子间配位场杂化共价键所形成的单态^[14]。这一问题还有待进一步的研究。

与铁电体类比, 对于铁磁材料, 同样存在一个从高温的顺磁相到低温铁磁相(自发

磁化) 的转变。在铁磁材料中, 磁性来源于原子核磁矩和电子磁矩 (自旋) 两个方面, 由于原子核磁矩远小于电子自旋磁矩, 大部分材料中, 磁性主要来自于电子的贡献。实际上, 铁磁性材料中的磁性原子都具有多个外层电子, 如过渡金属的 3d 电子以及稀土元素的 4f 电子, 在 3d 轨道中, 未成对的电子表现出自旋磁矩, 从而可能表现出铁磁性, 如 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 等, 其氧化物是典型的磁性材料。

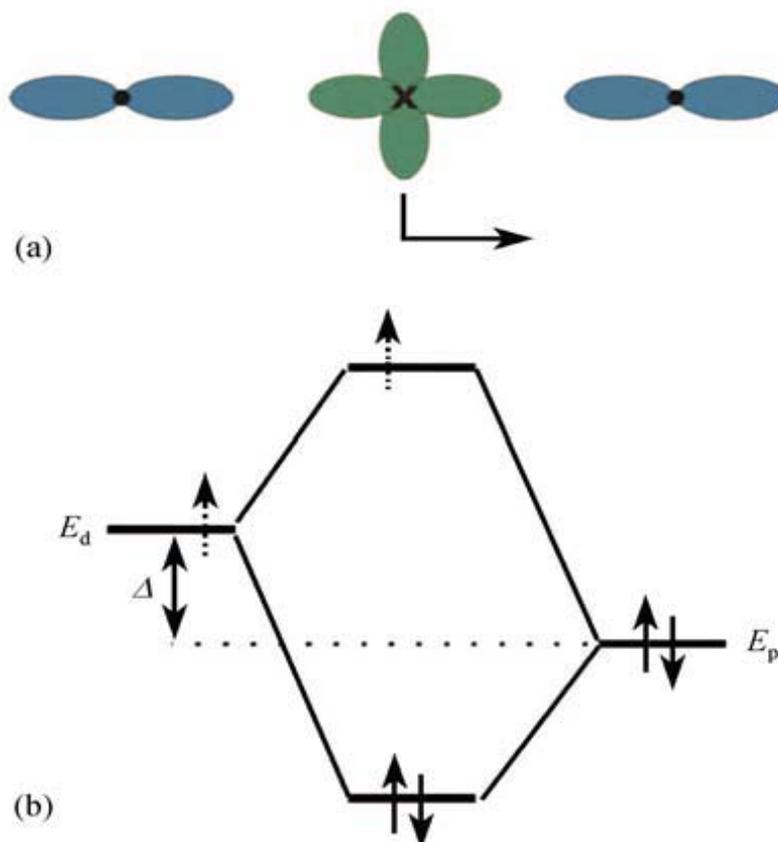


图 1.3.3 (a) 过渡金属离子朝其周围的一个氧离子移动以形成共价键; (b) 相应的能级示意图^[14]。

1.3.2 多铁性材料的应用及研究现状

器件小型化的发展趋势导致人们对集电性与磁性于一身的多功能材料研究兴趣的提高, 这样, 一个单独器件可以执行多于一种的任务。铁磁铁电多铁性材料受到越来越多的关注不仅是因为他们具有两种母相成分的特性, 更重要的是由于电性与磁性相互作用而产生的附加功能。例如磁电效应 (电场引起的磁极化, 或磁场引起的电极化) 能够产生全新的器件范例——电场控制的磁数据存储。应用多铁性磁电材料作为存储介质, 可利用电场实现信息写入过程, 利用磁头实现读出过程, 两者结合将使得目前的存储器

件速度再提高一个数量级以上。多铁性材料为发展基于铁电—磁性集成效应的新型信息存储处理以及磁电器件等提供了巨大潜在应用前景,近来已成为国际上一个新的研究领域。

多铁性材料的研究逐渐成为材料和物理学界研究的热点之一,越来越多的人加入这一领域。物理学家对于多重有序共存一体的现象与机理有着浓厚的兴趣,而材料学者则会着重于开发这一新的多功能材料,以用于下一代电子元件的设计。对于多铁性材料在1950年代后期就已经开始研究,但是研究工作相对分散,后又经历了差不多20年的低潮,直到在2000年左右,由于集成铁电应用和自旋电子学的飞速发展,多铁性材料的研究重新受到重视。几年来的研究进展使得人们将上述三类具有多重有序并且存在交互作用的体系都纳入到多铁性材料体系里面。在我国,对多铁性材料的研究也在蓬勃发展,与国外的发展水平差距不大。国家973计划、国家自然科学基金重点项目研究计划等都已开始把多铁性材料及现象纳入资助计划中。

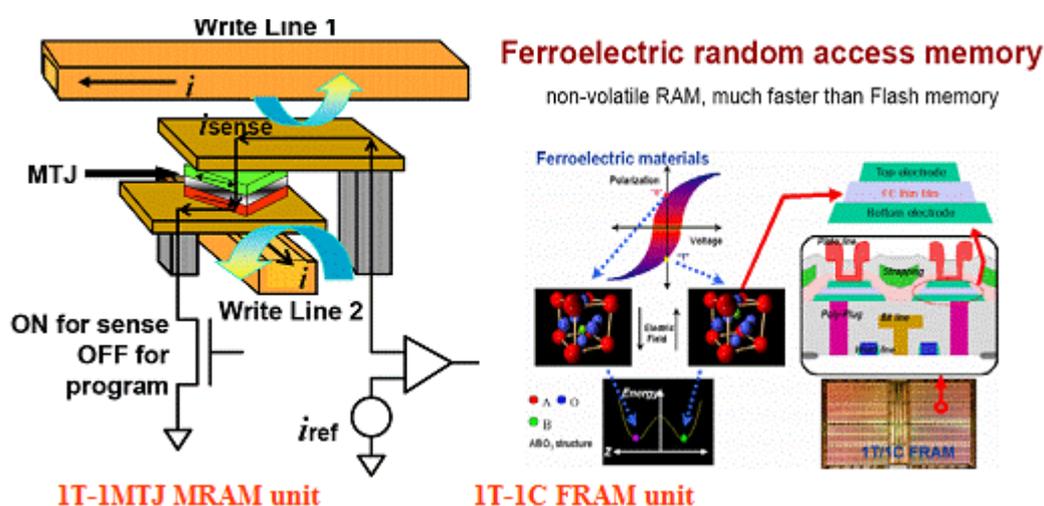


图1.3.4 铁磁性材料在存储器中的应用

随着薄膜生长技术与磁畴、电畴观测方法的发展,最近在磁电多铁性材料中磁、电有序共存理解方面已有理论工作。理论研究表明通常在原子水平上驱动铁磁性与铁电性的微观机制是相互排斥的,因为他们分别需要过渡族金属电子轨道的空缺和部分填充。这种共识促使人们研究那些可以与磁有序共存的替代性的铁电机理,由此导致以前不为人知的多铁性材料的发现。在钙钛矿和六方结构的亚锰酸盐中,人们已经观察到由磁场诱发的铁电相转变和电场诱发的铁磁性转变而引起的巨磁电效应。磁电记忆效应和磁场

对铁电畴的控制效应（以及相反过程）已经得到了验证。但是，在短期内，这些单相多铁性材料的应用前景并不乐观，因为尚没有一种材料能够在室温下表现出很大的电极化或磁极化。

将电、磁有序统一在单相材料中的困难已经通过形成多铁性复合材料的方式得到了缓解。在这种复合材料中，磁电效应产生于铁磁、铁电要素之间的弹性耦合作用。电场诱发铁电相的应变，这种应变传递到铁磁体上，从而导致磁极化。如果发生耦合的界面很大（例如多层膜），那么磁电效应就会很大，因此提高复合材料的表面积和铁弹性可以有效地提高磁电性能。这种复合材料为磁电效应的剪裁（通过对组分的选取、比例、微观结构的调整来实现）开辟了新的途径；事实上，室温磁电耦合系数已经被测量得到，并且是单相化合物在低温情况下磁电系数的3~5个数量级以上。磁电多铁性复合材料正处于技术应用的 key 时期，例如：它可用做磁场与电场的转换器。他们还可以用于制作衰减器、过滤器、场探针，以及电场控制磁化的数据记录装置，反之亦然。

1.4 多铁性材料 BiFeO_3

经过长时间的研究和发展，目前已经发现的单相多铁性材料(简称为多铁性材料)主要有四大类、80多个品种。在所发现及发明合成的多铁性材料中，多铁性材料 BiFeO_3 ，由于其能够在室温下将反铁磁性和铁电性集于一身，所以成为了目前多铁性领域的研究热点。其具有高于室温的反铁磁奈尔温度($T_N \sim 650 \text{ K}$)^[12]和铁电居里温度($T_C \sim 1100 \text{ K}$)^[13]而有可能成为室温磁电应用的首选材料。

Royen和Swars在1957年首先合成了 BiFeO_3 ，由于其独特的性质而引起无数科学家的广泛关注和研究^[14]。由于铋元素在高温处理过程中容易挥发，所以传统的固相反应法很难制备出纯相的 BiFeO_3 ，所以前期的工作大部分集中在制备纯相的 BiFeO_3 块体材料。随着半导体工业技术和纳米科学技术的迅速发展，纯相 BiFeO_3 薄膜和 BiFeO_3 纳米结构(如纳米颗粒、纳米管或线)的研究是近年来越来越多的工作的集中点。

1.4.1 BiFeO_3 的结构

1969年，Michel等人^[15]首次确定了 BiFeO_3 的晶体结构，他们利用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析了 BiFeO_3 单晶样品，同时采用中子衍射分析了多晶的粉末样品。

结果显示：室温下 BiFeO_3 具有菱形畸变钙钛矿结构，空间群为 $R3c$ ，晶格常数为 $a = b = c = 5.633\text{\AA}$ 和 $\alpha = \beta = \gamma = 59.4^\circ$ ^[16-18]，室温下的结构如图1.4.1^[20]所示。相对于立方钙钛矿结构，以周围氧离子为坐标， Bi 离子会沿 $[111]$ 方向移动，而氧八面体则绕 $[111]$ 轴扭曲畸变，导致沿 $[111]$ 方向的极化^[17]。这一高的相变温度也预示着 BiFeO_3 有很大的自发极化，其中理论预测室温下其饱和电极化可达 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。但是，早期研究由于实验条件所限、非化学计量比和样品中 Bi 挥发所导致 Fe 变价、存在各种杂相等原因，样品会产生很大的漏电流，在单晶样品中沿 $[001]$ 方向也仅测得 $3.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的电极化(转换为 $[111]$ 方向约 $6.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$)^[18]。而 BiFeO_3 的反铁磁性是通过 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 的超交换作用实现的，如图1.4.1所示^[22]，处于两个氧八面体中心位置附近的 Fe^{3+} 的磁矩反平行排列，构成反铁磁序，其铁磁奈尔温度为 $T_N \sim 650\text{K}$ 。

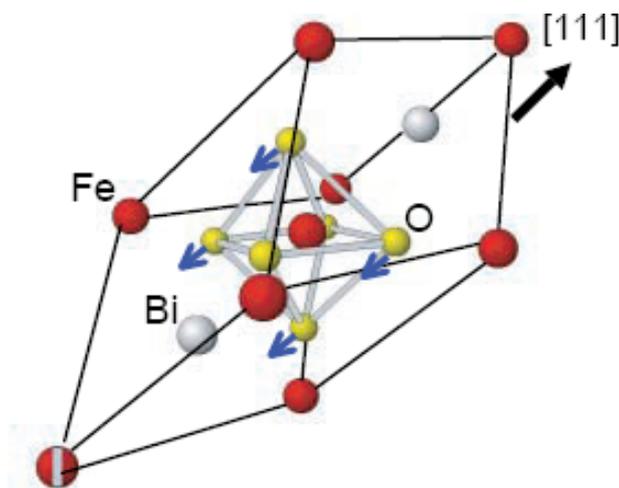


图1.4.1 BiFeO_3 晶体结构示意图^[21]。

1.4.2 BiFeO_3 的磁性

BiFeO_3 的磁性是短程有序的G型反铁磁的，在 Fe^{3+} 离子周围六个最临近的离子所包围，这些离子是和 Fe^{3+} 的自旋反平行的。自旋结构并不是很完美的反平行，而是具有一个由局部的磁电耦合而引起的极化，从而导致了一个具有倾角的磁矩。然而，这些倾角的叠加，使其自旋表现为非公度正弦曲线排列，波长(或周期)为 $\sim 62\text{ nm}$ ，如图1.4.2^[20]。这一调制结构导致各个离子磁矩相互抵消，因此宏观尺寸的 BiFeO_3 只表现出很弱的磁性。可想而知，如果微结构特征尺寸小于这一正弦结构波长，离子磁矩的抵消将不完全，

从而表现出增强的磁性. 这正是较薄的薄膜样品中不仅出现增强电极化, 也出现增强磁性的原因

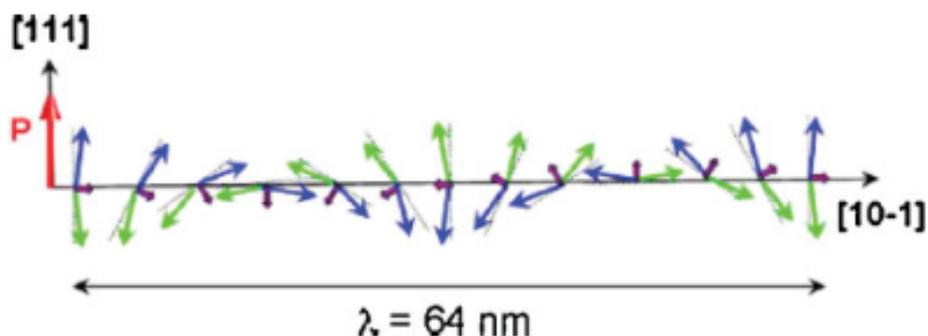
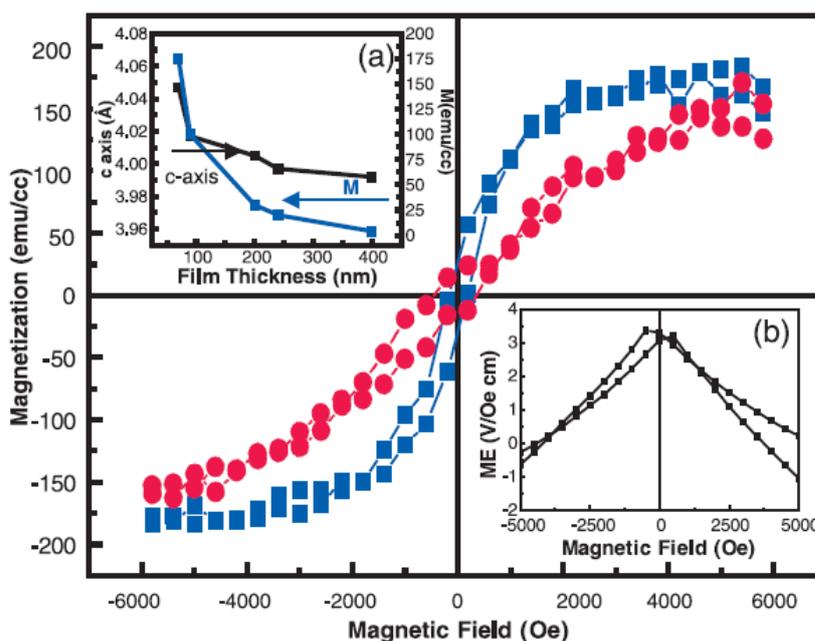


图1.4.2. 64nm 反铁磁圆形摆线磁结构示意图^[20]。

1.4.3 BiFeO₃ 的铁电性

1970年, Teague等人^[21]首先在液氮温度下观察到BiFeO₃块体中的自发极化(在液氮温度下, 可以降低载流子的浓度, 从而可以降低BiFeO₃块体的漏电流), 沿<100>方向的极化值为 $3.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 沿<1 1 1>方向的极化值为 $6.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 从而最终确认BiFeO₃的铁电属性。然而, BiFeO₃块体的自发极化数值远远小于人们所期望的, 因为BiFeO₃具有如此高的铁电居里温度和较大的晶格失配(大的晶格失配导致大的电偶极矩), 自发极化应该很强。理论预测也表明, BiFeO₃的本征自发极化应该在 $95\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 附近。但近几年人们



1.4.3. BiFeO₃薄膜(70 nm)的磁性能及其随厚度的变化(a)及磁电效应(b)^[19].

通过在衬底上制备BiFeO₃薄膜，大大提高了它的磁电性能。主要原因是外延BiFeO₃薄膜的结构能够受到衬底应力的调制。Wang^[22]等用PLD法在STO(100)衬底上制备得到了磁电系数最大为3V/cm·Oe的四方钙钛矿结构BiFeO₃薄膜，如图1.4.3(b)所示，其[001]方向自发极化强度 P_s 达63 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，剩余极化值约为55 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

Yun等^[23]方钙钛矿结构BiFeO₃薄膜在低温90 K，高电压20 V下得到了最大极化强度($P_s \sim 158 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， $P_r \sim 146 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)，这一结果也与Ederer等^[24]的计算结果符合得很好。因此铁酸铋也是一种很有应用前景的无铅铁电材料。

1.4.4 BiFeO₃的改性方法

BiFeO₃是一个很好的单相多铁性材料，有很大的应用前景。但是它也存在自身的一些缺点，例如在制备过程中容易引入缺陷或杂相，导致电阻率较低，漏电流较大限制了它在磁电或者压电材料上的应用。另一方面，由于其螺旋磁结构，使得在低场下仅表现出较弱的铁磁性，磁电效应较弱。因此，目前的工作主要集中在探究制备出强铁磁性和强铁电性，并得到强磁电效应的方法。目前为止主要有以下几种改进方法：(1) BiFeO₃基固溶体：为了改善其性能，采用其它钙钛矿结构的材料(如PbTiO₃，BaTiO₃等)与其制成固溶体。(2)掺杂改性：目前有不少实验方法，以不同的稀土元素或过渡族元素对BiFeO₃进行掺杂。包括A位掺杂和B位掺杂或者A-B位共掺，A位掺杂一般有La，Nd，Dy，St，Tb，Ba，Pb等；B位掺杂一般为Cr，Mn，Co，Ti，Nb等；A-B位共掺杂的如La-Ni，La-Mn，等共掺；(3)层膜复合法：目前也有一些实验对BiFeO₃薄膜和其它一些薄膜(如Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃，Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂等)复合在一起，并对其性能进行研究^[25]。

1.4 本论文的主要意义

多铁材料同时具备多种性能，对应用设计提供了更多自由度。因而它在信息存储，传感，能量转换和微波等领域有广阔的应用前景，吸引了众多领域科研人员的兴趣。但室温单相多铁材料非常稀少，因此寻找一种具有大磁电效应的单相多铁材料是当前的焦点问题。BiFeO₃及其固溶、掺杂系列材料是当前发现的唯一在室温下同时存在铁电、反

铁磁性的单相多铁材料，但其一方面磁性能还很弱，并且磁性机理还没有得到确切的解释；另一方面由于制备过程中容易产生缺陷及杂相导致漏电流往往较大，很大程度地限制了其在实际中的应用。因此，探求适当的方法来提高 BiFeO_3 磁、电性能，探究结构变化对 BiFeO_3 性能的影响是一项非常意义的研究。本论文选择适合的掺杂元素，运用新颖的制备方法，并以能有效改善磁性能和电性能的元素共掺杂，以实现纯相 BiFeO_3 的制备，综合提高 BiFeO_3 的磁、电性能，并进一步探究结构变化对 BiFeO_3 性能的影响。

1.5 本论文的主要工作

本文在上述选题思路下，重点做了以下工作：

- (1) 通过La在A位掺杂，以及Co或者Mn在B位掺杂，采用溶胶-凝胶法制备 BiFeO_3 粉体，研究结构畸变对其铁磁性的影响。
- (2) 在溶胶凝胶法中通过改变络合剂，优化制备工艺，得到纯相的 BiFeO_3 粉体。
- (3) 在用溶胶-凝胶法制备过程中，通过引入纤维素模板来形成一定形态分布的具有较强室温铁磁性的纯相 BiFeO_3 。
- (4) 采用溶胶-凝胶法制备出了 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 系列样品，研究不同的掺杂量对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 物相及晶格结构的影响，以及磁电性能与掺杂量和晶格结构的关系。

第二章 实验原理及方法

2.1 引言

在绪论中，我们已经就多铁性材料的磁、电等性能进行了介绍，而BiFeO₃是目前为止发现的为数不多的能在室温以上表现出反铁磁性和铁电性的材料之一，因此，BiFeO₃体系单相材料近年来得到人们的广泛研究。目前为止多铁性材料BiFeO₃的制备工艺已经有很多种。本章主要介绍实验合成材料的过程及样品的表征方法。

2.2 溶胶-凝胶法的原理

溶胶(Sol)是胶体溶液的简称，它是一种分散系统。固体颗粒作为胶核在液体介质中吸附一些离子或基团，会形成胶体颗粒。通常这样的固体颗粒尺寸为1~5 nm，因此也是胶体颗粒(胶粒)的最小尺寸。凝胶(Gel)也称为冻胶，是在一定条件下溶胶失去流动性后的一种半固态物质^[26]。

溶胶凝胶法(Sol2Gel法，简称S2G法)就是以无机物或金属醇盐作前驱体，在液相将这些原料均匀混合，并进行水解、缩合化学反应，在溶液中形成稳定的透明溶胶体系，溶胶经陈化，胶粒间缓慢聚合，形成三维空间网络结构的凝胶，凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂，形成凝胶。凝胶经过干燥、烧结固化制备出分子乃至纳米亚结构的材料。溶胶凝胶法就是将含高化学活性组分的化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化，再经热处理而成的氧化物或其它化合物固体的方法^[27]。近年来，溶胶2凝胶技术在玻璃、氧化物涂层和功能陶瓷粉料，尤其是传统方法难以制备的复合氧化物材料、高临界温度(T_c)氧化物超导材料的合成中均得到成功的应用^[28]。

溶胶-凝胶法常见的最基本的反应如下：

(1)溶剂化 金属盐阳离子M^{z+}吸引水分子形成溶剂单元M(H₂O)_n²⁺具有强烈的释放H⁺的趋势。



(2)水解反应 金属醇盐发生水解，OH⁻基团逐步取代OR基团形成反应的单体。



(3)缩聚反应可分为



脱水或脱醇的缩聚反应形成M-O-M链的三维网络，从而实现凝胶化过程。

凝胶的形成条件有两个：一是降低浓度，使被分散的物质从溶液中以胶体分散的状态析出；二是析出的颗粒既不沉降，也不能自由移动，而是构成开放型的骨架，通过整个溶液形成连续的网络结构。溶胶向凝胶的转化可有多种途径，如蒸发溶剂、控制电解质浓度、改变温度、加入非溶剂等。其中蒸发溶剂法是一种最为简单易行的方法，它通过溶剂的去除，迫使胶粒间相互靠近，克服斥力，实现胶凝化。凝胶形成过程如图2-1所示。

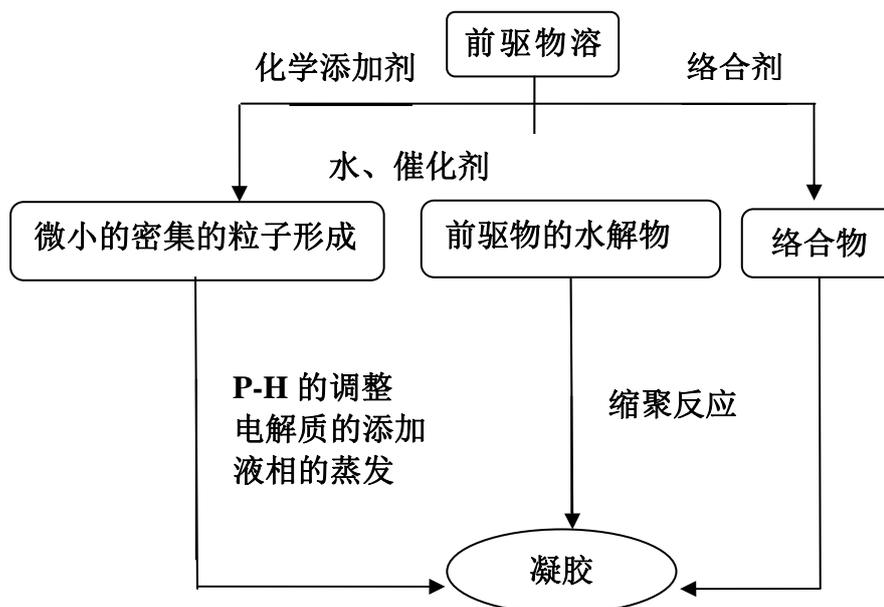


图2-1 凝胶形成示意图

运用溶胶凝胶法主要是其具有以下特点：

(1) 由于溶胶—凝胶法中所用的原料首先被分散到溶剂中而形成低粘度的溶液，因此，就可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性，在形成凝胶时，反应物之间很可能是在分子水平上被均匀地混合。

(2) 由于经过溶液反应步骤，那么就很容易均匀定量地掺入一些微量元素，实现分子水平上的均匀掺杂。

(3) 与固相反应相比，化学反应将容易进行，而且仅需要较低的合成温度，一般认为溶胶-凝胶体系中组分的扩散在纳米范围内，而固相反应时组分扩散是在微米范围内，因此反应容易进行，温度较低。

(4) 有利于制备多组分微粒，而且可容纳不溶性组分或不沉淀组分。只要各组分能在溶液中均匀分散，在脱水固化的过程中不发生偏析，就能使各组分自然地固定在凝胶体系中。

不溶性颗粒越细，体系的化学均匀性就越好。

(5) 由于溶胶的前驱体可以提纯而且溶胶凝胶过程能在低温下可控进行，因而可制备高纯或超纯物质，且可避免在高温下对反应容器的污染等问题；

(6) 反应过程及凝胶的微观结构易于控制，大大减少支反应。

(7) 设备简单，操作简便。

溶胶-凝胶法也存在某些问题：首先是目前所使用的原料价格比较昂贵，有些原料为有机物，对健康有害；其次通常整个溶胶-凝胶过程所需时间较长，常需要几天或几周；第三是凝胶中存在大量微孔，在干燥过程中又将会逸出许多气体及有机物，并产生收缩。

2.3 生物模板法的原理^[29]

以自然界存在的生物材料为模板剂的制备特殊结构材料的方法，被称为生物模板法。它是一种源于化学仿生学的合成纳米材料的方法，它的主旨是让生物材料在溶剂存在的情况下对前驱体进行引导，生成具有特殊结构的纳米材料，也是借鉴和利用天然生物结构来实现特殊结构高效、便捷、经济制备的一条新途径。利用生物材料为模板剂制备得到的具有生物形态的材料也被称为生物遗态材料。

生物模板法的思想源于“师法自然”这一古老的哲学观，源于自然又高于自然，是人对自己学习改造后的产物。以天然生物结构为模板，在保留其原有的多级多尺度结构的同时，引入新的组分，从而赋予所得材料新功能，这是生物模板法制备纳米材料的思想精髓所在。生物通过进化的方式来不断适应自然，进化使得生物具有丰富多样微观结构。通过生物模板法，将这些保留下来，既可以加深对自然的认识，也可以提供新的样品。

以纤维素作为模板剂制备无机纳米材料，已经成为目前研究无机纳米材料合成的热点。棉花作为天然植物纤维，具有典型的分级结构材料。从物理结构上来看，它由独特的胞管、筛管等组织构成，经自然界亿万年的遗传、进化和演变，形成了分级多层次，多尺度的管状结构。棉花既有复杂形状和形态的天然复合材料，同时又是从微观尺度到宏观尺度的有机结合体。从化学组成来看，棉花主要由纤维素、半纤维素、木质素和少量无机成分构成。

采用棉花作为模板剂的优点：

以棉花为模板绿色合成纳米材料利用水为溶剂，避免了有机溶剂的使用，从而避免了对环境的污染。水相中的化学反应具有很多优点：操作简单，安全，没有有机溶剂的易燃、易爆等问题而且水资源丰富。更重要的有点是其制备出来的纳米金属粒子具有很好的生物相容性，可以更方便、更容易地在制药和生物医学方面得到应用。

2.4 实验表征手段

2.4.1 X 射线衍射(XRD)

论文主要采用X射线衍射分析(X-Ray Diffraction, 简称XRD)方法对制备的薄膜进行物相和结晶状态分析^[30-34]。X射线衍射分析是鉴别物质晶体结构, 进行物相分析的常规手段, 可用来研究晶相及其结构, 如点阵常数、晶粒度、结晶度、织构、内应力、位错等X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD) 是利用X射线照射晶体, 电子受迫振动产生相干散射; 同一原子内各电子散射波相互干涉形成原子散射波。由于晶体内各原子呈周期排列, 因而, 各原子散射波间也存在固定的位相关系而产生干涉作用, 在某些方向上发生相长干涉, 即形成衍射波。由此可知, 衍射的本质是晶体中各原子相干散射波叠加的结果。散射波的叠加形成衍射峰, 根据特征峰的位置鉴定样品中的物相; 根据XRD衍射图, 利用布拉格公式:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

其中 d 为晶面间距, a , c 为晶格常数, $(h k l)$ 为衍射峰的米勒指数, θ 为衍射角, λ 为铜靶的X射线波长($K\alpha$)。

上述三个方法得到的 BiFeO_3 粉末的结构表征通过X射线粉末衍射仪(铜靶, $K\alpha$)来实现, 得到所测样品的物相, 从而分析是否有杂相生成。

2.4.2 振动样品磁强计(PPMS)

振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)的工作原理是将样品放置在稳定的磁场中并使样品相对于探测线圈作小幅度周期振动, 则可得到与被测样品磁矩成正比的信号, 再将这信号用适当的电子技术放大、检波转换成易于测量的电压信号, 即可构成振动样品磁强计。

本文所得 BiFeO_3 陶瓷的磁化强度的表征手段则是通过集成多功能物理特性测量系统中(PPMS-9, Quantum Design, 最高9 T, 温度范围2 K~300 K)的振动样品磁强计实现的。可以得到关于样品的饱和磁化强度、剩余磁化强度、矫顽力等磁学信息。

2.4.3 铁电特性测试

对制备的掺杂铁酸铋薄膜, 论文用Precision Premier II材料电性能综合测试系统测试其铁电性。表征其电性能的还有漏导电流测试, 抗疲劳测试等。铁电材料的极化强度常指单位电

容表面的电荷($P=Q=CV$)。测试时, 样品的一个电极接仪器的驱动电压端, 另一个电极作为数据采集端与集成运算放大器相连。当样品的极化(表面电荷)在随外电压变化改变时, 会形成电流。电流经过放大、积分就可以还原成样品表面的电荷。测试原理如图2-2所示。

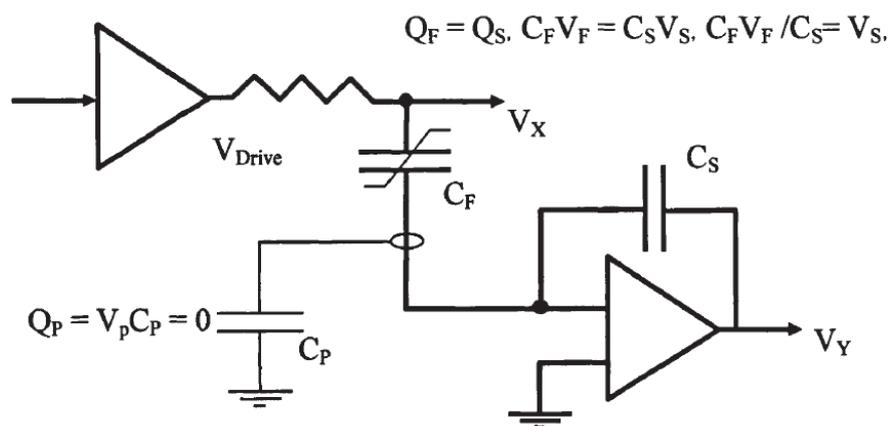


图2-2 铁电测试电路示意图

2.4.4 扫描电子显微镜(SEM)

从电子枪阴极发出的电子束, 受到阴阳极之间加速电压的作用, 射向镜筒, 经过聚光镜及物镜的会聚作用, 缩小成的电子探针。在物镜上部的扫描线圈的作用下, 电子探针在样品表面作光栅状扫描并且激发出多种电子信号。这些电子信号被相应的检测器检测, 经过放大、转换, 变成电压信号, 最后被送到显像管的栅极上并且调制显像管的亮度。显像管中的电子束在荧光屏上也作光栅状扫描, 并且这种扫描运动与样品表面的电子束的扫描运动严格同步, 这样即获得衬度与所接收信号强度相对应的扫描电子像, 这种图象反映了样品表面的形貌特征。

本文采用SEM来观察制备得到的 BiFeO_3 样品的表面形貌, 观察颗粒大小和微观形貌。

2.4.5 拉曼光谱仪(Raman)

拉曼光谱是一种散射光谱。光照射到物质上发生弹性散射和非弹性散射。弹性散射的散射光是与激发光波长相同的成分, 非弹性散射的散射光有比激发光波长长的和短的成分, 统称为拉曼效应。拉曼效应起源于分子振动(和点阵振动)与转动, 因此从拉曼光谱中可以得到分子振动能级(点阵振动能级)与转动能级结构的知识。

本文采用Raman光谱来表征样品的能级结构, 从而分析样品的结构转变。

2.4.6 紫外可见光光谱仪(Uv-vis)

紫外光谱是由于分子在入射光的作用下，发生了价电子的跃迁产生的。当以一定波长范围的连续光源照射样品时，一定波长的光被吸收，使透射光强度发生改变，以波长为横坐标，百分透过率T%或吸光度(A)为纵坐标即可得被测化合物的吸收光谱。吸收光谱又称吸收曲线，最大吸收值所对应的波长为最大吸收波长 λ_{\max} ，在吸收曲线的波长最短一端，吸收相当大但不成峰形的部分称为末端吸收。整个吸收光谱的位置、强度和形状是鉴定化合物的标志。

本文采用Uv-vis光谱来测定样品的带隙。

第三章 纯相 BiFeO₃ 的制备及磁性研究

3.1 引言

在绪论中，我们已经就多铁性材料的磁、电有序性及为数不多的在室温以上表现出多铁性的BiFeO₃做了介绍。但是由于BiFeO₃具有一个叠加的不对称的，周期为62nm的螺旋自旋结构^[35]。这种结构消除了材料的宏观磁性以及抑制了可观察的线性磁电交换现象^[36]。颗粒的减小已被证明能够压制螺旋结构及增强BiFeO₃的磁矩^[37,38]。离子掺杂也是增强BiFeO₃磁性的一种有效的方法，Sr, Ba等用来部分替代Bi, Co, Ni等用来部分替代Fe, 已经很有效的增强了BiFeO₃室温铁磁性^[39-41]。铁磁性的增强可以使BiFeO₃可能应用在隧道节中作为一个多铁自旋滤波器^[42]。

但是，合成单相的BiFeO₃陶瓷材料是非常困难的，如Bi₂Fe₄O₉, Bi₂₅FeO₃₉之类的杂相总是被观察到^[41,43]。一般情况下，杂相都是被稀硝酸沥滤掉的^[43]。在本论文中，我们用溶胶凝胶法，以柠檬酸为络合剂，乙二醇为溶剂，掺杂La和用酒石酸为络合剂，去离子水为溶剂两种方法制备出了纯相的BiFeO₃。我们用XRD和Raman对样品的晶体结构进行了分析，研究了La掺杂及共掺杂BiFeO₃的结构及磁性能，用SEM观察了样品的微观尺寸及形貌，用PPMS测定了300 K时样品的*M-H*曲线。

3.2 溶胶凝胶法制备 BiFeO₃ 及 La 掺杂及共掺杂 BiFeO₃ 的实验过程

3.2.1 以柠檬酸为络合剂，乙二醇为溶剂制备 BiFeO₃ 的实验过程

运用溶胶凝胶法，经过快速的烧结过程制备出 BiFeO₃, (Bi_{0.9}La_{0.1})FeO₃, Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃, (Bi_{0.9}La_{0.1})(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃, Bi(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃ 和 (Bi_{0.9}La_{0.1})(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃ 陶瓷材，制备流程图如图3.1所示。将适当的Bi(NO₃)₃·5H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Mn(NO₃)₂, La(NO₃)₃·nH₂O原料和与阳离子同等摩尔数的柠檬酸溶于40ml乙二醇中，所得到的溶液放在水浴锅中在80℃下干燥，待溶液干燥后将之放置于炉子中，在450℃的空气氛围下烧结24h。所得到的粉末样品经过研磨，将之压成厚度为1mm，直径为13mm的薄片，然后将薄片直接放在800℃的炉子中，空气氛围下烧结20min。烧结后的薄片从炉子里取出，经过数几分钟将之冷却至室温。经此方法

即可制备出 BiFeO_3 , $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$, $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 样品。制备样品时的原料配比见表3.1。

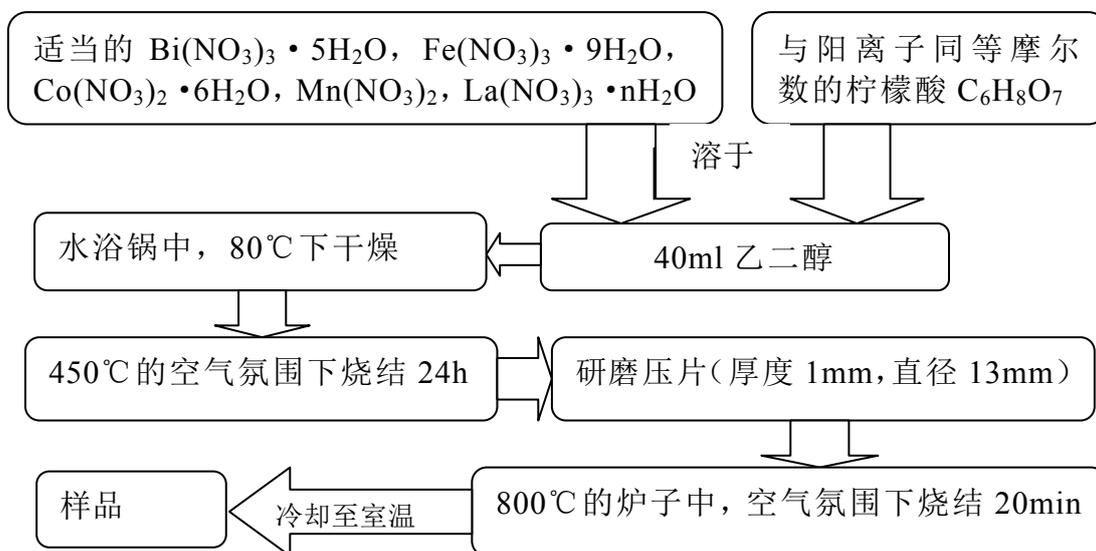


图3.1 柠檬酸为络合剂，乙二醇为溶剂制备La掺杂及共掺杂 BiFeO_3 的实验过程的流程图

3.2.2 酒石酸为络合剂制备 BiFeO_3 的实验过程

首先以1:1的摩尔比例(0.01mol)称取 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4.851 g)和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (4.001 g),溶解在装有20%的稀硝酸(40ml)的烧杯中。当含有铁和铋的硝酸盐完全溶解在硝酸中后,溶液是透明的,然后酒石酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(3.002g)与金属阳离子数按1:1摩尔比例加入到混合溶液中。将擦洗干净的磁力搅拌子放到烧杯中,把装有混合溶液的烧杯放到磁力搅拌器的托盘上,边加热边进行搅拌,加热温度保持 30°C ,搅拌速度选择中速。在搅拌一段时间,酒石酸全部溶解后,溶液颜色发生变化,由奶黄色变成茶色,再变成鲜橙色,再变成浑浊的香蕉色,此时可以发现已经有部分物质析出,最后溶液又变成茶色,磁力搅拌器搅拌直到液体全部蒸发,在烧杯底部留下一些粘着的褐色糊状凝胶。将得到的凝胶放在 160°C 的电热干燥箱中干燥1个小时左右,直到观察到烧杯底部凝胶处没有小水泡,此时可以认为凝胶干燥完毕。将干燥后的胶状物质放在洗净的坩锅中,放在电阻炉中以 500°C 加热2个小时左右,去除有机物和硝酸盐,取出可以得到褐色的粉末颗粒,发现与空气接触处的样品颗粒尺寸比较大,在坩锅底部与空气接触少的颗粒尺寸比较小。酒石酸法制备纯相 BiFeO_3 的流程图如图3.2所示。制备样品时原料配比表如表3.2所示。

表3.1 柠檬酸为络合剂，乙二醇为溶剂制备La掺杂及共掺杂BiFeO₃原料配比表

试剂	BiFeO ₃	(Bi _{0.9} La _{0.1})FeO ₃	Bi(Fe _{0.95} Co _{0.05})O ₃
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	0.01mol	0.009mol	0.01mol
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.01mol	0.01mol	0.0095mol
La(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O	0mol	0.001mol	0mol
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0mol	0mol	0.0005mol
Mn(NO ₃) ₂	0mol	0mol	0mol
柠檬酸	0.06mol	0.06mol	0.06mol
乙二醇	40ml	40mol	40ml
试剂	(Bi _{0.9} La _{0.1})(Fe _{0.95} Co _{0.05})O ₃	Bi(Fe _{0.95} Mn _{0.05})O ₃	(Bi _{0.9} La _{0.1})(Fe _{0.95} Mn _{0.05})O ₃
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	0.009mol	0.01mol	0.009mol
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.0095mol	0.0095mol	0.0095mol
La(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O	0.001mol	0mol	0.001mol
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.0005mol	0mol	0mol
Mn(NO ₃) ₂	0mol	0.0005mol	0.0005mol
柠檬酸	0.06mol	0.06mol	0.0595mol
乙二醇	40ml	40ml	40ml

表3.2 酒石酸为络合剂制备BiFeO₃的原料配比表

试剂	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	酒石酸	20%的稀HNO ₃
BiFeO ₃	0.01mol	0.01mol	0.02mol	40ml

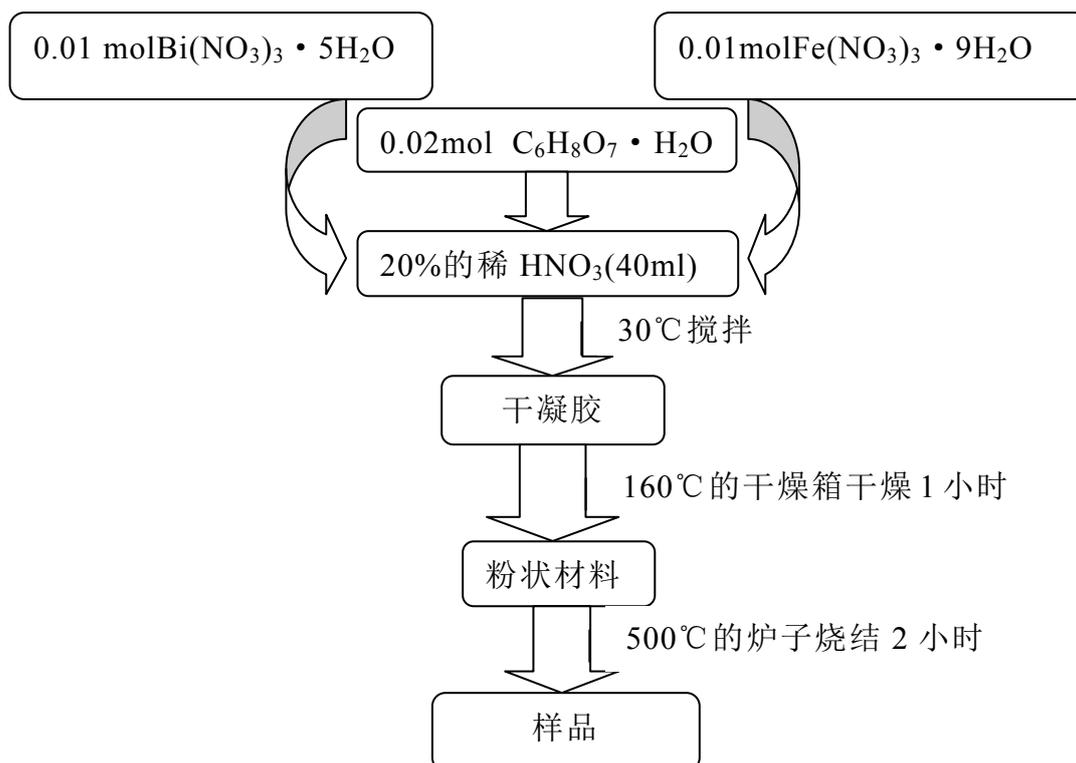


图3.2 酒石酸法制备纯相 BiFeO_3 的流程图

3.3 实验测试结果与分析

3.3.1 X 射线衍射(XRD)分析

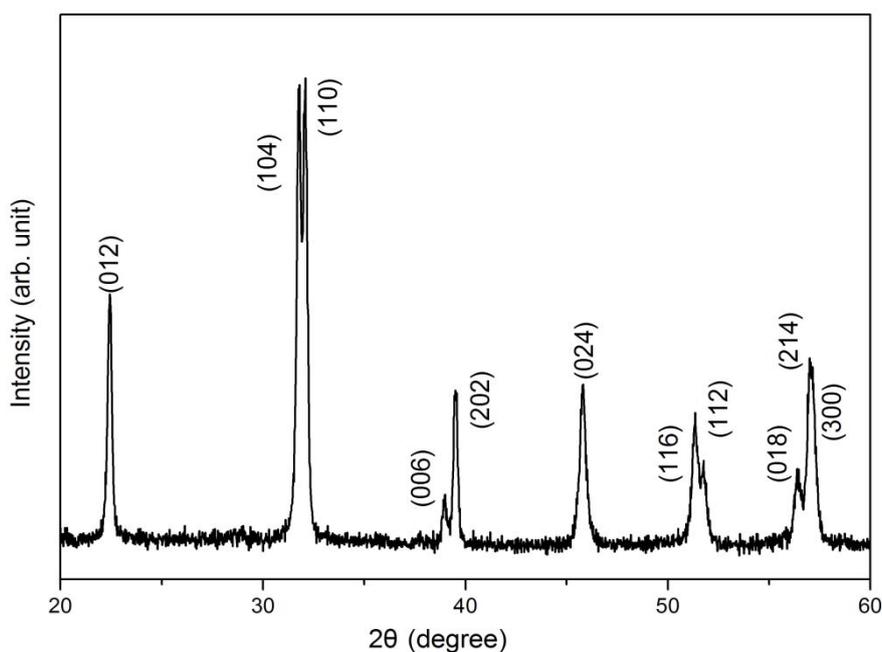


图3.3 酒石酸方法在 500°C 制备 BiFeO_3 的XRD衍射图

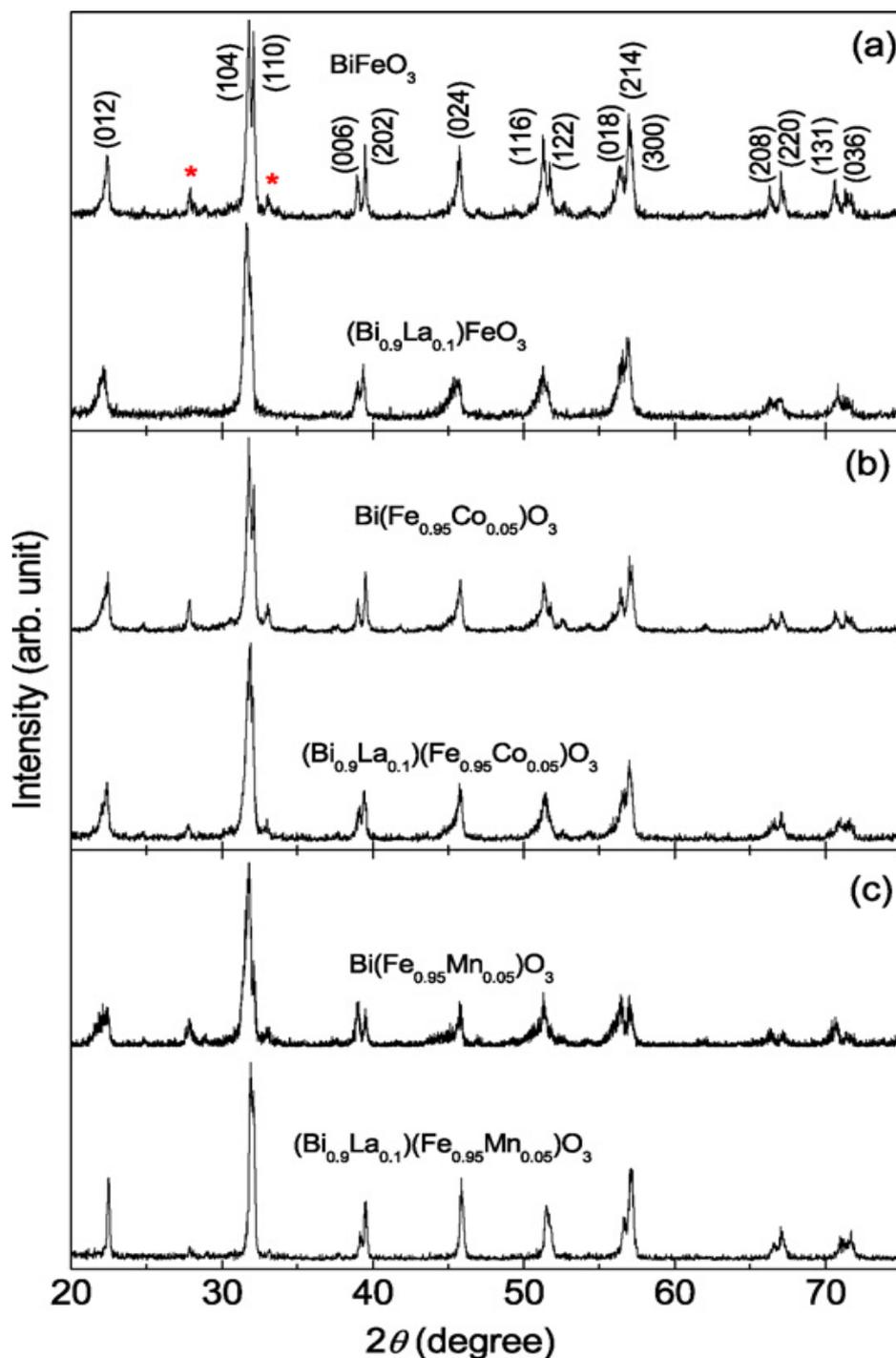


图 3.4 柠檬酸+乙二醇方法制备(a) BiFeO_3 和 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$, (b) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, (c) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的XRD衍射图。星号标记着杂相 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ 。

由酒石酸位络合剂，去离子水和硝酸为溶剂的溶胶凝胶法制备的 BiFeO_3 如图3.3所示。由上面的衍射图对照标准PDF20-0169卡可以得知，在 500°C 的时候，已经可以看到 BiFeO_3 的基本峰已经很清晰地出现了，说明我们成功用酒石酸方法制备出了具有菱形钙钛矿结构(R3c)的

纯相多晶BiFeO₃，经计算得到晶格常数 $a = 5.573 \text{ \AA}$ ， $c = 13.87 \text{ \AA}$ 。Ghosh^[22]等尝试了从300℃~600℃纯相的BiFeO₃，最后发现，当加热温度只要高于400℃时，就能得到纯相的BiFeO₃粉末。同时随着温度的升高，制得的BiFeO₃粉末颗粒的颜色也有浅变暗，在400℃呈浅褐色，700℃时变成藏青色。

由柠檬酸为络合剂，乙二醇为溶剂的溶胶凝胶法制备的BiFeO₃，(Bi_{0.9}La_{0.1})FeO₃，Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃，(Bi_{0.9}La_{0.1})(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃，Bi(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃和(Bi_{0.9}La_{0.1})(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃如图3.4所示。由图可知，所有的样品都主要显示出R3c结构。在图3.4(a)中，样品BiFeO₃在衍射角 2θ 为30°的时候有很小的杂相峰，杂相峰用星形标记标出，这个杂相峰经查实确认为Bi₂₅FeO₃₉。在图3.4(b)和(c)中Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃和Bi(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃的样品中也看到了这个杂相峰。在BiFeO₃的Bi位掺杂10%的La，样品中的Bi₂₅FeO₃₉杂相看不到了，说明经过10%的La掺杂，杂相被消除。(Bi_{0.9}La_{0.1})FeO₃显示出了纯相的R3c结构。尽管杂相峰Bi₂₅FeO₃₉仍然能够在(Bi_{0.9}La_{0.1})(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃和(Bi_{0.9}La_{0.1})(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃的XRD衍射峰中看到，但是杂相的衍射峰明显比没有掺杂La的Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃和Bi(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃要弱很多。这说明通过10%的La掺杂，杂相被很有效的压制。通过XRD图估算出了样品的晶格常数 a 和 c ，如表3.3所示。对于BiFeO₃， $a=5.571\text{\AA}$ 和 $c=13.873\text{\AA}$ ；对于(Bi_{0.9}La_{0.1})FeO₃， $a=5.578\text{\AA}$ 和 $c=13.839\text{\AA}$ ；对于Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃， $a=5.576\text{\AA}$ 和 $c=13.839\text{\AA}$ ；对于(Bi_{0.9}La_{0.1})(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃， $a=5.576\text{\AA}$ 和 $c=13.805\text{\AA}$ ；对于Bi(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃， $a=5.582\text{\AA}$ 和 $c=13.832\text{\AA}$ ；对于(Bi_{0.9}La_{0.1})(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃， $a=5.569\text{\AA}$ 和 $c=13.791\text{\AA}$ 。对于BiFeO₃和Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃，经过10%的La掺杂后， a 保持为恒量，而 c 呈现出降低的趋势；而Bi(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃经过10%的La掺杂后， a 和 c 都降低了。

表3.3 柠檬酸+乙二醇方法制备样品的晶格常数表

样品	晶格常数 a	晶格常数 c
BiFeO ₃	5.571Å	13.873Å
(Bi _{0.9} La _{0.1})FeO ₃	5.578Å	13.839Å
Bi(Fe _{0.95} Co _{0.05})O ₃	5.576Å	13.839Å
(Bi _{0.9} La _{0.1})(Fe _{0.95} Co _{0.05})O ₃	5.576Å	13.805Å
Bi(Fe _{0.95} Mn _{0.05})O ₃	5.582Å	13.832Å
(Bi _{0.9} La _{0.1})(Fe _{0.95} Mn _{0.05})O ₃	5.569Å	13.791Å

3.3.2 柠檬酸+乙二醇方法制备样品的扫描电子显微镜(SEM)微观形貌分析

BiFeO_3 , $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$, $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的陶瓷材料的典型的SEM图如图3.5所示。由图可以看出, La掺杂及共掺杂 BiFeO_3 并没有系统的影响样品的颗粒大小。 BiFeO_3 的颗粒相当的不均匀, 颗粒大小估计约为1-2 μm 。当掺杂10%的La后, 样品的颗粒明显变得均匀, 并且颗粒有轻微的增大。但是, 对于 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, 掺杂10%的La后, 颗粒的大小反而是变小了, 对于 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$, 掺杂10%的La后, 颗粒几乎没有什么变化。

3.3.3 柠檬酸+乙二醇方法制备样品的 Raman 光谱分析

La离子掺杂 BiFeO_3 的结构变化细节可以通过Raman光谱更明确的表现出来^[44]。Raman光谱图如图3.6所示。在图3.6中, 清晰的拉曼振动模式都用箭头标记出来, 这些模式都能够被标准的 BiFeO_3 分子的拉曼振动模式所索引^[45,46]。随着温度的升高, BiFeO_3 的拉曼光谱振动峰的强度减弱, 当温度高于室温的时候, BiFeO_3 分子的振动模式不能全部的被清楚的观察到^[47]。我们的主要集中在这些能够在光谱范围内清楚分解的峰谱处。通过高斯拟合, 确定了这些峰值, 如表3.4所示。

表3.4 BiFeO_3 , $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$, $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的Raman模式。

Modes	E-1 (cm^{-1})	A ₁ -1 (cm^{-1})	A ₁ -2 (cm^{-1})	E-3 (cm^{-1})	E-7 (cm^{-1})	E-8 (cm^{-1})	E-9 (cm^{-1})
BiFeO_3	73	137	171	274		522	619
$\text{B}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$	72	133	168	268	477		610
$\text{B}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$	71	136	170	275			622
$(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$	71	139	172	274	481	527	625
$(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$	69	133	167	271	474	529	616
$(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$	70	134	170	267	477		625

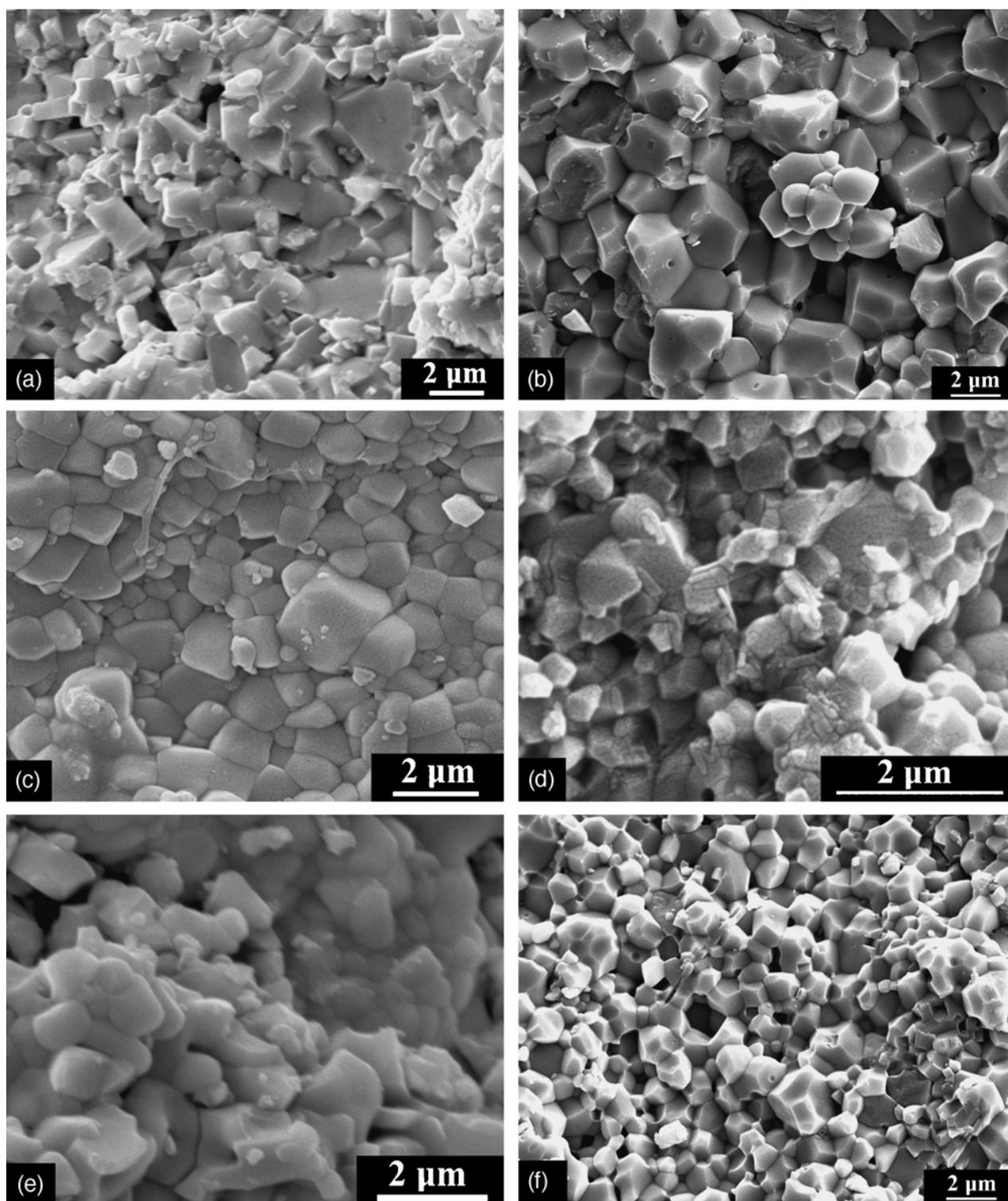


图3.5 (a) BiFeO_3 , (b) $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, (d) $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, (e) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$, 和 (f) $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的SEM图。

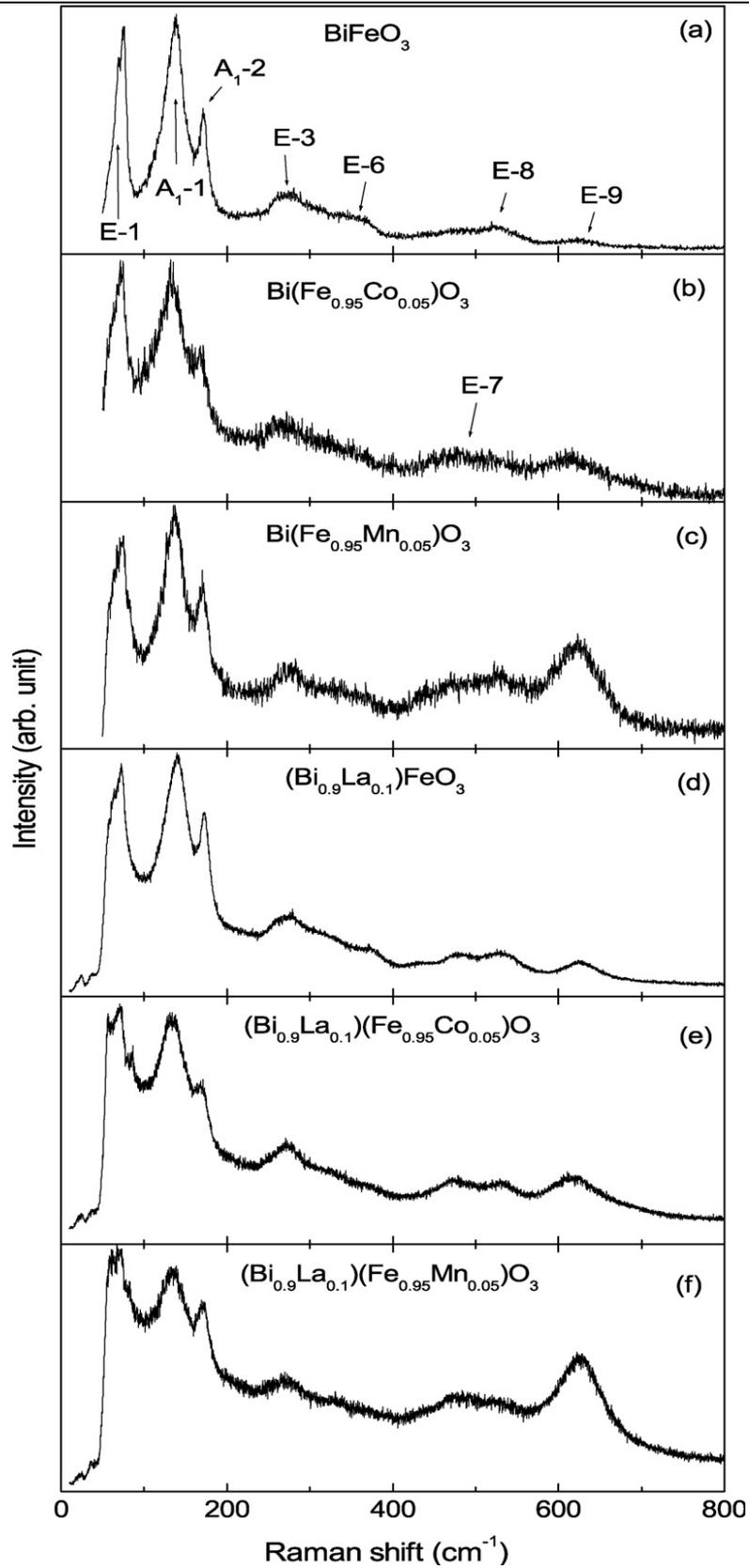


图3.6 室温下(a) BiFeO_3 , (b) $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, (d) $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, (e) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$, 和 (f) $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的Raman光谱图。

和 BiFeO_3 的峰值位置相比较, $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的所有Raman峰都向低频方向移动。而在

$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 中只有微小的变动。E-1振动模式是和Bi离子联系在一起的， A_{1-1} 振动模式是和Fe离子联系在一起的^[48,49]。 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的 A_{1-1} 模式向低频方向较大的移动说明Co离子掺杂Fe位产生了较大的结构畸变。有趣的是，尽管在 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 中， A_{1-1} 振动模式有较小的移动，但是在 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 中， A_{1-1} 振动模式却有较大的移动。这说明，10%的La离子掺杂，可以对Fe位产生很大的结构畸变。从表中可以看到， $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 相比， A_{1-1} 振动模式没有移动。高频的Raman振动模式一般被认为和涉及氧的振动模式有关^[49]。从表3.4中可以很清楚的看到， $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 相比，E-3模式向低频方向有很大的移动，这种移动说明和 $R3c$ 空间群有关的氧八面体有更多的旋转^[49]。和 A_{1-1} 模式相似， $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的E-3模式向低频方向有很大的移动，意味着La离子掺杂 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 可以诱导氧八面体更多旋转。

3.3.4 柠檬酸+乙二醇方法制备样品的磁性分析

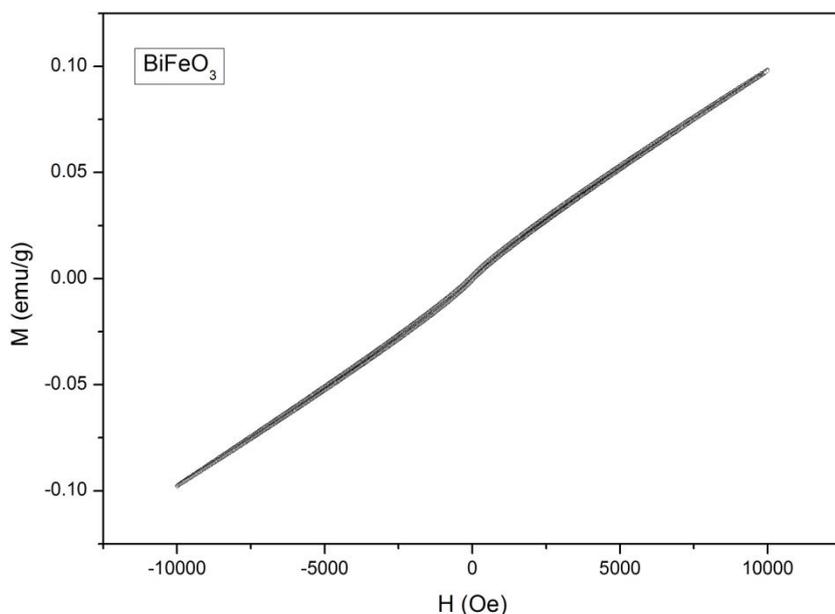


图3.7 室温下的酒石酸为络合剂制备的 BiFeO_3 的M-H曲线。

酒石酸为络合剂制备的在 500°C 下的空气氛围烧结的 BiFeO_3 粉末在室温下测得的M-H曲线如图3.7所示。我们可以观察到此时的磁滞曲线基本是线性的，在中间部分没有得到一个很好的磁滞回线。说明以酒石酸为添加剂所制得的 BiFeO_3 宏观上没有显示出弱铁磁性，这与其结构有密切的关系， Fe^{3+} 的磁矩运动在赝立方相的(111)面内是铁磁耦合的，而相邻两个(111)面内的磁矩排列却是反平行的构成反铁磁耦合，在此情况下 BiFeO_3 的结构对称性允许反铁磁

的子晶格倾斜，从而产生宏观的弱磁性，但这种反铁磁结构是具有空间调制的螺旋磁结构， Fe^{3+} 的自旋沿[10-1]排列成螺旋结构，螺旋周期约为62nm，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。因而实验结果显示 BiFeO_3 没有表现出弱铁磁性与研究结果相一致。也与常温下在磁铁的吸引下，粉末很少被吸引的现象相符。

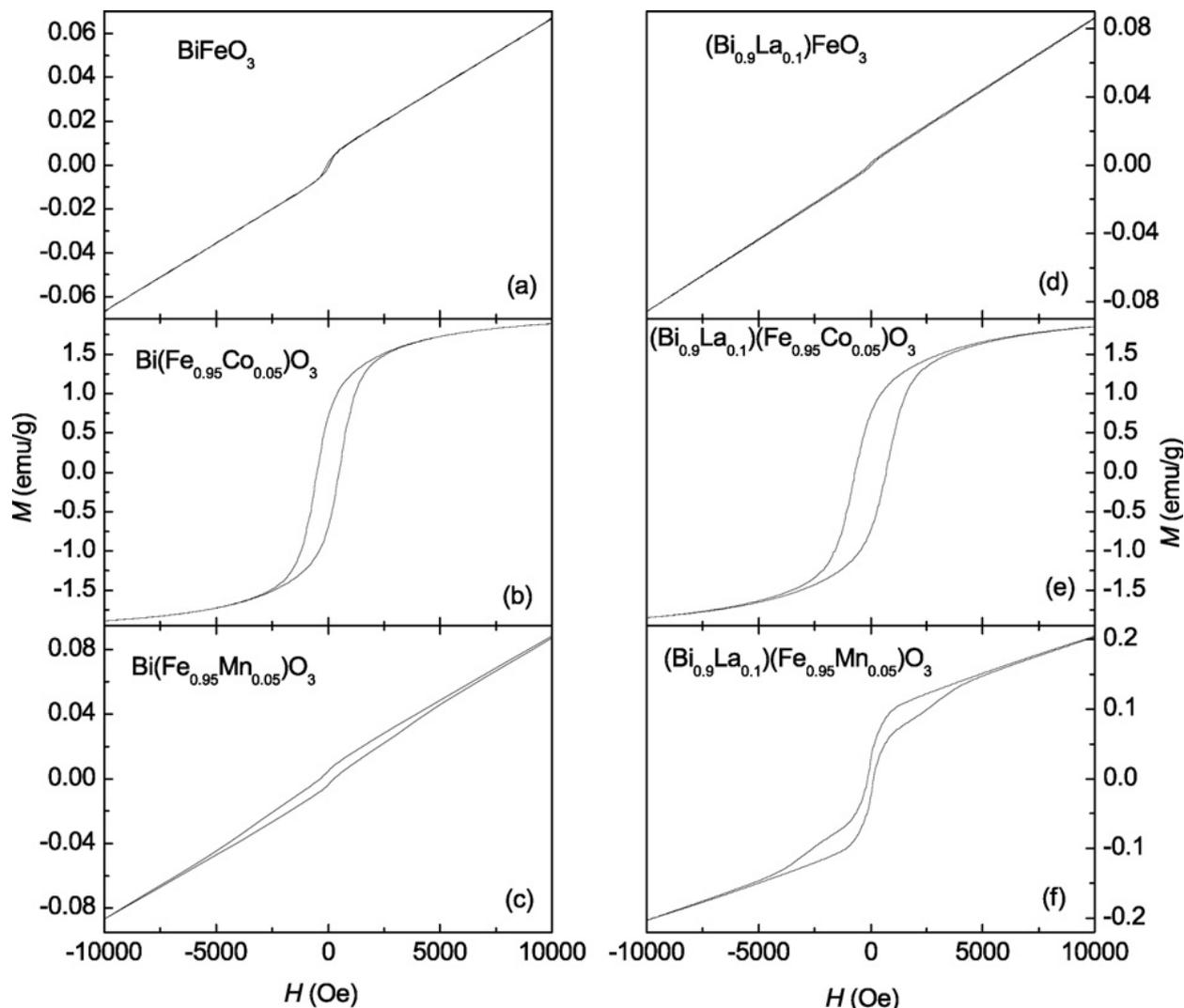


图3.8室温下(a) BiFeO_3 , (b) $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, (d)

$(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, (e) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$, 和 (f) $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的 M - H 图。

室温下的利用柠檬酸制备的 BiFeO_3 , $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$, $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$, $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 样品的磁性能, 我们由PPMS测定, 如图3.8所示。 BiFeO_3 显示出了弱铁磁性, 这可以归因于快速的烧结和冷却过程而导致的晶格畸变^[50]。高场下的线性 M - H 曲线在 BiFeO_3 颗粒中能够观察到, 这可以归因于 Fe^{3+} 自旋导致的反铁磁分布。由 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的磁滞回线可以看出, 铁磁性明显被增强。磁性大约比 BiFeO_3 大两个量级。 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的磁性几乎和 BiFeO_3 是一样的, 但是矫顽力明

显的被增强。和它们的母体材料的磁性相比较, BiFeO_3 和 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 几乎保持不变,但是 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的磁性要比 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 大一倍。有趣的是, $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 在2500Oe处磁性有第二次跳跃,这种现象在 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的低温情况下也观察到^[40]。但是到此为止,我们对这种双磁滞回线的来源仍然不清楚。我们认为这种磁性来源于由于La的掺杂而导致的Mn离子和Fe离子之间的铁磁交换作用^[40]。

Raman结果已经表明Co离子掺杂可以使 BiFeO_3 的结构产生很大的畸变,但是Mn离子掺杂对之影响较小。Khomchenko et al.已经发现通过大的离子半径的离子进行掺杂可以得到强的磁性。离子半径大的离子可以诱导大的结构畸变,并且可以压制自旋转动组态^[39]。因此 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 表现出比 BiFeO_3 大两个量级的磁性,与此同时, $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的磁性和 BiFeO_3 的磁性几乎是一样的。和它们的母体材料相比, $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的结构畸变比较小,但是 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的结构畸变比较大。因此, $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 分别显示出与 BiFeO_3 和 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 差不多的磁性,而 $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的磁性比 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 明显的增强了。

3.4 本章小结

我们分别用酒石酸位络合剂、20%的稀硝酸为溶剂和以柠檬酸为络合剂、乙二醇为溶剂两种方法制备出了纯相及La掺杂与共掺杂的 BiFeO_3 。用XRD和Raman光谱对样品晶体结构进行了分析,用SEM观察了 BiFeO_3 的尺寸及形貌,用PPMS测量了室温下样品的*M-H*曲线,并得到了一下结论:

(1)酒石酸法与其它方法的对比具有的优点:

首先加热温度不高,500 °C就能制得纯相的样品,比固相法要求的温度低多了,同时温度低也减少了Bi的散发流失,使Fe和Bi始终以1:1的摩尔比例发生化学反应,比其他方法容易形成纯相;

其次整个制备过程简单,时间花费少,不像水热法等需要长时间的加热,减少了反应时间,即减少了实验过程中影响结果的不确定因素的发生几率。

但用酒石酸法制得的纯相 BiFeO_3 粉末,在靠近磁铁时,完全显示不出弱铁磁性。

(2)在以柠檬酸为络合剂、乙二醇为溶剂的方法中,我们通过10%的La离子掺杂可以得到纯相的 BiFeO_3 。并且在 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 中,通过10%的La掺杂可以有效的压制杂相峰。Co掺杂 BiFeO_3 和La掺杂 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$,可以导致大的结构畸变。由磁性数据可以得到,在 BiFeO_3 和 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 中的Bi位掺杂10%的La离子对样品的磁性影响不大,

但是可以较大的增强 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的磁性。所以，本文认为磁性的增强可以归因于通过大的结构畸变而抑制螺旋磁矩。

第四章 以棉花为模板制备多孔 BiFeO₃ 及其铁磁性研究

4.1 引言

在第三章,我们介绍了用酒石酸法和柠檬酸加乙二醇法制备出纯相BiFeO₃样品的方法以及其磁性能。酒石酸法可以很容易的在较低温度下制备出纯相BiFeO₃样品,而柠檬酸加乙二醇法是通过离子掺杂及共掺杂制备出纯相BiFeO₃样品。但是这两种方法所制备的样品磁性都不是很强。这种微弱的磁性一般被认为是由于伴随着周期约为62nm的螺旋磁结构^[51],并且这种弱铁磁性抑制了线性的磁电耦合^[52]。因为增强BiFeO₃室温下的铁磁性对其应用有很大的影响,所以对此已经做了很多工作^[53]。例如,已经在低于62nm的纳米结构BiFeO₃材料中增强了室温铁磁性^[53,54],以及利用离子半径大的离子在Bi位掺杂来诱导BiFeO₃晶体结构畸变^[55,56],来抑制材料的晶体的螺旋磁结构。但是在这些工作中,BiFeO₃的室温铁磁性仍然不是很强,所以在本章里,我们通过探究新的方法,制备出磁性更强的样品。跟传统的溶胶凝胶法相比,以棉花为模板的方法可以制备出多孔的,颗粒分散性更好的方法。我们通过改变超声时间,烧结温度,稀硝酸清洗等因素,得到了完善的制备工艺,并用该工艺制备出了铁磁性增强的纯相的BiFeO₃。用XRD对样品的晶体结构进行了分析,用XPS研究了样品的结合能,用SEM观察纳米BiFeO₃的微观尺寸和形貌,用PPMS测定了300 K及5 K时样品的*M-H*曲线,并测定了样品的Raman光谱。

4.2 实验方法

首先以 1:1 的摩尔比例 (0.01mol) 称取 Bi(NO₃)₃·5H₂O(4.851g) 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O(4.001g)溶解在装有20%的稀硝酸(40ml)的烧杯中。当含有铁和铋的硝酸盐完全溶解在硝酸中后,溶液是透明的,然后酒石酸(C₆H₈O₇·H₂O)(3.002g)以与金属阳离子数按1:1摩尔比例加入到混合溶液中。取出一部分纯净的医用脱脂棉,将它完全浸入装有铁和铋的混合溶液烧杯中。然后将烧杯放在超声仪中,超声5个小时后,此时棉花的纤维管里已经吸附了含有Fe和Bi成分的溶液。将棉花放在烧杯中,置于160℃的加热干燥箱中干燥1~2个小时,取出然后将棉花样品放在电阻炉中以一定的温度(600℃)加热2小时,取出样品后,最后用20%的稀硝酸清洗约4个小时,然后用去离子水和乙醇反复清洗样品,最后将棉花样品放在干燥箱中160℃下干燥,取出后得到BiFeO₃品。实验

流程图如图4.1所示。

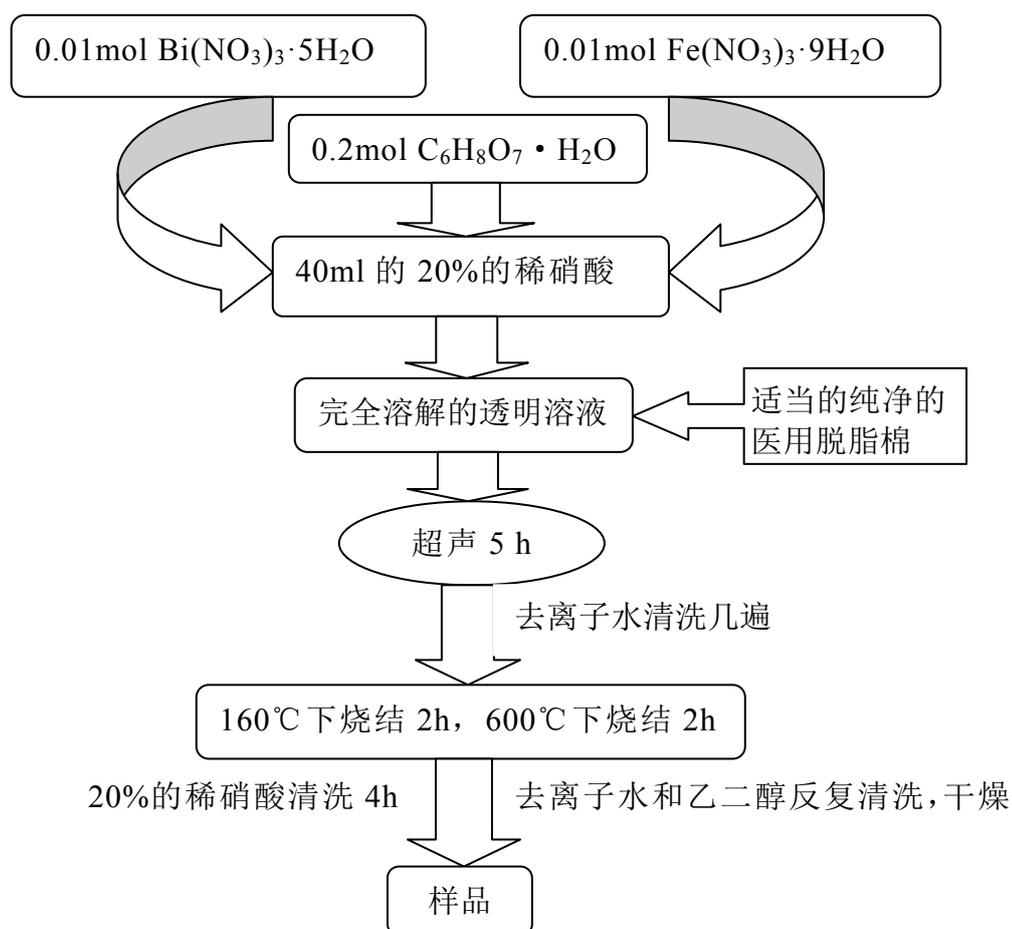


图4.1 棉花模板法制备BiFeO₃的流程图。

4.3 实验结果与分析

4.3.1 棉花模板法制备样品的 X 射线衍射(XRD)分析

我们用XRD对棉花模板法制备的BiFeO₃结构进行了表征，测量的步长为0.02°。图4.2为棉花模板法制备的经过20%的稀硝酸清洗(BFO-600-清洗)、没有清洗(BFO-600-未清洗)和用酒石酸方法制备的500℃下烧结的(BFO-500-酒石酸)的XRD图。由图可以看出，没有经过20%的稀硝酸清洗的样品，杂相峰很多，并且比较强，但是经过20%的稀硝酸清洗后，所有的杂相都被消除了，所以可知经过20%的稀硝酸清洗很容易把杂相去除，得到纯净的BiFeO₃。酒石酸制备的纯相样品和以棉花模板法制备的经过20%的稀硝酸清洗后的纯相样品都是典型的R3c结构，对于BFO-500-酒石酸样品，晶格常数为

$a=5.572 \text{ \AA}$, $c=13.846 \text{ \AA}$, 而对于BFO-600-清洗的样品, 晶格常数为 $a=5.582 \text{ \AA}$, $c=13.873 \text{ \AA}$ 。从晶格常数的变化可以看出, 用棉花模板制备出的纯相样品晶格常数略微的变大了。通过谢乐公式可以算出, BFO-500-酒石酸样品的晶粒大小为30nm, 而对于BFO-600-清洗的样品的晶粒大小为50nm。

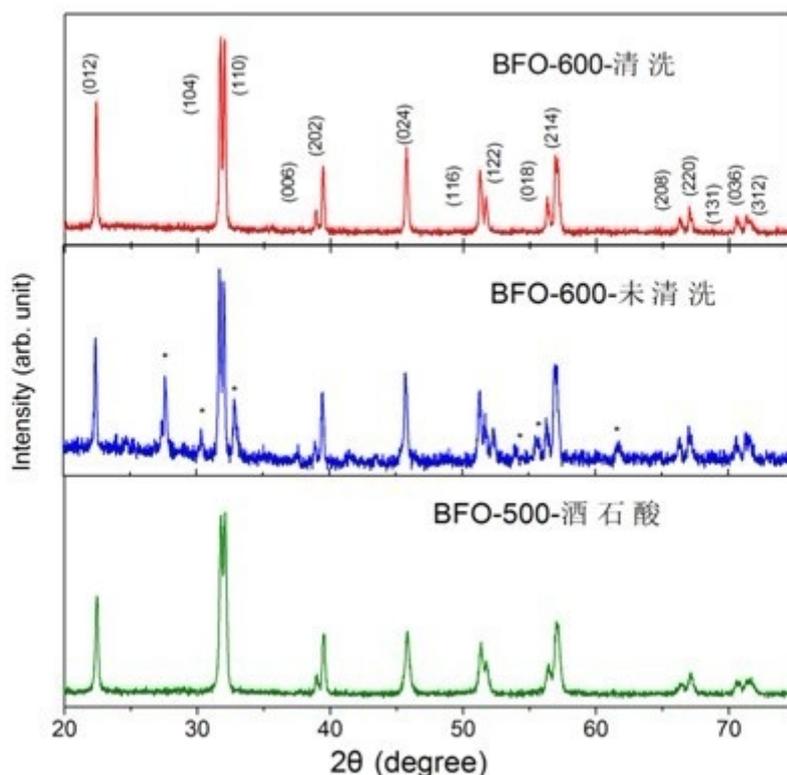


图4.2 BFO-600-清洗, BFO-600-未清洗以及BFO-500-酒石酸样品的XRD图。

4.3.2 棉花模板法制备样品的扫描电子显微镜(SEM)微观形貌分析

我们用扫描电子显微镜(SEM)对用棉花模板法制备的BiFeO₃样品的表面形貌进行了分析, 如图4.3所示。由图可以看出, 样品很清楚的显示出多孔结构。因为棉花纤维经过烧结后可以完全的去除, 所以烧结后的样品中的棉花纤维以及被完全除去, 就不需要进一步的实验过程去去除棉花纤维。实验过程中, 因为溶液填充在棉花纤维中的孔穴中, 所以样品的粒子生长收到限制。BiFeO₃样品的孔状结构可以在图4.3的右上角的插图中很清楚的看出, 但是样品时很容易碎掉。经过稀硝酸清洗后, BiFeO₃样品的多孔结构被损坏成很小的片状, 但是样品仍然能够保持这种多孔的结构, 这个结果可以在图4.3的右下方的插图中看出。

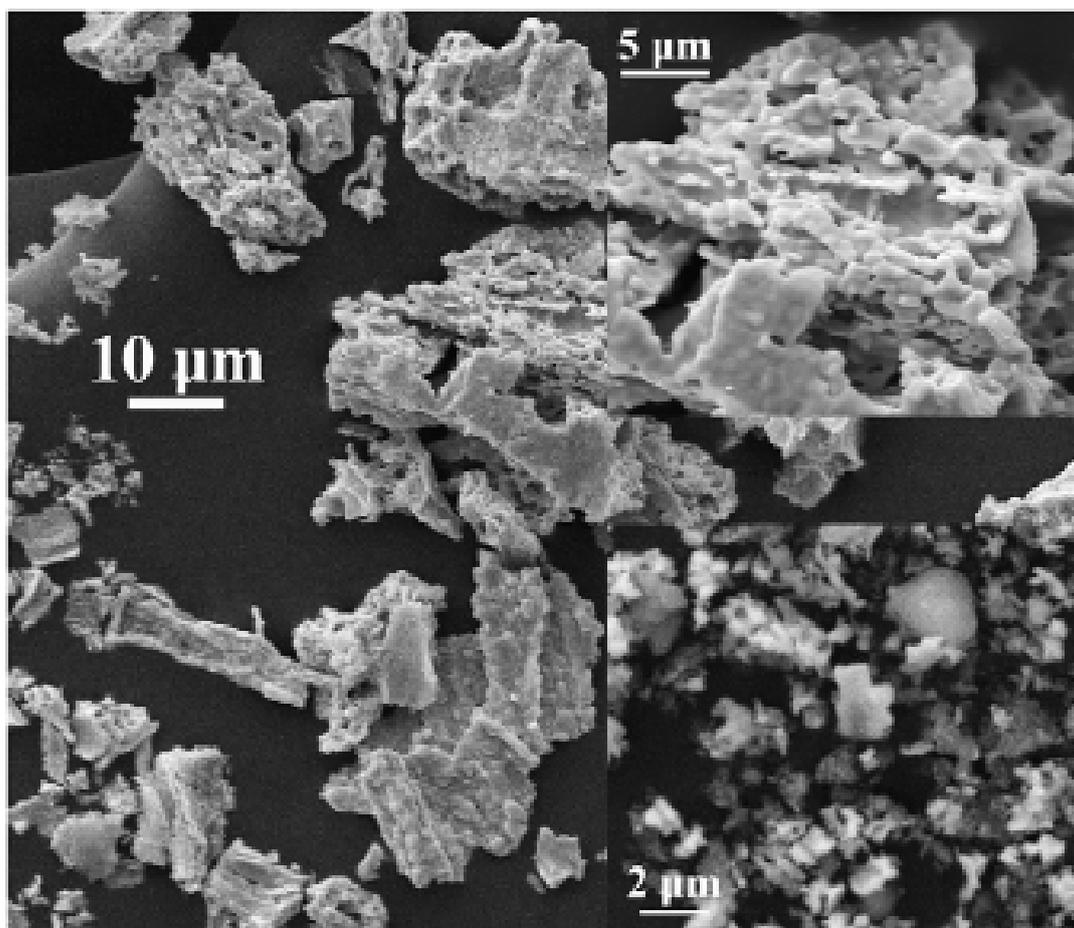


图4.3 利用棉花模板制备的，没有经过稀硝酸清洗过的 BiFeO_3 样品的SEM图，右上角是其放大的插图，右下角是利用棉花模板制备的，经过稀硝酸清洗后的样品。

4.3.3 棉花模板法制备样品的拉曼光谱(Raman)分析

我们对BFO-500-酒石酸和BFO-600-清洗两个样品的Raman光谱性质进行了研究，如图4.4所示。由图可知，两个样品的拉曼光谱的振动模式都可以用具有 $R3c$ 结构的 BiFeO_3 分子的拉曼光谱振动模式进行索引。BFO-500-酒石酸样品和BFO-600-清洗样品的曲线几乎是一致的，除了BFO-600-清洗样品的 A_{1-3} 模式和E-3模式的强度比BFO-500-酒石酸样品的要强许多。正如有的报道，由于 FeO_6 八面体的原因，Raman光谱的峰向比 200cm^{-1} 更高的方向移动^[63]，所以BFO-600-清洗样品的 A_{1-3} 模式和E-3模式的增强可以被认为是由于 FeO_6 八面体的倾斜，导致结构畸变的原因。

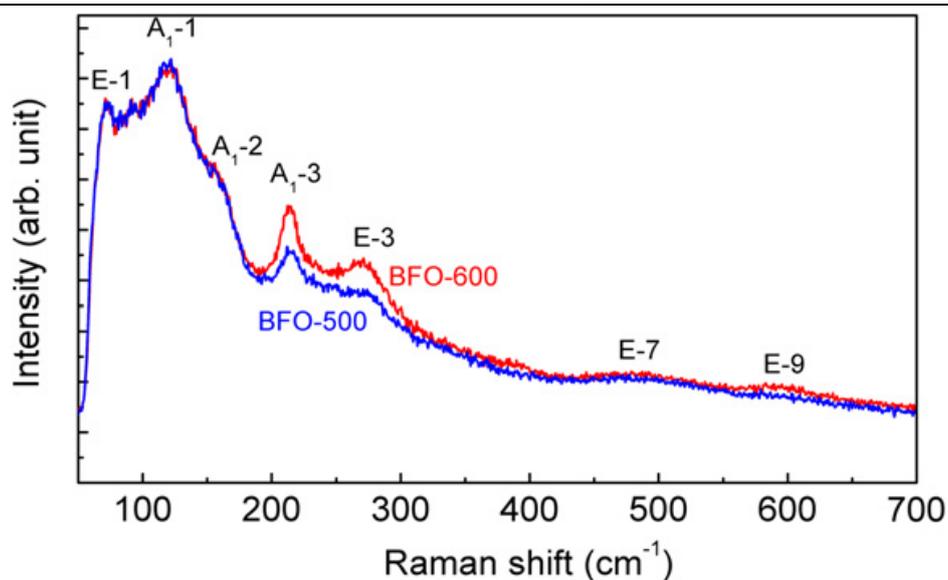


图4.4 室温下BFO-600-清洗的样品和BFO-500-酒石酸样品的Raman光谱图。

4.3.4 棉花模板法制备样品的 xps 分析

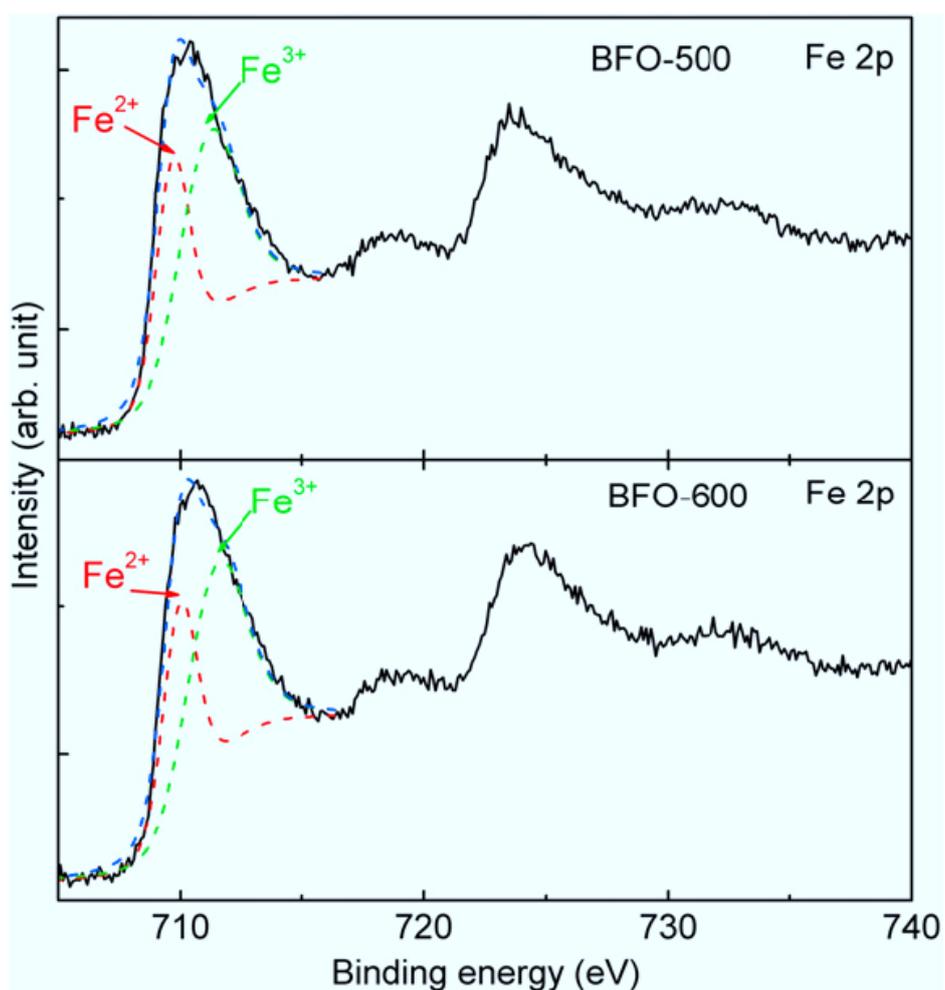


图 4.5 BFO-500-酒石酸样品和 BFO-600-清洗样品室温下的 Fe 离子的 2p 电子的 xps 图。

BFO-500-酒石酸样品和 BFO-600-清洗样品室温下的 Fe 离子的 2p 电子的 xps 图如图 4.5 所示。样品的结合能通过碳的 C1s 峰(284.8eV)校准得到^[64]。BFO-500-酒石酸样品和 BFO-600-清洗样品的 Fe 2p_{3/2} 峰和 Fe²⁺及 Fe³⁺的峰相匹配。对于 BFO-500-酒石酸样品, Fe²⁺的亚峰定位于 709.67eV,而 Fe³⁺的峰定位于 711.11eV, Fe²⁺/ Fe³⁺的比率为 38: 62。与此同时, BFO-600-清洗样品的 Fe²⁺的亚峰定位于 709.98eV,而 Fe³⁺的峰定位于 711.49eV, Fe²⁺/ Fe³⁺的比率为 38:62。由上可知, BFO-500-酒石酸样品和 BFO-600-清洗样品中具有相同量的 Fe²⁺。

4.3.5 棉花模板法制备样品的紫外-可见光光谱(UV-Vis)分析

我们用室温下的紫外可见光光谱的漫反射谱线图对 BFO-500-酒石酸样品和 BFO-600-清洗样品的光吸收性质进行的研究, 如图 4.6 所示。由图可以很清楚的看到, 在激子的光吸收边沿两个样品的光谱反射率明显的下降, 这种现象和光禁带有关。为了分析, 我们运用 Kubelka-Munk 公式来研究光禁带, 公式为

$$F(R)=(1-R)^2/2R$$

其中 R 为和样品有关的漫反射系数。带隙可以通过 $F(R)^2$ 为横坐标, 能量 $E(\text{eV})$ 为纵坐标的坐标图和根据部分线性曲线的 $F(R)^2=0$ 得到^[65]。即图 4.6 中的插图所示。BFO-500-酒石酸样品的带隙为 2.34eV, 这比之前有关报道中 BiFeO₃ 粉末的带隙为 2.67eV 要小^[66], 也小于一些 BiFeO₃ 纳米颗粒的带隙, 这可能归功于尺寸效应^[67,68]。BFO-600-清洗样品的带隙为 2.21eV, 这要比 BFO-500-酒石酸样品的带隙要小。BFO-600-清洗样品的带隙的下降可以被认为由于氧八面体的倾角的抑制, 导致了 Fe²⁺-O-Fe³⁺角度的增加以及增强了样品晶体结构的对称性, 这增加了导带和价带的宽度, 从而降低了带隙^[69]。在 BiFeO₃ 中, Fe²⁺的存在被普遍的认为是通过 Fe²⁺-O-Fe³⁺的双交换作用而增强铁磁性的来源^[70]。但是 BFO-500-酒石酸样品和 BFO-600-清洗样品中的 Fe²⁺/Fe³⁺的比率相似, 因此铁磁性的增强应该归因于由于 Fe²⁺-O-Fe³⁺角度的增加, 而提高的双交换作用^[71]。

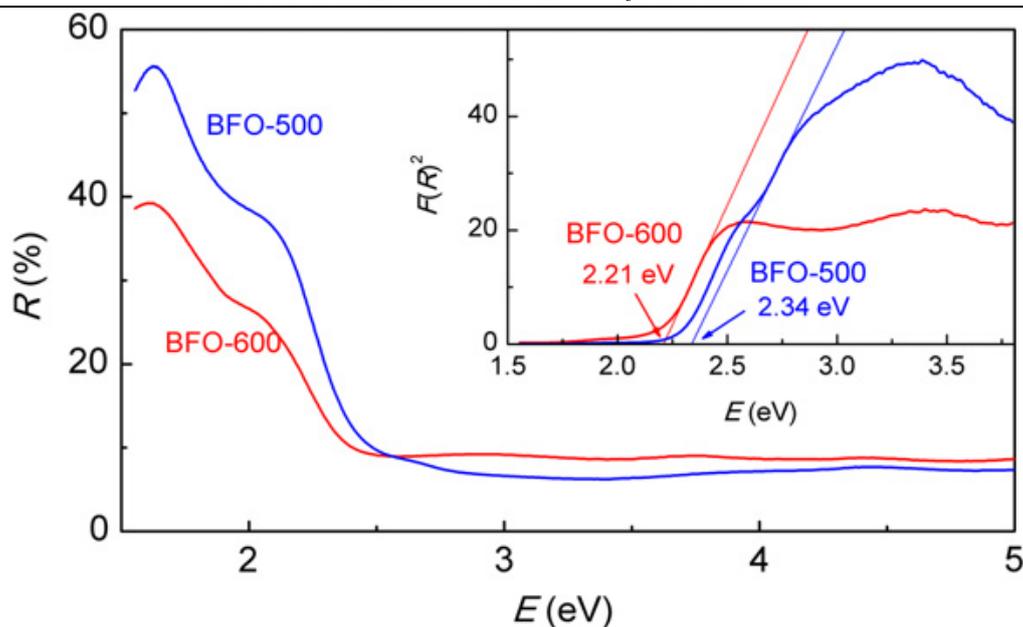


图 4.6 BFO-500-酒石酸样品和 BFO-600-清洗样品室温下的紫外可见光光谱的漫反射谱线图，插图为 $F(R)^2$ - E (eV)图，谱线上的细线是为了得到能带带隙的线性拟合。

4.3.6 棉花模板法制备样品的磁性分析

我们用PPMS对样品的磁性进行的分析，如图4.7所示。图4.4(a)表示的是用棉花模板法在600℃下制备的BiFeO₃粉末在300K及5K下的磁滞回线。

在300K下，样品具有一个很完美的磁滞回线，呈现出较强的弱铁磁性，此时的BiFeO₃具有饱和磁化强度 $M_s=3.2\text{emu/g}$ ，剩余磁化强度 M_r 约为 0.85emu/g ，矫顽力 H_C 约为226Oe。这明显与BiFeO₃薄膜的磁滞回线有相似之处，且也比目前报道的其他用溶胶凝胶法制备的纯相BiFeO₃陶瓷样品(饱和磁化强度通常为 0.1emu/g)的弱铁磁性高很多。

在5K下，样品的磁滞回线与300K时没有什么大变化，在中间部分的环有所扩大。此时的BiFeO₃具有饱和磁化强度 $M_s=3.4\text{emu/g}$ ，剩余磁化强度 M_r 约为 1.4emu/g ，矫顽力 H_C 约为413Oe。温度很低时，样品的矫顽力明显增大，剩余磁化强度与饱和磁化强度都增强了，说明弱铁磁性变强了。这与BiFeO₃的弱铁磁性随温度降低而增强的性质一致。

为了做比较，我们拿BFO-500-酒石酸样品在300 K下的 M - H 曲线来作比较，如图4.4(a)中的插图所示。由图4.4(a)中的插图可以看出BFO-500-酒石酸样品的磁性是一种和BiFeO₃块状样品一样的典型的伴随弱铁磁性的反铁磁性质^[57]，在磁场为10000Oe的时候磁化强度仅为 0.1emu/g 。

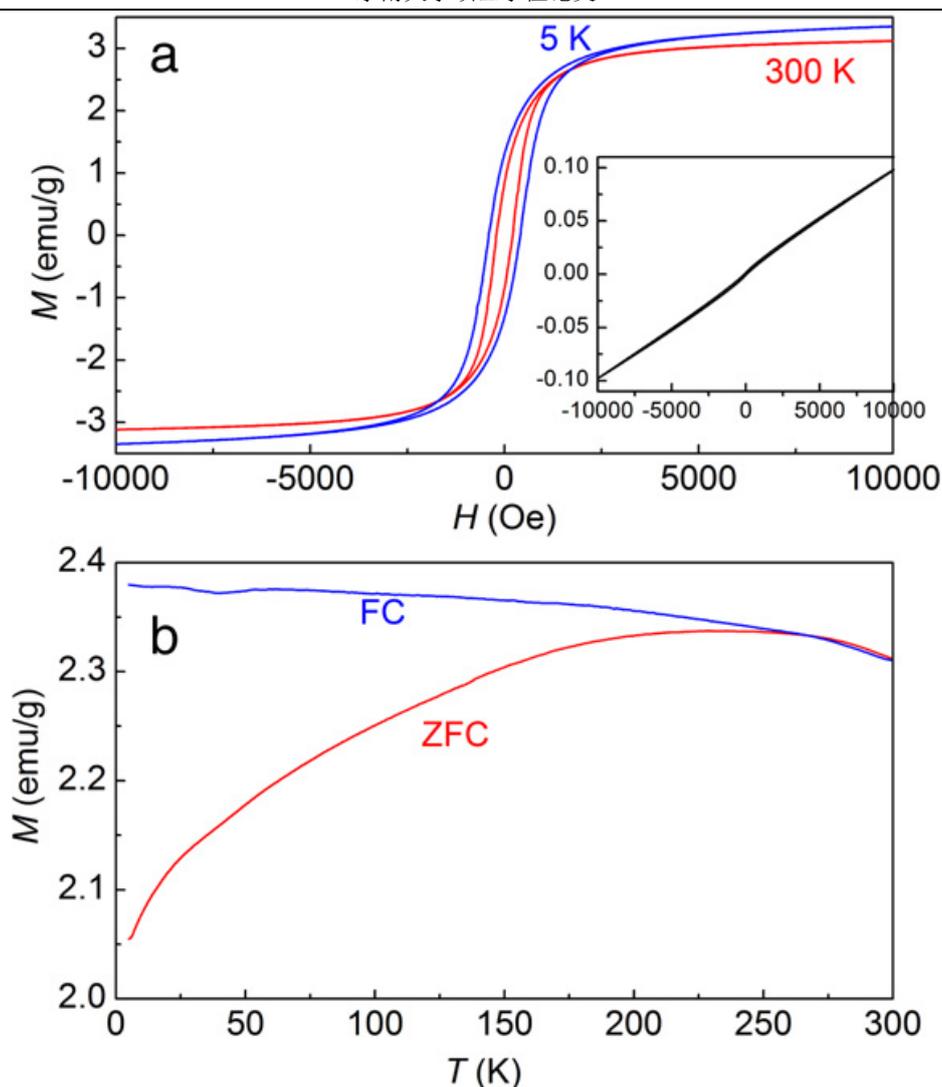


图4.7 (a)BFO-600-清洗样品在5K和300K下的 $M-H$ 曲线，右边的插图为BFO-500-酒石酸样品在300K下的 $M-H$ 曲线。(b)BFO-600-清洗样品的ZFC和FC在1000Oe下的 $M-T$ 曲线。

综上所述，棉花模板法成功制得了在常温下有明显弱铁磁性的纯相 BiFeO_3 陶瓷粉末，而且其弱铁磁性比目前报道过的所有制备出的纯相 BiFeO_3 都要强。室温下如此强的弱铁磁性的起因也有多种可能，于是有必要进一步研究棉花模板制得的样品的磁性。

为了了解棉花模板制备的 BiFeO_3 样品具有较强的弱铁磁性的起源，我们用PPMS在5K~300K之间分别在外加场冷却和有外加场1000Oe冷却的情况下测量样品的磁化强度与温度之间的关系。如图4.4(b)所示。对于有外加场和无外加场时的 $M-T$ 曲线，随着温度从300K开始减小，磁化强度的值起初阶段都是增大，只不过在有外场的情况下，磁化强度增长的速度比无外加场时增加的速度快。这可能由于 BiFeO_3 内部不对称的正弦自旋结构造成的^[60]，即在常温下倾斜的反铁磁排列的Fe离子自旋团簇开始形成，当温度变低时，这些磁性团簇的数目或尺寸开始增加，导致在更低的温度时出现一个极大的磁化强度^[61]。当温度为250K时，ZFC与FC开始分叉，ZFC中的磁化强度开始随着温度的下降而急剧下降；而FC中的磁化强度继续

随着温度的下降而上升，在50K时开始稍微下降，30K时有一个极小值，而后继续增大，继续表现出弱铁磁性。这说明在BiFeO₃中可能存在一个自旋玻璃态^[61]：在ZFC下，表现为出现一个峰值；在FC情况下，当温度下降到250K时，可能受到亚铁磁性交互作用影响的Fe离子自旋团簇开始形成，同时遭冻结的反铁磁排列的Fe离子自旋团簇也开始发生改变，随着温度的继续下降，受亚铁磁性交互作用影响的磁性团簇尺寸或数目开始增加^[61]，从而在50K时出现达到一个极大值。在30K时出现自旋重新取向^[62]，磁化强度开始继续增加，表现出弱铁磁性。

棉花法制备的BiFeO₃样品在室温下具有较高的弱铁磁性，可能的原因是，BiFeO₃纳米微粒弱铁磁性的自发磁化强度随颗粒尺寸的减小而增大^[53,54,58]。因为我们知道，BiFeO₃粉末的纳米尺寸与不对称螺旋结构的电子自旋波长在同一数量级或小于62nm时，纳米级别的BiFeO₃颗粒周期性螺旋磁结构得不到完整的补偿，在颗粒表面这种周期性的反铁磁结构常常被中断且颗粒越小效果越明显，显示出很弱的铁磁性。但是BFO-600-清洗的样品(50nm)的颗粒要比BFO-500-酒石酸的样品(30nm)的颗粒要大，并且BFO-600-清洗样品的*M-H*磁滞回线的矫顽场要大，这和其他的BiFeO₃纳米颗粒不同^[53,54]。因而排除了由于尺寸限制自旋的螺旋结构而导致的铁磁性增强。从前面结构的分析我们可以推断，棉花模板法制备BiFeO₃铁磁性增强应该来自于增大的Fe²⁺-O-Fe³⁺键角从而导致的双交换作用的增强。

4.4 本章小结

本章我们用棉花模板法，酒石酸位络合剂、20%的稀硝酸为溶剂的方法制备出了纯相的BiFeO₃。用XRD和Raman光谱对样品晶体结构进行了分析，用TEM观察了BiFeO₃的尺寸及形貌，有PPMS测得了室温下样品的*M-H*曲线，用UV-vis光谱对样品的带隙进行了分析，并得到了一下结论：

(1) 利用棉花模板法制备的BiFeO₃样品，在没有经过浓度为20%的稀硝酸清洗之前样品时有很多杂相的，但是在清洗过后样品的杂相峰被清洗掉了，说明产生杂相峰的成分是溶于稀硝酸的。

(2) 利用棉花模板法制备的，在600℃下烧结后的BiFeO₃样品的磁性得到了很大程度的增强，在室温下饱和磁化强度大的3emu/g。由Raman光谱可以得到在样品中氧八面体的倾角被压制。BFO-600-清洗样品磁性的增强通过铁磁性的增强应该归因于由于Fe²⁺-O-Fe³⁺角度的增加，而提高的双交换作用。

第五章 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的结构及多铁性研究

5.1 引言

在序言和前面几章的内容中,我们已经知道 BiFeO_3 是为数不多的在室温下同时具有铁磁性和铁电性的单相G型反铁磁性的多铁性材料^[72],目前已经在 BiFeO_3 外延薄膜、单晶薄膜等样品中已经观察到了大的铁电极化,这使得 BiFeO_3 材料在应用方面有了更大的期待^[73-75]。但是因为 BiFeO_3 的伴随螺旋的自旋反铁磁结构,其磁性比较微弱^[76],并且 BiFeO_3 最大的缺陷是大的漏电流,这些缺陷限制了 BiFeO_3 的磁电耦合应用。

在通过离子掺杂来研究抑制漏电流和增强磁性的方面已经做了很多工作^[77-79]。有人提出由于 Fe^{3+} 有部分转变成 Fe^{2+} 致使 Fe^{3+} 的量减少,这对 BiFeO_3 中的导电性和未饱和的铁电回线有很大的影响^[80,81]。在第四章中我们通过棉花模板法对增强的磁性进行了研究,其中饱和磁化强度达到 3emu/g 。而对于铁电性方面,目前有人试图用 La^{3+} 和 Nd^{3+} 离子在Bi位掺杂来抑制漏电流^[82]。人们认为,通过稀土离子掺杂可以补偿由于Bi的挥发而导致的缺陷,降低了导电性。 Ni^{2+} 离子替代 Fe^{3+} 离子增大了漏电流^[83]。但是相反地,在Fe位掺杂其他过渡金属离子,如 Ti^{4+} ^[83,84], Mn^{3+} ^[85],可以很好的稳定的铁电性质,这种很好的稳定的铁电性质来自于通过降低 Fe^{3+} 的价态波动而增加的电阻率。此外,用具有磁性的过渡金属离子掺杂 BiFeO_3 已经被观察到可以很有效的增强 BiFeO_3 的磁性^[86-88],这种磁性的增强的主要原因可能是由于 Fe^{3+} 和掺杂磁性离子可能的亚铁磁耦合效应^[88,89]。在 BiFeO_3 中掺杂的所有的3d过渡金属离子中,Co离子是增强磁性和保持良好的铁电性的最好的离子。但是磁滞回线的矫顽力仍然比较大,这种大的矫顽力阻碍了 BiFeO_3 的应用,比如,在自旋电子学中需要一个很小的磁场就可以应用在磁化开关^[88]。Fe位和Bi位共掺杂的方法可能是一种增强 BiFeO_3 铁电性和铁磁性的很有效的方法,目前为止这种方法可以同时修饰结构和磁性的相互耦合性质。所以,在本章中,我们用 La^{3+} 和 Co^{3+} 离子分别掺杂Bi位和Fe位,对La掺杂 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的结构、铁磁性和铁电性进行了系统的研究。

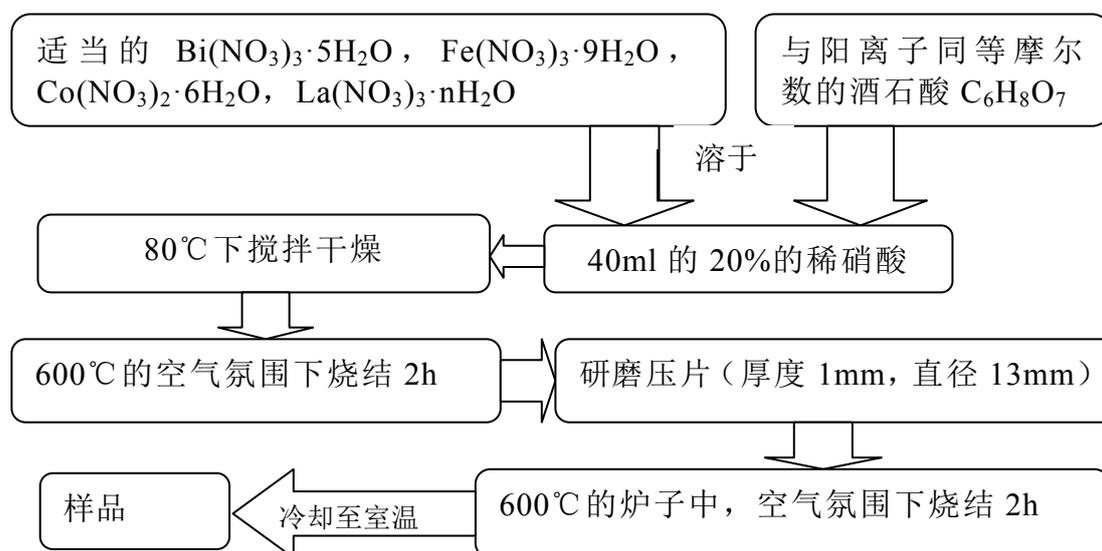
5.2 实验方法

$(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)陶瓷材料运用酒石酸作为络合剂的溶胶凝

胶法制备的。将适量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶于20%的稀硝酸中, 酒石酸按照和硝酸盐的金属阳离子同等离子的比例加入溶液中, 样品的配比成分如表格5.1所示。所得到的溶液在 80°C 的环境中进行搅拌干燥, 然后将所得到的凝胶在 600°C 的电阻炉中, 空气氛围中烧结2h。将所得到的粉末进行研磨, 然后再在 600°C 的电阻炉中, 空气氛围中烧结2 h, 最后就得到了所需要的样品。制备流程图如图5.1所示。

表5.1 La掺杂及共掺杂 BiFeO_3 原料配比表

试剂	$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.01mol	0.009mol	0.008mol	0.007mol
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.0095mol	0.0095mol	0.0095mol	0.0095mol
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0mol	0.001mol	0.002mol	0.003mol
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0005mol	0.0005mol	0.0005mol	0.0005mol
酒石酸	0.02mol	0.02mol	0.02mol	0.02mol

图5.1 La掺杂及共掺杂 BiFeO_3 的实验过程的流程

5.3 实验结果与分析

5.3.1 样品的 XRD 分析

我们用XRD对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)样品的结构进行了表征,测量的步长为 0.02° 。图5.2为用酒石酸位络合剂的溶胶凝胶法制备的水热法制备的Co掺杂及和La共掺杂的 BiFeO_3 的XRD图。由图可以看出,我们已经通过对比标准的PDF卡片对样品进行了索引,在样品中,除了主要的衍射峰外,还有一些额外的杂相峰,这些杂相为 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ 。值得注意的是,

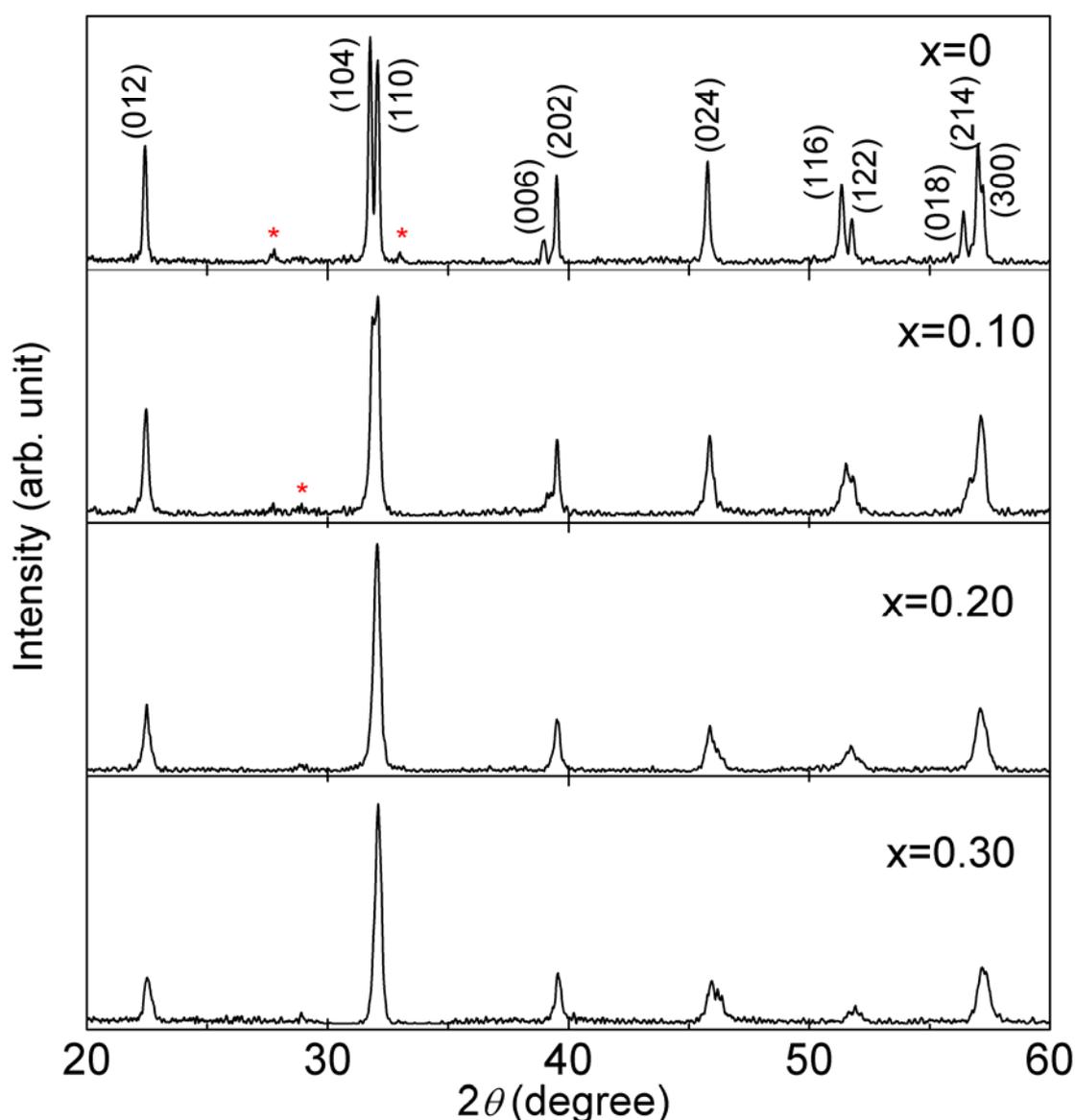


图5.2 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)样品的XRD图。

随着La的掺杂量的增加,杂相的衍射峰的强度逐渐减弱,在 $x=0.2$ 的时候,杂相峰没有了,这

种现象说明通过La的掺杂可能有效的抑制杂相，这与我们之前的工作所得到的结果是一致的^[90]，具体的我们在第三章也有详细的介绍。在XRD图中我们可以看出 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 在 2θ 值为 $31-33^\circ$ ， $38.5-40.5^\circ$ ， $51-52^\circ$ ，和 $57-58^\circ$ 的时候的衍射峰出现了分裂，说明 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的结构是扭曲的R3c结构^[91,92]。但是随着La的掺杂量的增加，这些劈裂的峰慢慢的合并成一个峰，这说明样品的结构逐渐有由R3c结构向四方相结构过渡的趋势。在图中，我们可以看出La的掺杂量为20%的时候，劈裂的峰完全融合成了一个峰，说明在 $x=0.2$ 的时候，样品的结构完全融R3c结构转变成了四方相结构^[93,94]。

5.3.2 样品的 Raman 光谱分析

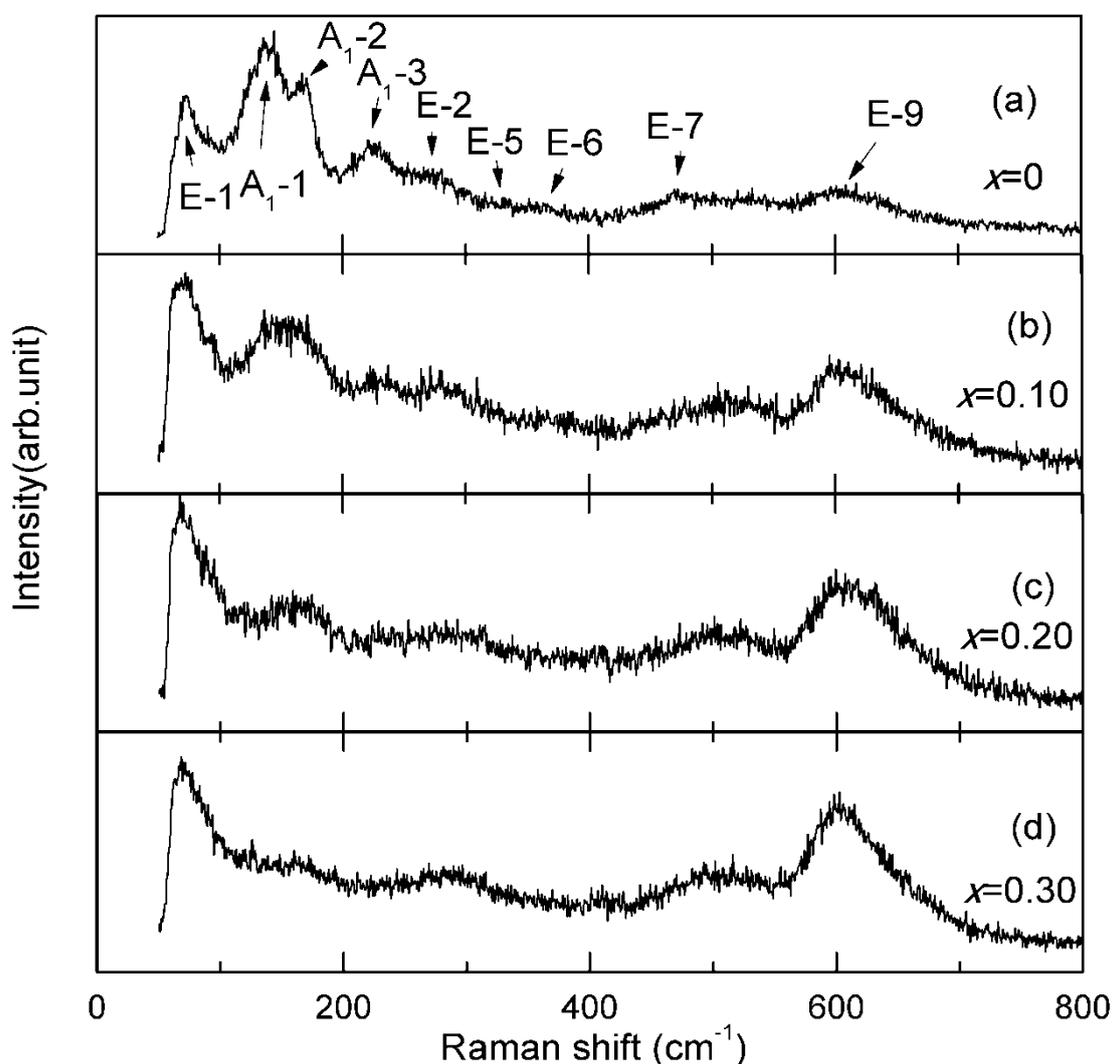


图5.3 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)样品的Raman光谱图。

我们用Raman光谱对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)样品的结构进行分析。图5.3为用酒石酸位络合剂的溶胶凝胶法制备的水热法制备的Co掺杂及和La共掺杂的

BiFeO₃的Raman图。群论认为，BiFeO₃是一个在R3c空间群的高度扭曲的三方晶系的钙钛矿，应该有13个(4A₁+9E)Raman振动模式。但是在室温下不是所有的振动模式能被明确的显现出来^[95]。在图5.3中，Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃的所有的比较清楚的振动模式都被箭头给标注起来，这些振动模式的特征更加确定了Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃是R3c结构。和BiFeO₃的Raman光谱对比，Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃的E-9模式要强很多，这可以被认为这是由于Co³⁺替代Fe³⁺离子而导致[(Co, Fe)³⁺O₆]八面体畸变引起的(也就是Jahn-Teller畸变)，这种现象和之前在Mn掺杂BiFeO₃中观察到的现象很相似的^[96]。随着La的掺杂量的增加，A₁-1和A₁-2两种声子模式的强度减弱了，并且两种模式混合到一块，这种现象更加确定了样品随着La掺杂量BiFeO₃的结构由菱面体向四方相过渡转变^[96]。

5.3.3 样品的 UV-vis 光谱分析

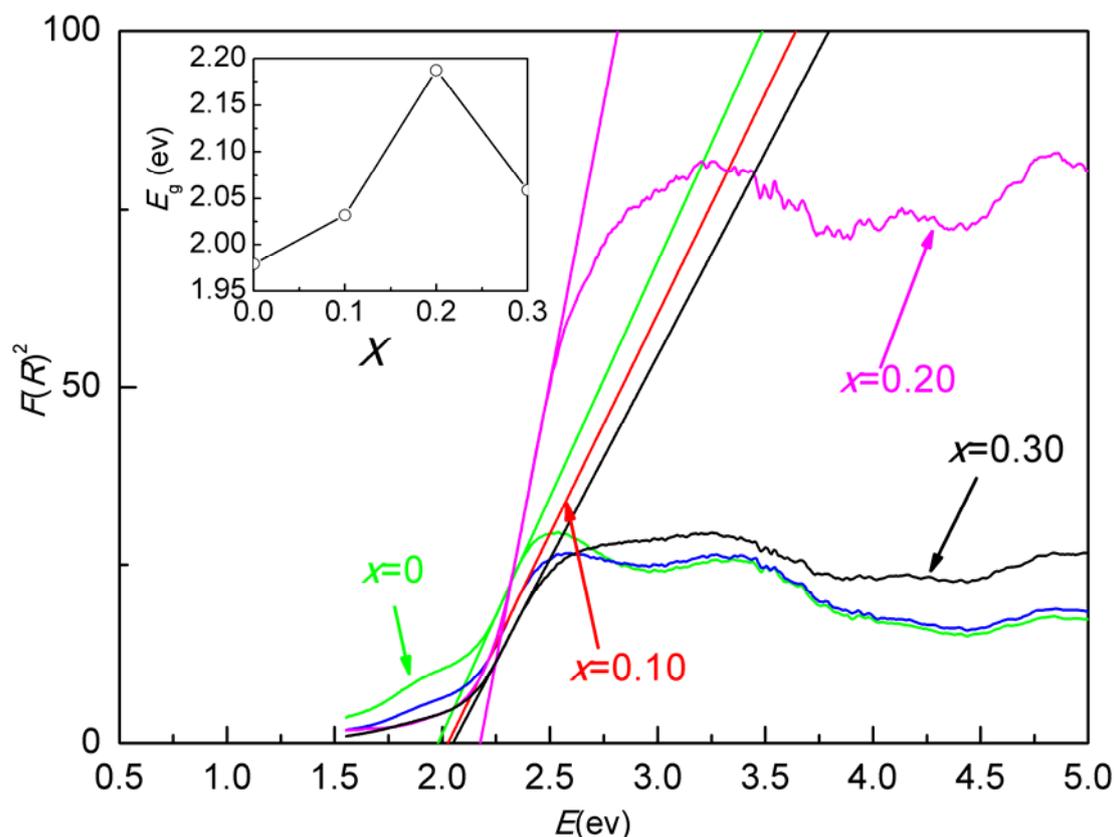


图5.4 (Bi_{1-x}La_x)(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃ (x=0, 0.10, 0.20, 0.30)样品的UV-vis光谱图。

为了研究(Bi_{1-x}La_x)(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃ (x=0, 0.10, 0.20, 0.30)样品的带隙相关特性，我们对其做了UV-vis光谱测定，如图5.4所示。为了分析，我们运用Kubellka-Munk公式来研究光禁带，公式为

$$F(R)=(1-R)^2/2R$$

其中 R 为和样品有关的漫反射系数。带隙可以通过 $F(R)^2$ 为横坐标，能量 $E(\text{eV})$ 为纵坐标的坐标图和根据部分线性曲线的 $F(R)^2=0$ 得到。从图 5.4 总可以看出， $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 随着 $x=0, 0.10, 0.20, 0.30$ 的带隙分别为 1.98eV , 2.03eV , 2.19eV , 和 2.06eV ，这比之前所报道块状 BiFeO_3 的的带隙为 2.34eV 要小^[97]。当 $x \leq 0.20$ 的时候，样品的带隙随着 La 的掺杂量的增加而增大，但是当 $x=0.3$ 的时候，样品的带隙突然下降，这种现象可能归因于通过 La^{3+} 在 Bi^{3+} 位掺杂以及 Co^{3+} 在 Fe^{3+} 位掺杂而补偿了晶格畸变。

5.3.4 酒石酸位络合剂的溶胶凝胶法制备样品的铁磁性分析

为了研究经过 La^{3+} 离子和 Co^{3+} 离子共掺杂 BiFeO_3 而导致的随着掺杂量的增加而导致的结构变化会对 BiFeO_3 的磁性有何影响，我们用PPMS对样品的磁性进行了测量，样品的 $M-H$ 曲线如图5.5所示。

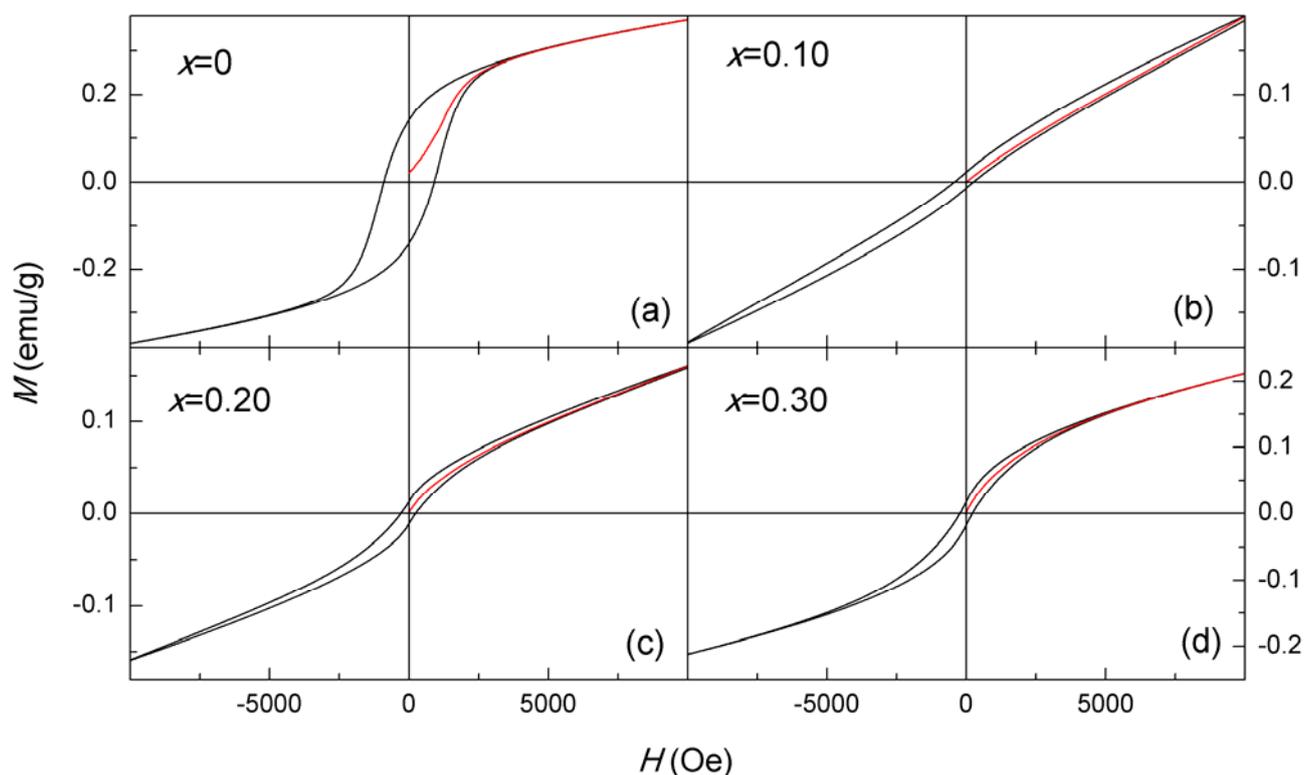


图5.5 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)样品的 $M-H$ 曲线图。

由图5.5我们可以看出，所有的样品都表现出比较弱的铁磁性。在 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 中掺杂 La^{3+} 离子，样品的磁性首先随着 La^{3+} 掺杂量的曾经而减小，直到 $x=0.1$ 。但是当 La^{3+} 的掺杂量再增加的时候，样品的磁性反而又增强了。对于 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0$,

0.10, 0.20, 0.30)的剩余磁化强度(M_r)分别为0.141, 0.0069, 0.0108, 和 0.0177emu/g。在样品的磁滞回线中可以很明显的看出样品同时具有顺磁性和铁磁性, 而铁磁性可以通过高场线性部分减去顺磁性而得到。 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)的饱和磁化强度(M_s)分别为0.261emu/g, 0.035emu/g, 0.054emu/g, 以及0.108emu/g。剩余磁化强度(M_r)和饱和磁化强度(M_s)随 x 的变化而变化的图如图5.6所示。

XRD测量数据和Raman测量数据已经说明在 Co^{3+} 掺杂 BiFeO_3 中引入 La^{3+} 可以使样品的结构由六方相R3c结构向四方相转变。当 La^{3+} 离子的掺杂量达到10%的时候, 样品的磁性突然下降, 这可能是由于这种结构的转变导致的, 这可以由最近的中子衍射结果指出的在四方相的 BiFeO_3 中具有共线性反铁磁性自旋结构来解释^[98-100]。另一种可能的解释是由于 La^{3+} 的离子半径(1.172 Å)要比 Bi^{3+} 的离子半径(1.17 Å)要大, 与此同时, Co^{3+} 的离子半径(0.685 Å)要比 Fe^{3+} 的离子半径(0.69 Å)要小, 所以 La^{3+} 离子和 Co^{3+} 离子掺杂 BiFeO_3 可能会在晶格畸变上有相反的影响^[101]。因此 La^{3+} 离子掺杂 BiFeO_3 有可能使晶格增大, 同时, Co^{3+} 离子掺杂 BiFeO_3 可能压缩晶格。正如所观察到的, BiFeO_3 的磁性的主要来源是因为晶格畸变而导致的对螺旋自旋结构的压制。但是对于 La^{3+} 离子和 Co^{3+} 离子共同掺杂 BiFeO_3 , 磁性的下降是由于 La^{3+} 离子和 Co^{3+} 离子共同掺杂而导致的对晶格畸变方面的相互补偿, 导致对螺旋自旋结构的压制效应减小, 这和之前有关的 $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ 报道相似, 其中 La^{3+} 和 Pb^{3+} 离子共掺杂 BiFeO_3 在增强 BiFeO_3 磁性上有相反的效应^[102]。 $x \geq 0.10$ 时, M_s 和 M_r 随着 x 的增大而增大, 可能是因为 Fe^{3+} 和 Co^{3+} 之间产生的亚铁磁交换相互作用。随着 La^{3+} 掺杂浓度的增加, $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 中相邻的 Fe^{3+} 离子之间原来是有微小倾角的反铁磁自旋磁矩排列, 由于这个作用而改变为相邻的 Fe^{3+} 和 Co^{3+} 之间的共线亚铁磁自旋磁矩排列。

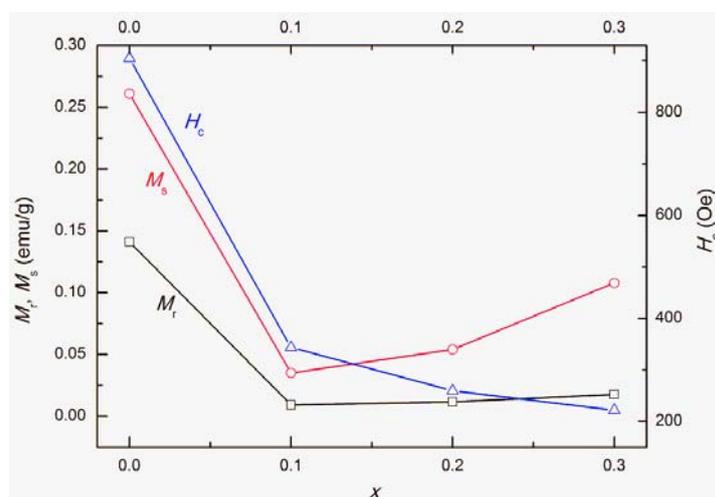


图 5.6 M_s , M_r , 和 H_c 随着 La 的掺杂量 x 的变化而变化的图。

另外一个很有趣的现象是 La^{3+} 掺杂可以很有效的降低 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的矫顽力。正如图5.6所示， $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的矫顽力为906Oe。随着La的掺杂浓度的增加， $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0.10, 0.20, 0.30$)的矫顽力分别降至344Oe, 260Oe, 以及222Oe。为了对 BiFeO_3 进行更好的应用，矫顽力应该比较小才好，这样就可以只需要比较小的能量量以及简单的装置结构就可以来转变磁矩。为了更好的理解这种机制，我们对样品的初始磁化曲线进行研究，如图5.5所示。对于成核型的磁体的畴壁可以在颗粒里面自由的移动，这导致了在低场的情况下可以很快的增加磁场，与此同时，钉扎型的磁体在低于自身矫顽力的磁场中的初始磁化变化比较小，这是因为样品的磁畴被钉扎住了^[103]。正如所观察到的，随着 La^{3+} 掺杂浓度的增加，样品的初始磁化曲线在低场的时候从相当平缓的增长趋势慢慢的变为相当陡峭的增长趋势，这说明了改变了从畴壁钉扎型向成核型的转变。

5.3.5 样品的铁电性分析

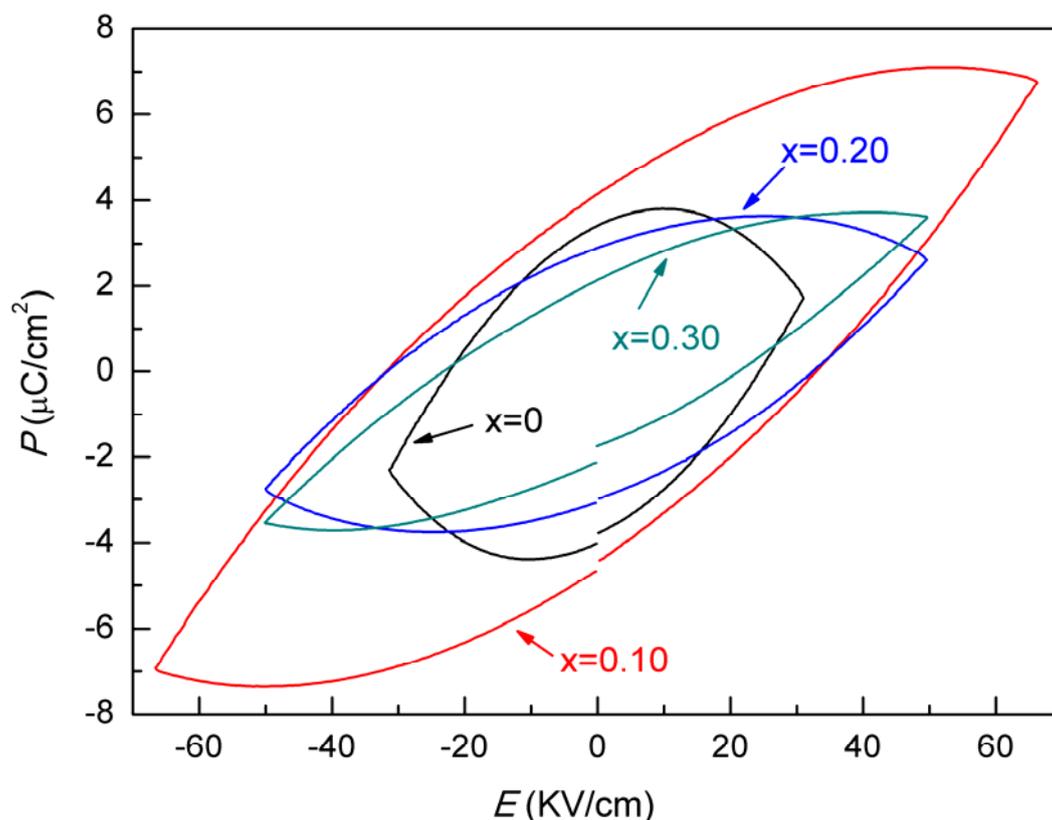


图5.7 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)样品的P-E曲线图。

为了研究样品的铁电性质，我们对 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)室温

下的铁电性进行了测量，其 P - E 曲线如图5.7所示。由图可以看出，大的漏电流仍然是观察到清晰的铁电回线的最大阻碍，并且在引入高电压的情况下电极化不能达到饱和。 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 样品的 P - E 回线是趋向于圆形的，这说明 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 样品的漏电流很大^[104]。在 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 中增加La的掺杂量， P - E 曲线的形状被很有效的改善了，说明漏电流被大大地减少了^[105]。 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)样品的剩余极化强度(P_r)分别为 $3.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， $4.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， $2.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以及 $2.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。当 $x=0.1$ 的时候，样品的剩余极化强度 P_r 的值是最大的，这可能是因为 La^{3+} 离子和 Co^{3+} 离子共掺杂在晶格畸变上面有相互补偿的作用引起的。这个时候，样品里面的缺陷可能最少，这会很有效的压制漏电流，并且能够增强样品的极化强度。尽管理论计算已经预测在四方相的 BiFeO_3 中有高达 $150\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的电极化值，但是在实验中能够观察到好的铁电回线的结果还是很少的，并且所观察到的电极化值也非常小^[106]。我们能够很清楚的在La掺杂 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的四方相样品中观察到铁电性质。通过改善制备条件，尤其是在高质量的薄膜中，四方相的 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的铁电性质可能会被很有效的增强。我们应该注意到，在四方相的 $(\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3})(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 样品中，能够同时观察到很清楚的铁电性质以及软磁性质，这表明可能提高磁电耦合性能以及有潜在的多铁性能的应用，但是这还需要更进一步的研究。

5.4 本章小结

我们用酒石酸为络合剂的溶胶凝胶法制备出了 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)系列样品，我们用XRD和Raman光谱对样品的晶体结构进行了分析，用UV-vis光谱对样品的带隙进行了研究，并用PPMS测定了300 K时样品的 M - H 曲线，利用铁电测试仪测量了样品在室温下的电滞回线，最后我们讨论了 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)系列样品的磁性来源。

(1) 我们利用酒石酸位络合剂的溶胶凝胶法制备出了 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)系列样品，通过XRD和Raman光谱的研究确定了随着La掺杂浓度的增加，样品的结构逐渐从六方相向四方相转变，并且在 $x=0.3$ 的时候样品结构完全转化为了四方相。

(2) 随着掺杂浓度的增加，样品的带隙是先增加后减小，这种现象可能归因于通过 La^{3+} 在 Bi^{3+} 位掺杂以及 Co^{3+} 在 Fe^{3+} 位掺杂而补偿了晶格畸变。

(3) 样品的 M_r 和 M_s 都是随 x 的增加先变小后变大，这一方面可能是由于样品的结构由六方相向四方相的转变导致的；另一方面可能是在 $x<0.1$ 的时候，由于 La^{3+} 离子和 Co^{3+} 离子共同掺杂而导致的对晶格畸变方面的相互补偿，导致对螺旋自旋结构的压制效应减小，所以

磁矩减小，当 $x>0.1$ 的时候， M_s 和 M_r 随着 x 的增大而增大，可能是因为 Fe^{3+} 和 Co^{3+} 之间产生的共线亚铁磁交换相互作用。随着 La^{3+} 掺杂浓度的增加， $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 中相邻的 Fe^{3+} 离子之间原来是相互具有微小倾角的反铁磁自旋磁矩排列，由于这个作用而改变为相邻的 Fe^{3+} 和 Co^{3+} 之间的共线亚铁磁自旋磁矩排列。

(4) 通过 La^{3+} 的掺杂，随着掺杂量的增加，样品的矫顽力减小，这被认为是由于样品从畴壁钉扎型向成核型的磁化转变。

(5) 通过 La^{3+} 的掺杂可以很有效的减少样品的漏电流，这可能是由于样品的结构变化以及样品中的缺陷减少的原因。

第六章 总结与展望

在本文的最后，我们给出论文的总结，并提出今后在这一方向的研究设想。

6.1 总结

论文第一章中，我们从几个角度对多铁性材料的研究历史、研究内容以及发展状况作了系统阐述。在总结和分析这以领域研究工作的基础上，从新的研究角度以及拓展新的研究方法等方面，对多铁性材料 BiFeO_3 开展了研究。我们在第二章对 BiFeO_3 的制备实验方法做了详细的介绍，而第三章、第四章以及第五章对 BiFeO_3 做了以下几个方面的研究：

在第三章中，我们主要研究制备纯相 BiFeO_3 的方法进行了研究，首先是以酒石酸为络合剂的方法，在比较低的温度下就能很容易的制备出纯相的样品，但是磁性非常的弱，导致其实际应用不大。而在以柠檬酸为络合剂、乙二醇为溶剂的方法中，我们通过10%的La离子掺杂可以得到纯相的 BiFeO_3 。并且在 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 中，通过10%的La掺杂可以有效的压制杂相峰。Co掺杂 BiFeO_3 和La掺杂 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ ，可以导致大的结构畸变。由磁性数据可以得到，在 BiFeO_3 和 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 中的Bi位掺杂10%的La离子对样品的磁性影响不大，但是可以较大的增强 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 的磁性。所以，本文认为磁性的增强可以归因于通过大的结构畸变而抑制螺旋自旋组态。

我们为了制备出更强磁性的方法，我们在第四章中运用棉花模板法制备样品，通过20%的稀硝酸清洗可以得到纯相的 BiFeO_3 样品，在室温下饱和磁化强度大的 3emu/g ，我们认为这种磁性的增强通过铁磁性的增强应该归因于由于 $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$ 角度的增加，而提高的双交换作用。

第五章中我们制备了 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30$)系列样品，并对La掺杂 $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 的结构进行了分析，最后得到随着掺杂浓度 x 的增加，样品的结构从六方相向四方相转变，这种结构的转变使样品的 M_r 和 M_s 的值先减小后增大，这种现象也可能是在 $x<0.1$ 的时候，由于 La^{3+} 离子和 Co^{3+} 离子共同掺杂而导致的对晶格畸变方面的相互补偿，导致对螺旋自旋结构的压制效应减小，所以磁性减小，当 $x>0.1$ 的时候， M_s 和 M_r 随着 x 的增大而增大，可能是因为 Fe^{3+} 和 Co^{3+} 之间产生的亚铁磁交换相互作用。随着 La^{3+} 掺杂浓度的增加， $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 中相邻的 Fe^{3+} 离子之间原来是具有微小倾角的反铁磁自旋磁矩排列，由于这个作用而改变为相邻的 Fe^{3+} 和 Co^{3+} 之间的共线亚铁磁自旋磁矩排列。通过La

的掺杂，随着掺杂量的增加，样品的矫顽力减小，这被认为是由于样品从畴壁钉扎型向成核型的磁化转变。并且通过La的掺杂可以很有效的减少样品的漏电流，这可能是由于样品的结构变化以及样品中的缺陷减少的原因。

6.2 展望

尽管目前人们已经在 BiFeO_3 的制备方法和磁性的增强方面已经取得了许多重要的进展，但是要真正进入实用化仍有许多工作要做，所以我们下一步的工作主要集中在以下几个方面：

1. 通过离子掺杂等方法制备出 BiFeO_3 ，使其在室温下能观测到饱和的铁电回线，并在此基础上研究其疲劳性质。
2. 通过尝试更多更科学地掺杂或者其它方式，在 BiFeO_3 中测出直接的明显的磁电耦合效应。
3. 进一步研究其磁性来源和铁电性来源。
4. 研究 BiFeO_3 的光催化性质

参考文献

- [1] Hans Schmid. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*. 1994, 162: 317-338.
- [2] Daniel Khomskii. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2009, 2: 20.
- [3] Spaldin N A, Fiebig M. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics, *Science*, 2005, 309: 391-392.
- [4] Smolensky G A, Isupov V A, Krainik N N, et al. Concerning the coexistence of the ferroelectric and ferrimagnetic states. *Phys.Ser. (Engl.Transl.)*, 1961, 25: 1345-1348.
- [5] Freeman A J, Schmid H, *Magnetoelectric Interaction Phenomana in Crystals*. London: Gordon and Breach Science Publishers, 1975, 8-10.
- [6] Venevtsev Y N, Gagulin V V. Search, design and investigation of seignettomagnetic oxides. *Ferroelectrics*, 1994, 162: 23-31.
- [7] Bichurin M I, Kornev I A, Petrov V M, *et al.* Investigation of magnetoelectric interaction in composite. *Ferroelectrics*, 1997, 204: 289-297.
- [8] Landau L D, Lifshitz E M, Pitaevskii L P. *Electrodynamics of continuous media*, 1984, 8-10.
- [9] Hill N A, Filippetti A. Why are there any magnetic ferroelectrics?. *J. Magn. Magm. Mater*, 2002, 976: 242-245.
- [10] Khomskii D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity, *J. Magn. Magm. Mater*, 2006, 306: 1.
- [11] Khomskii D I. Multiferroics, Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *J Magn Magn Mater*, 2006, 30: 1-8.
- [12] Tabares-Munoz C, Rivera J P, Monnier A, et al. Measurement of the Quadratic Magnetoelectric Effect on Single Crystalline BiFeO₃. *J. Appl. Phys*, 1985, 24: 1051.
- [13] Fischer P, Polomska M, Sosnowska I, et al. Temperature dependence of the crystal and magnetic structure of BiFeO₃. *J. Phys. C*, 1980, 13: 1931-1940.
- [14] Kubel F, Schmid H, *Acta Cryst. B*. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Structural Science*, 1990, 46: 698-702.
- [15] Michel Christian, Morcau Jean-Miche, Achenbach Cary D, et al. Atomic structures of two rhombohedral ferroelectric phases in the Pb(Zr,Ti)O₃ solid solution series. *Solit State*

- Communications, 1969,7: 701.
- [16] Smolenskii G A, Chupis I. Ferroelectromagnets. *Sov Phys Usp*, 1982, 25: 475—493
- [17] Fischer P, Sosnowska I. Temperature dependence of the crystal and magnetic structure of BiFeO_3 . *J Phys C*, 1980, 13: 1931
- [18] Sosnowska T, Peterlin N. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrote. *J Phys C*, 1982, 15: 4835
- [19] Bucci J D, Robertson B K, James W J. Physics and applications of bismuth ferrite. *J. Appl. Crys*, 1972, 5: 187.
- [20] Lebeugle D, Colson D, Forget A, et al. Electric-Field-Induced Spin Flop in BiFeO_3 Single Crystals at Room Temperature. *Phys. Rev.Lett*, 2008, 100: 227602.
- [21] James R Tleague, Robert Gerson, James W J. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO_3 . *SolidState Communications*. 1970, 8: 1073.
- [22] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructure. *Science*, 2003, 299: 1719-1722.
- [23] Yun K, Moda, Okyama M, et al. Giant ferroelectric Polarization Beyond $150\mu\text{C} / \text{cm}^2$ in BiFeO_3 Thin Film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 43: L647-L648.
- [24] Ederer C, Spaldin N. Effect of Epitaxial Strain on the Spontaneous Polarization of Thin Film Ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett*, 2005, 95: 257601.
- [25] 杨坤淦, La, Co 掺杂 BiFeO_3 薄膜的研究[D]: [硕士学位论文]. 湖南: 中山大学, , 2010.
- [26] 杨南如, 余桂都. 溶胶凝胶法名词解释和测试方法[J]. *硅酸盐通报*, 1993, 3: 62-63
- [27] BRINKER C J, SCHERER G W. *Sol—Gel Science——The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press, 1 990, 839.
- [28] MOUGANIE T, MORAM M, SUMNER J, et al. Chemical and physical analysis of acetate2oxide solgel processing routes for the $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}$ system. *Journal of Sol2Gel. Science and Technology*, 2005, 36(1) : 87- 94.
- [29] 王焕琴. 以纤维素为模版制备无机纳米材料的研究[D]:[硕士学位论文]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
- [30] 文红日. BiFeO_3 薄膜的溶胶凝胶方法的制备、掺杂及电磁性质的研究[D]:[博士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [31] 詹温祺. 多铁性铁酸铋材料及性能研究[D]:[硕士学位论文]. 西安: 电子科技大学,

2008.

- [32] 饶伟. 多铁BiFeO₃薄膜的制备及性能研究[D]:[硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [33] Yimengbuxing. d 值与晶面指数hkl 的关系. [http://hi. baidu. com.yimengbuxing/blog/ite03290b2553361c6834a80f8c.html](http://hi.baidu.com.yimengbuxing/blog/ite03290b2553361c6834a80f8c.html).2009, 03, 26.
- [34] 冯保林. Y掺杂BiFeO₃陶瓷Bi_{0.9}Y_{0.1}FeO₃. PbTO₃陶瓷的多铁性研究[D]:[硕士学位论文]. 厦门: 厦门大学, 2008.
- [35] Lebeugle D, Colson D, Forget A, et al. Electric-Field-Induced Spin Flop in BiFeO₃ Single Crystals at Room Temperature, *Phys. Rev.Lett*, 2008, 100: 227602.
- [36] Béa H, Bibes M, Petit S, et al. Structural distortion and magnetism of BiFeO₃ epitaxial thin films: A Raman spectroscopy and neutron diffraction study, *Phil. Mag. Lett*, 2007, 87: 165–174.
- [37] Vijayanand S, M Mahajan B, Potdar H S, et al. Magnetic characteristics of nanocrystalline multiferroic BiFeO₃ at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 2009, 80: 064423.
- [38] Park T, Papaefthymiou G C, Viescas A J, et al. Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO₃ powders. *Nano.Lett*, 2007, 7: 766–772.
- [39] Naik V B, Mahendiran R. Magnetic and magnetoelectric studies in pure and cation doped BiFeO₃. *Solid State Commun*, 2009, 149: 754–758.
- [40] Khomchenko V A, Kiselev D A, Kopcewicz M, et al. Doping strategies for increased performance in BiFeO₃. *J. Magn. Magn. Mater*, 2009, 321: 1692–1698.
- [41] Xu Q, Zai H, Wu D, et al. The magnetic properties of Bi (Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃ ceramics. *Appl. Phys. Lett*, 2009, 95: 112510.
- [42] Gajek M, Bibes M, Fusil S, et al. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nat. Mater*. 2007, 6: 296–302.
- [43] Lebeugle D, Colson D, Forget A, et al. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals. *Phys.Rev. B*, 2007, 76: 024116.
- [44] Wang Y, Nan C. Site modification in BiFeO₃ thin films studied by Raman spectroscopy and piezoelectric force microscopy. *J. Appl. Phys*, 2008, 103: 114104.

- [45] Hermet P, Goffinet M, Kreisel J, et al. Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles. *Phys. Rev. B*, 2007, 75: 220102.
- [46] Yang Y, Sun J Y, K Zhuiu, et al. Structure properties of BiFeO₃ films syudied by micro-Raman scattering. *J. Appl. Phys*, 2008, 103: 093532.
- [47] Rout D, Moon K, Kang S L. Temperature-dependent Raman scattering studies of polycrystalline BiFeO₃ bulk ceramics. *J. Raman Spectrosc.* 2009, 40: 618–626.
- [48] Yasui S, Uchida H, Nakaki H, et al. Analysis for crystal structure of Bi(Fe,Sc)O₃ thin films and their electrical properties, *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91: 022906.
- [49] Kharel P, Talebi S, Ramachandran B, et al. Structural, magnetic, and electrical studies on polycrystalline transition-metal-doped BiFeO₃ thin films. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, 21: 036001.
- [50] Xu Q, Zai H, Wu D, et al. The magnetic properties of BiFeO₃ and Bi(Fe_{0.95}Zn_{0.05})O₃. *J. Alloys Compd*, 2009, 485: 13-16.
- [51] Lebeugle D, Colso Dn, Forget A, et al. Electric-Field-Induced Spin Flop in BiFeO₃ Single Crystals at Room Temperature. *Phys. Rev.Lett*, 2008, 100: 227602.
- [52] Béa H, Bibes M, Petit S, et al. Structural distortion and magnetism of BiFeO₃ epitaxial thin films: A Raman spectroscopy and neutron diffraction study. *Phil. Mag. Lett*, 2007, 87: 165.
- [53] Mazumder R, Devi P Sujatha, Bhattacharya D, et al. Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃. *Appl. Phys. Lett*, 2007, 91: 062510.
- [54] Park T, Papaefthymiou G C, Viescas A J, et al. Size-dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Mulyiferroic BiFeO₃ Nanoparticles. *NanoLett*, 2007, 7: 766.
- [55] Khomchenko V A, Kiselev D A, Kopcewicz M, et al. Crystal structure and magnetic properties of Bi_{0.8}(Gd_{1-x}Ba_x)_{0.2}FeO₃(x=0, 0.5, 1) multiferroics. *J. Magn. Magn. Mater*, 2009, 321: 1692.
- [56] Naik V B, Mahendiran R. Magnetic and magnetoelectric studies in pure and cation doped BiFeO₃, *Solid State Commun.* 2009, 149: 754.
- [57] Wen F, Wang N, Zhang F. Enhanced microwave absorption properties in BiFeO₃ ceramics prepared by high-pressure synthesis. *Solid State Commun*, 2010, 150: 1888.
- [58] 何海英, 寇昕莉, 李建功. 钙钛矿型铋铁氧体纳米微粒的弱铁磁性[J]. *过程工程学*

报, 2002, 第2卷第4期.

- [59] 刘红日, 王国强. BiFeO₃的磁性及磁电效应[J]. 郧阳师范高等专科学校学报, 2005, 25(3).
- [60] Xu Q Y, et al. The magnetic properties of BiFeO₃ and Bi(Fe_{0.95}Zn_{0.05})O₃. J Alloys Compd, 2009, 485: 13-16.
- [61] Xu Q Y, et al. Cluster spin glass behavior in Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃. J Appl Phys, 2010, 107: 093920.
- [62] Ramachandron B, et al. Low temperature magnetocaloric effect in polycrystalline BiFeO₃ ceramics. Appl, Phys, Lett, 2009, 95: 142505.
- [63] Simoes A Z, Aguiar E C, Gonzalez A H M, et al. Strain behavior of lanthanum modified BiFeO₃ thin films prepared via soft chemical method. J. Appl.Phys, 2008, 104: 104115.
- [64] Wei L, Li Z, Zhang WF. Influence of Co doping content on its valence state in Zn_{1-x}Co_xO (0 ≤ x ≤ 0.15) thin films. Appl. Surf. Sci, 2009, 255: 4992.
- [65] Naeem M, Qaseen S, Gul I H, et al. Study of active surface defects in Ti doped ZnO nanoparticles. J. Appl. Phys, 2010, 107: 124303.
- [66] Chen R, Podraza N J, Xu X S, et al. Optical properties of quasi-tetragonal BiFeO₃ thin films. Appl. Phys. Lett, 2010, 96: 131907.
- [67] Gao F, Chen X, Yin K, et al. "Visible-Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO₃ Nanoparticles. Adv. Mater, 2007, 19: 2889.
- [68] Li S, Lin Y, Zhang B, et al. Controlled Fabrication of BiFeO₃ Uniform Microcrystals and Their Magnetic and Photocatalytic Behaviors. J. Phys. Chem. C, 2020, 114: 2903.
- [69] Borisevich A Y, Chang H J, Huijben M, et al. Suppression of Octahedral Tilts and Associated Changes in Electronic Properties at Epitaxial Oxide Heterostructure Interfaces. Phys. Rev. Lett, 2010, 105: 087204.
- [70] Cheroghiu F P, Ianculescu A, Postolache P, et al. Preparation and properties of (1 - x)BiFeO₃-xBaTiO₃ multiferroic ceramics. J. Alloys Compd, 2010, 506: 862.
- [71] Badelmoula N, Dhahri J, Guidara K, et al. The effect of a cation radii on physical properties of doped manganites. Phase Transit: A Multinational Journal, 1999, 70: 197.
- [72] Catalan G, Scott J F. Physics and applications of bismuth ferrite. Adv. Mater, 2009, 21: 2463.
- [73] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructure.

- Science, 2003, 299: 1719.
- [74] Lebeugle D, Colson D, Forget A, et al. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals. Phys. Rev. B, 2007, 76: 024116.
- [75] Lebeugle D, Colson D, Forget A, et al. Very large spontaneous electric polarization in BiFeO₃ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields. Appl. Phys. Lett. 2007, 91: 022907.
- [76] Zhang S T, Zhang Y, Lu M H, et al. Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of Bi_{1-x}La_xFeO₃ ceramics. Appl. Phys. Lett, 2006, 88: 162901.
- [77] Yang C, Jiang J S, Qian F Z, et al. Effect of Ba doping on magnetic and dielectric properties of nanocrystalline BiFeO₃ at room temperature. J. Alloys Compd, 2010, 507: 29.
- [78] Paik H, Hwang H, No K, et al. Room temperature multiferroic properties of single-phase (Bi_{0.9}La_{0.1})FeO₃-Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ solid solution ceramics. Appl. Phys. Lett, 2009, 90 :42908.
- [79] Mishra R K, Pradhan D K, Choudhary R N P, et al. Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO₃ nanoceramics. J. Magn. Magn. Mater, 2008, 320: 2602.
- [80] Wang Y P, Zhou L, Zhang M F, et al. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. Appl. Phys. Lett, 2004, 84: 1731.
- [81] Palker V R, John J, Pinto R. Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films. Appl. Phys. Lett, 2002, 80: 1628.
- [82] Uchida H, Ueno R, Funakubo H, et al. Crystal structure and ferroelectric properties of rareearth substituted BiFeO₃ thin films. J. Appl. Phys, 2006, 100: 014106.
- [83] Qi X D, Dho J, Tomov R, et al. Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃. Appl. Phys. Lett, 2005, 86: 062903.
- [84] Kumar M, Yadav K L. Study of room temperature magnetoelectric coupling in Ti substituted bismuth ferrite system. J. Appl. Phys, 2006, 100: 074111.
- [85] Azuma M, Kanda H, Belik A A, et al. Magnetic and structural properties of BiFe_{1-x}Mn_xO₃. J. Magn. Magn. Mater, 2007, 310: 1177.
- [86] Kim D H, Lee H N, Biegalski M D, et al. Large ferroelectric polarization in antiferromagnetic BiFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ epitaxial films. Appl. Phys. Lett, 2007, 91: 042906.
- [87] Hongri L, Yuxia S. Substantially enhanced ferroelectricity in Ti doped BiFeO₃ films. J. Phys. D:

- Appl. Phys, 2007, 40: 7530.
- [88] Naganuma H, Miura J, Okamura S. Ferroelectric, electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline BiFeO₃ films. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 052901.
- [89] Liu J, Fang L, Zheng F, et al. Enhancement of magnetization in Eu doped BiFeO₃ nanoparticles. Appl. Phys. Lett, 2009, 95: 022511.
- [90] Zheng X H, Xu Q Y, Wen Z, et al. The magnetic properties of La doped and codoped BiFeO₃, J. Alloys Compd, 2010, 499: 108.
- [91] Mishra R K, Pradhan D K, Choudhary R N P, et al. Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO₃ nanoceramics. J. Magn. Magn. Mater, 2008, 320: 2602.
- [92] Wang L Y, Wang D H, Huang H B, et al. The magnetic properties of polycrystalline Bi_{1-x}Sr_xFeO₃ ceramics. J. Alloys compd, 2009, 469: 1.
- [93] Cheng Z X, Li A H, Wang X L, et al. Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite. J. Appl. Phys, 2008, 103: 507.
- [94] Rai R, Mishra S K, Singh N K, et al. Preparation, structures, and multiferroic properties of single-phase BiRFeO₃, R= La and Er ceramics. Current Applied Physics, 2011, 11: 508.
- [95] Rout D, Moon K, Kang S L. Temperature-dependent Raman scattering studies of polycrystalline BiFeO₃ bulk ceramics. J. Raman Spectrosc, 2009, 40: 618.
- [96] Huang J, Shen Y, Li M, et al. Structural transitions and enhanced ferroelectricity in Ca and Mn co-doped BiFeO₃ thin films. J. Appl. Phys, 2011, 110: 094106.
- [97] Xu Q Y, Zheng X H, Wen Z, et al. Enhanced room temperature ferromagnetism in porous BiFeO₃ prepared using cotton templates. Solid State Commun, 2011, 151: 624.
- [98] Wen F, Wang N, Zhang F. Enhanced microwave absorption properties in BiFeO₃ ceramics prepared by high-pressure synthesis. Solid State Commun, 2010, 150: 1888.
- [99] Bhattacharjee S, Senyshyn A, Krishna P S R, et al. Simultaneous changes of nuclear and magnetic structure across the morphotropic phase boundary in (1-x)BiFeO₃-xPbTiO₃. Appl. Phys. Lett, 2010, 97: 262506.
- [100] Stevenson T, Comyn T P, Daoud-Aladine A, et al. Change in periodicity of the incommensurate magnetic order towards commensurate order in bismuth ferrite lead titanate. J. Magn. Magn. Mater, 2010, 322: L64.
- [101] Shannon R D. Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. Acta

-
- Cryst. A, 1976, 32: 751.
- [102] Ge J J, Xue X B, et al. Nonmonotonic variation of magnetization in $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) multiferroics. *J. Magn. Magn. Mater*, 2012, 324: 200.
- [103] Dospial M, Plusa D, Ślusarek B. Study of the magnetic interaction in nanocrystalline Pr–Fe–Co–Nb–B permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater*, 2012, 324: 843.
- [104] Lan C, Jiang Y, Yang S. Magnetic properties of La and (La, Zr) doped BiFeO_3 ceramics. *J. Mater. Sci*, 2011, 46: 734.
- [105] Cheng Z X, Li A H, Wang X L, et al. Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite. *J. Appl. Phys*, 2006, 103: 07E507.
- [106] Chen W, Ren W, You L, et al. Domain structure and in-plane switching in a highly strained $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ film. *Appl. Phys. Lett*, 2011, 99: 222904.

硕士期间发表论文

1. The magnetic properties of La doped and codoped BiFeO₃, Journal Alloys and Compounds 499 (2010) 108–112.(第一作者)
2. Paramagnetism in Cu-doped ZnO, Chin. Phys. B Vol. 19, No. 7 (2010) 077501.(第二作者)
3. Enhanced room temperature ferromagnetism in porous BiFeO₃ prepared using cotton templates, Solid State Communications 151 (2011) 624–627.(第二作者)
4. The structural and multiferroic properties of (Bi_{1-x}La_x)(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃ ceramics.(第一作者, 审稿中)

致谢

值此论文完成之际，谨借此机会向我的导师杨永宏教授致以衷心的感谢，向我的指导老师徐庆宇教授表示诚挚的谢意；同时对多年给予我关心和帮助的老师、同学家人和朋友表示衷心的感谢！

从师三年，杨永宏老师渊博的学识、深邃的物理思想和宽厚仁慈的人格魅力，给我留下了深深的印象；尤其是他的待人处事上给我许多启发，使我在这方面得以提高，这必将使我在今后的工作、学习中受益匪浅。在此，学生谨表示感谢！

藉此，特别感谢徐庆宇老师为我所付出的汗水。三年的硕士学习生涯，所取得的点滴成绩与进步，离不徐老师细致入微的指导与帮助；在科研、文章方面孜孜不倦的指点及所给予我的每一步启迪，都让我为之受益；他在科研上敏锐的思维和洞察力和对生活、工作的乐观态度，带给我很多的思考和启发。此外，还要感谢徐老师对我工作和生活上的关心、理解和帮助。

在论文的研究过程中，得到了南京航空航天大学的沈凯教授的支持与帮助，在此对他表示衷心的感谢。

南京航空航天大学的徐立国同学不仅对实验提供了不少宝贵的意见，还在实验开展中陪着我一起找问题，想办法。

两年多时间里，实验室团结，活泼的气氛让我深受其益，我们一起为课题紧张忙碌，一起为问题争论不休，亲如兄弟姐妹。他们是袁学勇、张华和盛艳，以及南京航空航天大学大学的张海洋，卫微，罗丽蓉。我为身在这样一个课题组而万分高兴。

最后我要感谢我的父母，你们用辛勤的劳动给了我物质上的巨大支持，无论是我的什么要求，你们都尽量满足，是你们在背后默默的支持我，才让我能顺利地完成学业，我为作为家庭的一员感到无比幸福。感谢我的男朋友张静同志，是你陪我走过这一年多的欢乐与痛苦，感谢你的陪伴！

值此论文完成之际，谨向所有关心、帮助和支持过我的人致以最崇高的敬意和最诚挚的谢意！

从感恩出发，我将更加奋进！