

(1-x)BaTiO₃-xDyFeO₃ 二元固溶体系的磁性性能

胡 昊, 庄 建

(西安交通大学电子科学与工程学院, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 铁性材料与集成器件研究所, 西安 710049)

摘 要: 采用固相反应法制备了(1-x)BaTiO₃-xDyFeO₃ 二元体系钙钛矿结构固溶体陶瓷, 研究了其磁性性能随组分和温度的演变规律, 分析了相组成对磁学特性的影响。结果表明: 随着 x 的增大, 磁性元素浓度增加导致高场下磁化强度以及动态磁化率大体呈上升趋势; 分别对静态和动态磁化率随温度变化曲线进行拟合, 发现均可满足 Curie-Weiss 定律, 但两者拟合参数显示出明显差异。在中间组分范围出现少量磁性的焦绿石相以及类 DyFeO₃ 相, 这些相在低磁场下对磁性性能影响显著, 导致对应磁学参数具有明显的波动。

关键词: 钛酸钡-铁酸镝固溶体; 磁性性能; 单相多铁性材料

中图分类号: TQ174.12 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2374-06

网络出版时间: 2022-08-12



Magnetic Properties of (1-x)BaTiO₃-xDyFeO₃ Binary Solid Solution System

HU Hao, ZHUANG Jian

(School of Electronic Science and Engineering, Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Institute of Ferriic Materials and Integrated Devices, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The perovskite solid solution ceramics, (1-x)BaTiO₃-xDyFeO₃, were synthesized by a solid-state reaction method. The magnetic properties of different compositions at various temperatures were investigated. The effect of phase content on the magnetic behavior was analyzed. The results show that the magnetization and susceptibility in an applied field increase with increasing x value due to the increasing concentration of magnetic elements. The temperature-dependent static and dynamic susceptibilities follow the Curie-Weiss law, but the fitting parameters are different.

Keywords: barium titanate-dysprosium ferritate solid solution; magnetic properties; single-phase multiferroics

近年来, 兼具铁电和(反)铁磁性的多铁性磁电材料已经成为凝聚态物理和功能材料领域一个研究热点, 其所表现出的铁电性以及磁性等性质之间存在一定的磁电耦合作用, 使得材料电与磁有序态间可实现交叉调控, 即既可以通过外加电场改变磁有序态, 还可以通过外加磁场调控铁电极化态, 为相关器件的设计提供更多的自由度和多功能性, 具有很大的应用潜力^[1-3]。多铁性材料大体可分为单相多铁体和复合多铁体 2 类, 其中通过在铁电体中引入磁性元素形成磁有序态是构建单相多铁性材料的一

种有效途径^[4-5]。

BaTiO₃(BTO)作为一种经典的钙钛矿结构的无铅铁电材料, 自发现以来一直是铁电材料领域研究的重点。钛酸钡具有 3 个相变温度: 193、281 K 以及 393 K(Curie 温度), 在 Curie 温度附近会发生立方相到四方相的转变。但是, 纯的 BTO 材料其电学性能具有局限性, 为了修饰 BTO 的电学等性能, 可对其进行多种元素取代、掺杂, 或者与其它 ABO₃ 型钙钛矿结构形成固溶体(1-x)BaTiO₃-xAO₃, 获得增强的压电、介电、储能等特性^[6-8]。

收稿日期: 2022-01-01。 修订日期: 2022-02-20。

基金项目: 国家自然科学基金(12174299); 肇庆市第二批西江人才创业创新团队项目(捷成)。

第一作者: 胡 昊(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 庄 建(1988—), 博士, 副教授。

Received date: 2022-01-01. Revised date: 2022-02-20.

First author: HU Hao (1998—), Master candidate.

E-mail: h2878279633@stu.xjtu.edu.cn

Correspondent author: ZHUANG Jian (1988—), Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jzhuang@xjtu.edu.cn

在前期工作中, 将 DyFeO_3 (DFO) 引入到 BTO 中形成 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{DyFeO}_3$ (BTDF) 固溶体, 系统研究了其结构和电学弛豫行为的演变^[9], 随着 x 的增加, 室温下晶体结构逐渐由四方相 $P4mm$ ($x \leq 0.06$) 向立方相 $Pm\bar{3}m$ ($x \geq 0.08$) 转变, 晶胞体积线性下降, 同时 $x > 0.08$ 组分显示出铁电弛豫特性。DFO 是一种正交钙钛矿结构的单相多铁性材料, 其中 Dy^{3+} 、 Fe^{3+} 这 2 种磁性离子间可形成反铁磁有序, 近年来, 发现 DFO 中存在磁场诱导的铁电极化, 具有较强的磁电耦合作用, 但发生温度极低 (4 K)^[10]。

本工作以 BTDF 二元固溶体系为研究对象, 研究了 DFO 引入对 BTO 体系的磁性性能的影响规律, 对比其电学行为的演变, 讨论了其在单相多铁性材料设计中的潜力。

1 实验

1.1 样品制备

采用固相反应法制备了 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{DyFeO}_3$ (其中 $x = 0.06, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.25, 0.30$) 系列组分固溶体陶瓷, 将氧化物 BaCO_3 (99%, 质量分数), TiO_2 (99.99%), Dy_2O_3 (99.9%), Fe_2O_3 (99%) 按照化学计量比进行称量, 具体制备步骤可参照文献[9]。本工作将样品根据化学组分命名, 如样品 DF06 代表 $0.94\text{BaTiO}_3-0.06\text{DyFeO}_3$ 组分, 以此类推。

1.2 样品表征

用 Strata235 DualBeam 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征了样品的微观形貌, 测试条件: 室温, 电子束加速电压 5 kV。采用 Quantum Design 型物理性能测试系统 (PPMS-9) 对陶瓷样品进行磁学性能的表征, 测试了不同组分样品场致冷却条件下的磁化强度随温度变化关系 ($M-T$ 曲线), 外加磁场为 100 Oe, 降温速率为 3 K/min; 同时测试了各个组分样品的磁化强度随磁场的变化关系 ($M-H$ 曲线), 温度范围为 10~300 K, 磁场强度范围为 -10~10 kOe., 数据拟合计算均采用最小二乘法。

2 结果与讨论

2.1 磁性能表征

为了研究 BTDF 体系中磁有序态及其演变过程, 在 10 K 到 300 K 之间一系列温度 (10、50、100、150、200、250 K 以及 300 K) 下测试了不同组分的 $M-H$ 曲线, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, DFO 含量较低的样品 DF06 在所有测试温度基本显

示出线性 $M-H$ 关系, 剩余磁化强度接近零, 表明其顺磁态特性。随着 DFO 含量的升高, 其 $M-H$ 曲线逐渐偏离严格的线性关系, 显示出一定的磁滞回线, 且具有非零的剩余磁化强度并逐渐增加, 在样品 DF14 中达到一个极大值 (图 1d)。在样品 DF20 的 $M-H$ 关系曲线中观察到更为明显的滞回, 剩余磁化强度在该组分样品中达到另一个极大值 (图 1g), 室温下该组分样品的剩余磁化强度约 $0.25 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 矫顽磁场强度大约为 0.75 kOe。

同时对比了低温 10 K 以及室温下不同组分的最大磁化强度, 如图 1j 所示。在 10 K 以及室温下, 随着 DFO 含量增加, 最大测试磁场 10 kOe 温度下的磁化强度基本呈现上升趋势, 并且在样品 DF30 中达到最大值, 低温 10 K 温度条件下, $M_{\max} = 13.898 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 室温条件下 $M'_{\max} = 0.768 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在样品 DF16~样品 DF25 中最大磁化强度变化趋势出现明显扰动。在 BTDF 不同组分中, 温度对 $M-H$ 曲线具有类似的影响, 随着温度的升高, 样品的剩余磁化强度和最大磁化强度会单调下降, 反应高温下热扰动增强导致磁性有序的退化。高温下磁化强度绝对值大幅减小, 对样品 DF16~样品 DF25 内出现的磁化强度扰动对比更为明显, 导致图 1j 所示不同温度下磁性随成份的波动明显差异, 但这并不影响磁性行为随组分变化的整体规律。

为进一步探测材料中可能的磁相变行为, 测试了不同组分在 100 Oe 的外加磁场下的磁化率随温度的 χ_m-T 变化曲线, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, χ_m 随着温度升高非线性地减小, 没有观察到明显的磁相变峰出现。BTDF 体系中, 当磁性 DFO 含量足够低时, 不足以形成长程磁有序, 体系将显示顺磁态, 因此, 磁化率随温度的关系遵循 Curie-Weiss (C-W) 定律:

$$\chi = \frac{C}{T - T_{CW}} \quad (1)$$

其中: C 为材料的 C-W 常数; T_{CW} 为材料的 C-W 温度。对不同组分的 $\chi_m^{-1}-T$ 曲线进行了 C-W 公式拟合, 结果如图 2b 所示。由图 2b 可以看出, 所有组分在中间温度范围内基本满足 C-W 定律, 而在低温以及高温端会有轻微偏离, 这与少量杂相的出现密切相关。

表 1 为拟合曲线各参数值。由表 1 可见, T_{CW} 均为负值, 表明铁磁有序态的缺失, C 与 T_{CW} 的变化规律基本相反, C 在样品 DF14 以及样品 DF20 中达到极大值, 分别为 $0.154 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ 和

$0.129 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$, 但是 T_{CW} 在样品 DF12 和样品 DF20 中达到极小值, 分别为 -359.61 K 和 -395.32 K ,

并且样品 DF12、样品 DF14 以及样品 DF20 的 T_{CW} 明显低于其他样品。

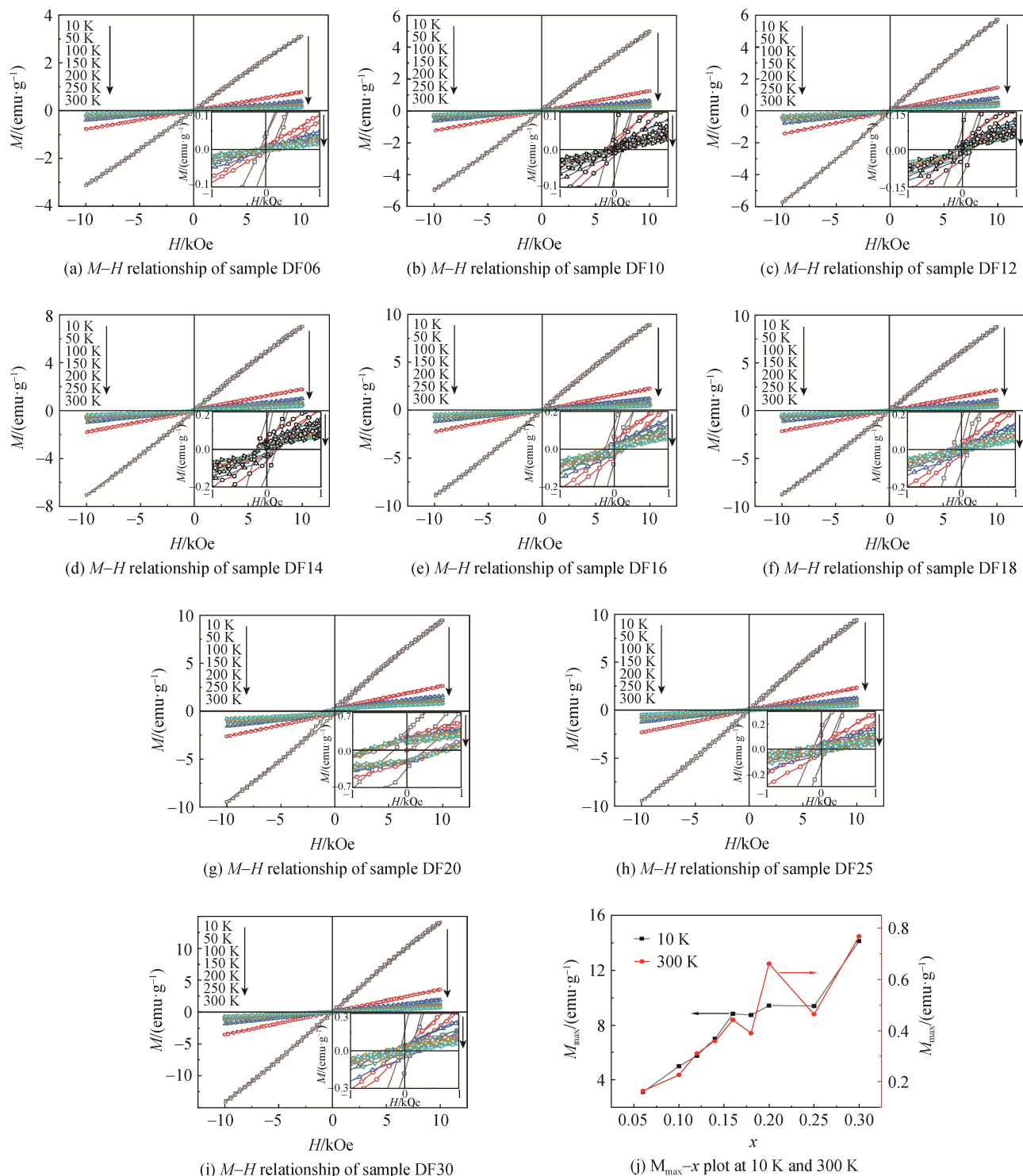


图1 不同温度下 BTDF 各组样品 M - H 关系曲线

Fig. 1 M - H relationship of each composition of BTDF at different temperatures

由图 1 还可以看出, 在高场部分($H > 5 \text{ kOe}$), 任何温度下的 M - H 曲线都近似于线性, 所以对这部分曲线使用最小二乘法进行线性拟合, 求得其斜率, 表示为动态磁化率 χ_{d} 。不同组分下, 其倒数 χ_{d}^{-1} 与

温度的关系如图 2c 所示。在大部分测试温度范围内基本是线性关系, 使用 C-W 拟合的效果较好, 计算得到的 Curie-Weiss 常数 C' 以及 Curie 温度 T'_{CW} 记录在表 1 中。高磁场下, C' 与 T'_{CW} 的变化规律不

相同, C' 随着 DFO 含量增加基本呈现上升趋势, 而 T'_{CW} 则与低磁场($H=100$ Oe)条件下的变化趋势相同, 在样品 DF12 以及样品 DF20 中出现极小值, 分

别为 -12.33 K 以及 -13.59 K。但在高磁场条件下, C' 与 T'_{CW} 均低于低磁场时的值。同时通过对比室温下不同组分的 χ_m 以及 χ_d 值(表 1)发现, 样品 DF12、样品 DF14 以及样品 DF20 在高低磁场中表现出的差异非常明显。

2.2 相结构对磁性能影响

在以上测试中, 发现随着 DFO 含量增加, 最大磁化强度以及磁化率均基本呈现逐渐增加趋势, 但在样品 DF12~样品 DF20 中, 表现出明显的扰动情况, 为研究产生扰动的原因, 对其相组成作进一步的分析。在使用 XRD 技术对其结构进行分析时^[9], 发现在样品 DF08 以上组分出现焦绿石相, 在样品 DF20 以上组分出现 DFO 相关物相。这说明 BTO 与 DFO 2 个端元形成固溶体时, 两者间并不是完全固溶, 而是有一定的固溶度, 在较高 DFO 含量的组分中出现 2 相结构, 超出固溶度后, 继续增加 DFO 含量, 它将无法再固溶到 BTO 主相中, 而是以类 DFO 正交相存在, 考虑到 DFO 端元也可能固溶一定浓度的 BTO, 即在二元体系另一端(富 DFO 端)也存在一个固溶度, 故用类 DFO 相表示其中富 DFO 固溶体。进一步利用 SEM 对其晶粒形态进行研究, 通过观察对比样品 DF06、样品 DF10 以及样品 DF30 的 SEM 照片(图 3)发现, 在样品 DF30 表面可以观察到明显的方形晶粒出现(蓝色圆圈所示), 尺寸在 $3\sim 7\ \mu\text{m}$ 之间, 与 DFO 相的结晶形态类似, 这进一步证实了随着 DFO 含量的增加, BTDF 中会出现第二相。在含铁钙钛矿材料中, 尽管含量很低, 磁性杂相的出现也能对磁性能产生显著影响^[11]。同样地, BTDF 体系磁性性能的变化也受到体系杂相的显著影响。

在样品 DF10 的 $M-H$ 曲线(图 1a)中观察到较小的剩余磁化强度, 并且随着 DFO 含量的升高, 磁滞回线逐渐增强, 由于含铁焦绿石相有可能显示出铁磁性^[12], 铁磁有序的出现与可能出现焦绿石相有关, 这也与磁化率呈现上升趋势而 T_{CW} 呈下降趋势相一致。在样品 DF14~样品 DF18 之间, 剩余磁化强度逐渐降低, 暗示焦绿石相含量可能随着 DFO 含量增加而下降, 即 DFO 含量的进一步增加抑制了焦绿石相的产生。然而, 在样品 DF20 中磁化强度再次增大, 并显示出最大的剩余磁化强度, 这一组分出现了类 DFO 相结构, 可认为铁磁性的出现应与其有关。

已知纯 DFO 是反铁磁态, 铁磁性的类 DFO 相出现可能是由于其中固溶了少量 BT, 导致其严格反向的磁矩被一定程度打断, 从而显示出铁磁分量。

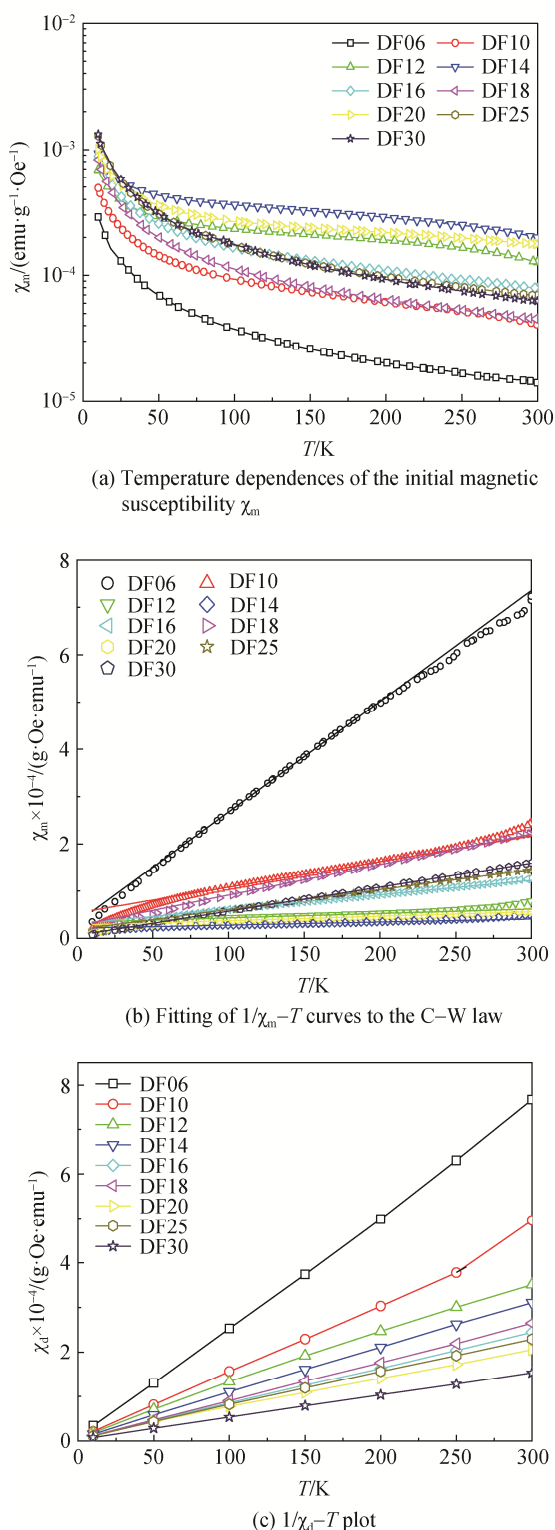


图 2 不同组分的 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{DyFeO}_3$ 的磁性性能随温度变化曲线

Fig 2 Temperature dependences of the magnetic performance for various compositions of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{DyFeO}_3$ solid solution

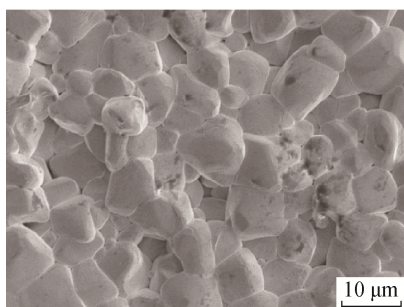
随着 DFO 含量的进一步增加,磁化率以及剩余磁化强度再次降低,表明类 DFO 相结构磁性逐渐减弱,即向反铁磁态转变,这可能是由于类 DFO 相中 DFO 含量增加,其磁性行为逐渐趋于反铁磁的 DFO 所导致。此外,类 DFO 第二相的出现也会降低体系中顺磁态磁性元素的比例,导致其磁化率值会有所降低。在高磁场中,BTDF 钙钛矿相的作用则是占据主导

地位,样品整体主要呈现顺磁性,而焦绿石相以及类 DFO 相对样品磁学性能产生的扰动较小,因此 χ_d 随着 DFO 含量增加整体表现为上升趋势,但是在样品 DF16 以及样品 DF20 处相组成的变化依旧使得 χ_d 略微降低。当然,由于没有对富 DFO 端的固溶组分以及焦绿石相进行直接的研究,因而无法准确给出磁性性能及其演变。

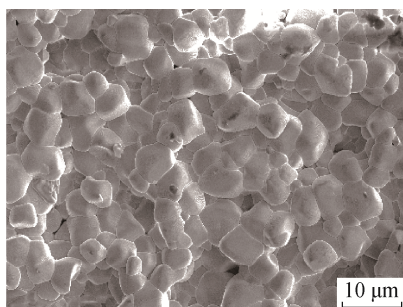
表 1 对图 2b 和图 2c 曲线的拟合参数值以及 300 K 温度下不同组分的 χ_m 和 χ_d

Table 1 Fitting parameters of C–W law in Figs. 2(b) and 2(c), and the χ_m and χ_d of different components at 300 K

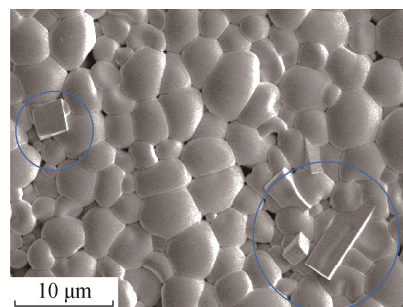
Sample No.	χ_m		χ_d		300 K	
	$C/(\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1})$	$T_{cw}/(\text{K})$	$C'/(\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1})$	T'_{cw}/K	$\chi_m \times 10^{-5}/(\text{emu} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1})$	$\chi_d \times 10^{-5}/(\text{emu} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1})$
DF06	0.0042	-14.16	0.0040	-1.19	1.39	1.30
DF10	0.0184	-97.89	0.0068	-4.88	4.08	2.02
DF12	0.1072	-359.61	0.0087	-12.33	12.74	2.85
DF14	0.1542	-325.76	0.0098	-7.21	19.90	3.22
DF16	0.0326	-99.48	0.0126	-6.63	7.92	4.09
DF18	0.0154	-40.45	0.0115	-4.11	4.50	3.77
DF20	0.1296	-395.32	0.0152	-13.59	17.74	4.87
DF25	0.0236	-42.84	0.0134	-7.95	6.94	4.36
DF30	0.0200	-15.32	0.0199	-6.49	6.26	6.52



(a) Sample DF06



(b) Sample DF10



(c) Sample DF30

图3 不同组分样品的SEM照片

Fig. 3 SEM images of the selected compositions

焦绿石杂相和偏析钙钛矿相的出现对磁性能的影响非常显著,但其对电学行为的影响较弱,主要体现在漏导的增强,而并不改变铁电弛豫特性的演变规律^[9]。从单相多铁材料设计上进行分析,尽管样品 DF20 具有一定的铁磁性,室温下剩余磁化强度达到 $0.25 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,但其来源与磁性杂相的出现密切相关,且该体系在 DFO 含量达到 8% 时即已进入铁电弛豫态,不再显示出铁电性能,所以,样品 BTDF 并非理想的单相多铁电体。相比之下,具有更强铁电性能的 PbTiO_3 中引入磁性元素是一种更合适的选择^[5],可以在一定组分实现铁电与磁性有序的共存。磁性元素引入到铁电体中往往伴随着铁电性能的急剧退化,在保持铁电性能的前提下有

效引入铁磁分量是成功设计出单相磁电材料的必要条件。

3 结论

采用固相反应法制备了 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{DyFeO}_3$ ($x=0.06, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.25, 0.30$) 二元体系钙钛矿结构固溶体陶瓷,研究了其磁性性能随组分和温度的演变规律,分析了相组成对磁学特性的影响。结果表明:该固溶体系随着 x 值的增大,高场 (10 kOe) 下磁化强度 $M_{(H=10 \text{ kOe})}$ 以及计算得到的动态磁化率 χ_d 大体呈上升趋势,室温下, $M_{(H=10 \text{ kOe})}$ 由样品 DF06 的 $0.163 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 升高到样品 DF30 的 $0.768 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; χ_d 则由样品 DF06 的

$1.30 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ 升高到样品 DF30 的 $6.52 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$, 表明磁性元素浓度增加导致磁性增强。另外, 分别对静态和动态磁化率随温度变化曲线进行拟合, 在一定温度区间内均可满足 Curie-Weiss 定律, 根据静态磁化率 χ_m 计算的 T_{CW} 在 $-396 \text{ K} \sim -14 \text{ K}$ 范围内, 而 χ_d 的 T'_{CW} 则处在 $-14 \text{ K} \sim -1 \text{ K}$ 之间, 两者拟合参数显示出明显差异; 相分析表明固溶体中出现少量的磁性的焦绿石相以及类 DyFeO_3 相, 在样品 DF30 的 SEM 照片中可见尺寸为 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内的方形晶粒, 这些相在较低磁场下即具有明显磁性响应, 对低磁场下磁性性能影响显著, 导致在 $0.12 < x < 0.25$ 的组分范围内磁学参数具有明显的波动。从基于对铁电体进行固溶改性来设计单相多铁材料的角度, 由于磁性的引入与增强往往伴随着铁电性能的退化, 选取铁电性能更强、Curie 温度更高的材料体系作为主体引入磁性固溶组分形成磁有序态有利于室温多铁性能的实现。

参考文献:

- [1] SPALDIN N A, RAMESH R. Advances in magnetoelectric multiferroics[J]. Nat Mater(in Chinese), 2019, 18(3): 203–212.
- [2] 李晓光, 南策文. 多铁材料[J]. 科学观察, 2018, 13(2): 45–48.
LI Xiaoguang, NAN Cewen. Sci Focus(in Chinese), 2018, 13(2): 45–48.
- [3] 南策文. 多铁性材料研究进展及发展方向[J]. 中国科学: 技术科学, 2015, 45(4): 339–357.
NAN Cewen. Sci Sin: Technologica(in Chinese), 2015, 45(4): 339–357.
- [4] IVANOV S A, NORDBLAD P, TELLGREN R, et al. Structural, magnetic and Mössbauer spectroscopic investigations of the magnetoelectric relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.6}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ [J]. Solid State Sci, 2007, 9(5): 440–450.
- [5] ZHUANG Jian, LU Jinming, Bokov A A, et al. Magnetic properties of multiferroic $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{DyFeO}_3$ system[J]. Ferroelectrics, 2018, 534(1): 206–211.
- [6] MENG K, LI W, TANG X G, et al. A review of a good binary ferroelectric ceramic: $\text{BaTiO}_3\text{--BiFeO}_3$ [J]. ACS Appl Electron Mater, 2021, 37, 19.
- [7] PAYNE W H, TENNERY V J. Dielectric and structural investigations of the system $\text{BaTiO}_3\text{--BaHfO}_3$ [J]. J Am Ceram Soc, 1965, 48(8): 413–417.
- [8] ANMAR S, SAGDEO P R, LALLA N P. Crossover from classical to relaxor ferroelectrics in $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ ceramics[J]. J Phys Condens Matter, 2006, 18(13): 3455–3468.
- [9] ZHUANG Jian, BOKOV A A, ZHANG Nan, et al. Impact of quenched random fields on the ferroelectric-to-relaxor crossover in the solid solution $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{DyFeO}_3$ [J]. Phys Rev B, 2018, 98(17): 1–14.
- [10] TOKUNAGA Y, IGUCHI S, ARIMA T, et al. Magnetic-field-induced ferroelectric state in DyFeO_3 [J]. Phys Rev Lett, 2008, 101(9): 097205.
- [11] CATALAN G, SCOTT J F. Physics and applications of bismuth ferrite[J]. Adv Mater, 2009, 21(24): 2463–2485.
- [12] MATSUDA C K, BARCO R, SHARMA P, et al. Iron-containing pyrochlores: Structural and magnetic characterization[M]. Springer, Berlin, 2008: 55–61.