



Ca²⁺ 掺杂对 SmFeO₃ 的介电、铁磁特性及磁相变温度的影响

李德铭 方松科 童金山 苏健 张娜 宋桂林

Effects of Ca²⁺ doping on dielectric, ferromagnetic properties and magnetic phase transition of Sm-FeO₃ ceramics

Li De-Ming Fang Song-Ke Tong Jin-Shan Su Jian Zhang Na Song Gui-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 067501 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172433

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172433>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Tb 掺杂双层锰氧化物 La_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ 的磁熵变和电输运性质

Magnetic entropy change and electrical transport properties of rare earth Tb doped manganites La_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇
物理学报.2017, 66(15): 157501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.157501>

多铁材料 Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ 的介电、铁磁特性和高温磁相变

Dielectric properties and high temperature magnetic behavior on multiferroics Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ ceramics
物理学报.2015, 64(24): 247502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247502>

电子自旋共振研究 Bi_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃ 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 Bi_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃
物理学报.2015, 64(18): 187501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187501>

钙钛矿锰氧化物 (La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x=0, 0.025) 磁性和输运性质研究

Magnetic and transport properties of perovskite manganites (La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x=0, 0.025) polycrystalline samples
物理学报.2015, 64(6): 067501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067501>

(Fe_{1-x}Co_x)₃BO₅ 纳米棒磁性的研究

Magnetic properties of (Fe_{1-x}Co_x)₃BO₅ nanorods
物理学报.2015, 64(5): 057501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057501>

Ca²⁺ 掺杂对SmFeO₃的介电、铁磁特性及磁相变温度的影响*

李德铭 方松科 童金山 苏健 张娜 宋桂林†

(河南师范大学物理与材料科学学院, 河南省光伏材料重点实验室, 新乡 453007)

(2017年11月12日收到; 2018年1月6日收到修改稿)

采用固相反应法制备Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 样品, 研究Ca²⁺ 掺杂对SmFeO₃ 介电性能、铁磁性及磁相变温度的影响. X射线衍射图谱分析表明: 所有样品的主衍射峰与SmFeO₃ 相符合且具有良好的晶体结构. 随着 x 的增加, SmFeO₃ 样品的晶粒尺寸由原来的0.5 μm 逐渐增大到2 μm . 当 $f = 1$ kHz时, Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) 样品的 ϵ_r 分别是SmFeO₃ 的5倍、3倍和2.6倍, 而 $\text{tg } \sigma$ 增大一个数量级. 在3 T磁场作用下, SmFeO₃ 样品的 $M-H$ 呈线性, 随着 x 的增加, $M-H$ 逐渐趋向饱和, Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) 样品的 M_r 分别是SmFeO₃ 的20倍、31倍和68倍. X射线光电子能谱分析表明: Fe²⁺ 和Fe³⁺ 共存于Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品中, Fe²⁺/Fe³⁺ 比例随着 x 的增加而增大, 证明Ca²⁺ 掺杂增加了Fe²⁺ 的含量, 形成Fe²⁺—O²⁻—Fe³⁺ 超交换作用, 增强SmFeO₃ 的铁磁特性. 测量了Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品在外加磁场为1000 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m) 的 $M-T$ 变化关系, 观测到其自旋重组温度(T_{SR}) 和尼尔温度(T_{N}) 分别为438 K和687 K, 发现SmFeO₃ 样品的 T_{SR} 和 T_{N} 均随着 x 的增加向低温方向移动, 当 $x = 0.3$ 时, 自旋重组现象消失. 这主要是SmFeO₃ 样品磁结构的稳定性和Fe³⁺—O²⁻—Fe³⁺ 及Sm³⁺—O²⁻—Fe³⁺ 超交换三者共同作用的结果.

关键词: SmFeO₃, 磁滞回线, 自旋重组相变, 反铁磁相变

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

DOI: 10.7498/aps.67.20172433

1 引言

RFeO₃ ($R =$ 稀土元素) 具有铁电、铁磁及气敏性等特殊功能使其在自旋电子学、信息存储、光催化和固体氧化物燃料电池阳极材料及气敏传感器等方面具有潜在应用^[1-4], 其中SmFeO₃ 是该类材料的典型代表. 由于有报道SmFeO₃ 是继BiFeO₃ 材料之后在室温以上具有多铁性的单相材料之一, 已经引起了广泛关注. 针对SmFeO₃ 晶体结构的特异性, 科研工作者已经对其进行了粉末和单晶中子衍射、X射线吸收光谱测量, 研究其晶体结构及多铁特性的微观机理^[5-7]. SmFeO₃ 在室温下具有正交的ABO₃ 型钙钛矿结

构, 属于 $Pnma$ 空间群, 晶格常数 a, b, c 分别为 $a = 0.55385$ nm, $b = 0.5593$ nm, $c = 0.7719$ nm, 拥有较高的介电常数(ϵ_r), 当温度在480 K时 (自旋重组温度 $T_{\text{SR}} = 480$ K), 自旋态从[001]到[100]方向的自旋重定向切换, 具备自旋重定向特性; 当温度为670 K时, SmFeO₃ 的磁性从反铁磁性转变为顺磁性 (尼尔温度 $T_{\text{N}} = 670$ K), 室温下呈现较弱的铁磁特性, 且其带隙为2—3 eV^[5-10]. 因此, 该材料成为凝聚态物理及材料物理领域研究的热点之一. 近期, 对多铁材料SmFeO₃ 开展相关的研究工作, 为该材料的应用提供了详实的科研数据.

近年来, 国内外学者开展SmFeO₃ 的研究工作, 采用Gd, Dy, Er, La等其他稀土元素在A位

* 国家自然科学基金 (批准号: 11504093, U1304518)、河南省基础和前沿技术研究项目 (批准号: 162300410086)、河南省高等教育重点研究项目 (批准号: 18A140022) 和河南师范大学博士启动项目 (批准号: qd16173) 赞助的课题.

† 通信作者. E-mail: guilinyichen@163.com

进行掺杂替代或者采用 Mn, Cr, Co 等过渡金属元素在 B 位进行掺杂替代, 研究掺杂对 SmFeO_3 材料的电输运、铁电性、铁磁性及磁电耦合等物理特性的影响^[7-14]. 如 Selvana 科研小组^[7] 采用天冬氨酸辅助燃烧法制备球形的单相 SmFeO_3 纳米材料, 发现其在室温下呈现弱铁磁性的主要原因是反 Dzyaloshinsky-Moriya (D-M) 相互作用机理起主导作用. Cao 科研小组^[8] 利用光浮区法成功生长 $\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x}\text{FeO}_3$ 单晶样品, 研究 Dy 掺杂对 SmFeO_3 的晶体结构及磁性的影响, 发现其 T_{SR} 为 300 K. Zhao 等^[9] 在 0—300 K 温度范围内观察到 $\text{Sm}_{0.4}\text{Er}_{0.6}\text{FeO}_3$ 单晶的 T_{SR} 从 170 K 到 210 K, 这说明 Er 元素掺杂导致 SmFeO_3 的 T_{SR} 由原来的 480 K 降低到 210 K, 对 SmFeO_3 磁性及自旋重定向进行有效调控.

Moreno 科研团队^[10] 研究 $\text{SmFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 复合钙钛矿样品的磁热和铁磁特性, 发现 $\text{SmFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 分别在 18 K 和 243 K 发生相变, 尤其在 234 K 发生逆向磁热效应, 在外加磁场强度为 70 kOe (1 Oe = 79.5775 A/m) 的作用下, 熵的最大变化为 5.6 J/(kg·K). Zhang 科研团队^[11] 利用光浮区法生长 $\text{SmFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 单晶样品, 发现 $\text{SmFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 单晶样品的 T_{N} 和 T_{SR} 分别为 286 K 和 244 K, 表明 Mn 掺杂使 SmFeO_3 的 T_{N} 和 T_{SR} 向低温方向移动. Praveena 等^[12] 采用溶胶凝胶合成了 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-1$) 样品, 研究 Ca^{2+} 掺杂对 SmFeO_3 晶体结构、介电特性及磁特性的影响, 结果表明: Ca^{2+} 掺杂提高了 SmFeO_3 材料的介电特性及磁特性, 而文中未报道 Ca^{2+} 掺杂对 SmFeO_3 高温磁性、 T_{SR} 及磁熵变的影响. 因此, 有关 Ca^{2+} 掺杂对 SmFeO_3 的 T_{SR} , T_{N} 及高温磁性的影响尚未见报道.

本文通过碱土元素 Ca^{2+} 替代 A 位的 Sm^{3+} , 研究 Ca^{2+} 掺杂对 SmFeO_3 样品电输运、介电、 T_{SR} 、 T_{N} 及高温磁性的影响, 通过 Ca^{2+} 掺杂对 T_{SR} 和 T_{N} 进行有效调控, 为研发自旋电子器件及磁性开关器件提供实验依据.

2 实验

2.1 样品制备

以高纯度的 Sm_2O_3 (99.99%), Fe_2O_3 (99.99%), CaO (99.99%) 为原料, 按摩尔组分 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 进行配料, 用酒精为溶剂, 放

入球磨机研磨 24 h 后烘干. 粉末预烧结温度为 900 °C 保温 6 h, 然后, 将粉末压成 13 mm × 1 mm 的圆片, 在空气氛围中 1350 °C 保温烧结 10 h, 制备出单相 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 样品. 为测量样品的介电特性, 用细砂纸打磨样品表面, 并用酒精清洗, 在上、下表面被覆银电极.

2.2 性能测试

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, 德国蔡司的场发射扫描电镜 (FESEM) 观测样品的表面形貌结构, 采用 HP4294A 型精密阻抗分析仪测量室温下样品的介电特性和电导 G 分别随频率 (1 kHz—1 MHz) 的变化关系, 美国量子公司生产的物性测量系统 (PPMS, Quantum Design) 测量样品的 $M-H$ 和 $M-T$ 的变化关系, 光电子能谱仪 (XPS) 分析 Fe 元素价态的变化, 研究 Ca^{2+} 适量掺杂对 SmFeO_3 的磁特性及磁相变温度的影响.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

利用粉末 XRD 对 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.3$) 样品进行物相分析, 结果如图 1 所示, 可观察到 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的 XRD 图谱与 SmFeO_3 标准粉末 X 衍射卡 (JCPDS-86-1330) 图谱基本一致, 属于 $Pnma$ 空间群的正交结构晶系. 在 XRD 图谱中没有发现如 CaO , Fe_2O_3 等其他杂项相峰的存在, 这说明 Ca^{2+} 已经完全进入 SmFeO_3 晶格结构, 形成单相的 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品. 从图 1 可见: 随着 x 的增加, XRD 图谱中的衍射峰强度有所降低, 而主衍射峰位置向右略有移动. 根据布拉格方程可知, 由于 Ca^{2+} 半径 ($R_{\text{Ca}^{2+}} = 0.99$ nm) 略大于 Sm^{3+} ($R_{\text{Sm}^{3+}} = 0.96$ nm), Ca^{2+} 掺杂使 SmFeO_3 晶格结构有所扭曲, 晶格常数 (a , b , c) 发生微小的变化, 导致其晶胞体积略有收缩, 晶面间距 d 值减小, 波长 λ 为定值, 引起衍射角 θ 值增大, 这就解释了其衍射主峰向右有所偏移这一现象.

为了进一步研究 Ca^{2+} 掺杂对 SmFeO_3 晶胞参数 (a , b , c) 及晶胞体积 V 的影响, 利用 Rietveld refinements 软件对 XRD 数据进行分析 and 计算, 具体数据见表 1. 从表 1 可知, 随着 x 的增大, SmFeO_3 的 a 值逐渐增加, 而 b , c 值有所减小, 其晶胞体积

V 也随着 x 的增加略有收缩, 这与文献 [12, 13] 报道的结果相符合, 文献 [12, 13] 报道的结论仅仅在 $x \leq 0.5$ 范围内. 如果 $x \geq 0.5$, 其晶胞体积 V 增大.

一般情况下, 掺杂替代元素的离子半径小于被替代的元素, 晶胞体积才有可能收缩, 而 Ca^{2+} 掺杂使其体积收缩的机理有待进一步研究.

表1 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.3$) 样品的晶胞参数 (a, b, c, V)、容忍因子 (t)、剩余磁化强度 (M_r)、自旋重组取向 (T_{sc}) 和尼尔温度 (T_N)

Table 1. The structural parameters (a, b, c, V), tolerance factor (t), M_s , M_r , T_{sc} and T_N for $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.3$) ceramics.

序号	x	a	b	c	V	t	M_r	T_{sc}	T_N
1	$x = 0.0$	5.538	5.593	7.716	238.99	0.871	4.03×10^{-2}	438	687
2	$x = 0.1$	5.541	5.589	7.712	238.83	0.872	0.83	396	687
3	$x = 0.2$	5.547	5.584	7.709	238.78	0.874	1.2	395	652
4	$x = 0.3$	5.552	5.581	7.701	238.62	0.875	2.77	—	652

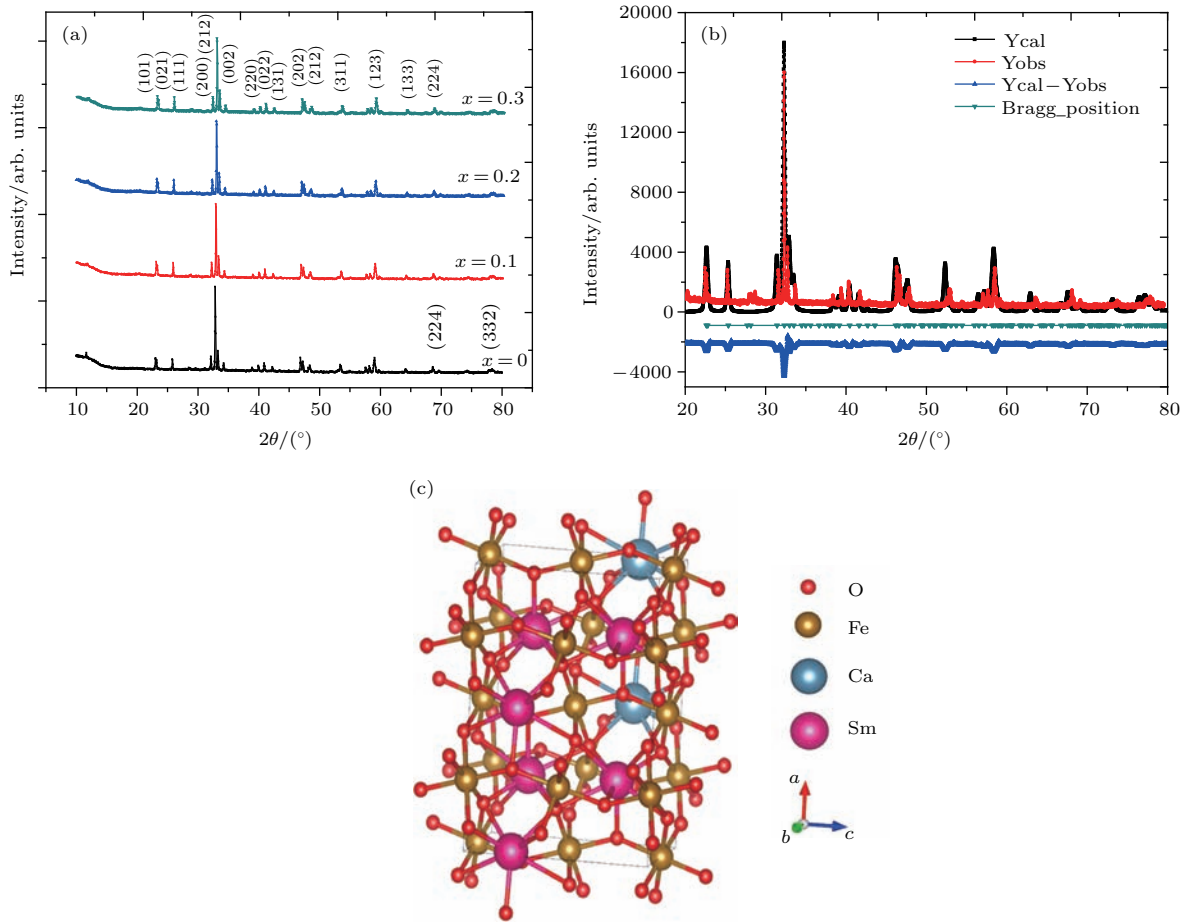


图1 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.3$) 样品的 XRD 图谱 (a) XRD 图谱; (b) 实验、计算的 XRD 之间的差别; (c) $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.3$) 样品的原子晶体结构示意图

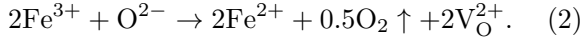
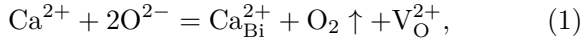
Fig. 1. XRD patterns of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.3$) samples: (a) XRD pattern; (b) the difference between experimental and calculated XRD for $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ceramic; (c) the schematic of atomic crystal structure of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.3$) samples.

3.2 微观形貌

图 2 是 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品在 FESEM 下放大 50000 倍的形貌图. 从图 2 可知, 样品的晶粒尺

度约为 $0.5-2 \mu\text{m}$, 晶粒生长较为良好. SmFeO_3 样品的颗粒平均尺寸为 $0.5 \mu\text{m}$, 随着 x 的增加, $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品呈现不规则的椭圆状晶粒密切堆积而成, 颗粒平均尺寸由原来的 $0.5 \mu\text{m}$ 逐渐生

长为2 μm左右. 这可能是Ca²⁺引入, 在SmFeO₃样品中形成氧空位, 氧空位有助于晶粒的生长, 产生氧空位的化学方程式如下^[14,15]:



因Ca²⁺掺杂在SmFeO₃样品中可能产生少量的氧空位, 氧空位起到电子补偿作用, 这一结论与Song等^[14,15]的报道类似. 随着 x 的增加, 在SmFeO₃样品产生相对较多的氧空位(V_O²⁺), 氧空位浓度增大会加速O²⁻的运动, 促进晶粒的生长速率, 有利于SmFeO₃晶粒的生长, 晶粒尺寸明显增大.

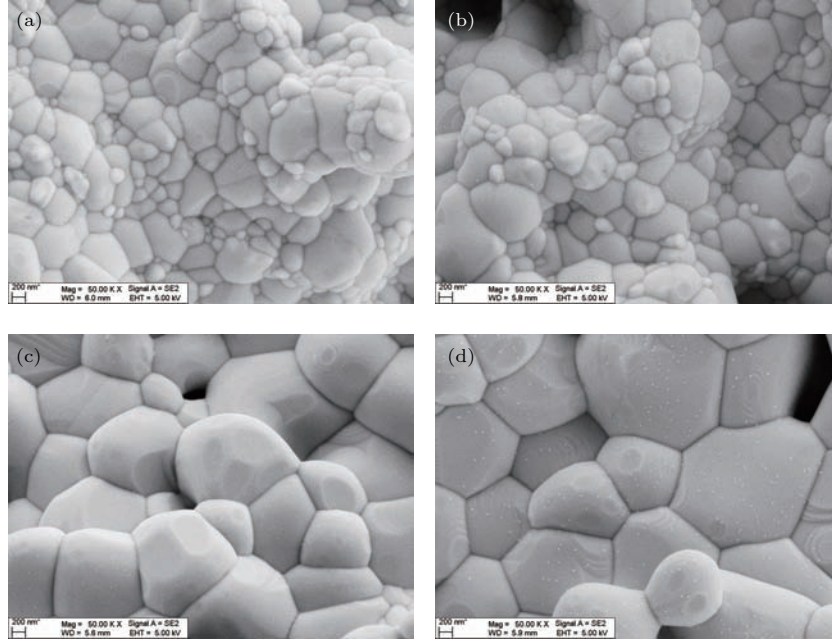


图2 Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)样品的FESEM照片 (a) SmFeO₃; (b) Sm_{0.9}Ca_{0.1}FeO₃; (c) Sm_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃; (d) Sm_{0.7}Ca_{0.3}FeO₃

Fig. 2. FESEM images of Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$): (a) SmFeO₃; (b) Sm_{0.9}Ca_{0.1}FeO₃; (c) Sm_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃; (d) Sm_{0.7}Ca_{0.3}FeO₃.

3.3 介电特性

图3和图4分别是室温下Sm_{1-x}Ca_xFeO₃样品的相对介电常数ε_r和介电损耗tgσ随频率 f 的变化曲线. 由图3可知, Sm_{1-x}Ca_xFeO₃的ε_r随频率 f 的增加而减小, 可以定性用德拜弛豫理论进行解释, 在不同的频率范围内存在不同的极化机理. 例如, 在低频率下, 电子位移极化、离子位移极化和空间电荷极化对介电常数均有贡献; 在高频率下, ε_r仅由电子位移极化产生. 当 $f = 1$ kHz时, Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$)样品的ε_r (ε_r = 6858, 3842, 3467)分别是SmFeO₃ (ε_r = 1264)的5倍、3倍和2.7倍. Ca²⁺掺杂提高其ε_r, 主要是偶极子和空间点荷的取向极化两者共同作用的结果^[14,15], 有关空间电荷的形成参阅文献^[14].

1) 偶极子的取向极化对介电常数的影响. SmFeO₃是正交晶系, 属于 $Pmna$ 空间群, 其自发

极化主要来自铁氧八面体中Fe³⁺沿钙钛矿对角线方向移动, 使正负电荷重心偏离产生相对位移形成电偶极矩, 电偶极矩产生自发极化. 因Ca²⁺的离子半径($R_{\text{Ca}^{2+}} = 0.099$ nm)比Sm³⁺ ($R_{\text{Sm}^{3+}} = 0.0964$ nm)半径略大, Ca²⁺掺杂导致SmFeO₃的 a, b, c 和晶胞体积 V 发生变化, 容忍因子 t 逐渐增大. 对于ABO₃型钙钛矿结构的化合物, t 的表达式为

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}, \quad (3)$$

其中 R_A, R_B 分别是A位、B位的离子半径, R_O 是O²⁻的半径. 当 $t > 1$ 时, 结构由A位离子决定, B位离子有较大的活动空间; 当 $t < 1$ 时, 结构由B位离子决定, A位离子有较大活动空间; 当 $t = 1$ 时, 原子形成紧密堆积^[14]. 本文对Sm_{1-x}Ca_xFeO₃的 t 计算, 其具体数据见表1. 从表1可知, SmFeO₃样品的 $t < 1$, 结构由B位的Fe³⁺决定, Sm³⁺有较大活动空间. 随着 x 的增加, t 逐渐增大, Sm/Ca—O

键将被压缩, 而Fe—O键将被拉伸, 导致Fe—O八面体中的Fe³⁺ 位移极化增大, 宏观表现在ε_r增大.

2) 空间电荷取向极化也对ε_r产生影响. 由(1)和(2)式可知, Ca²⁺ 掺杂使SmFeO₃ 中产生少量的V_O²⁺, V_O²⁺ 能俘获由电极注入到样品中的自由电子形成空间电荷. 空间电荷在较低电场作用下不能参与长程迁移而形成电流. 在外加电场作用下形成空间限制电流密度j_s. 当电压V一定时, j_s与ε_r之间关系如下:

$$j_s = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu V^2}{8d^3}, \quad (4)$$

其中ε₀和ε_r分别是真空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V为定值时, j_s与ε_r成正比, 需要指出的是(4)式中的j_s与V不遵循欧姆定律.

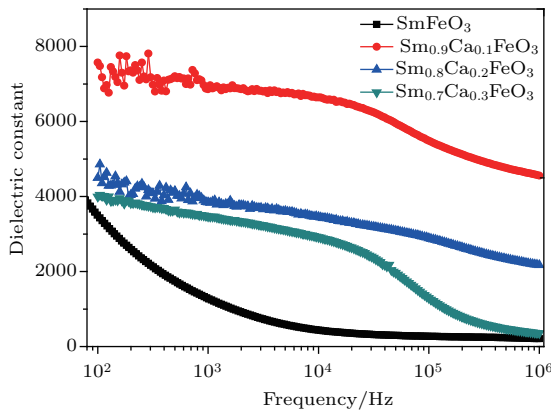


图3 Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) 样品ε_r随f的变化

Fig. 3. ε_r vs f curves for Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) samples.

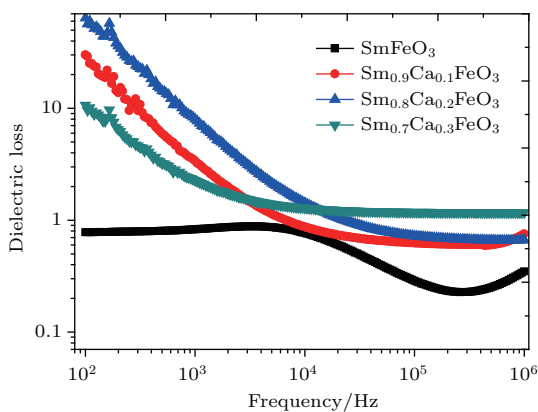


图4 Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) 样品tgσ随f的变化

Fig. 4. tgσ vs f curves for Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) samples.

为了更好地利用(4)式来解释Ca²⁺ 掺杂对ε_r的影响, 测量Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ 的电导G随f的

变化, 结果如图5所示. 从图5可以看出, 在统一测试频率下, SmFeO₃ 交流电导最小, 而Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) 的G相对较大, Sm_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃ 的G最大. 这表明当V为定值时(测量ε_r所加电压为500 mV), Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) 的j_s可能较大, 所对应的ε_r较大, SmFeO₃ 的j_s较小, 所对应的ε_r相对较小, 这也能解释Ca²⁺ 掺杂提高SmFeO₃ 样品的ε_r这一现象. 从图3—图5中观察到, 在统一测试频率下, x = 0.1样品的ε_r大于x = 0.2样品的ε_r, G则相反, 根据(4)式无法解释这一现象. 由此可见, Ca²⁺ 掺杂对SmFeO₃ 样品ε_r的影响机理还有待进一步研究.

Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ 的介电损耗(tgσ)与x之间的变化主要是电导电流和空间电荷限制电流两者共同形成的结果. 从图5中G-f之间的变化关系可知, 因Ca²⁺ 掺杂使SmFeO₃ 的G降低近1—2个数量级, 将产生较大的漏导电流, 由电导电流产生的损耗在tgσ中起主导作用. 同时, j_s也形成一定的tgσ. 根据(4)式可知, SmFeO₃ 样品中的j_s相对较小, 而Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ 样品的j_s将逐渐增大, j_s叠加在介质的微弱电导电流上并使tgσ增加, 两者共同作用的结果如图5所示.

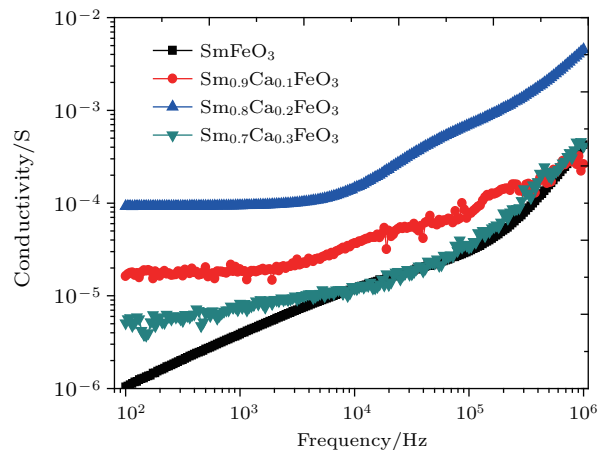


图5 Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) 样品G随f的变化

Fig. 5. G vs f curves for Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) samples.

3.4 铁磁特性

图6是室温下Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) 样品在磁场为-2—2 T的磁滞回线, 随着x的增加, Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ 的磁滞回线(M-H)逐渐趋向饱和. 由图6可知: SmFeO₃ 样品的磁滞回线呈

线性(图6插图中显示不共线的), 其剩余磁化强度 M_r 和矫顽磁场 H_c 分别为 4.03×10^{-2} emu/g ($1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) 和 244 Oe, 这说明 SmFeO_3 样品在室温下呈现出较弱的铁磁性. 随着 x 的增加, $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的 M_r 呈现较大幅度增加, 其 M_r 分别为 0.83, 1.2, 2.77 emu/g, 分别是 SmFeO_3 的 20 倍、31 倍和 68 倍, 这表明 Ca^{2+} 掺杂能大幅度提高 SmFeO_3 的铁磁性.

一般来说, 在稀土-正铁氧体 ($R\text{FeO}_3$) 中存在 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, $R^{3+}-R^{3+}$ 和 $R^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 通过 O^{2-} 形成超交换三方面的相互作用, 其中 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 交换作用最强, $R^{3+}-R^{3+}$ 交换作用最弱, $R^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 交换作用介于两者之间, 而 $R^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 之间的交换作用仅仅是 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 的 1/10, 对 SmFeO_3 磁性的贡献几乎可以忽略 [12,16]. 对于 SmFeO_3 样品来说, $\text{Sm}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 的相互作用在 5 K 以下形成长程反铁磁排序, 而 $\text{Sm}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 相互作用开始于 135 K 以下 [7,12,17]. 因此, SmFeO_3 室温下呈现较弱的铁磁性主要来源于 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 相互作用. 根据 D-M 反对称相互作用, 相邻层面上的 Fe^{3+} 磁矩不能完全抵消, 产生较小的净的磁化强度, 导致 SmFeO_3 室温下呈现弱铁磁行为 [15,18], 这与 Selvana 等 [7] 报道的相符合, 他们采用软化学法制备球形 SmFeO_3 纳米材料, 研究发现其在室温下呈现弱铁磁性的原因是反 D-M 相互作用机理起到主导作用.

从图6可知, 采用无磁性的 Ca^{2+} 掺杂能大幅度提高 SmFeO_3 的磁性能的主要原因是晶格畸变和 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作用两者共同作用的结果. 一是 Ca^{2+} 掺杂使 SmFeO_3 晶格发生畸变, 由于 Ca^{2+} 半径 ($R_{\text{Ca}^{2+}} = 0.099 \text{ nm}$) 略大于 Sm^{3+} ($R_{\text{Sm}^{3+}} = 0.096 \text{ nm}$), 使 SmFeO_3 样品的晶格常数发生变化和晶胞体积有所收缩. 因 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 晶格畸变使 Fe^{3+} 自旋的磁矩 (M) 与周围的 Fe^{3+} 离子的磁矩并不完全反平行排列, 相邻层面上的 Fe^{3+} 磁矩不能完全抵消, 产生较小的净磁矩, 导致 SmFeO_3 室温下呈现弱铁磁行为 [15,18]. 同时, Ca^{2+} 部分替代 Sm^{3+} 将在 SmFeO_3 中形成少量的氧空位, 使 Fe^{3+} 的价位产生波动 ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), Fe^{2+} 的离子半径 ($R_{\text{Fe}^{2+}} = 0.074 \text{ nm}$) 较 Fe^{3+} 的离子半径 ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.064 \text{ nm}$) 大将近 15%, Fe^{2+} 的存在使得 SmFeO_3 晶格结构发生扭曲, 改变相邻面内 Fe^{3+} 自旋的排列而产生不为零的净磁矩, 增强 SmFeO_3 样品的铁磁性 [15].

另一方面, 形成 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作

用. 由 (1) 和 (2) 式可知, Ca^{2+} 部分替代将引入氧空位, 产生形成 Fe^{2+} , 形成 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作用. Fe 离子在 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品形成 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 两种超交换作用, 前者 ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作用) 呈现反铁磁特性, 后者 ($\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 双交换作用) 表现为铁磁特性. 因此, Ca^{2+} 掺杂引入氧空位, 形成 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作用是提高 SmFeO_3 铁磁特性的主要因素.

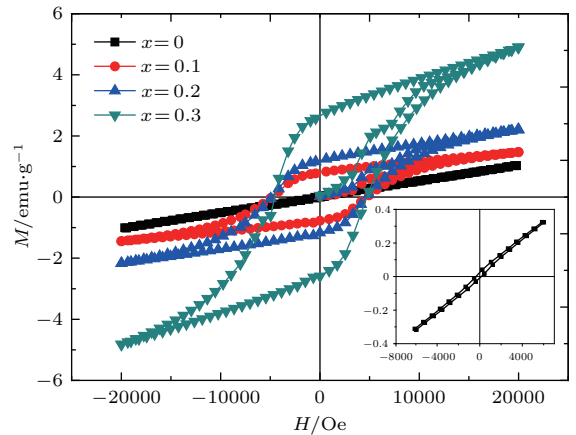


图6 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 样品在室温下的 $M-H$

Fig. 6. $M-H$ loops of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$).

为了进一步验证 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品中的 Fe 离子是以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的形式共存, 利用 XPS 对 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品中 Fe 元素进行测试分析, 结果如图7所示. 从图7观察到 Fe 的 2p 能级峰可以分为 Fe^{3+} 峰 ($2p_{3/2}$ 710.8 eV 和 $2p_{1/2}$ 722.7 eV) 和 Fe^{2+} 峰 ($2p_{3/2}$ 709.6 eV 和 $2p_{1/2}$ 724.36 eV), 这表明 Fe 元素以 +2 和 +3 的价态的离子形式存在于样品中. 从图7可近似估算出 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 之间的比例关系. SmFeO_3 样品中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 比值很小, 说明 SmFeO_3 样品中 Fe 离子主要以 Fe^{3+} 的形式存在. 随着 x 的增加, $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的比值逐渐增大, 这进一步证明了 Ca^{2+} 部分替代将引入氧空位, 产生 Fe^{2+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共存于 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品中 [12-14], 形成 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作用. 这与 Praveena 等 [12] 利用 XPS 对 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品进行测试报道的结果相符合.

综上所述, 晶格畸变和 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作用两者共同作用的结果提高了 SmFeO_3 的铁磁特性.

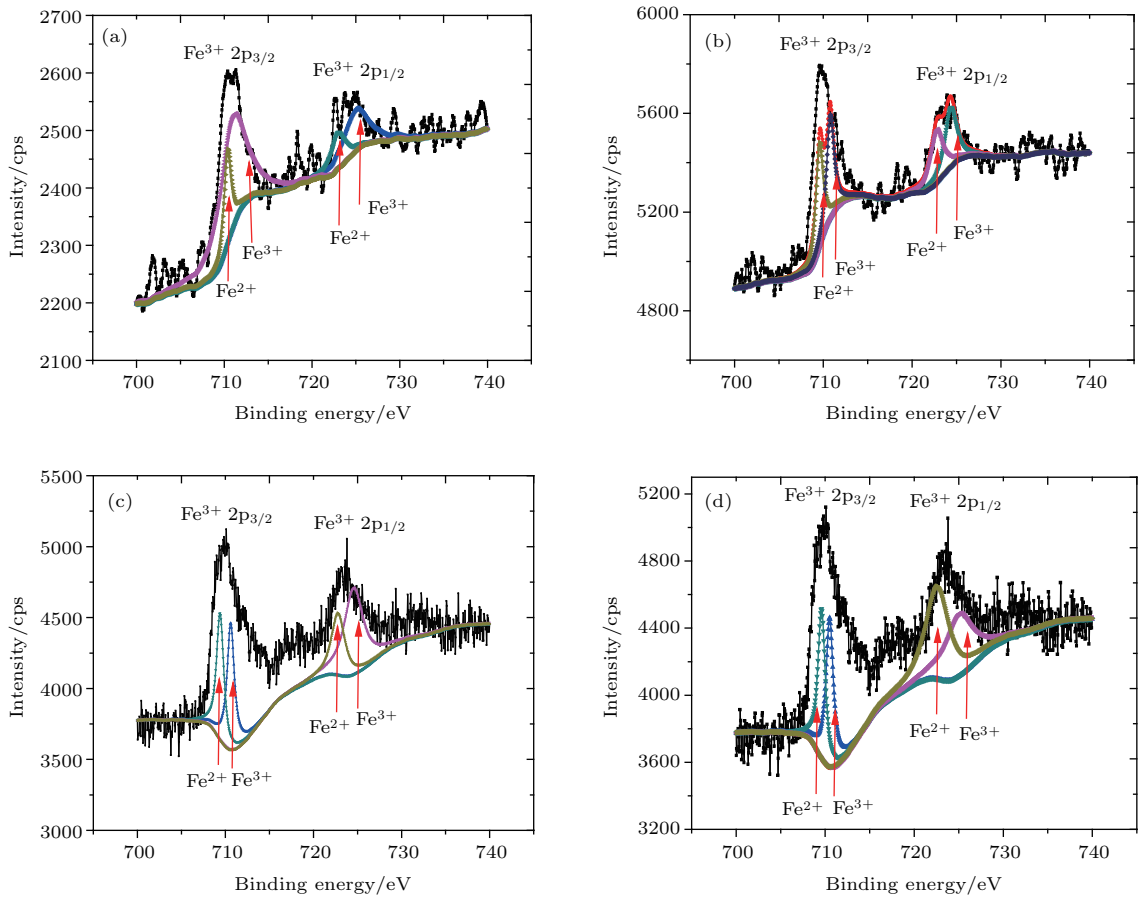


图7 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 样品中 Fe 2p 的 XPS 图谱及分峰图谱 (a) SmFeO_3 ; (b) $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$; (c) $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$; (d) $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$

Fig. 7. Fe 2p XPS spectra and Lorentzian dividing of the Fe 2p core level for $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$): (a) SmFeO_3 ; (b) $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$; (c) $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$; (d) $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$.

为了进一步研究 Ca^{2+} 掺杂对 SmFeO_3 磁性的影响, 测量了在磁场为 1000 Oe, $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的磁矩 M 随温度 T 的变化, 结果如图 8 所示. 在测试过程中, 由于受 PPMS 仪器的限制, 把温度分为低温 (50—300 K) 和高温 (300—900 K) 两个过程, 已经在 $M-T$ 曲线 300 K 处标明. 从图 8 中可知: SmFeO_3 样品的 $M-T$ 曲线上存在两处突变, 根据文献 [19—22] 可知, 在 437 K 处发生突变称之为自旋重定向 ($T_{\text{SR}} = 437$ K) [19,20], 在 687 K 处发生突变称之为反铁磁相变 ($T_{\text{N}} = 687$ K) [21,22], 这与文献报道的结果基本符合 [19—22]. 所谓自旋重组取向相变就是易磁化方向随温度变化而改变的一种磁相变, 通常可观察到两种类型的自旋取向相变. 一种是由磁晶格各向异性随温度变化而发生竞争导致的相变. 另一种是由无难度引起不同阶次的各向异性常数间竞争导致的相变. 研究表明, 由于磁晶各向异性与交换能之间的竞争也可引起一种自旋重组取向相变. 如 Babu 等 [19] 通过光学浮化技术生长 SmFeO_3 单晶样品, 其自旋重组取向发生

在 472 K 附近 ($T_{\text{SR}} = 472$ K), 反铁磁相变温度为 $T_{\text{N}} = 672$ K. Zhang 等 [20] 采用水热法合成 SmFeO_3 多铁样品, 发现在 460 K 处发生自旋重组相变, 反铁磁相变温度为 $T_{\text{N}} = 655$ K.

从图 8 中发现: SmFeO_3 的 T_{SR} 和 T_{N} 随着 x 的增加向低温方向移动, 当 $x = 0.3$ 时自旋重组现象消失, 对于 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 的 T_{SR} 和 T_{N} 随着 x 的变化从以下三方面进行解释.

首先, Ca^{2+} 掺杂导致 SmFeO_3 晶格发生畸变. 由晶体结构讨论可知, Ca^{2+} 掺杂使 SmFeO_3 的晶胞参数 a 值逐渐增加, 而 b 和 c 值有所减小, 其晶胞体积 V 有所改变. 根据容忍因子 t 变化分析可知, 由于 Fe—O—Fe 超交换作用对 Fe—O 键键长和键角非常敏感, 因 Ca^{2+} 掺杂使 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键的键角和键长变化, 即 Sm/Ca—O 键将被压缩, 而 Fe—O 键将被拉伸, 可能减弱 Fe—O—Fe 的超交换作用, 影响 SmFeO_3 样品的磁结构稳定性. 因 Ca^{2+} 掺杂引入氧空位, 使 Fe^{3+} 的价位产生波动 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), Fe^{2+} 的离子半径 ($R_{\text{Fe}^{2+}}^2 = 0.074$ nm) 比 Fe^{3+} 的离

子半径 ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.064 \text{ nm}$) 大将近 15%, Fe^{2+} 的存在使得 SmFeO_3 晶格结构发生扭曲 [23]. 两者共同作用的结果提高了 SmFeO_3 磁性, 降低其晶体磁结构的稳定性, 因此, 晶体结构扭曲是导致 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 的 T_{SR} 和 T_{N} 向低温方向移动的主要因素.

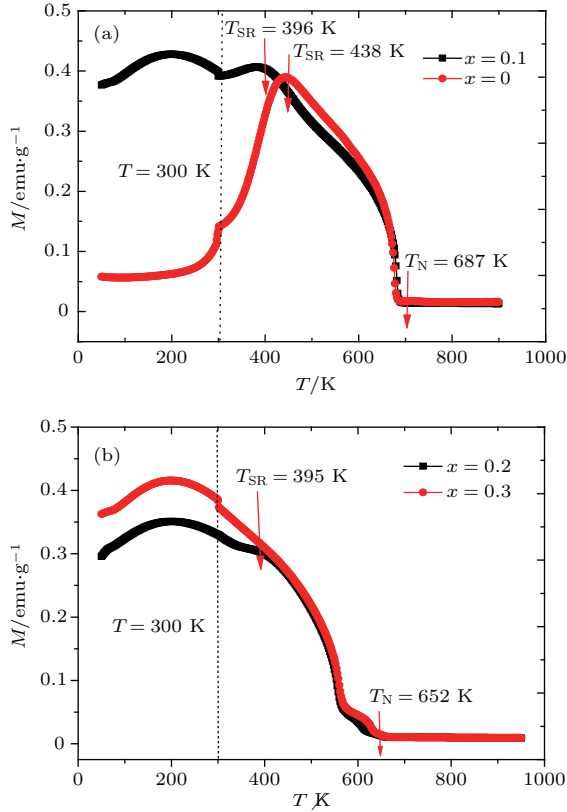


图 8 磁场为 1000 Oe 时 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 样品的磁矩与温度的关系

Fig. 8. Relationship between magnetization and Temperature for $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$).

其次, Ca^{2+} 掺杂改变 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 键的键角和键长. Fe^{3+} 自旋磁矩与周围 Fe^{3+} 离子的磁矩并不完全反平行排列, 而是形成一个较小的倾斜角度, 相邻层面上的 Fe^{3+} 磁矩不能完全抵消, 使 SmFeO_3 室温下呈现弱铁磁行为. Ca^{2+} 掺杂导致 SmFeO_3 晶格扭曲, 改变 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 键的键角和键长, 引起自旋倾斜. 根据 (5) 式可知 T_{N} 与 $\cos \theta$ 之间的变化关系 [24,25]

$$T_{\text{N}} = JZS(S + 1) \cos \theta, \quad (5)$$

其中, J 是交换常量, S 是 Fe^{3+} 的自旋, Z 是 Fe^{3+} 离子的平均键, θ 是 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键键角. SmFeO_3 中的 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键键角几乎是 180° , $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$

超交换作用最强, 其 T_{N} 最高. 因 Ca^{2+} 掺杂将改变 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键的键长和键角 θ , 导致 SmFeO_3 的 T_{N} 有所降低.

再次, 稀土元素 R 与过渡金属 T 之间相互作用也对 T_{C} 和 T_{N} 产生影响. $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 的 T_{N} 除了受 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作用和晶体结构的影响以外, 还要受稀土元素 R 与过渡金属 T 之间相互作用的影响. 根据分子场理论, 在 R 和 T 组成的化合物中 ($R-T$), 居里温度 T_{C} 可表示为 [25,26]

$$T_{\text{C}} = \frac{1}{2} \left(T_{\text{T}} + \sqrt{T_{\text{T}}^2 + 4T_{\text{RT}}^2} \right), \quad (6)$$

其中, T_{C} 为居里温度, $T_{\text{T}}, T_{\text{R}}$ 分别为 $T-T$ 和 $R-T$ 的交换作用常数.

由 (6) 式可知: $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的居 T_{C} 和 T_{N} 也取决于 $T-T$ 和 $R-T$ 之间的共同作用的结果. 在 SmFeO_3 样品中主要存在 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ ($T-T$) 和 $\text{Sm}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ ($R-T$) 两种形式的磁相互作用. 尽管 $R-T$ 作用仅是 $T-T$ 作用的十分之一, 但是对 T_{C} 和 T_{N} 还有一定的贡献. 对于 SmFeO_3 来说, 相邻层面上 Fe^{3+} 几乎成反平行排列, 是比较稳定的 G 型反铁磁结构, 其 T_{C} 和 T_{N} 较高, 这与 Song 等 [26] 报道 Ho^{3+} 掺杂对 BiFeO_3 材料 T_{N} 影响的讨论相一致.

在正铁氧体中 (RFO), $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 超交换作用常数 (T_{T}) 对 $\text{Fe}-\text{O}$ 键键长和键角非常敏感, 其键长和键角的任何改变都将影响 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 超交换作用 [5]. 因 Ca^{2+} 掺杂使 $\text{Fe}-\text{O}$ 键被拉伸, 改变 $\text{Fe}-\text{O}$ 键键角, 减弱 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 的超交换作用常数 (T_{T}); 又因 Ca^{2+} 是非磁性元素, 随着 x 的增加, 样品中 Sm^{3+} 的数量减少, 形成 $\text{Sm}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 交换作用 ($R-T$) 数量逐渐减少, 使 $R-T$ 相互作用逐渐减弱, 对 SmFeO_3 样品 T_{N} 向低温移动也有一定的影响. 这里需要指出的是, Ca^{2+} 掺杂增强 SmFeO_3 磁性主要是晶格结构畸变和形成 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ 双交换作用的结果, 这与减弱超交换作用常数及破坏 G 型磁结构稳定性不矛盾. 综上所述, 三者共同作用的结果导致 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的 T_{SR} 和 T_{N} 向低温方向移动.

由此可见, 采用 Ca^{2+} 等合适的元素掺杂可对 SmFeO_3 的多铁特性及自旋重新取向行为进行宏观调控, 使之在研发磁性开关器件中具有潜在的实际应用价值.

4 结 论

本文采用固相反应法制备 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 陶瓷样品, 研究 Ca^{2+} 掺杂对 SmFeO_3 介电性能、铁磁性及 T_N 的影响. 结论如下:

1) XRD 图谱分析表明, 所有样品的主衍射峰与 SmFeO_3 相符合, 形成正交的单相 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品, 随着 x 的增大, SmFeO_3 的 a 值逐渐增加, 而 b, c 值有所减小, 其晶胞体积 V 也随着 x 的增加略有收缩. SEM 图像表明, Ca^{2+} 掺杂显著增加了 SmFeO_3 陶瓷的晶粒尺寸, 随着 x 的增加, SmFeO_3 样品颗粒平均尺寸由原来的 $0.5 \mu\text{m}$ 逐渐生长为 $2 \mu\text{m}$ 左右;

2) 当频率 $f = 1 \text{ kHz}$ 时, $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 样品的 ε_r 分别是 SmFeO_3 的 5 倍、3 倍和 2.6 倍, 而 $\text{tg} \sigma$ 增大一个数量级; ε_r 增大主要是偶极子和空间点荷取向极化共同作用的结果, 电导电流和空间电荷限制电流是形成 $\text{tg} \sigma$ 的主要因素;

3) XPS 结果表明 Ca^{2+} 掺杂引入氧空位, 产生 Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$ 比值随着 x 的增加逐渐增大, 证明 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共存于 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 中, 形成 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作用.

4) $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 样品的 T_{SR} 和 T_N 随着 x 的增加向低温方向移动, 自旋重组现象在 $x = 0.3$ 时消失, 这说明 T_{SR} 和 T_N 除了受晶体结构稳定性影响以外, 还受到 $R-T$ 之间相互作用和 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作用的影响.

参考文献

- [1] Hosoya Y, Itagaki Y, Aono H, Sadaoka Y 2005 *Sensor Actuat. B: Chem.* **108** 198.
- [2] Tokunaga Y, Furukawa N, Sakai H, Taguchi Y, Arima T, Tokura Y 2009 *Nat. Mater.* **8** 558
- [3] Yuan X P, Tang Y K, Sun Y, Xu M X 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 053911
- [4] Steele B C, Heinzl A 2001 *Nature* **414** 345

- [5] Kuo C Y, Drees Y, Fernández-Díaz M T, Zhao L, Vasylychko L, Sheptyakov D, Bell A M T, Pi T W, Lin H J, Steppke A, Tjeng L H, Hu Z, Komarek A C 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 217203
- [6] Lee J H, Jeong Y K, Park J H, Oak M A, Jang H M, Son J Y, Scott J F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 117201
- [7] Yuvaraja S, Layekb S, Vidyavathyc S M, Yuvaraja S, Meyrickd D, Selvana R K 2015 *Mater. Res. Bull.* **72** 77
- [8] Xu K, Zhao W Y, Xing J J, Gu H, Ren W, Zhang J C, Cao S X 2017 *J. Cryst. Growth.* **467** 111
- [9] Zhao X Y, Zhang K L, Xu K, Man P W, Xie T, Wu A H, Ma G H, Cao S X, Su L B 2016 *Solid State Commun.* **231-232** 43
- [10] Silva-Santana M C, daSilva C A, Barrozo P, Plaza E J R, de los Santos Valladares L, Moreno N O 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **401** 612
- [11] Kang J, Cui X P, Fang Y F, Zhang J C 2016 *Solid State Commun.* **248** 101
- [12] Praveena K, Bharathi P, Liu H L, Varma K B R 2016 *Ceram. Int.* **42** 13572
- [13] Huízar-Félix A M, Hernández T, de la Parra S, Ibarra J, Kharisov B 2012 *Powder Technol.* **229** 290
- [14] Song G L, Su J, Zhang N, Chang F G 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 247502 (in Chinese) [宋桂林, 苏健, 张娜, 常方高 2015 物理学报 **64** 247502]
- [15] Prasad B V, Narsinga Rao G, Chen J W, Suresh Babu D 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 1670
- [16] Jaiswal A, Das R, Adyanthaya S, Poddar P 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 2954
- [17] Jung J S, Iyama A, Nakamura H, Mizumaki M, Kawamura N, Wakabayashi Y, Kimura T 2010 *Phys. Rev. B* **82** 212403
- [18] Cao S, Zhao H, Kang B J, Zhang J C, Ren W 2014 *Sci. Rep.* **4** 5960
- [19] Babu P R, Bhaumik I, Ganesamoorthy S, Kalainathan S, Bhatt R, Karnal A K, Gupta P K 2016 *J. Alloy. Compd.* **676** 313
- [20] Zhang C Y, Shang M Y, Liu M L, Zhang T S, Ge L, Yuan H M, Feng S H 2016 *J. Alloy. Compd.* **665** 152
- [21] Jeong Y K, Lee J H, Ahn S J, Jang H M 2012 *Solid State Commun.* **152** 1112
- [22] Marshall L G, Cheng J G, Zhou J S, Goodenough J B, Yan J Q, Mandrus D G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 064417
- [23] Zhao H, Cao S, Huang R, Ren W, Yuan S, Kang B, Lu B, Zhang J 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 113907
- [24] Song G L, Zhang H X, Wang T X, Yang H G, Chang F G 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 2121
- [25] Sati P C, Kumar M, Chhoker S 2015 *Ceram. Int.* **41** 3227
- [26] Song G L, Song Y C, Su J, Song X H, Zhang N, Wang T X, Chang F G 2017 *J. Alloy. Compd.* **696** 503

Effects of Ca^{2+} doping on dielectric, ferromagnetic properties and magnetic phase transition of SmFeO_3 ceramics*

Li De-Ming Fang Song-Ke Tong Jin-Shan Su Jian Zhang Na Song Gui-Lin[†]

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

(Received 12 November 2017; revised manuscript received 6 January 2018)

Abstract

In this paper we deal with the preparation of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.3$) ceramics by the solid state reaction and study the influences of Ca^{2+} doping on the dielectric, ferromagnetic properties and magnetic phase transition of SmFeO_3 . The crystalline structures of the $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.3$) samples are characterized by X-ray diffraction. The dielectric property is measured by a precise impedance analyzer (HP4294A) in a frequency range from 40 to 110 MHz. The microstructures of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ are imaged with scanning electron microscope under an operating voltage of 20 kV. The coexistence of $\text{Fe}^{3+/2+}$ ions in $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples is investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The magnetic properties of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ are measured with the physical property measurement system. The result shows that all the peaks for $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples can be indexed according to the crystal structure of pure SmFeO_3 and their fine crystal structures are obtained by XRD. The lattice parameter a value of SmFeO_3 gradually increases, while the values of b and c decrease, and the unit cell volume (V) shrinks slightly with the increase of x . The scanning electron microscope images indicate that Ca^{2+} doping significantly increases the grain size of SmFeO_3 ceramic. The average grain sizes of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples range from 0.5 to 2 μm with Ca^{2+} doping. The ϵ_r values of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) measured at 1 kHz are about 5, 3 and 2.6 times greater than that of SmFeO_3 , respectively, and dielectric loss increases by an order of magnitude. The increase of ϵ_r is mainly caused by the interaction between the dipole and the space charge orientation polarization. Both the conduction current and the space charge limiting current are the main factors to increase the dielectric loss. The magnetic measurements show that the $M-H$ curves of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.3$) samples exhibit saturated magnetic hysteresis loops with the increase of Ca^{2+} , and the M_r values of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) are 20, 31, and 68 times that of SmFeO_3 , respectively, indicating the weakly ferromagnetic behavior. The XPS spectrum indicates that the Fe^{2+} and Fe^{3+} co-exist in each of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ samples. The ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ increases with doping Ca^{2+} increasing, and the magnetic preparation of SmFeO_3 is enhanced. It can be attributed to the structural distortion and the formation of $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ super-exchange. The spin recombination temperature (T_{SR}) and the Neel temperature (T_{N}) are obtained, respectively, to be 438 K and 687 K by measuring the $M-T$ curves. It is noted that both T_{SR} and T_{N} of SmFeO_3 samples move toward low temperature with the increase of x , and the spin recombination disappears when $x = 0.3$. This is mainly due to the stability of the magnetic structure of SmFeO_3 sample and the interactions of $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ super-exchange.

Keywords: SmFeO_3 , magnetic hysteresis loops, spin recombination phase transition temperature, antiferromagnetic phase change

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

DOI: 10.7498/aps.67.20172433

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11504093, U1304518), the Basic and Frontier Technology Research Project of Henan Province, China (Grant No. 162300410086), the Henan Provincial Key Research Project of Higher Education, China (Grant No. 18A140022), and the Project of Ph. D. Primer Project of Henan Normal University, China (Grant No. qd16173).

† Corresponding author. E-mail: guilinyichen@163.com