

# 稀土元素钇和铈掺杂对铁酸铋磁性能的影响

徐 军,贺晓平

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**铁酸铋是一种典型的单相多铁性材料,宏观上磁性很弱,为了改善其磁性能,用稀土元素钇和铈对其 A 位元素进行替代.采用水热法制备掺钇和掺铈的铁酸铋系列粉末样品,然后将这些粉末样品采用常规的固相反应法制备出陶瓷样品.以浓度 12.5 mol/L 的氢氧化钾为矿化剂,反应温度为 240 ℃,反应时间为 24 h 时,得到了掺钇和掺铈的铁酸铋样品. X 射线衍射结果显示,当掺杂量小于或等于 0.05 时,样品结构为纯相的三方铁酸铋结构,当掺杂量大于 0.05 时,出现了越来越多的杂相;通过振动样品磁强计测试样品的磁性能,发现所有样品都观察到了饱和的磁滞回线,说明掺钇和铈都能明显改善铁酸铋的磁性能;通过对比掺钇和掺铈所有样品的饱和磁化强度值,发现掺杂量相同时,掺钇样品的饱和磁化强度值都要比掺铈的大,而相同大小的钇离子没有磁性,铈离子有磁性,说明稀土离子本身的磁矩可能不是铁酸铋磁性增强的主要因素.

**关键词:**铁酸铋;磁性;稀土掺杂

**中图分类号:**TM271

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.05.012

## 0 引 言

多铁性材料由于同时具有铁电有序和磁有序,且两者之间会发生耦合效应,使其在信息化高速发展的今天,更能得到充分的利用.这类非常重要的先进功能材料有望应用于存储器、换能器、传感器、制动器等高技术领域<sup>[1]</sup>.

铁酸铋( $\text{BiFeO}_3$ )是众多单相多铁性材料中几乎唯一同时在室温以上表现出铁电性和磁性的材料.铁电居里温度大约为  $T_c=1\ 103\text{ K}$ ,反铁磁奈尔温度为  $T_N=643\text{ K}$ <sup>[2]</sup>.但是其磁结构是一种 G 型<sup>[3]</sup>反铁磁螺旋结构,螺旋周期约 62 nm,相邻磁矩间有一定的夹角,致使整体磁矩相互抵消,因此  $\text{BiFeO}_3$  宏观上几乎不显示磁性.

掺杂是改善  $\text{BiFeO}_3$  的多铁性能一个非常有效的手段<sup>[4-6]</sup>.本研究用稀土元素钇(Y)和铈(Ho)分别对  $\text{BiFeO}_3$  的 A 位 Bi 元素进行取代.近年来,也有一些研究人员致力于研究 Y 元素<sup>[7-8]</sup>和 Ho 元素<sup>[9]</sup>掺杂的  $\text{BiFeO}_3$ ,饱和掺杂量基本都低于  $x=0.15$ ,掺杂后磁性有提高,但是具体的影响因素还不清楚,他们认为这是由于晶格畸变引起的.为了试图弄清楚磁性提高的因素,笔者将 Y 元素和 Ho 元素掺杂的  $\text{BiFeO}_3$  系列样品放在一起进行对比分析,由于  $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Ho}^{3+}$  离子半径<sup>[10]</sup>相

近,产生晶格畸变会相似;同时, $\text{Y}^{3+}$  离子本身没有磁性, $\text{Ho}^{3+}$  离子有磁性,用它们掺杂进行对比,可以判断出,磁性的提高的来源(晶格畸变还是磁性离子或者其他)及谁的贡献会更大.

## 1 实 验

### 1.1 粉末样品的制备

以硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (分析纯)、硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (分析纯)、氧化钇( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) (99.9%)以及氧化铈( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) (99.9%)为原料,采用水热法分别制备  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  和  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.05\sim0.20$ ) 系列粉末样品.按一定摩尔比例称量反应原料,将  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) 先溶解于 10% 的稀硝酸中,水浴加热并磁力搅拌 24 h 以上,待彻底溶解后,再分别将  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  粉末倒入上述溶液中,彻底溶解;接着配 12.5 mol/L 的 KOH 溶液 30 mL,将 KOH 缓慢滴入上面溶液中,边滴边搅拌直至上述溶液中完全形成棕红色沉淀;再将上述沉淀离心出来,装入聚四氟乙烯内衬,称量 46 mL 的 12.5 mol/L 的 KOH,倒入内衬,加蒸馏水至 46 mL (填充度 80%),搅拌 30 min 后放入反应釜,置于烘箱 240 ℃ 水热反应 24 h;待水热反应结束后,将产物取出,用蒸馏水冲洗几次后,再离心清洗 10 次左

收稿日期:2013-04-20

基金项目:教育部留学归国人员科研启动基金;湖北省教育厅科学研究重点项目(D20101504)

作者简介:徐 军(1970-),男,湖北武汉人,教授,博士.研究方向:电子功能材料.

右,最后将得到的粉末产物在 70 ℃干燥数小时。

### 1.2 陶瓷样品的制备

为了对掺 Y 和掺 Ho 系列样品进行磁性能及其他性能的测试,采用常规固相反应法,用上述粉末样品来进行陶瓷样品的制备。将得到的粉末样品,加质量分数 5% 聚乙烯醇(简称 PVA)和无水乙醇,进行充分研磨,干燥后进行压片成型,最后将成型的片子,放入 SiC 箱式炉中以 5 ℃/min 的升温速率升温至 530 ℃排胶 2 h 后,再升温至 780 ℃,烧结 2 h 后自然冷却至室温;取出陶瓷样品,等待做各种相关测试。

### 1.3 组分分析与性能测试

采用 D/MX-IIIAX 型 X 射线衍射仪分析样品的组分;用振动样品磁强计(VSM)测试样品室温下的磁性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 组分分析

图 1(a)和(b)分别为  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  和  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.05\sim0.20$ ) 系列粉末样品的 X 射线衍射(XRD)图。从图中可以看出,在此水热条件下,不同掺杂比例下,所有样品的主相是三方钙钛矿  $\text{BiFeO}_3$  (JCPDS Card 86-1518) 结构,但是样品存在不同程度的  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (JCPDS Card 78-1543);在掺杂量  $x=0.05$  时,几乎为纯相的三方钙钛矿  $\text{BiFeO}_3$ ,但是随着掺杂量的增加,主相  $\text{BiFeO}_3$  衍射峰逐渐减弱,样品中的杂相  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  峰越来越强,且欲来增多。对于掺 Y 系列样品中出现  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (JCPDS Card 47-1274) 杂相,可能是  $\text{Y}_2\text{O}_3$  没有在稀硝酸中充分溶解,在掺 Y 和 Ho 的所有样品中,当掺杂量  $x=0.2$  时,杂相峰最为明显,甚至掺 Ho 样品出现了正交钙钛矿  $\text{HoFeO}_3$  相 (JCPDS Card 74-1479,空间群 Pbnm),说明掺杂量过多,主相  $\text{BiFeO}_3$  越来越少。

### 2.2 磁性能影响

图 2 为室温下掺 Y 系列陶瓷样品的磁滞回线,即磁化强度  $M$  与磁场强度  $H$  的关系曲线。从图中可以看出,未掺杂的  $\text{BiFeO}_3$  样品是反铁磁性的,磁性很弱,磁滞回线几乎是一条直线;当掺杂  $\text{Y}^{3+}$  离子后,样品的磁化曲线在 1 000 Oe 下就达到饱和,并具有剩磁,表明掺杂后样品在室温下具有铁磁性。从图 2 内图中,可以看出随着掺 Y 量的增加,样品的剩余磁化强度  $M_r$  和饱和磁化强度  $M_s$  都逐渐增加,可能原因是掺杂量进一步增多,彻底破坏了  $\text{BiFeO}_3$  的磁螺旋结构;另一种可能是,因为掺杂量增多,晶格畸变变得越严重;还有

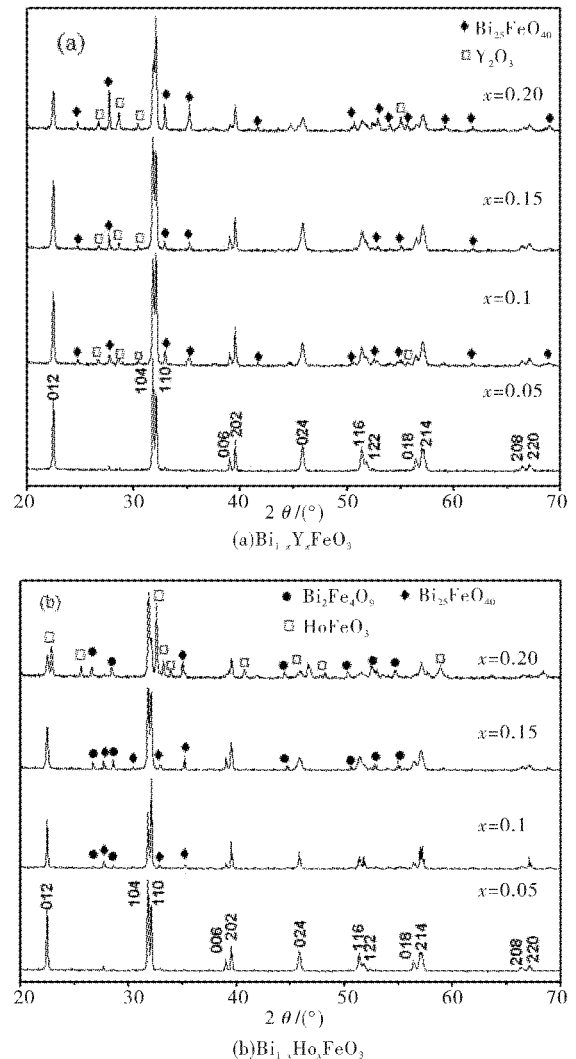


图 1 水热法制备掺 Y 和 Ho 系列样品 ( $x=0.05\sim0.20$ ) XRD 图

Fig. 1 The XRD of Y and Ho doped powder samples ( $x=0.05\sim0.20$ ) by hydrothermal method

一种可能是当掺杂量  $x>0.05$  时样品中出现的杂相也有弱的磁性,导致样品磁性的增加。

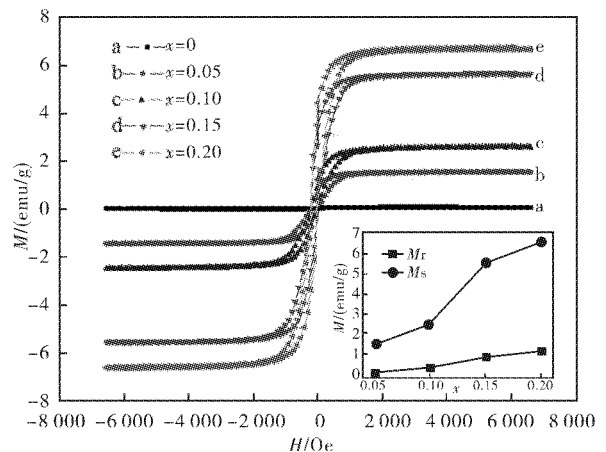


图 2 室温下  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  陶瓷系列样品的磁滞回线

Fig. 2 The magnetic hysteresis loop of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  ceramic samples at room temperature

图3为室温下掺Ho系列陶瓷样品的磁滞回线.和掺Y系列样品磁化强度 $M$ 与磁场强度 $H$ 关系一样,所有样品都能观察到饱和磁滞回线.说明掺Y和掺Ho都能显著改善 $\text{BiFeO}_3$ 的磁性能,由原来的反铁磁性变为较强的铁磁性.掺杂量不同,磁性强弱不同.从图3内图可以看出,随着掺Ho量的增加, $M_r$ 和 $M_s$ 都是先增后减, $x=0.15$ 时达到最大;这可能与掺Ho量为0.2时,产物出现 $\text{HoFeO}_3$ 有关.

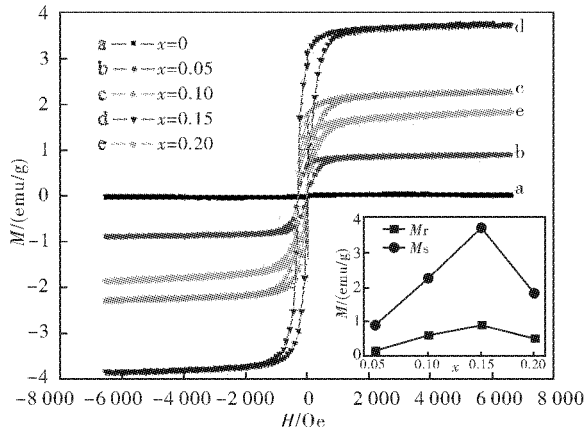


图3 室温下 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ 陶瓷系列样品的磁滞回线

Fig. 3 The magnetic hysteresis loop of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$  ceramic samples at room temperature

图4是将 $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ 和 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ 系列样品的饱和磁化强度 $M_s$ 值进行对比,得出的关系图.从图中可以发现掺杂量相同时,掺Y的饱和磁化强度普遍比掺Ho的要大.由于随着掺杂量的增多, $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ 和 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ 系列样品中都出现了较多的杂相;故在掺杂量较多时无法判断造成磁性的提高主要因素,可能是晶格畸变引起的,也可能是杂质相的影响,或者其他综合因素.

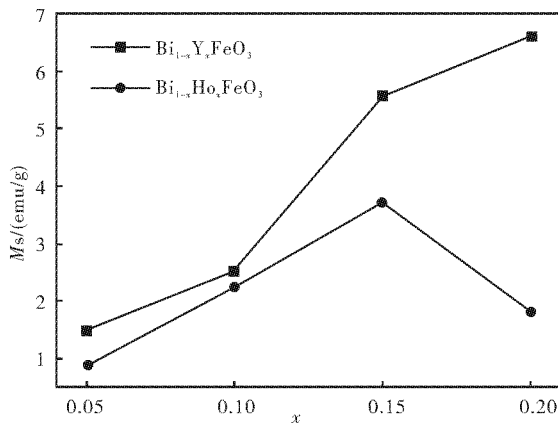


图4  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ 和 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ 系列样品的饱和磁化强度 $M_s$ 值对比图

Fig. 4 The comparison diagram of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  and  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$  ceramic samples' saturation magnetization ( $M_s$ )

当掺杂量 $x=0.05$ 时, $\text{Bi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{FeO}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$ 都为纯相 $\text{BiFeO}_3$ 相结构, $\text{Y}^{3+}$ 和 $\text{Ho}^{3+}$ 离子半径接近,造成的晶格畸变也相似,同时 $\text{Y}^{3+}$ 没有磁性,而 $\text{Ho}^{3+}$ 离子有磁性;但是,从图中发现, $\text{Bi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{FeO}_3$ 的饱和磁化强度 $M_s$ 要比 $\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$ 的高,说明磁性离子可能不是磁性提高的主要因素.

### 3 结 语

用水热法制备出了掺Y和掺Ho系列粉末样品,通过对反应产物进行XRD分析,得出在本文实验条件下,掺Y和掺Ho的最佳掺杂量为 $x \leq 0.05$ ,随着掺杂量的增加,杂相越来越多;通过测量所有样品的磁性能,发现掺杂Y和Ho都能明显改善 $\text{BiFeO}_3$ 的磁性;但是磁性提高的因素很多,如晶格畸变、杂质相、稀土离子本身的磁矩及其它综合因素等,通过对比 $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ 和 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ 系列样品的饱和磁化强度 $M_s$ 值,得出稀土离子本身的磁矩可能不是 $\text{BiFeO}_3$ 磁性能提高的主要因素.

### 致谢

本研究得到教育部以及湖北省教育厅的资金资助,在此表示由衷的感谢!

### 参考文献:

- [1] Ramesh R, Nicola A Spaldin. Multiferroics: progress and prospects in thin films[J]. Nature Materials, 2007, 6(10): 21-29.
- [2] Filippetti A, Hill N A. First principles study of structural, electronic and magnetic interplay in ferroelectric magnetoelectric yttrium manganite [J]. Magn Mater, 2001, 236(5): 176-186.
- [3] Wang Yonggang, Xu Gang, Ren Zhaohui, et al. Mineralizer Assisted Hydrothermal Synthesis and Characterization of  $\text{BiFeO}_3$  Nanoparticles[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(8): 2615-2617.
- [4] Hu J, Ling H Q, Chang C K, et al. Preparation of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$  ceramics by tartaric acid method[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University (Science), 2008, 13(5): 164-167.
- [5] Wang Y, Nan C W. Effect of Tb doping on electric and magnetic behavior of  $\text{BiFeO}_3$  thin films [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103 (2): 024103-024108.
- [6] Lee Y H, Wu J M, Lai C H. Influence of La doping in multiferroic properties of  $\text{BiFeO}_3$  thin films [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88 (4):

- 042903-042907.
- [7] Mishra R K, Pradhan D K, Chaudhary R P N. Effect of yttrium on improvement of dielectric properties and magnetic switching behavior BiFeO<sub>3</sub> [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20 (4): 045218-045224.
- [8] Bellakki M B, Manivannan V. Citrate-gel synthesis and characterization of Y-doped BiFeO<sub>3</sub> [J]. J Sol-Gel Technology, 2010, 53(2):184-192.
- [9] Nguyen V M, Nguyen G Q. Structure, optical and electronmagnetic properties of Bi<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> multiferroic materials [J]. Journal of Alloys and Compounds 2011, 509(10):2663-2666.
- [10] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Cryst A, 1976, 32(2): 751-767.

## Effects of rare earth elements yttrium and holmium doping on magnetic properties of bismuth ferrite

*XU Jun, HE Xiao-ping*

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Bismuth ferrite is a kind of typical single phase multiferroic material, its macro magnetic property is poor. To improve the magnetic performance, rare elements yttrium and holmium were used to replace A-site of bismuth ferrite. The yttrium-doped and holmium-doped powder samples were prepared using hydrothermal method, and the ceramics were fabricated using these powders by conventional solid state reaction. When 12.5 mol/L potassium hydroxide was used as a mineralizer, the reaction temperature was 240 °C and reaction time was 24 h, yttrium-doped and holmium-doped bismuth ferrite particles were synthesized. The X-ray diffraction patterns reveal that a pure rhombohedral bismuth ferrite phase can only be obtained at doping amount  $x \leq 0.05$ , with the increase of doping, more and more impurities appear. Magnetic measurement shows saturated magnetization and hysteresis loop for all the doped samples, indicating enhanced magnetism by yttrium and holmium doping. The yttrium-doped samples possess larger saturation magnetization comparing to the holmium-doped samples on the same doping amount. As yttrium ion and holmium ion in the similar size are nonmagnetic and magnetic respectively, the results suggest that the magnetic moment of the doping ions may not be the major impact factor for the magnetic enhancement of doped bismuth ferrite.

**Key words:** bismuth ferrite; magnetic properties; rare earth doping

本文编辑: 龚晓宁