

Microstructure and Magnetic Properties of SmFeO₃ Ceramics

Xin Han, Zhengfa Li*, Xu Lin

College of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou Zhejiang
Email: *lizhgfa@sohu.com

Received: Apr. 22nd, 2020; accepted: May 5th, 2020; published: May 12th, 2020

Abstract

SmFeO₃ ceramics were prepared by solid state sintering using Fe₂O₃ and Sm₂O₃ as raw materials. And its phase, microstructure and magnetic properties were characterized by XRD, SEM, AFM, MFM and MPMS-VSM. The results show that the ceramic grains of SmFeO₃ with pure phase are relatively uniform and compact, and the rope-type nano domain structure with the ferroelectric domain width of 20 nm can be observed on grain surfaces. At room temperature, SmFeO₃ exhibits a narrow rectangular saturated magnetic hysteresis loop with saturated magnetization M_s of 1.06 emu/g under the saturated magnetic field H_s of 49999.53 Oe. Under the external magnetic field of 0.1 T, the magnetization of SmFeO₃ increases up to the spin reorientation transition temperature T_{SR} about 480 K, and rapidly decreases to zero at the Néel temperature T_N of 700 K, where SmFeO₃ transforms from antiferromagnetism to paramagnetism.

Keywords

Ceramic, Microstructure, Magnetic Properties

铁酸钐陶瓷的微结构和磁性能

韩 新, 李正法*, 林 旭

中国计量大学材料与化学学院, 浙江 杭州
Email: *lizhgfa@sohu.com

收稿日期: 2020年4月22日; 录用日期: 2020年5月5日; 发布日期: 2020年5月12日

摘 要

以三氧化二铁和氧化钐为原材料, 采用固态烧结的方法制备得到SmFeO₃陶瓷, 并通过XRD, SEM、AFM、
*通讯作者。

MFM, MPMS-VSM等手段对其相、微结构以及磁性能进行表征。结果表明: SmFeO_3 陶瓷晶粒相对均匀且致密, 并且在晶粒表面可以观察到宽度为20 nm的条纹畴结构。另外, 在室温下, SmFeO_3 的磁滞回线呈狭窄的矩形, 在饱和磁场 H_s 为49999.53 Oe下饱和磁化强度 M_s 为1.06 emu/g。施加0.1 T的外磁场时, SmFeO_3 的磁化强度从室温一直增强直到自旋重组转变温度 $T_{SR} \sim 480$ K附近, 在奈尔温度 $T_N \sim 700$ K附近迅速降至零, 此时, SmFeO_3 从反铁磁性转变成顺磁性。

关键词

陶瓷, 微结构, 磁性能

Copyright © 2020 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

长期以来, 人们对具有 ABO_3 结构的钙钛矿氧化物进行了研究。由于钙钛矿型氧化物具有稳定的晶体结构、独特的物理性质以及电磁性能, 被广泛地应用在光学、电学、磁学等领域[1] [2] [3]。目前, 有关 SmFeO_3 化合物的磁性能研究有很多[4] [5]。在 SmFeO_3 中, Fe^{3+} 亚晶格具有三种磁性构型, 即 Γ_1 , Γ_2 和 Γ_4 [6]。根据文献[7], Γ_4 在温度较高时出现, 而随着温度降低出现 Γ_1 和 Γ_2 。由于温度高于奈尔温度 $T_N \sim 670$ K 时出现热紊乱导致磁序消失, SmFeO_3 表现出顺磁性到反铁磁的转变[8] [9] [10]。在温度降至 480 K 的过程中, 弱铁磁的易极化轴由 c 轴转向 a 轴, 这对应于自旋构型由 Γ_4 到 Γ_2 的转变[11] [12]。当温度下降到 5 K 左右时, SmFeO_3 进一步显示出另一种自发的磁化反转现象, 这归因于 Fe^{3+} 亚晶格中弱铁磁矩的补偿, 此时 Sm^{3+} 自旋的长程有序反平行排列于 Fe^{3+} [13] [14]。为了揭示 SmFeO_3 的更多特性, 迄今为止已经制备和表征了不同形式的 SmFeO_3 及其他钙钛矿型氧化物[15], 但极少有表征和研究其畴和畴壁的相关信息。

本文在 1713 K 的温度下通过固相烧结的方法合成了 SmFeO_3 陶瓷。并利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、磁力显微镜(MFM)、超导量子干涉的振动样品磁强计(MPMS-VSM)对 SmFeO_3 陶瓷进行了表征。同时, 根据 SmFeO_3 陶瓷的畴结构对其高低温下的磁性能进行了分析。

2. 实验部分

2.1. 样品制备

按化学计量比用分析天平准确称取高纯度三氧化二铁(Fe_2O_3 , 99.8%)和氧化钐(Sm_2O_3 , 99.9%)作为原材料。将原料放入玛瑙研钵中充分研磨 16 h, 将磨碎的混合粉末放入烘箱中在 373 K 下干燥。干燥后, 在 80 MPa 下把混合粉末压成直径为 10 mm 的圆片。把圆片放在坩埚中加盖后于 1273~1873 K 温度范围内多次煅烧 4 h, 通过测量陶瓷片直径收缩率探索烧结温度的大致范围。缩小温度步长进行细烧后确定样品的烧结温度为 1713 K, 升温速率是 5 K/min, 保温时间 4 h。将样品两面涂上银浆作为电极, 于 993 K 温度下保温 1 h 即得到所需要的陶瓷样品。

2.2. 样品表征

采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 放射源的 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2550V)分析样品的物相; 利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5610LV)对样品的微观结构和表面形貌进行表征; 通过原子力显微镜和磁力显微镜(AFM &

MFM, Nanoscope 3D)观察样品的铁电畴和畴壁;使用超导量子干涉的振动样品磁强计(MPMS-VSM, SQUID)测量样品的磁性温谱和磁滞回线。

3. 结果与讨论

3.1. 物相分析

图1为SmFeO₃陶瓷样品的XRD图谱,经Jade6.0对照分析可知陶瓷成分为SmFeO₃,空间群是Pbnm,晶格参数a = 0.5598 nm, b = 0.7709 nm和c = 0.5398 nm。与标准卡片和文献[16]比较发现,除了在2θ衍射角度28°和35°附近有两个强度较小的小峰之外,其他高强度主副峰都与标准卡片的峰一一对应。进一步检索发现,28°和35°附近的峰分别为少量的Sm₂O₃(PDF#74-1989)和Fe₂O₃(PDF#88-2359)相。分析原因可知在手动研磨原料的过程中未充分混合原料。

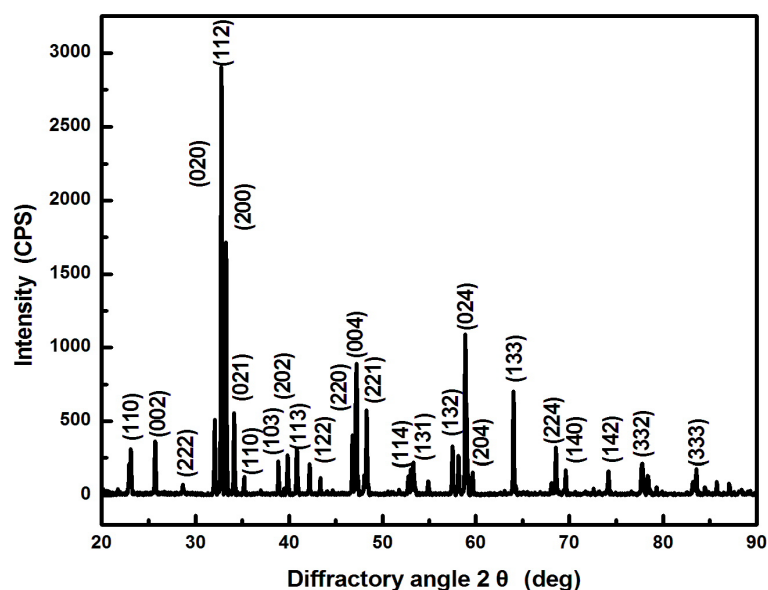


Figure 1. The XRD pattern of SmFeO₃ ceramic

图1. SmFeO₃陶瓷的XRD图谱

3.2. 微观结构和表面形貌表征

图2(a)和图2(b)分别是SmFeO₃陶瓷样品表面和断面的SEM图片。从图中可以看出,样品晶粒尺寸大约20 μm,且排列紧密,断面晶粒上有少量气泡出现,这有可能是晶内原子扩散速率大于晶界扩散速率形成的晶内孔。烧结温度速率过大导致样品的表面和断面有沿晶界的裂纹出现。虽然在XRD图谱中发现少量Sm₂O₃和Fe₂O₃相,但在SEM图片中并没有体现,说明含量微少,不影响主相的形成。

3.3. 铁电畴和畴壁表征

图3(a)和图3(b)分别是SmFeO₃陶瓷样品在扫描范围0.5 × 0.5 μm²区域内的AFM和MFM图片。在图3(a)中,观察到部分晶粒表面放大的形貌,并从中发现了明暗相间的条纹畴结构,电畴宽度D_e在20 nm左右,且畴方向一致,说明SmFeO₃陶瓷具有相同的极化强度。图3(b)是相同位置下拍摄的MFM图片。由于SmFeO₃在常温下表现出较弱的铁磁性,因此在较大区域内才能观察到磁畴结构。根据图3(b)中下部明显的亮条纹和晶粒中铁电畴的位置一致以及晶粒的磁场分布,可以推断出亮带区域是宽度D_m ≈ 250 nm的磁畴。磁畴的磁场分布和铁电畴的亮条纹之间的对应关系可以用来解释SmFeO₃的电磁耦合机制。

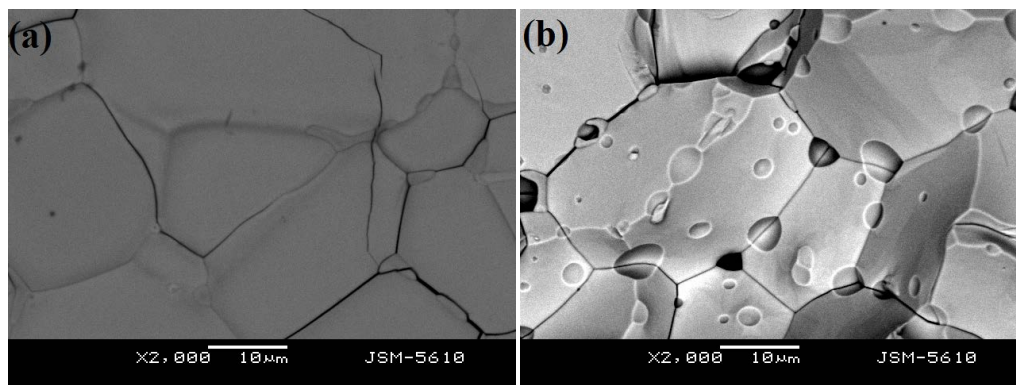


Figure 2. The SEM images of (a) the surface and (b) cross section of SmFeO₃ ceramic
图 2. SmFeO₃ 陶瓷(a)表面和(b)断面的 SEM 图片

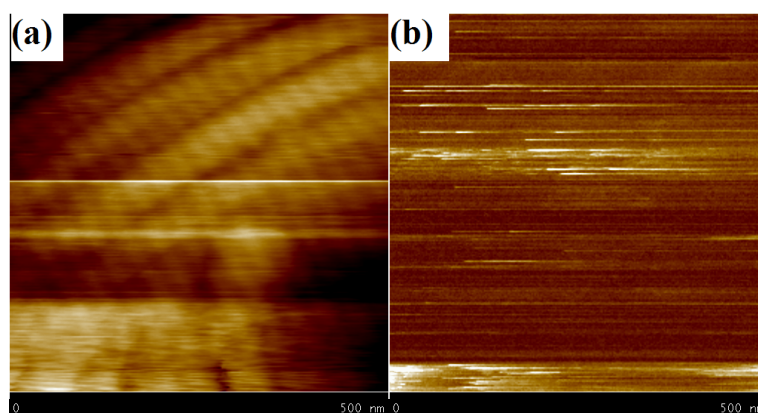


Figure 3. (a) The AFM and (b) MFM microstructure images of SmFeO₃ ceramic
图 3. SmFeO₃ 陶瓷的(a)AFM 和(b)MFM 的显微图片

3.4. 磁性能分析

图 4(a)是室温下测得的 SmFeO₃ 陶瓷样品的磁滞回线, 在饱和磁场 $H_s = 49999.53$ Oe 下, 矫顽力 H_c , 饱和磁化强度 M_s 和剩余磁化强度 M_r 分别是 1356.65 Oe, 1.06 和 0.47 emu/g。样品的磁滞回线呈矩形, 其中 Fe^{3+} 呈现出略微倾斜但并不严格的平行铁磁矩, 产生了较小的净磁化强度, 也就是弱铁磁, 这和文献[17] [18]中的探究结果相一致。另外, SmFeO₃ 陶瓷样品的磁滞回线是很窄的矩形, 这意味着当施加较小的磁场时, 它就会达到饱和从而减少磁光切换的时间[19]。图 4(b)是 SmFeO₃ 陶瓷样品的初始磁化曲线, 不同的斜率用不同的颜色表示出来, 以代表纳米畴结构的不同转换阶段。起初, 不施加磁场, 各个畴的磁矩任意列, 因此总净化强度为零。图 4(b)中的蓝色部分中, 纳米畴自发磁化方向和外加磁场的方向高度一致, 因此, 即使施加很小的磁场, 畴壁也容易迅速发生迁移以增大畴体积和净磁化强度。随着外磁场的增强和更多畴壁的消失, 图 4(b)中的绿色部分是具有自发磁化方向并吞噬其他不同方向的自发磁化区域, 以此更迅速地增强总净磁化强度, 成为宏观磁畴。在图中的红色部分, 易极化轴沿着磁场的方向发生变化, 直到单个宏观畴形成。最终, 具有完全相同的畴磁矩和外部磁场方向达到饱和磁化强度 1.06 emu/g。磁场高于 10,000 Oe 后, 曲线的斜率不再发生变化, 呈铁磁性。

图 5(a)和图 5(b)分别是外场 0.1 T 时 SmFeO₃ 陶瓷样品在低温(2~300 K)和高温(300~800 K)测得的 M-T 曲线。观察图 5(a)发现, 随着温度升高陶瓷的磁化强度不断地增强, 直到室温附近, 红色曲线出现了一个台阶, 这个温度就是自旋转换温度($T_{SSW} \sim 278.5$ K)。图 5(b)中在 $T_1 = 480$ K 到 $T_2 = 500$ K 温度区域内,

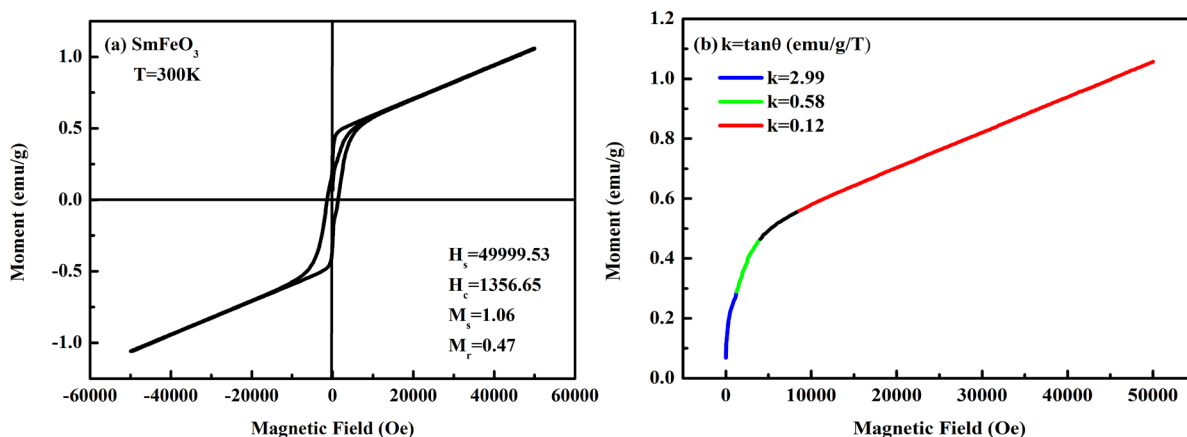


Figure 4. (a) Magnetic hysteresis loop and (b) initial magnetization curve of SmFeO_3 ceramic at room temperature
图 4. 室温下 SmFeO_3 陶瓷的(a)磁滞回线和(b)初始磁化强度曲线

磁化强度发生剧烈变化，这和 SmFeO_3 中发生的自旋重取向有关[20] [21]，磁化方向由 a 轴转向 c 轴，这是由于反铁磁性和铁磁性的叠加效应[22]。之后，磁化强度急剧减弱直到 700 K 附近，此时， SmFeO_3 由顺磁相转变成反铁磁相。

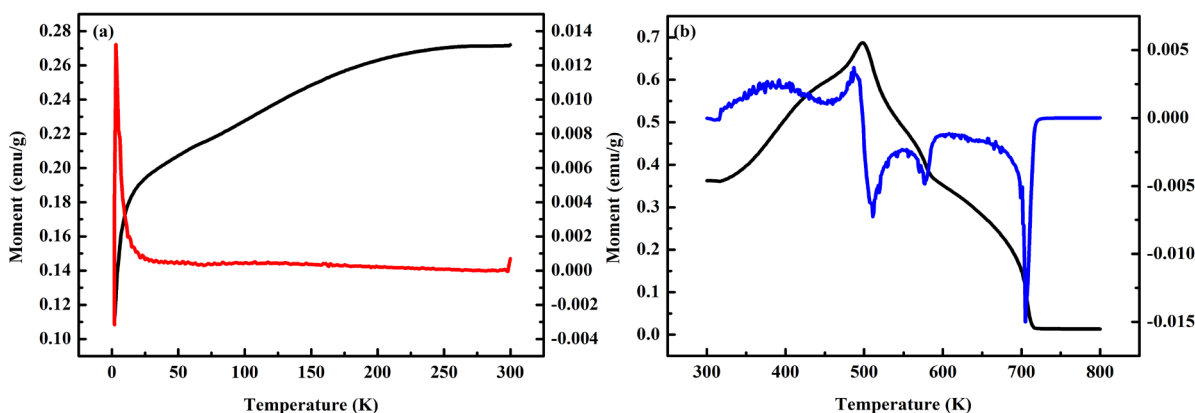


Figure 5. M-T curves of SmFeO_3 ceramic at (a) low temperature and (b) high temperature
图 5. SmFeO_3 陶瓷(a)低温和(b)高温下测得的 M-T 曲线

4. 结论

采用固相烧结法在 1713 K 下烧结 4 h 制备了 SmFeO_3 陶瓷样品。通过 Jade 分析 XRD 数据发现样品几乎为纯相，SEM 图片显示其结构致密，晶粒紧凑，说明用传统的固相烧结法能够制备出高质量的陶瓷。 SmFeO_3 在高低温下铁磁顺磁相互转变和磁化方向叠加效应的关系，磁畴和磁场分布的对应关系为我们解释磁电耦合带来新的思路。

参考文献

- [1] 胡婕, 马嘉华, 黄浩, 王丽娜. 钙钛矿型纳米晶薄膜的制备及其光催化性能的研究[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(6): 714-719.
- [2] 牛新书, 陈建军, 刘山虎, 蒋凯. 溶胶-凝胶模板法合成 SmFeO_3 纳米线[J]. 中国稀土学报, 2007(3): 305-308.
- [3] Ramu, N., Muralidharan, R., Meera, K. and Jeong, Y.H. (2016) Tailoring the Magnetic and Magnetoelectric Properties of Rare Earth Orthoferrites for Room Temperature Applications. *RSC Advances*, **6**, 72295-72299.

- <https://doi.org/10.1039/C6RA15850A>
- [4] Kumar, A., Shen, J.D., Zhao, H.H., Qi, Z.J. and Li, Q. (2018) Crystallographic and Magnetic Properties of Nanocrystalline Perovskite Structure SmFeO_3 Orthoferrite. *Journal of Crystal Growth*, **490**, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.03.001>
- [5] Panchwatee, A., Reddy, V.R. and Gupta, A. (2018) Mössbauer and Magnetization Study of Polycrystalline Multiferroic SmFeO_3 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **448**, 38-42. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.054>
- [6] Cao, S., Zhao, H., Kang, B., Zhang, J. and Ren, W. (2014) Temperature Induced Spin Switching in SmFeO_3 Single Crystal. *Scientific Reports*, **4**, Article No. 5960. <https://doi.org/10.1038/srep05960>
- [7] White, R.L. (1969) Review of Recent Work on the Magnetic and Spectroscopic Properties of the Rare-Earth Orthoferrites. *Journal of Applied Physics*, **40**, 1061-1069. <https://doi.org/10.1063/1.1657530>
- [8] Berini, B., Mistrik, J., Dumont, Y., Popova, E., Fouchet, A., Scola, J. and Keller, N. (2012) Pulsed Laser Deposition and Optical Characterizations of the Magnetic Samarium Orthoferrite. *Thin Solid Films*, **520**, 1890-1894. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.09.027>
- [9] Lee, J.H., Jeong, Y.K., Park, J.H., Oak, M.A., Jang, H.M., Son, J.Y. and Scott, J.F. (2011) Spin-Canting-Induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in SmFeO_3 . *Physical Review Letters*, **107**, Article ID: 117201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.117201>
- [10] Streltsov, V.A., Maslen, E.N. and Ishizawa, N. (1996) A Synchrotron X-Ray Study of the Electron Density in Y_2BaCuO_8 . *Acta Crystallographica Section B*, **52**, 569-575. <https://doi.org/10.1107/S0108768196000250>
- [11] Shen, H., Li, W. and Xu, J.Y. (2015) Manganese Substitution Effects in SmFeO_3 Nanoparticles Fabricated by Self-Ignited Sol-Gel Process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **76**, 637-643. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3815-0>
- [12] Jeong, Y.K., Lee, J.-H., Ahn, S.-J. and Jang, H.M. (2012) Temperature-Induced Magnetization Reversal and Ultra-Fast Magnetic Switch at Low Field in SmFeO_3 . *Solid State Communications*, **152**, 1112-1115. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.04.010>
- [13] Ahlawat, A., Kushwaha, S., Khan, A.A., Satapathy, S., Choudhary, R.J. and Karnal, A.K. (2017) Influence of Particle Size on Spin Switching Properties and Magnetoelectric Coupling in SmFeO_3 . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 927-934. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7990-3>
- [14] Zhao, H.Z., Cao, S.X., Huang, R.X., Ren, W., Yuan, S.J., Kang, B.J. and Zhang, J.C. (2013) Enhanced 4f-3d Interaction by Ti-Doping on the Magnetic Properties of Perovskite $\text{SmFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Journal of Applied Physics*, **114**, Article ID: 113907. <https://doi.org/10.1063/1.4821503>
- [15] 金香, 孙晓东, 曹凤泽, 田野, 云慧琴, 鲁毅, 赵建军. 钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.875}\text{Eu}_{0.025}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的磁性和磁卡效应研究[J]. 中国稀土学报, 2018, 36(6): 667-671.
- [16] 李未, 田甜, 余建定, 申慧, 徐家跃. 无容器气动悬浮技术制备 SmFeO_3 橘子晶体及其微结构与磁性[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 297-302.
- [17] Huang, S., Shi, L.R., Tian, Z.M., Yuan, S.L., Wang, L.G., Gong, G.S. and Gebru, Z. (2015) High-Temperature Colossal Dielectric Response in RFeO_3 (R = La, Pr and Sm) Ceramics. *Ceramics International*, **41**, 691-698. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.124>
- [18] Deisenhofer, J., Eremin, M.V., Zakharov, D.V., Ivanshin, V.A., Eremina, R.M., Krug von Nidda, H.-A., Mukhin, A.A., Balbashov, A.M. and Loidl, A. (2002) Crystal Field, Dzyaloshinsky-Moriya Interaction, and Orbital Order in $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$, Probed by ESR. *Physical Review B*, **65**, 263-266. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104440>
- [19] Didosyan, Y.S., Hauser, H., Fiala, W., Nicolics, J. and Toriser, W. (2002) Latching Type Optical Switch. *Journal of Applied Physics*, **91**, 7000. <https://doi.org/10.1063/1.1452196>
- [20] Khomskii, D.I. (2006) Multiferroics Different Ways to Combine Magnetism and Ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **306**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.01.238>
- [21] Yuvaraj, S., Layek, S., Vidyavathy, S.M., Yuvaraj, S., Meyrick, D. and Selvan, R.K. (2015) Electrical and Magnetic Properties of Spherical SmFeO_3 Synthesized by Aspartic Acid Assisted Combustion Method. *Materials Research Bulletin*, **72**, 77-82. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.07.013>
- [22] Mathur, M.V.S., Rapalaviciute, R., Shen, H., et al. (2004) Molecule Derived Synthesis of Nanocrystalline YFeO_3 and Investigations on Its Weak Ferromagnetic Behavior. *Chemistry of Materials*, **35**, 1906-1913. <https://doi.org/10.1021/cm0311729>