

多铁材料 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 的介电、铁磁特性和高温磁相变

宋桂林 苏健 张娜 常方高

Dielectric properties and high temperature magnetic behavior on multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ceramics

Song Gui-Lin Su Jian Zhang Na Chang Fang-Gao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 247502 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.247502

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247502>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电子自旋共振研究 $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 纳米晶粒的电荷有序和自旋有序

Electron spin resonance study on charge ordering and spin ordering in nanocrystalline $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$

物理学报.2015, 64(18): 187501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187501>

钙钛矿锰氧化物 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0-0.025$) 磁性和输运性质研究

Magnetic and transport properties of perovskite manganites $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0-0.025$) polycrystalline samples

物理学报.2015, 64(6): 067501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067501>

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ 纳米棒磁性的研究

Magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ nanorods

物理学报.2015, 64(5): 057501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057501>

双层钙钛矿 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0-0.05$) 的相分离

Phase separation of bilayered perovskite manganite $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0-0.05$)

物理学报.2014, 63(15): 157501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157501>

钙钛矿锰氧化物 $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0-0.15$) 的磁性和电性研究

Magnetic and transport properties of layered perovskite manganites $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0-0.15$)

物理学报.2014, 63(14): 147503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147503>

多铁材料 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 的介电、铁磁特性和高温磁相变*

宋桂林 苏健 张娜 常方高†

(河南师范大学物理与电子工程学院, 河南省光伏材料重点实验室, 新乡 453007)

(2015年6月27日收到; 2015年9月29日收到修改稿)

采用溶胶凝胶法制备 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 陶瓷样品. X衍射图谱表明所有样品的主衍射峰均与纯相 BiFeO_3 相符合且具有良好的晶体结构. 随着 x 的增大, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的主衍射峰由双峰 (104) 与 (110) 逐渐重叠为单峰 (110), 当 $x \geq 0.15$ 时, 样品呈现正方晶系结构; 扫描电镜形貌分析可知, 晶粒由原来的 $0.5 \mu\text{m}$ 逐渐增大到 $2 \mu\text{m}$. $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品介电常数和介电损耗随着 x 的增加先增大而后减小. 当 $f = 1 \text{ kHz}$, $\text{Bi}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ 的介电常数达到最大值, 是 BiFeO_3 的 7.5 倍, 而 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ 的介电常数达到最小值, 仅仅是 BiFeO_3 的十分之一. $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品所呈现的介电特性是由偶极子取向极化和空间电荷限制电流两种极化机理共同作用的结果. 随着 Ca^{2+} 的引入, BiFeO_3 样品的铁磁性显著提高. X射线光电子能谱图表明 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共存于 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品中, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比例随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加而增大, 证明 Ca^{2+} 掺杂增加了 Fe^{2+} 的含量, 增强 BiFeO_3 的铁磁特性. 从 $M-T$ 曲线观察到 BiFeO_3 样品在 878 K 附近发生铁磁相变, 示差扫描量热法测试再次证明 BiFeO_3 在 878 K 发生相变. Ca^{2+} 掺杂使 BiFeO_3 样品的 T_N 略有变化而 T_M 基本不变, 其主要原因是 Fe-O-Fe 反铁磁超交换作用的强弱和磁结构相对稳定.

关键词: 铁磁电材料, 介电特性, 磁滞回线, 磁相变温度

PACS: 75.47.Lx, 76.50.+g, 75.60.Ej, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.64.247502

1 引言

多铁材料 BiFeO_3 (BFO) 是少数在室温下同时具有铁电和铁磁特性的材料之一, 其在室温下呈现反铁磁有序 ($T_N = 380 \text{ }^\circ\text{C}$) 和铁电有序 ($T_C = 830 \text{ }^\circ\text{C}$) [1]. 对于 BiFeO_3 而言, 因制备过程中产生杂相和氧空位而导致较大漏导电流, 很难获得饱和的电滞回线和较大的剩余极化, 严重阻碍其在信息存储等领域的应用 [2,3].

为了解决漏导电流和较弱磁性这一关键性问题, 国内外对 BiFeO_3 材料从理论、实验方面进行了大量的研究工作. 在理论方面, 利用第一性原理对 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 材料的铁磁特性进行计算, 研究

表明: Mn^{3+} 掺杂将导致临近 Fe^{3+} 与 Mn^{3+} 形成铁磁耦合, 改变临近 O^{2-} 的电子自旋极化状态 [4,5]. Kornev 等 [6] 利用蒙特卡罗模拟计算方法研究高温下 BiFeO_3 的铁磁特性, 发现 BiFeO_3 在 750 K 附近发生铁磁相变, 即磁相变居里温度 $T_C = 750 \text{ K}$.

实验方面, 科研工作者对 BiFeO_3 陶瓷和薄膜材料做了大量工作, 主要集中在介电性、铁电性、铁磁性和磁电耦合效应等方面. 采用过渡金属如 Ca, Mn, Zn, Co [7-10] 和稀土元素 La, Sm, Dy 等 [11-15] 替代的方法来抑制氧空位和 Fe^{2+} 形成, 进一步减少漏导电流, 提高其介电、铁电、铁磁特性, 并对 BiFeO_3 的光伏效应开展研究 [16,17]. Zhang 等 [7] 报道了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的高温磁性, 发现 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品在 878 K 存在铁磁相

* 国家自然科学基金 (批准号: U1204111)、河南省重点科技攻关项目 (批准号: 122102210191) 和河南省基础与前沿技术研究计划 (批准号: 122300410203) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chfg@htu.cn

变, 认为铁磁和反铁磁相变之间的变化是由于 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ 这两种超交换作用之间相互竞争的结果. Khomchenko 等^[8] 采用抗磁性元素如 Ca, Sr, Pb, Ba 掺杂研究其对 BiFeO_3 材料的铁磁特性的影响, 发现掺杂抗磁性元素离子半径是调控 BiFeO_3 自发磁化最有效的方法, 导致掺杂 Ba^{2+} 样品的饱和磁化强度是 BiFeO_3 的 100 倍. Chen 等^[9] 采用脉冲激光沉积法制备 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 异质结薄膜材料, 观察到饱和的电滞回线、磁滞回线, 其剩余极化强度和剩余磁化强度分别为 $85 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $12.4 \text{ emu}/\text{cm}^3$. Mei 等^[10] 采用氧等离子体辅助分子束外延技术在 SrTiO_3 基片上制备了 BFO 薄膜材料, 研究发现在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 和 (111) 基片上生长的 BiFeO_3 薄膜材料的直接带隙分别为 2.65, 2.67 eV.

Yang 等^[18] 研究了 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 共同替代 Bi^{3+} 对 BiFeO_3 磁性和介电特性的影响, 结果表明: Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 共掺杂能大幅度提高 BiFeO_3 的铁磁性, 也提高了奈尔温度 (T_N), 却没有研究 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 共掺杂对 BiFeO_3 居里温度 T_C 及高温铁磁相变的影响; Song 等研究了 $\text{Bi}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Dy}$) 系列陶瓷样品, 发现 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{FeO}_3$ 陶瓷在 870 K 存在铁磁相变, 随着 Co 掺杂导致 BiFeO_3 磁相变温度 T_M 由 870 K 降低到 780 K, 其 T_M 变化主要取决于 Fe-O-Fe 反铁磁超交换作用的强弱和磁结构的相对稳定性^[3,19,20]. 然而, 实验上有关 Ca 掺杂对 BiFeO_3 材料的微观结构、介电、铁磁性及高温磁相变影响的报道相对较少^[7-9,21-24].

本文采用溶胶凝胶法合成 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 样品, 对 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的晶体结构、微观结构、介电特性、铁磁性及高温铁磁相变等特性进行表征, 以期通过 Ca^{2+} 适量掺杂来调控 BiFeO_3 样品中氧空位和 Fe^{2+} 的含量, 改变其漏导电流、介电、铁磁性, 探讨 Ca^{2+} 掺杂对 BiFeO_3 高温铁磁相变的影响.

2 实验

采用溶胶凝胶法制备 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 陶瓷样品. 利用高纯

度的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 按化学组分进行配料, 乙二醇甲醚作为溶剂, 柠檬酸作为络合剂, 冰醋酸来调节溶液的 pH 值, 放在磁力搅拌器上持续搅拌 72 h 后制备成前驱体溶液. 放入烘箱进行烘干, 研碎, 在烧结炉中 650°C 保温 1 h. 为了对样品进行表征, 把合成的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 粉末压成直径为 13 mm, 厚度为 1 mm 的圆片样品, 两面涂抹 Ag 电极^[24,25].

利用德国布鲁克 D-8 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品晶体结构进行测量; 采用德国蔡司场发射扫描电镜 (SEM) 对样品的微观形貌进行观察; 采用阻抗分析仪测试样品的介电常数和介电损耗; 用美国量子公司生产的振动样品磁强计 (VersaLab, Quantum Design) 分别测量样品的磁滞回线、磁化强度随温度的变化关系; 利用差示/差热扫描仪 (DSC) 测量样品的相变, 用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测试 Fe 元素化合价态的变化, 研究 Ca^{2+} 适量掺杂对 BiFeO_3 的晶体结构、微观形貌、介电特性、铁磁特性及高温磁相变的影响.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

利用 XRD 对 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 样品进行物相分析, 其结果如图 1 所示. 根据 XRD 图谱, 利用结构精修对所有样品的 XRD 数据进行分析, 计算出样品的晶胞参数, 具体数据列于表 1. 参照标准 X 射线粉末衍射卡片 (JCPDS 20-10169) 可知: $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的 XRD 图谱与 BiFeO_3 标准图谱相一致, BiFeO_3 样品的 XRD 图谱在 $25^\circ-30^\circ$ 处存在少量的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 杂相, 随着 Ca^{2+} 的引入, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的 XRD 图谱中 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 杂相峰消失, 说明掺杂 Ca^{2+} 可以有效地消除 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 杂相的产生, 这一结果与掺杂 La, Sm 等能有效地消除杂相的报道^[11,12] 相一致. 从图 1(a) 中可见, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的特征峰 (104) 和 (110) 两个衍射峰与纯相 BiFeO_3 相比有所增强且向右移动. 当 $x \geq 0.15$ 时, 其特征峰 (104) 和 (110) 两个衍射峰重叠为 (104) 一个衍射峰, 这说明 BiFeO_3 样品的晶体结构发生变化, 这与 Zhang 等^[7] 报道的结果相符合, 引起样品 XRD 图谱变化可能有以下方面原因.

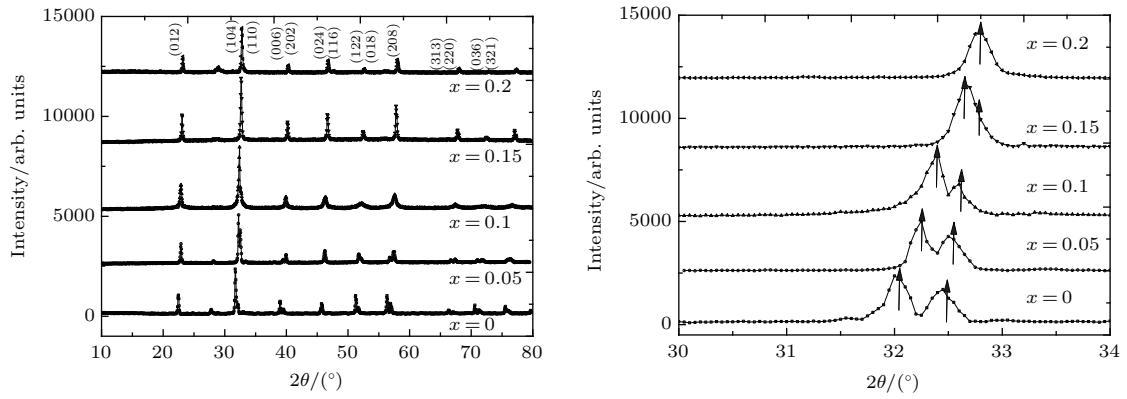


图1 (a) Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品的XRD谱; (b) 样品在30°—34°范围内的XRD图谱

Fig. 1. (a) X-ray diffraction (XRD) patterns of Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ samples; (b) XRD patterns Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ in the range of 2θ from 30° to 34°.

表1 样品晶胞参数 (*a*, *α*, *V*)、容忍因子 (*t*)、剩余磁化强度 (*M_r*)、饱和磁化强度 (*M_s*)、相变温度 (*T_N*, *T_C*) 参数及 Fe³⁺/2⁺ 比例

Table. 1. The structural parameters (*a*, *c*, *V*), *t* (tolerance factor), *M_s*, *M_r*, *T_N*, *T_C* parameters and the ratio of Fe²⁺/Fe³⁺ for Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ ceramics.

样品	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> /Å	<i>α</i> = <i>β</i> = <i>γ</i> /°	<i>V</i> /Å ³	<i>t</i>	<i>M_r</i> /emu·g ⁻¹	<i>M_s</i> /emu·g ⁻¹	<i>T_N</i> /K	<i>T_C</i> /K	Fe ²⁺ /3 ⁺
BFO	3.942	89.4028	61.248	0.9065	0.00267	0.199	644	878	21/79
BCFO-5%	3.941	89.4205	61.221	0.8973	0.03445	0.2832	641	878	23/77
BCFO-10%	3.937	89.6101	61.019	0.8869	0.109	0.33225	641	878	27/73
BCFO-15%	3.935	89.6225	60.932	0.8765	0.0258	0.2126	644	878	32/68
BCFO-20%	3.934	89.6435	60.827	0.8662	0.0304	0.217	644	878	32/68

首先, 本文采用溶胶凝胶法制备 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品, 因 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品在烧结过程中的升、降温速率较低, 烧结温度为 650 °C, 远低于 Bi₂O₃ 的熔点 (825 °C), Bi³⁺ 挥发相对较少, 有利于获得晶粒生长较好、结晶度较高的 BiFeO₃ 样品, 其对应的 XRD 衍射图谱的特征峰值相对较强. 当 *x* ≥ 0.15 时, BiFeO₃ 样品主衍射峰 (104) 与 (110) 完全重叠, 即样品的晶体结构由原来的斜六面体转变为正方体^[14], 这种晶格转变可能是后面将要讨论介电及铁磁特性的主要原因之一.

其次, 由于 Ca²⁺ 半径 (*R*_{Ca²⁺} = 0.099 nm) 略小于 Bi³⁺ (*R*_{Bi³⁺} = 0.103 nm), 导致 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品的晶格常数逐渐减小, 使 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 晶胞体积收缩, 其宏观表现在 XRD 衍射主峰向右略有移动^[17]. 可根据布拉格方程对这种现象进行解释:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (1)$$

式中, *d* 是晶面面间距, *θ* 是反射面与入射面的夹角, *λ* 是 X 射线的波长, *n* 是衍射级数. 因 Ca²⁺ 半径小

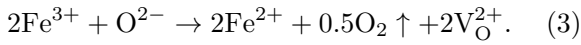
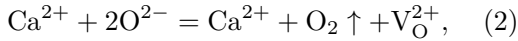
于 Bi³⁺ 导致 BiFeO₃ 晶格参数变小, 晶胞体积收缩, 晶胞体积收缩使 *d* 值变小, *λ* 为定值, 结果引起 *θ* 值增大, 衍射峰向右略有移动. 由此可见: BiFeO₃ 样品的晶胞参数和晶体结构均可通过掺杂不同元素和含量来有效地加以调控.

3.2 表面形貌

Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ (*x* = 0, 0.05, 0.1, 0.15) 样品的 SEM 微观形貌如图 2 所示, 从图 2 中可知 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品的晶粒生长较好, 晶粒尺度约为 0.5—2 μm. 对于 BiFeO₃ 样品, 其表面由形状较为规则的立方晶粒堆积而成, 晶粒与晶粒之间存在着一定的孔隙, 晶粒尺寸约为 500 nm. 随着 *x* 不断增加, 其晶粒形状由立方块逐渐形成椭圆石头状, 且晶粒尺寸逐渐增大, 由原来的 0.5 μm 逐渐增大到 2 μm.

SEM 形貌分析表明: BiFeO₃ 在合成过程中生长成立方状、较小的晶粒. 在合成温度为 650 °C (低于 Bi₂O₃ 的熔点 825 °C) 条件下, 因 Bi³⁺ 挥发

较少而在BiFeO₃样品中形成较少的氧空位. 随着Ca²⁺的掺杂, 可能在样品中产生相对较多的氧空位, 产生氧空位的化学方程式如下^[20,21,25]:



而BiFeO₃样品中氧空位浓度的增大会加快在BiFeO₃合成过程中氧离子的运动, 加快BiFeO₃晶粒的生长速率, 有利于BiFeO₃晶粒的生长, 晶粒尺寸明显增大, 这一结论在XRD图谱及表1中已经得到证实.

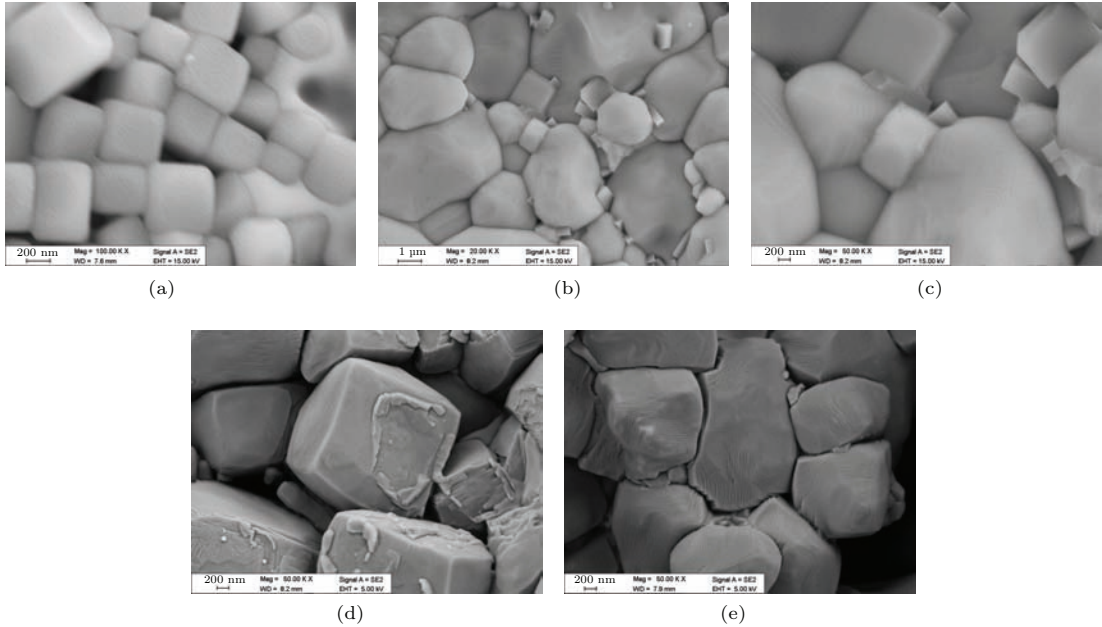


图2 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品的SEM图谱 (a) BiFeO₃; (b) Bi_{0.95}Ca_{0.05}FeO₃; (c) Bi_{0.8}Ca_{0.1}FeO₃; (d) Bi_{0.85}Ca_{0.15}FeO₃; (e) Bi_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃

Fig. 2. The SEM micrographs of Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ sample: (a) BiFeO₃; (b) Bi_{0.95}Ca_{0.05}FeO₃; (c) Bi_{0.8}Ca_{0.1}FeO₃; (d) Bi_{0.85}Ca_{0.15}FeO₃; (e) Bi_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃.

3.3 介电特性

图3和图4分别是Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品的介电常数(ε_r)和介电损耗(tan σ)随频率(f)的变化关系. 从图3和图4可知: Bi_{1-x}Ca_xFeO₃的ε_r随着f的增加而减少, 而tan σ随f的增加先增大而后减少. 介电常数随频率的增加而减小主要由偶极子在某一频率内的极化滞后于外加电场变化和空间电荷极化或者符合麦克斯韦类型的界面极化不能响应高频电场的变化, 这符合德拜弛豫理论^[24]. 为了进一步研究Ca²⁺掺杂对BiFeO₃介电特性的影响, 把Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品ε_r, tan σ在不同频率f (0.1, 1, 10, 100 kHz和1 MHz)下随x的变化关系分别在图3和图4内. 从图3插图中发现: 随着x增大, BiFeO₃的ε_r先增加而后减小. 例如: 在f = 1 kHz下, Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO₃的ε_r为最大值(ε_r = 4603.9), 是BiFeO₃(ε_r = 629.9)的7.5倍, 而Bi_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃的ε_r为最小值(ε_r = 57), 不足BiFeO₃(ε_r = 629.9325)的十分之一, 这一实验结

果与文献报道的数据相符合^[24-26]. 在相对较低的频率下, Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品所表现出来的介电特性可以用偶极子的取向极化和空间电荷限制电流两种机理进行解释^[12,18,19].

首先, 偶极子的取向极化对介电常数有重要的影响. 因Ca²⁺掺杂导致BiFeO₃晶胞体积小, 铁氧八面体出现扭曲, Fe³⁺沿(111)方向的偶极运动增强致使BiFeO₃样品的介电常数增大. 当x ≥ 0.15时, 因x增大导致BiFeO₃的Fe—O和Bi/Ca—O的键角发生变化. 与Bi³⁺半径相比, Ca²⁺半径(R_{Ca²⁺} = 0.099 nm)略小于Bi³⁺(R_{Bi³⁺} = 0.103 nm), 导致Bi_{1-x}Ca_xFeO₃的容忍因子减小. 容忍因子(t)定义为

$$t = \frac{R_a + R_o}{\sqrt{2}(R_b + R_o)}, \quad (4)$$

R_a是A位的离子半径, (R_b是B位的离子半径, R_o是O离子半径. 通过计算, 样品的t值列于表1. 从表1可知: 随着x的增加, 其t值逐渐减小, 这说明BiFeO₃晶格中Fe—O键长被压缩, Bi/Ca—O键长

被拉伸^[18-20,24], 两个氧八面体围绕[111]极化方向改变旋转角度以便减少晶格压力^[18-20,24], 导致BiFeO₃晶体结构由原来扭曲的三角结构逐渐转变为立方结构, 使Fe³⁺位移极化减小, 宏观表现在ε_r减小.

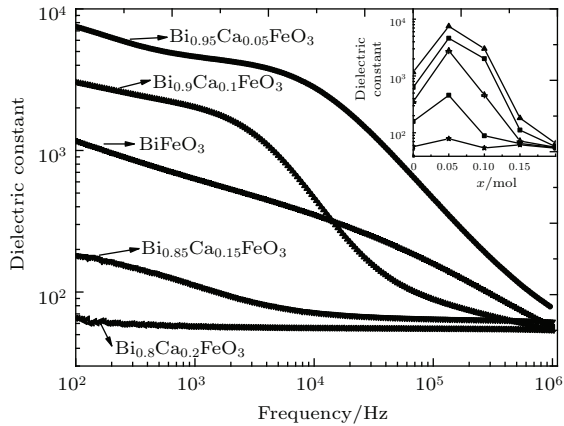


图3 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品ε_r随f的变化关系(插图表示在1, 10, 100 kHz和1 MHz不同频率下, 介电常数随掺杂量x的变化关系)

Fig. 3. Dielectric constant (ε_r) vs frequency curves for all samples (the inset shows the dielectric constant of Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ as a function of Ca concentration x at 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz).

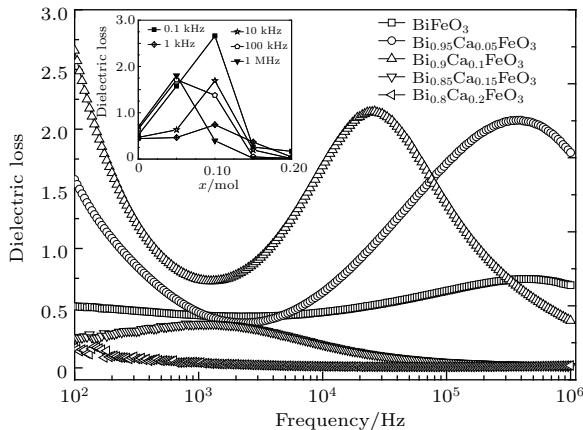


图4 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品tanσ随f的变化(插图表示在1, 10, 100 kHz和1 MHz不同频率下, 介电损耗随掺杂量x的变化)

Fig. 4. Dielectric loss (tanσ) vs frequency curves for all samples (the inset shows the dielectric loss of Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ as a function of Ca concentration x at 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz).

其次, 空间电荷的存在也会对介电常数有显著的影响^[12,19]. 由于Ca²⁺掺杂, 导致BiFeO₃晶格中产生较多带有等价正电荷的氧空位, 氧空位能俘获自由电子而形成空间电荷, 空间电荷在较低的电场

作用下不能参与长程迁移而形成电流. 因此, 氧空位浓度较大的样品中形成较多的空间电荷, 在外加电场的作用下形成空间限制电流密度, 空间限制电流密度与其介电常数之间的关系, 公式如下:

$$j_s = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu V^2}{8d^3}, \quad (5)$$

其中ε₀和ε_r分别是真空介电常数与介质的相对介电常数, μ是电荷的迁移率, d是样品厚度. 当测试电压为定值时, 空间限制电流密度与其介电常数成正比. 在BiFeO₃样品中, 氧空位数量相对较少, 形成的空间电荷较少, 大部分自由电荷如电极注入的自由电子可以参加长程迁移形成电流, j_s较大, 因而对应的介电常数较大; 随着Ca²⁺的引入, 样品中氧空位浓度增大, 部分自由电子被氧空位俘获不能参与长程迁移形成电流而形成空间电荷, j_s相对较小, 所对应的介电常数较小. 因此, 对于Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品在相对较低频率下所表现的介电特性是偶极子的取向极化和空间电荷限制电流两种机理共同作用的结果^[12,18,19].

从图4可知, BiFeO₃样品介电损耗tanσ随掺杂量x增加先增大而后减小. 当x ≤ 0.1时, 样品的tanσ逐渐增大且存在共振峰, 其共振频率分别在10⁵和10⁴ Hz. 当x ≥ 0.15时, 样品的tanσ随f的变化趋于平稳, 其共振峰消失. Bi_{1-x}Ca_xFeO₃的tanσ与x之间的变化主要是电导电流和空间电荷限制电流形成介电损耗的结果. 首先, 电导电流产生的损耗起主导作用. 因Ca²⁺掺杂在BiFeO₃晶体内部形成氧空位, 导致Fe³⁺的波动(Fe³⁺ → Fe²⁺)产生较大的漏导电流^[16], 其tanσ增大. 其次, 当x = 0.15, 0.2时, 因BiFeO₃晶格结构由原来的斜方体结构逐渐转化为立方结构, Fe³⁺沿着[111]方向位移极化减小而使其损耗减小. 再次, 空间电荷限制电流也形成一定的介电损耗. 根据(4)式可知, BiFeO₃样品中的j_s相对较大, 而Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品的j_s将逐渐减小, 空间电荷限制电流叠加在介质的微弱电导电流上并使介电损耗增加, 三者共同作用的结果如图4所示.

3.4 铁磁特性

为了探讨Ca²⁺掺杂对BiFeO₃铁磁特性的影响, 分别测量在50, 100, 300 K温度下, 外加磁场为-3—3 T所有样品的磁滞回线(M-H), 结果如图5所示. 从图5(a)可知: BiFeO₃样品的M-H呈

线性, 图 5(a) 中的插图是 BiFeO₃ 的 M - H 局部放大图, 表明 BiFeO₃ 磁滞回线几乎共线, 其剩余磁化强度 (M_r) 为 0.00267 emu/g, 说明 BiFeO₃ 样品表现较弱的铁磁性. 随着 x 的增加, Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品的 M - H 趋向饱和并具有较好的对称性, 样品的 M_r 和 M_s 有较大幅度的增加. 从图 5 中可见: 当 $x = 0.1$ 时, 样品的 M_r , M_s 最大, 分别为 0.109,

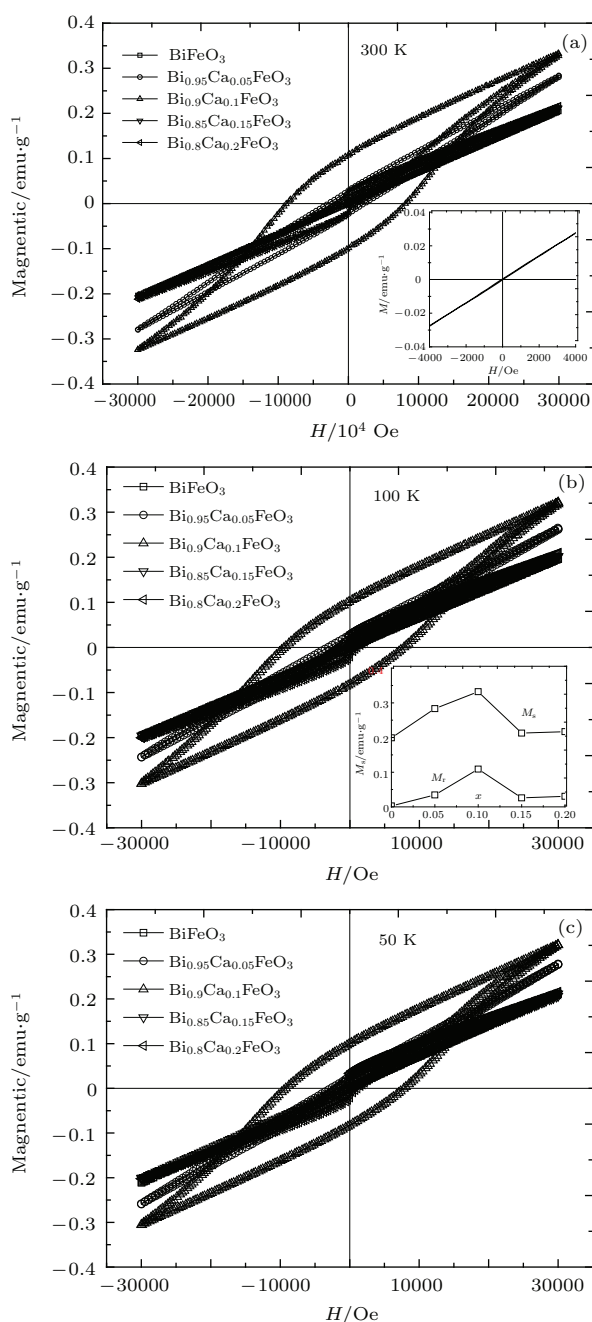


图 5 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品在不同温度下的磁滞回线 (M - H) (a) 300 K; (b) 100 K; (c) 50 K

Fig. 5. Magnetization hysteresis (M - H) loops of Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ samples at (a) 300 K, (b) 100 K, and (c) 50 K, respectively.

0.3325 emu/g; 当 $x = 0.15, 0.2$, 样品 M_r , M_s 反而有所减小, 分别为 0.0258, 0.0304, 0.2126 和 0.217 emu/g. 这说明 Ca²⁺ 掺杂能提高 BiFeO₃ 的铁磁特性. 对于 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品所呈现的铁磁性可从四个方面给予解释.

1) 本文 BiFeO₃ 样品呈现极弱的铁磁性, 其原因是采用溶胶-凝胶法制备 BiFeO₃ 样品, 退火温度 (650 °C) 远低于固相反应法的烧结温度 (810 °C). 在制备过程中, Bi³⁺ 挥发相对较少, 产生较少的氧空位. 因此, BiFeO₃ 样品呈现弱的铁磁性, 如图 5(a) 所示.

2) 随着 Ca²⁺ 的引入, BiFeO₃ 样品铁磁性大幅度增加, 这主要是 Ca²⁺ 替代 Bi³⁺ 导致 BiFeO₃ 晶体内部形成较多的氧空位, 使 Fe³⁺ 的价位产生波动 (Fe³⁺ → Fe²⁺), 形成另一种磁交换方式 Fe³⁺-O²⁻-Fe²⁺. Fe²⁺ 的离子半径 ($R_{Fe^{2+}} = 0.074$ nm) 较 Fe³⁺ 的离子半径 ($R_{Fe^{3+}} = 0.064$ nm) 大将近 15%, Fe²⁺ 的存在使 BiFeO₃ 晶格结构发生扭曲, 导致 (111) 面内共线的自旋排列发生倾斜, 从而产生不为零的净磁矩, 可显著增强 BiFeO₃ 样品的磁性能, 宏观表现为较强的铁磁特性 [16,19-23].

3) M_r 和 M_s 值与 x 之间的变化见图 5(b) 的插图, 具体数据见表 1. 当 $x = 0.1$ 时, Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO₃ 样品的 M_r , M_s 最大; 当 $x = 0.15, 0.2$, 样品 M_r , M_s 反而有所减小. 这主要是在 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品中的晶体结构由原来的斜六面体转变为正方晶体 [14], 这一结论 XRD 图谱中已经得到证实.

4) Ca²⁺ 掺杂提高 BiFeO₃ 铁磁特性与文献报道的稀土元素 (R) 或者过渡金属 (M) 掺杂或者稀土和过渡金属元素共同掺杂的结果基本一致 [16,19,20], 但是, 两者之间作用的机理不同. 前者主要是增加 BiFeO₃ 晶格中的氧空位浓度, 形成较多的 Fe²⁺, 产生不为零的净磁矩; 而后者主要是 R 的 4f 电子与 Fe³⁺ 的 3d 电子自旋相互作用, M 可能与 BiFeO₃ 中的 Fe³⁺ 形成 Fe³⁺-O- M^{3+} 耦合作用, 从而大幅度提高 BiFeO₃ 的铁磁特性 [5,23].

如 Kumar 等 [27] 对 Bi_{0.95}La_{0.05}Fe_{1-x}Zr_xO₃ 材料进行低温下的磁性研究发现 La 和 Zr 共掺杂导致 BiFeO₃ 的 Fe—O—Fe 键的键角增大改变 Fe—O 键键长, 提高其铁磁性. 宋桂林等 [3,20,24] 采用稀土元素 (Dy, Gd) 和过渡元素 (Co) 对 BiFeO₃ 进行 A 位、B 位共掺杂的方法对其进行研究, 发现 Dy³⁺ 和 Gd³⁺ 的 4f 电子与 Fe³⁺ 或 Co³⁺ 的 3d 电子自旋

相互作用, 由原来平行状态变为不平衡状态, Co^{3+} 掺杂可能破坏 BiFeO_3 样品中原有的反铁磁性结构, 形成一种新的亚铁磁结构, 三方面相互作用的结果导致 BiFeO_3 的磁性增强.

为了证实 Ca^{2+} 掺杂产生较多的 Fe^{2+} , 加大 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的比例, 提高 BiFeO_3 铁磁特性这一结论, 采用 XPS 对所有样品进行测量, 结果如图 6 所示. 根据原子轨道旋转理论, Fe 元素的 2p 能级由 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 两个能态构成. 从图 6 可知: Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 $2p_{1/2}$ 能态都出现在 724.3 eV, Fe^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 能态峰出现在 709.4 eV, 而 Fe^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 能态峰则出现在 710.8 eV, 表明 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共存于 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品中 [28–30]. 根据 XPS 图谱中光电子谱线强度和分析软件可以计算出样品中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的比例, 具体数据见表 1. 从表 1 可知: 随着 x 的增加, 样品中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的比例逐渐增大, 这也说明 BiFeO_3 样品中存在少量 Fe^{2+} 而呈现较弱的铁磁特性. 随着 x 的增大, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比例增大, 在样品中形成 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 两种超交换相互作用, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 电子自旋超交换呈现反铁磁性, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ 电子自旋超交换作用导致 (111) 面内共线的自旋排列发生倾斜产生不为零的净磁矩, 宏观表现为铁磁性, 这就解释了无磁性 Ca^{2+} 掺杂可提高 BiFeO_3 的铁磁特性.

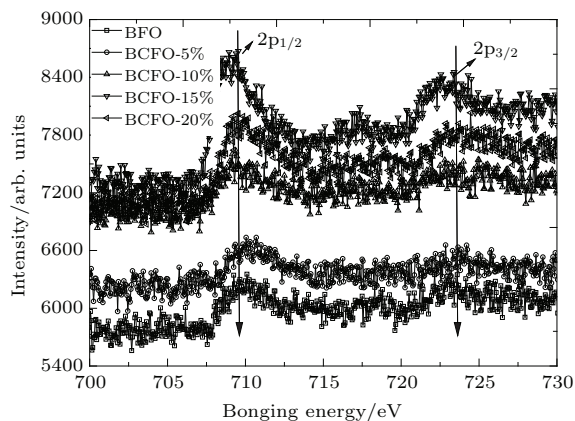


图 6 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的 XPS 图谱
Fig. 6. The XPS spectrum of the Fe ion in the $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples.

3.5 高温铁磁相变

为了进一步探讨 Ca^{2+} 掺杂对 BiFeO_3 在高温下铁磁特性的影响, 在 300—900 K 温度范围, 外加磁场为 5 kOe 条件下, 测量所有样品磁矩 (M)

随温度 (T) 的变化关系, 结果如图 7 所示. 从图 7 可知, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的 M 均随 T 的升高而减小, BiFeO_3 样品的 M 在 644 K 附近发生反铁磁相变, 即奈尔温度 T_N 为 648 K, 这与文献 [1, 26–30] 报道相符合. 随着 Ca^{2+} 掺杂, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的磁矩 (M) 有明显提高, 而反铁磁相变温度 T_N 没有明显变化. 样品在 878 K 附近再次发生铁磁相变, 即样品的磁相变温度 $T_M = 878$ K. 到目前为止, 实验上利用高温磁性来探测 BiFeO_3 磁相变温度 T_M 的报道相对较少 [7–9, 21–24].

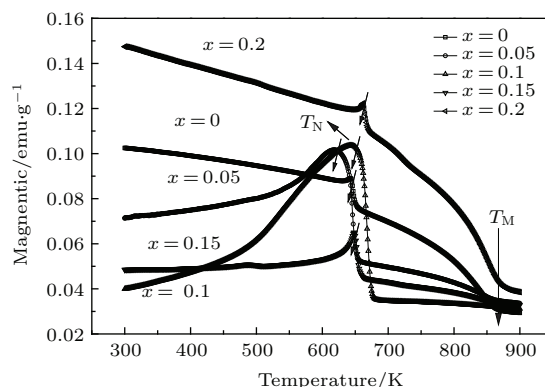


图 7 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品外加磁场 5000 Oe 条件下的 $M-T$ 曲线的变化
Fig. 7. $M-T$ curves for $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples from 300 K to 900 K in 5000 Oe field.

对于 BiFeO_3 而言, Ca^{2+} 掺杂使 BiFeO_3 样品的 T_N 略有变化而 T_M 基本没有变化的主要原因是磁结构的稳定性. 众所周知, BiFeO_3 中 Fe^{3+} 的磁运动在赝立方相的 (111) 面内是铁磁耦合, 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, 相邻两个 Fe^{3+} 之间总是反铁磁排列, 这种磁性有序也称为 G 型反铁磁有序且磁性结构比较稳定 [1, 3, 4]. 实验证明 BiFeO_3 的奈尔温度 T_N , 居里温度 T_C 分别为 648, 1107 K, 而没有观察到在 878 K 附近发生铁磁相变.

当 $x = 0.05, 0.1$ 时, 因 Ca^{2+} 的半径小于 Bi^{3+} 的半径, 引起 BiFeO_3 晶胞体积收缩, 晶格扭曲变形, 改变 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 键的键角, 引起自旋倾斜. Ca^{2+} 掺杂也形成较多 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ 之间的超交换作用 [14], 又因为 Fe^{2+} 的半径 ($R_{\text{Fe}^{2+}} = 0.074$ nm) 较 Fe^{3+} 的半径 ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.064$ nm) 大将近 15%, 导致 BiFeO_3 的磁结构不稳定. 当 $x \leq 0.1$ 时, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的高温磁性就表现出具有较大的磁矩和略低于 648 K 的反铁磁相变温度 (T_N). 当 $x \geq 0.15$ 时, 由晶体结构讨论可知,

BiFeO₃ 样品主衍射峰(104)与(110)完全重叠,即样品的晶体结构由原来的斜六面体转变为正方晶体^[14],这种正方晶体磁结构比较稳定,也形成Fe³⁺-O²⁻-Fe²⁺超交换作用,导致Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ ($x = 0.15, 0.2$)样品与BiFeO₃具有相同的反铁磁相变温度(T_N).

对于BiFeO₃而言,其高温磁相变温度 T_M 主要来源于较强的Fe³⁺-O²⁻-Fe³⁺反铁磁超交换作用和磁结构的稳定性^[19,20,27].这与文献报道的稀土元素(Re)掺杂对 T_N, T_M 有所不同,在Bi_{1-x}Ca_xFeO₃材料的 T_N, T_M 除了Fe³⁺-O²⁻-Fe³⁺超交换作用和磁结构的稳定性以外,不需要考虑其他因素相互作用对 T_M 的影响.而在Bi_{1-x}Re_xFeO₃ ($R-T$)化合物中,不仅要考虑Fe³⁺-Fe³⁺之间的相互作用,还要考虑和R³⁺-Fe³⁺之间相互作用对 T_N, T_M 的影响.

综上所述,Ca掺杂导致BiFeO₃样品 T_N, T_M 变化主要取决于Fe-O-Fe反铁磁超交换作用的强弱和磁结构的相对稳定性.

3.6 热重扫描分析(DSC)

为了进一步验证BiFeO₃和Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品在878 K附近存在铁磁相变,我们对所有样品做了DSC测试,结果如图8所示.从图8可知:所有样品分别在645, 878及1103 K均发生变化.BiFeO₃在645 K发生反铁磁相变,其相变温度 $T_N = 645$ K,这与相关文献报道一致^[1-5].

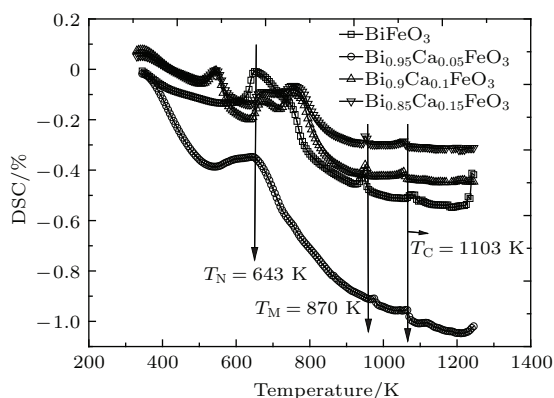


图8 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品的DSC曲线的变化
Fig. 8. DSC curves of Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ samples.

由于受实验条件的限制,没有观察到BiFeO₃样品在1103 K的居里相变温度.而在本实验中,

我们再次发现BiFeO₃样品在878 K的发生相变($T_M = 878$ K),结合 $M-T$ 测试结果,认为是BiFeO₃在878 K发生铁磁相变.关于BiFeO₃样品高温磁相变的有关报道较少,在文献^[7, 19, 20]中发现BiFeO₃样品磁矩在870 K存在铁磁相变,但是没有其他相关的实验数据给予证明,本文通过DSC实验再次证明BiFeO₃样品在878 K存在铁磁相变.这就充分说明BiFeO₃材料在878 K附近存在铁磁相变.

4 结 论

采用溶胶凝胶法制备Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)样品,分别对样品的结构、形貌、介电特性、铁磁特性和高温铁磁相变进行了测量与分析.结论如下:

1) XRD图谱表明所有样品的主衍射峰均与纯相BiFeO₃相符合且具有良好的晶体结构,随着Ca²⁺掺杂量的增大,Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品的主衍射峰由双峰(104)与(110)逐渐重叠为单峰(110),当掺杂量 $x \geq 0.15$ 时,样品呈现正方晶系结构;

2) SEM形貌分析可知,Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品晶粒形状由立方块逐渐形成椭圆石头状,且晶粒尺寸逐渐增大,由原来的0.5 μm 逐渐增大到2 μm ;

3)随着 x 的增加,Bi_{1-x}Ca_xFeO₃介电常数和介电损耗均先增大而后减小,当 $f = 1$ kHz,Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO₃的 ϵ_r 达到最大值,是BiFeO₃的7.5倍,而Bi_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃的 ϵ_r 达到最小值是BiFeO₃的1/10,其介电特性是由偶极子的取向极化和空间电荷限制电流两种极化机理共同作用的结果;

4)室温下,BiFeO₃样品表现出较弱的铁磁性,随着Ca²⁺引入,BiFeO₃样品的铁磁性显著提高,在外加磁场为30 kOe的作用下,Bi_{1-x}Ca_xFeO₃的 M_r 分别为0.00267, 0.03445, 0.109, 0.0258, 0.0304 emu/g; M_s 分别为0.199, 0.2832, 0.3325, 0.2126, 0.217 emu/g; XPS图谱表明Fe²⁺和Fe³⁺共存于Bi_{1-x}Ca_xFeO₃样品,Fe²⁺/Fe³⁺的比例分别为21/79, 23/77, 27/73, 32/68, 32/68,证明Ca²⁺掺杂主要是提高Fe²⁺/Fe³⁺的比例,增强BiFeO₃的铁磁特性;

5)高温磁性 $M-T$ 和热重扫描DSC观察到BiFeO₃样品在878 K附近存在的铁磁相变,Ca²⁺掺杂使BiFeO₃样品的 T_N 略有变化而 T_M 基本没有

变化, 其主要原因是 Fe-O-Fe 反铁磁超交换作用的强弱和磁结构的相对稳定性.

参考文献

- [1] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **342** 63
- [2] Yang C H, Seidel J, Kim S Y, Rossen P B, Yu P, Gajek M, Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, He Q, Maksymovych P, Balke N, Kalinin S V, Baddorf A P, Basu S R, Scullin M L, Ramesh R 2009 *Nature Mater.* **8** 485
- [3] Song G L, Zhou X H, Su J, Yang H G, Wang T X, Chang F G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 177501 (in Chinese) [宋桂林, 周晓辉, 苏健, 杨海刚, 王天兴, 常方高 2012 物理学报 **61** 177501]
- [4] Neaton J B, Ederer C, Waghaaren U V 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014113
- [5] Wang Q J, Tan Q H, Liu Y K 2015 *Comput. Mater. Sci.* **105** 1
- [6] Kornev Igor A, Lisenkov S, Haumont R, Dkhil B, Bellaiche L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 227602
- [7] Zhang N, Su J, Liu Z Y, Fu Z M, Wang X W, Song G L, Chang F G 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 133912
- [8] Khomchenko V A, Kiselev D A, Selezneva E K, Vieira J M, Lopes A M L, Pogorelov Y G, Araujo J P, Kholkin A L 2008 *Mater. Lett.* **62** 1927
- [9] Wen X Li, Chen Z, Lin X, Niu L W, Duan M M, Zhang Y J, Dong X L, Chen C L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 117703
- [10] He S M, Liu G L, Zhu D P, Kang S S, Chen Y X, Yan S S, Mei L M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 117703
- [11] Perejón A, Pedro E, Jiménez S, Poyato R, Masó N, Anthony R 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 2283
- [12] Gaur A, Singh P, Choudhary N, Kumar D, Shariq M, Singh K, Kaur N, Kaur D 2011 *Physica B* **406** 1877
- [13] Sharma P, Verma V 2015 *J. Magn. Magn. Mat.* **374** 18
- [14] Arora M, Chauhan S, Sati P C, Kumarn M, Chhoker S 2014 *Ceram. Int.* **40** 13347
- [15] Nalwa K S, Garg A, Upadhyay A 2008 *Mater. Lett.* **62** 878
- [16] Lazenka V V, Lorenz M, Modarresi H, Brachwitz K, Schwinkendorf P, Vanacken J, Ziese M, Grundmann M, Moshchalkov V V 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 175006
- [17] Puli V S, Pradhan D K, Katiyar R K, Coondoo I, Panwar N, Misra P, Chrisey D B, Scott J F, Katiyar R S 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 075502
- [18] Yang C, Liu C Z, Wang C M, Zhang W G, Jiang J S 2012 *J. Magn. Magn. Mat.* **324** 1483
- [19] Song G L, Zhang H X, Wang T X, Yang H G, Chang F G 2012 *J. Magn. Magn. Mat.* **324** 2121
- [20] Song G L, Luo Y P, Su J, Yang H G, Wang T X, Chang F G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 177501 (in Chinese) [宋桂林, 罗艳萍, 苏健, 杨海刚, 王天兴, 常方高 2012 物理学报 **61** 177501]
- [21] Tirupathi P, Chandra A 2013 *J. Alloys. Compd.* **564** 151
- [22] Su J, Zhang N, Zhou X H, Song G L, Chang F G 2013 *J. Chin. Ceram. Soc.* **41** 1185 (in Chinese) [苏健, 张娜, 周晓辉, 宋桂林, 常方高 2013 硅酸盐学报 **41** 1185]
- [23] Song G L, Ma G J, Su J, Wang T X, Yang H G, Chang F G 2014 *Ceram. Int.* **40** 3579
- [24] Song G L, Su J, Ma G J, Wang T X, Yang H G, Chang F G 2014 *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **27** 899
- [25] Yuan G L, Siu W 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 024109
- [26] Jaiparkash, Kumar Y, Chauhan R S, Kumar R 2011 *Solid State Sci.* **13** 1869
- [27] Kumar A, Yadav K L, Rani J Y, Macromol A 2012 *Chem. Phys.* **134** 430
- [28] Hu Y C, Jiang Z Z, Cao K G, Cheng G F, Ge J J, Lü X M, Wu X S 2012 *Chem. Phys. Lett.* **509** 5908
- [29] Wang Y P, Zhang M F, Lü M J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1731
- [30] Das R, Mandal K 2012 *J. Magn. Magn. Mat.* **324** 1913

Dielectric properties and high temperature magnetic behavior on multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ceramics*

Song Gui-Lin Su Jian Zhang Na Chang Fang-Gao[†]

(Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Henan Normal University, Xixiang 453007, China)

(Received 27 June 2015; revised manuscript received 29 September 2015)

Abstract

Multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) ceramics are prepared by sol-gel method. The effects of Ca doping on the structure, dielectric, ferromagnetism properties and high temperature magnetic behavior of BiFeO_3 ceramics are studied. The structures of BiFeO_3 ceramics are characterized by X-ray diffraction (XRD). The results show that all the peaks for $\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ samples can be indexed according to the crystal structure of pure BiFeO_3 . The characteristic diffraction peaks of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples become gradually wider and the (104) and (110) peaks of BiFeO_3 merge partially into a broadened peak (110) with Ca^{2+} doping increasing. XRD analysis reveals a phase transition in Ca-doped BiFeO_3 from rhombohedral to orthorhombic when x is larger than 0.15. The scan electron microscope images indicate that Ca^{2+} doping significantly increases the grain sizes of BiFeO_3 ceramic. The average grain sizes of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples range from 0.5 to 2 μm .

The dielectric behaviors of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ceramics change with content x and frequency. The dielectric constant measured at 1 kHz reaches a maximum value of $\epsilon_r = 4603.9$ when $x = 0.1$, seven times as big as that of pure BiFeO_3 . With further increasing the Ca content ($x = 0.15, 0.2$), the value of the dielectric constant is back to the level of pure BiFeO_3 . The dielectric constant of $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ ($\epsilon_r = 57$) is less than one-tenth that of BiFeO_3 ($\epsilon_r = 629.9$). The dielectric losses of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples become smaller than that of BiFeO_3 ceramic. This dramatic change in the dielectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples can be understood in terms of orientational relaxation of dipoles and the space charge limited conduction associated with crystal defects at low frequency.

The magnetic measurements show that all samples possess strong ferromagnetism at room temperature except BiFeO_3 which is weakly ferromagnetic. The X-ray photoelectron spectroscopy spectrum indicates the coexistence of Fe^{2+} and Fe^{3+} in $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples. The ratios of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ are 21/79, 23/77, 27/73, 32/68, and 32/68, respectively. The ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ increases with doping Ca content increasing, and the magnetic preparation of BiFeO_3 is enhanced.

It is evidenced that the ferromagnetic phase transitions of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples occur at 878 K from M - T curve and the phase transition of BiFeO_3 happens at 878 K by DSC measurement. The change in T_N of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ depends mainly on the Fe-O-Fe super-exchange strength and magnetic structure of relative stability.

Keywords: multiferroic, dielectric properties, magnetic hysteresis loops, magnetic phase transition temperature

PACS: 75.47.Lx, 76.50.+g, 75.60.Ej, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.64.247502

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1204111), the Key Scientific and Technological Research Projects in Henan Province, China (Grant No. 122102210191), and the Basic and Advanced Technology Research Project in Henan Province, China (Grant No. 122300410203).

† Corresponding author. E-mail: chfg@htu.cn