

Ni掺杂KBiFe₂O₅的制备和性能研究

谢轶凌¹, 李嘉卓¹, 庄恒昱¹, 葛艳婷¹, 苏超^{1,2}, 叶晴莹^{1,2*}

¹福建师范大学物理与能源学院, 福建 福州

²福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福建 福州

收稿日期: 2024年7月26日; 录用日期: 2024年8月19日; 发布日期: 2024年8月29日

摘要

近年来, 多铁性材料KBiFe₂O₅ (以下简称KBFO) 由于其窄带隙等性质而受到广泛的关注, 该材料在光催化以及铁电光伏领域具有良好的应用前景。为进一步优化该材料的物理性质, 本文采用溶胶凝胶法(Sol-Gel)合成出一系列不同掺杂浓度的Ni²⁺掺杂KBFO样品, 旨在研究Ni²⁺掺杂对于KBFO块体样品磁学性质的影响。结果表明: 掺杂浓度的提高使得KBFO的磁学性质有所提升。

关键词

镍掺杂改性, KBiFe₂O₅, 磁性

Preparation and Property Study of Ni Doped KBiFe₂O₅

Zhiling Xie¹, Jiazhao Li¹, Hengyu Zhuang¹, Yanting Ge¹, Chao Su^{1,2}, Qingyin Ye^{1,2*}

¹College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian

²Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, Fuzhou Fujian

Received: Jul. 26th, 2024; accepted: Aug. 19th, 2024; published: Aug. 29th, 2024

Abstract

In recent years, the multiferroic material KBiFe₂O₅ (hereinafter referred to as KBFO) has received extensive attention due to its narrow band gap and other properties. This material has good application prospects in the fields of photocatalysis and ferroelectric photovoltaics. In order to further optimize the physical properties of the material, a series of Ni²⁺ doped KBFO samples with different doping concentrations were synthesized by sol-gel method (Sol-Gel), aiming to study the effect of Ni²⁺ doping on the magnetic properties of KBFO bulk samples. The results show that the magnetic properties of KBFO are improved with the increase of doping concentration.

*通讯作者。

Keywords

Nickel Doping Modification, KBiFe_2O_5 , Magnetic Property

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

多铁性材料一般是指具有铁电性、铁磁性、铁弹性以及铁涡性两种及以上性质的材料，并且所含有的基础铁性之间还存在耦合效应[1]，因其优异的性质引起了人们的重点关注和极大的研究兴趣。值得一提的是，人们在研究铁电材料的铁电性，发现了一些光伏现象。更发现了铁电材料还具有令人奇特的光伏效应，即其产生的光伏电压不受禁带宽度的限制，其光伏电压可达 $10^3\sim 10^5$ V，此效应还可以受电场调控[2]。对于各种铁电氧化物其具有良好的铁电光伏效应，然而大多数铁电氧化物都是具有宽带隙结构(>3 eV)，这对太阳光谱的利用率较低，即使在带隙为 2.7 eV 的铁酸铋(BiFeO_3)中，光吸收的程度也只有太阳光谱的 12% [3] [4]，这导致能量转换效率受到宽带隙的限制，为了在铁电光伏的发展中突破带隙所带来的限制，研究新型窄带隙半导体的工作不可或缺。

KBiFe_2O_5 (KBFO)作为一种新型窄带隙多铁材料，带隙为 1.6~1.7 eV [5]，由于与太阳光谱匹配的带隙区间为：1.0~1.8 eV [6]，KBFO 相较于其他宽带隙铁电体，有较高的太阳光利用率。在磁学性能方面，KBFO 的磁构型为 g 型反铁磁结构，其磁矩存在一定的倾斜角度，使得固有磁矩不能相互抵消，从而表现出弱铁磁性[6]。但尽管如此，KBFO 的性能在应用层面上仍存在不足。例如：KBFO 是反铁磁性，对于多铁材料，这一调控维度十分难以实现，以及其 1.67 eV 的带隙仍然不是最理想的铁电光伏材料。因此，对 KBFO 的改性工作依然十分有意义。

掺杂作为一种简便且有效的手段，常被用来调控材料的物理性质。在 Ranjan Rai 等人的研究中[7]-[9]，某些元素如 La 取代处于 A 位的 Bi 元素，带隙的大小有着微小变化，这是因为 Bi 被替代后，晶体结构会被改变，进而影响带隙的改变。而 Bi 元素对带隙贡献较小，所以 A 位掺杂对于带隙的影响较小。在 Zhang 等人的研究中[10]，利用第一性原理对 KBFO 的能带结构进行计算，给出其态密度，证明 KBFO 带隙主要贡献的是 Fe 元素的 d 轨道(导带 CB)和 O 元素的 p 轨道(价带 VB)，即 KBFO 窄带隙的原因可以归于 FeO_4 四面体的存在。但现今对 KBFO 的 B 位掺杂的有关研究仍比较少，因此对 KBFO 的 B 位掺杂改性机理研究是十分重要的。KBFO 磁构型为 g 型反铁磁结构，替代 Fe 元素可以释放部分磁矩从而提升样品的磁学性能。

在本文中，我们同样利用掺杂的手段，探究不同浓度 Ni 元素替代 Fe 元素对于 KBFO 样品磁学性能的影响。 Ni^{2+} 的半径为 0.69 Å， Fe^{3+} 的半径为 0.65 Å， Ni^{2+} 半径与 Fe^{3+} 半径相近，该实验设计可行性较强。研究表明，掺杂浓度的提高使得 KBFO 的磁学性质得到了提升。在一定程度上，该掺杂工作极大地拓展了 KBFO 材料的使用范围，拓宽了该材料的使用场景，因此对于 KBFO 进行 B 位掺杂十分具有意义。

2. 技术路线

实验流程

本文采用溶胶-凝胶法制备一系列不同浓度 Ni^{2+} 掺杂的 0.02 mol 的 $\text{KBiFe}_{2(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_5$ ($x = 0.04, 0.05$,

0.06, 0.07, 0.08)其工艺流程如图 1 所示, 药品使用情况如表 1 所示。

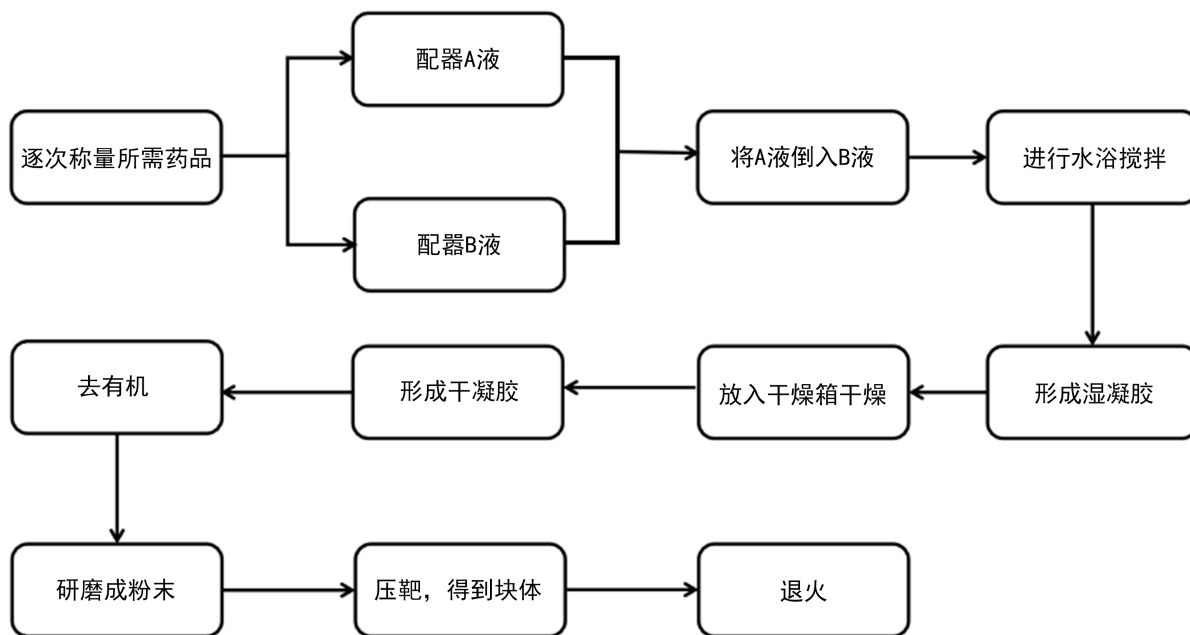


Figure 1. Process flow chart of sol-gel preparation of KBFO

图 1. KBFO 溶胶 - 凝胶制备工艺流程图

Table 1. Dosage of drugs with different doping concentrations

表 1. 不同掺杂浓度的药品用量

药品/g	$\text{KBiFe}_{1.92}\text{Ni}_{0.08}\text{O}_5$	$\text{KBiFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_5$	$\text{KBiFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{O}_5$	$\text{KBiFe}_{1.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_5$	$\text{KBiFe}_{1.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_5$
KNO_3	2.0220	2.0220	2.0220	2.0220	2.0220
$(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9.7014	9.7014	9.7014	9.7014	9.7014
$(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	15.5136	15.3520	15.1904	15.0288	14.8672
$(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.4653	0.5816	0.6979	0.8142	0.9305
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.5075	12.4823	12.4571	12.4319	12.4067

3. 性能检测

3.1. 测试及表征方法

采用 X 射线多晶粉末衍射仪器(Cu 靶)测试不同 Ni^{2+} 浓度掺杂 KBFO 块体样品的 XRD 图谱; 磁性的表征采用综合物性测量系统(PPMS), 测量不同 Ni^{2+} 浓度掺杂样品在常温 300 K 下的磁滞回线(M-H), 磁场范围为: ± 20 kOe。

3.2. X 射线衍射图谱分析

图 2 给出了不同 Ni 掺杂浓度(4%~8%)下 KBFO 的 XRD 图谱, 其中 Bragg positions 是未掺杂纯 KBFO 的 XRD 衍射峰谱。通过与纯 KBFO 的 X 射线衍射图谱对比, 我们可知所制备的 Ni 掺杂 KBFO 块体的衍射峰对应较为良好, 没有特别明显的其他结构相的衍射峰。相应明显的特征主峰如 11.01° 、 18.47° 、 21.28° 、 23.59° 、 24.73° 、 26.96° 、 30.32° 、 31.36° 、 34.02° 等处都有着较为明显的特征峰与之对应。且无杂峰, 这表

明各掺杂样品成像良好。

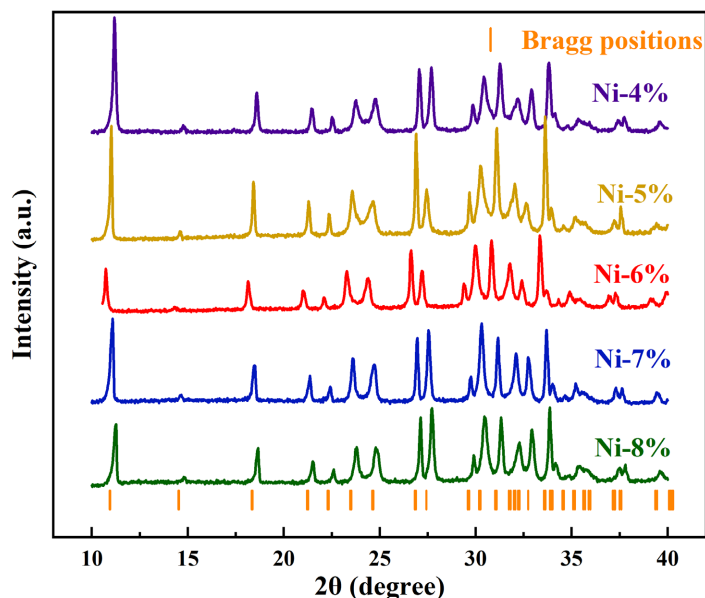


Figure 2. XRD curves of KBFO with different Ni doping concentrations
图 2. 不同 Ni 掺杂浓度的 KBFO 的 XRD 曲线

但各掺杂样品的部分衍射峰相对于纯相 KBFO 样品的会产生一些微小的偏移，这是因为掺入的 Ni^{2+} 的半径略大于 Fe^{3+} 的半径， Ni^{2+} 取代 Fe^{3+} 会造成部分键长发生改变，使 FeO_4 的四面体结构发生一些改变，造成 KBFO 晶格发生微小的畸变。

由布拉格方程： $2d \sin \theta = n\lambda$ ，对于波长一定的情况下，可知衍射角 θ 变化越大，晶面间距 d 的变化也越大，晶面间距的变化程度可以体现晶格畸变的程度，即晶面间距 d 变化越大晶格畸变越大。由此分析可以得知衍射峰位置 (2θ) 偏移越大，晶格畸变程度越大。通过与标准纯 KBFO 的衍射峰位置比较可以得出，衍射峰位置偏移大小 $8\% > 6\% > 4\% > 7\% > 5\%$ ，即晶格畸变程度 $8\% > 6\% > 4\% > 7\% > 5\%$ 。可以看出 5% 的样品成像最好，对比 4% 和 5% 样品的衍射峰位置偏移大小十分相近，可以得出 4% 和 5% 的晶格畸变是比较相似的；8%、7%、5%、4% 的衍射峰位置是向大角度方向偏移，而 6% 样品则向小角度方向偏移，可以看出相对于 6% 的样品衍射峰位置，7% 和 5% 的衍射峰位置偏移很大，即由 5% 与 6 以及 6% 与 7% 的样品晶格畸变相对程度很大。

3.3. 磁性分析

前面提到 KBFO 表现出弱铁磁性，为探究 Ni^{2+} 掺杂对 KBFO 磁性的影响，我们测量得到了各掺杂样品的磁滞回线 (M-H 曲线)，结果如图 3 所示。

在 KBFO 中磁矩主要来源于 Fe^{3+} 离子未成对电子的自旋磁矩， Fe^{3+} 具有高自旋态， Fe^{3+} 具有 5 个未成对电子，通常情况下，这些电子的自旋会相互作用，产生铁磁性。KBFO 属于 g 型反铁磁结构，其磁矩存在一定的倾斜角度，使得固有磁矩不能相互抵消，从而表现出弱铁磁性 [9]。由图 3(a) 和图 3(b) 可知，随着掺杂浓度的升高，KBFO 的磁矩逐渐增强。但由于 Ni^{2+} 与 Fe^{3+} 半径存在差异，可能导致掺杂后 Fe-O-Fe 键角的变化或单元胞畸变，单元胞畸变反过来改变自旋倾斜，从而导致磁化强度增强，又或者是由于 Ni 元素本身含有磁性， Ni^{2+} (2.8 μB) 和 Fe^{3+} (5.9 μB) 的磁矩略有不同，这种磁矩的差异有可能抑制倾斜自旋结构并增加磁矩 [11]。所以综上可以得知 Ni^{2+} 掺杂对 KBFO 磁性的影响主要是来源于两个方面，其一是

Ni^{2+} 的掺杂导致了晶格畸变,进而影响了 FeO_4 的四面体结构,进而影响了磁性,其二是Ni本身含有的磁性与Fe本身含有磁性,二者磁矩不同,二者磁矩的相互作用对磁性产生了影响。

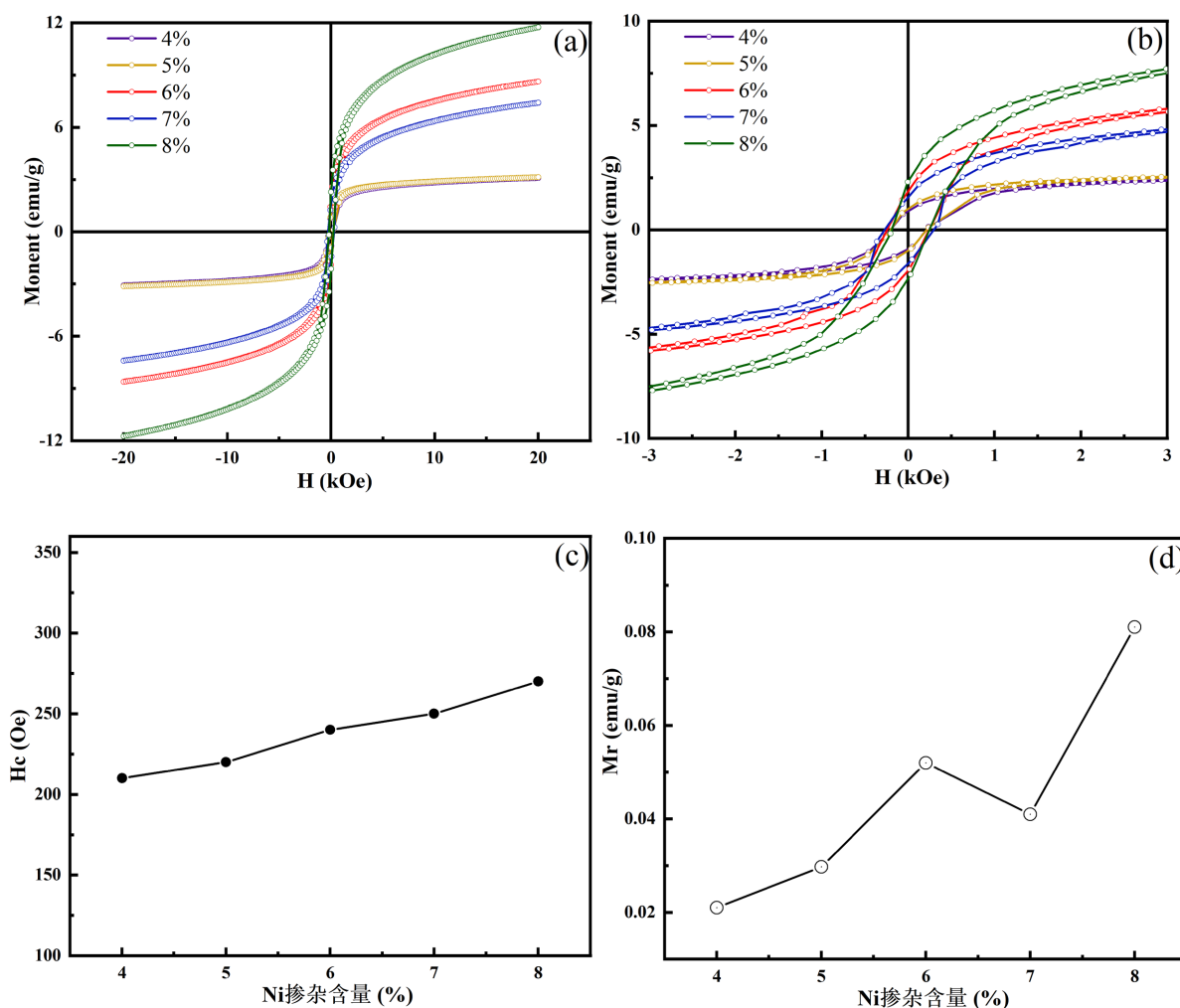


Figure 3. (a) M-H hysteresis loop of KBFO with different Ni doping concentrations; (b) Local magnification diagram of M-H hysteresis loop; (c) Coercivity H_c curve with Ni doping content; (d) Residual magnetization M_r Curve with Ni doping content

图 3. (a) 不同 Ni 掺杂浓度的 KBFO 的 M-H 磁滞回线; (b) M-H 磁滞回线的局部放大图; (c) 矫顽力 H_c 随 Ni 掺杂含量的变化曲线; (d) 剩余磁化强度 M_r 随 Ni 掺杂含量的变化曲线

对于图 3(c), 我们可以观察到随 Ni 的掺杂含量的上升, 矫顽力有着微小的上升, 矫顽力的大小指示材料抵抗退磁的能力, 矫顽力大小的改变主要是由于杂质元素的引入, 随着掺入的 Ni 元素含量的提高矫顽力大小不断上升。对于图 3(d), 我们可以观察到, 随 Ni^{2+} 的掺杂含量的上升, 剩余磁化强度 M_r 先增大后减小再增大, 可以看出再 6% 到 7% 时剩余磁化强度 M_r 降低了, 在 7% 到 8% 时, 剩余磁化强度 M_r 又上升了, 剩余磁化强度和掺杂含量的关系并没有随着掺杂含量上升而上升。通过以上 X 射线衍射图谱分析可以知道 7% 样品的晶格畸变的程度比 6% 样品的更小, 成像更好。虽然 7% 样品的 Ni 含量大于 6%, 但是 7% 样品的晶格畸变小于 6%, 这可能是导致 7% 样品剩余磁化强度小于 6% 样品的原因。进而对比 4% 和 5% 样品, 由 XRD 图可以看出他们之间衍射位置的偏移相似, 即晶格畸变程度相似, 二者磁性之间差距主要是来源于 Ni 的含量, 所以可以看出 4% 到 5% 样品的剩余磁化强度增加幅度较小。对比 5% 和 6%

样品, 由于前面的分析得出, 5%和 6%晶格畸变程度相差很大, 再加上 6%的 Ni 含量大于 5%, 5%到 6%所以剩余磁化强度增加量很多。对于 8%样品, 其 Ni 含量最高且从图 2 可以看出其衍射峰位置偏移大, 相较于 7%也是偏移大, 晶格畸变程度大, 可知 8%样品的剩余磁化强度最高, 7%到 8%剩余磁化强度增加量多。各掺杂样品磁性能具体测试数据如表 2 所示。

Table 2. Relationship between magnetic properties and Ni doping content
表 2. 磁性能与 Ni 掺杂含量的关系

Ni 的掺杂含量 x	矫顽力 H _c (Oe)	剩余磁化强度 M _r (emu/g)
0.04 (4%)	210	0.92
0.05 (5%)	220	1.00
0.06 (6%)	240	1.89
0.07 (7%)	250	1.58
0.08 (8%)	260	2.32

4. 结论

本实验通过溶胶凝胶法成功合成了 $\text{KBiFe}_{2(1-x)}\text{Ni}_{2x}\text{O}_5$ 样品($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$)。在各掺杂浓度样品的 KBFO 样品成像良好, 并无特殊的杂峰出现, 仅有一些衍射峰位置的小角度偏移; 磁性分析显示, 随着 Ni^{2+} 掺杂含量的增加, KBFO 的磁滞回线显示出更强的磁矩, 而矫顽力和剩余磁化强度的变化趋势较为复杂。在磁化强度随掺杂浓度的变化分析中, 在 6%至 7%掺杂浓度的样品, 剩余磁化强度出现降低, 这可能与晶格畸变程度的减小有关。此外, 8%掺杂浓度的样品表现出最高的剩余磁化强度, 这可能与较大的晶格畸变和 Ni^{2+} 的磁性贡献有关。本研究为理解 Ni^{2+} 掺杂对 KBFO 磁性的影响提供了物理机制, 同时也为进一步优化 KBFO 材料的物理性质和拓展其应用方面提供了实验依据。

致 谢

本工作得到福建省自然科学基金项目(2020J01192, 2021J01191)、2023 年福建省高校物理学学科联盟大学生创新训练项目、福建师范大学“大学生创新创业训练计划”(创新训练类)(cxxl-2024368, cxxl-2024369)项目资助。

参考文献

- [1] 周增洁. 钙钛矿型 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 基多铁陶瓷 B 位掺杂改性的研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2023.
- [2] 芦增星. BiFeO_3 基薄膜中的铁电光伏及光电存储效应研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京大学, 2018.
- [3] 林建俊. 铋基钙钛矿氧化物薄膜的可控制备及其铁电光伏效应研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2023.
- [4] Vavilapalli, D.S., Melvin, A.A., Kavita, S., Yadav, A.K., Jha, S.N., Bhattacharyya, D., *et al.* (2019) Multifunctional Brownmillerite KBiFe_2O_5 : Structural, Magneto-Dielectric, Optical, Photoelectrochemical Studies and Enhanced Photocatalytic Activity over Perovskite BiFeO_3 . *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **200**, Article 109940. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109940>
- [5] Zhang, M., Wang, Z., Lin, S., Wang, Y. and Pan, Y. (2017) Investigation on a New Multiferroic Compound KBiFe_2O_5 : Structural, Optical, Electrical and Magnetic Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **699**, 561-566. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.041>
- [6] Zhang, G., Wu, H., Li, G., Huang, Q., Yang, C., Huang, F., *et al.* (2013) New High T_c Multiferroics KBiFe_2O_5 with Narrow Band Gap and Promising Photovoltaic Effect. *Scientific Reports*, **3**, Article No. 1265. <https://doi.org/10.1038/srep01265>

-
- [7] Rai, R. and Molli, M. (2021) Effect of Different Complexing Agents on the Magnetic, Optical and Photocatalytic Properties of Sol-Gel Synthesized KBiFe_2O_5 . *Bulletin of Materials Science*, **44**, Article No. 34. <https://doi.org/10.1007/s12034-020-02328-8>
- [8] Rai, R. and Molli, M. (2019) Effect of La Doping on Structural, Magnetic, and Optical Properties of KBiFe_2O_5 . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 4318-4325. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00724-3>
- [9] Rai, R. and Molli, M. (2019) Magnetic, Optical and Photocatalytic Properties of Yttrium Doped KBiFe_2O_5 . *Applied Physics A*, **125**, Article No. 878. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3175-7>
- [10] Zhang, G., Liu, F., Gu, T., Zhao, Y., Li, N., Yang, W., *et al.* (2017) Enhanced Ferroelectric and Visible-Light Photoelectric Properties in Multiferroic KBiFe_2O_5 via Pressure-Induced Phase Transition. *Advanced Electronic Materials*, **3**, Article 1600498. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600498>
- [11] Chandrakanta, K., Jena, R., Pal, P., Abdullah, M.F., Kaushik, S.D. and Singh, A.K. (2021) Enhanced Magnetic and Magnetodielectric Properties of Co-Doped Brownmillerite KBiFe_2O_5 at Room Temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, **886**, Article 161294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161294>