

BiFeO₃-BaTiO₃/SrFe₁₂O₁₉ 复合多铁陶瓷的铁电和磁性能

刘 娟, 王鹏宇, 余子龙, 夏爱林

(安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

摘 要: 铁酸铋基多铁性陶瓷由于其相对较弱的磁性, 限制了其应用化进程。将其与磁性材料复合, 是提升其多铁性能的有效策略之一。采用固相反应烧结工艺成功制备了复合多铁陶瓷(1-x)(0.75BiFeO₃-0.25BaTiO₃)/xSrFe₁₂O₁₉ (x=0、0.015、0.025、0.035、0.050、0.075), 系统研究了该复合陶瓷的结构与磁电性能。结构精修表明, 复合陶瓷的相结构为四方相 *P4mm*、菱方相 *R3c* 以及六方相 *P6₃/mmc* 共存。当 $x = 0.015$ 时, 复合陶瓷的铁电性能得到了改善, 剩余极化强度值 $P_r = 27.33 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。对块体样品进行了平行与垂直方向的磁性能测试, 发现其磁性能略有差异, 这与其形状各向异性有关。同时, 对直流极化处理后的磁性能进行了测量, 观察到显著的磁性能变化, 从而证实了电控磁现象的存在。当 $x = 0.035$ 时, 获得最大磁电耦合系数 $\alpha_{\text{ME}} = 0.72 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$, 说明复合 M-型锆铁氧体(SrM)后材料的磁电性能得到了显著增强。

关键词: 复合多铁陶瓷; 铁电性; 磁性; 磁电耦合效应

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3123-14

网络出版时间: 2026-08-18



多铁性材料是一类同时具有 2 种或以上初级铁序特性(例如铁磁性、铁电性、铁弹性等)的功能材料^[1]。这些不同铁性序的共存会诱发一些独特的物理特性, 使其在传感、存储等应用领域展现出巨大的潜力^[2,3]。其中, 铁电性和磁性共存的磁电多铁体系是目前研究较多的多铁体系^[4,5]。但是, 铁电序和磁性序的物理起源不同, 这导致多铁性材料并不常见^[6]。目前, 多铁性材料的研究主要集中在对现有体系磁电耦合性能的优化以及新多铁性材料体系的开发。其中, BiFeO₃ 是研究最为广泛的室温单相多铁性材料之一, 其居里温度($T_C = 830^\circ\text{C}$)和奈尔温度($T_N = 370^\circ\text{C}$)均远高于室温^[7]。BiFeO₃ 的铁电性源于 Bi 离子的 6s² 孤对电子与 O 的 2p 轨道之间的杂化所引起的晶格畸变效应, 而其磁性则归因于 Fe-O-Fe 的超交换作用。然而, BiFeO₃ 的带隙宽度($E_b \approx 2.8 \text{ eV}$)相对较窄, 这导致其漏电流较大, 同时其矫顽场也较大, 因此, 其铁电特性较难表征。BiFeO₃ 具有典型的 G 型反铁磁结构, 且其磁结构具有周期性($l=62\sim64 \text{ nm}$), 宏观不显示磁性。最重要的是, BiFeO₃ 的铁电性和磁性起源不同, 致使其磁电耦合效应较弱, 限制了其在磁电领域的应用^[8]。为了解决这些

问题, 研究人员对 BiFeO₃ 进行了多种改性策略的探索, 包括但不限于离子工程^[9-11]、优化制备工艺^[12-13]以及施加外场^[14]等方法, 目的是增强其铁电性和磁性, 并进一步提升磁电耦合效应。BiFeO₃ 的磁电效应主要涵盖磁控电和电控磁 2 个方面。磁控电效应指的是通过磁场来调控电极化, 这得益于其独特的磁结构, 使得外加磁场能够产生一种寄生电极化。然而, 这种由磁场引起的寄生铁电极化强度仅为 $96 \times 10^{-4} \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 显著低于其固有的极化强度($100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[15]。至于电控磁效应, 它涉及通过电场来调整磁性能。然而, 由于 BiFeO₃ 固有的反铁磁结构, 其磁性控制能力受到限制。为了实现有效的电控磁性能, 必须破坏其螺旋自旋磁结构, 从而诱发磁性。除了通过离子置换来诱导磁性之外, 一个简单而有效的方法是将 BiFeO₃ 与磁性材料复合, 以制备出具有优异磁性能的复合多铁性材料^[16]。例如, Yan 等^[17]制备了 BiFeO₃-CoFe₂O₄ (BFO-CFO) 纳米结构复合薄膜, 该复合薄膜磁电耦合系数高达 $20 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ 。Augustine 等^[18]将软铁磁性 MnFe₂O₄ 与铁电性的 BiFeO₃ 复合, 获得了具有较大耦合系数的纳米复合多铁性材料。以上研究表明, 将 BiFeO₃

收稿日期: 2025-10-23。 修订日期: 2026-02-28。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3807602)。

第一作者: 刘 娟(1989—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2025-10-23. Revised date: 2026-02-28.

First author: LIU Juan (1989—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jliu0922@ahut.edu.cn

与磁性材料复合实现其磁电耦合性能的优化是可行的。

M-型锶铁氧体($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, SrM)是典型的永磁材料, 具有较高的饱和磁化强度($70\sim 75\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$)和远高于室温的居里温度($\sim 470\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[19]。受 Dzyaloshinskii–Moriya (DM)相互作用影响, SrM 中复杂的磁结构能够诱导铁电极化, 这一特性使其成为近年来室温多铁性材料研究的热点。但是, 该磁致电极化数值通常较小, 且需要较高的外磁场, 这限制了其实际应用。此外, 由于 SrM 具有较窄的禁带宽度($E_{\text{b}}=1.5\sim 1.56\text{ eV}$)^[20], 呈现出半导体特性, 这导致其在高电场下漏电流较大, 难以在室温下实现电控磁性。

基于以上分析, 将磁性能优异的 SrM 加入 BiFeO_3 并与其复合, 有望实现 BiFeO_3 基陶瓷磁性的增强以及磁电耦合效应的提升。其中, 由于纯 BiFeO_3 的漏电流高, 本工作选择具有较好铁电性和压电性的 $0.75\text{BiFeO}_3\text{--}0.25\text{BaTiO}_3$ 作为铁电相基体。将 $0.75\text{BiFeO}_3\text{--}0.25\text{BaTiO}_3$ (BFO–BTO)与 SrM 复合, 采用标准固相反应法制备了一系列 $(1-x)(\text{BFO–BTO})/x\text{SrM}$ ($x = 0, 0.015, 0.025, 0.035, 0.050, 0.075$)复合多铁陶瓷, 研究了复合多铁陶瓷结构、铁电、磁性及其磁电耦合性能的演化规律。

1 实验

1.1 样品制备

采用标准固相反应烧结法制备 $(1-x)(\text{BFO–BTO})/x\text{SrM}$ 复合陶瓷。首先, 分别制备 $0.75\text{BiFeO}_3\text{--}0.25\text{BaTiO}_3$ 和 SrM 粉体。以高纯 Bi_2O_3 (纯度 99.99%), Fe_2O_3 (纯度 99.9%), SrCO_3 (纯度 99.99%), BaCO_3 (纯度 99.95%)和 TiO_2 (纯度 99.99%)作为原材料。所有原材料需在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥 24 h, 随后按照化学计量比进行称重。然后将称量好的粉末与氧化锆球在去离子水中混合并研磨 24 h。将浆料干燥并过 120 目筛, 随后分别预烧。其中, $0.75\text{BiFeO}_3\text{--}0.25\text{BaTiO}_3$ 在 $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下煅烧 3 h, SrM 在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下煅烧 3 h。将煅烧后的粉体在坩埚中球磨, 随后按照摩尔比称量预烧后的 BFO–BTO 和 SrM 粉体, 将其放入球磨罐中球磨 24 h。浆料烘干后过筛, 压制成直径为 10 mm、厚度为 1~2 mm 的圆柱体。将压制的生胚在 $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的空气中烧结 3 h。烧结后的陶瓷经打磨抛光, 将银浆涂覆与陶瓷表面, 并在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下烧结 40 min 获得银电极, 以进行电

性能测量。

1.2 样品表征

使用配备 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.541\text{ }^{\circ}\text{Å}$) 的 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab 9kw, Ultima IV, 日本)对所有烧结陶瓷的晶体结构进行测试, 并在 2θ 为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 的范围内收集数据, 扫描步长设置为 0.02° 。扫描电子显微镜(SEM, JEM–6480, 日本)用于观察烧结陶瓷的表面形貌, 通过背散射模式获取背散射电子像(BSE), 并采用能谱分析仪(EDS)对各元素进行面扫描分析。将试样在直流电场为 $40\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 下极化 30 min, 极化过程在耐压测试仪 (RK2671AM, 中国) 上进行。介电性能使用阻抗分析仪 (E4990A, Agilent, 美国) 测试, 配备高温介电温谱测试系统 (TZDM–RAT–10C, 哈尔滨巨浪科技有限公司, 中国)测试介电频谱和温谱。利用铁电分析仪 (TF Analyzer 2000HS, axiACCT Systems GmbH, Aachen, 德国) 对其室温铁电性能进行了测试。使用带有压电力接触模式的原子力显微镜(PFM, Bruker Dimension Icon, 德国)获得了表面形貌、振幅、相位图像。采用振动样品磁强计 (VSM, EZ, MicroSense, 美国) 测试块体样品垂直与水平方向的磁性能, 磁场为 $\pm 20\text{ kOe}$ 。同时, 对样品进行直流极化处理, 测试其极化后的磁性能。线性磁电耦合效应 (α_{ME}) 是在固定频率 ($f = 2\text{ kHz}$) 的直流偏置磁场下通过磁电效应测量系统 (SuperME, Quantum Design, San Diego, 美国) 测量的。测量前, 将样品沿厚度方向极化 30 min (直流电场 $E = 40\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$), 使自发极化方向与外加电场一致。测量期间, 施加平行于样品表面的直流磁场 ($0\sim 3\text{ kOe}$) 和交流激励信号 ($\delta H = 1.07\text{ Oe}$)。磁电耦合系数 (α_{ME}) 公式估算:

$$\alpha_{\text{ME}} = \frac{\delta V}{\delta H t} \quad (1)$$

式中: δV 为锁相放大器收集的交流电压; δH 为交流激励场; t 为样品厚度。

2 结果与讨论

2.1 相组成和微结构分析

图 1 为 BFO–BTO/SrM 复合陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可见, 通过对比图 1 a 底部的标准 PDF 卡片, 未发现杂相的存在, 这表明合成的样品具有较高的纯度; 进一步对比 SrM 的标准 PDF 卡片发现, 随着 SrM 含量的增加, SrM 的特征峰相对强度逐渐增强。XRD 分析结果表明成功合成了 BFO–BTO/SrM

复合陶瓷,其相结构为钙钛矿型(BFO-BTO)和六方型(SrM)共存。此外,对图 1b XRD 谱的局部放大深入分析发现,随着 SrM 含量的增加,观察到 BFO-BTO 的衍射峰出现明显的偏移和分裂现象,这一变化暗示了复合陶瓷相组成发生改变。为了进一步确认其相结构,对所有样品执行了 Rietveld 精修,精修结果如图 1c~图 1d 和表 1 所示。所有样品的拟合优度 (GOF) 均接近 2,这表明拟合结果具有良好的一致性。结构精修的结果揭示,随着 SrM 复合量的增加,BFO-BTO 中菱方相 $R3c$ 逐渐增多,而四方相 $P4mm$ 逐渐减少,这说明 SrM 的添加对 BFO-BTO 的相组成产生了显著影响。此外,图 1d 可以看出 $P6_3/mmc$ 相的实际相含量略大于理论相含量,这是由于部分 BiFeO₃ 以固溶体形式溶解到 SrM 相中。尽管在 XRD 谱中未发现明显的杂相衍射峰,但复

合陶瓷在高温烧结过程中会发生元素扩散,因此,存在少量 SrTiO₃ 等杂相。

图 2a 为 BFO-BTO/SrM 复合陶瓷的 BSE。由图 2a 可见明显的衬度差异,背散射图像的衬度取决于元素的原子序数,平均原子序数越高,在背散射图像中的衬度越亮。随着 SrM 添加量的增加,深色区域在样品中的分布变得更加密集,这表明深色区域很可能是 SrM 相。为了进一步确证这一观察结果,对所有样品进行了 EDS 分析,由图 2b 可见,Fe 元素在复合材料中的分布与 BSE 图像中的深色区域高度吻合,而 Bi 和 Ba 元素聚集的区域则与浅色区域一致,因此,深色区域为 SrM 相,衬度较亮的区域为 BFO-BTO 相。元素面扫结果表明,SrM 区域存在 Bi 和 Ba 元素,而 BFO-BTO 区域也含有微量 Sr 元素,这说明高温烧结过程中发生了少量元

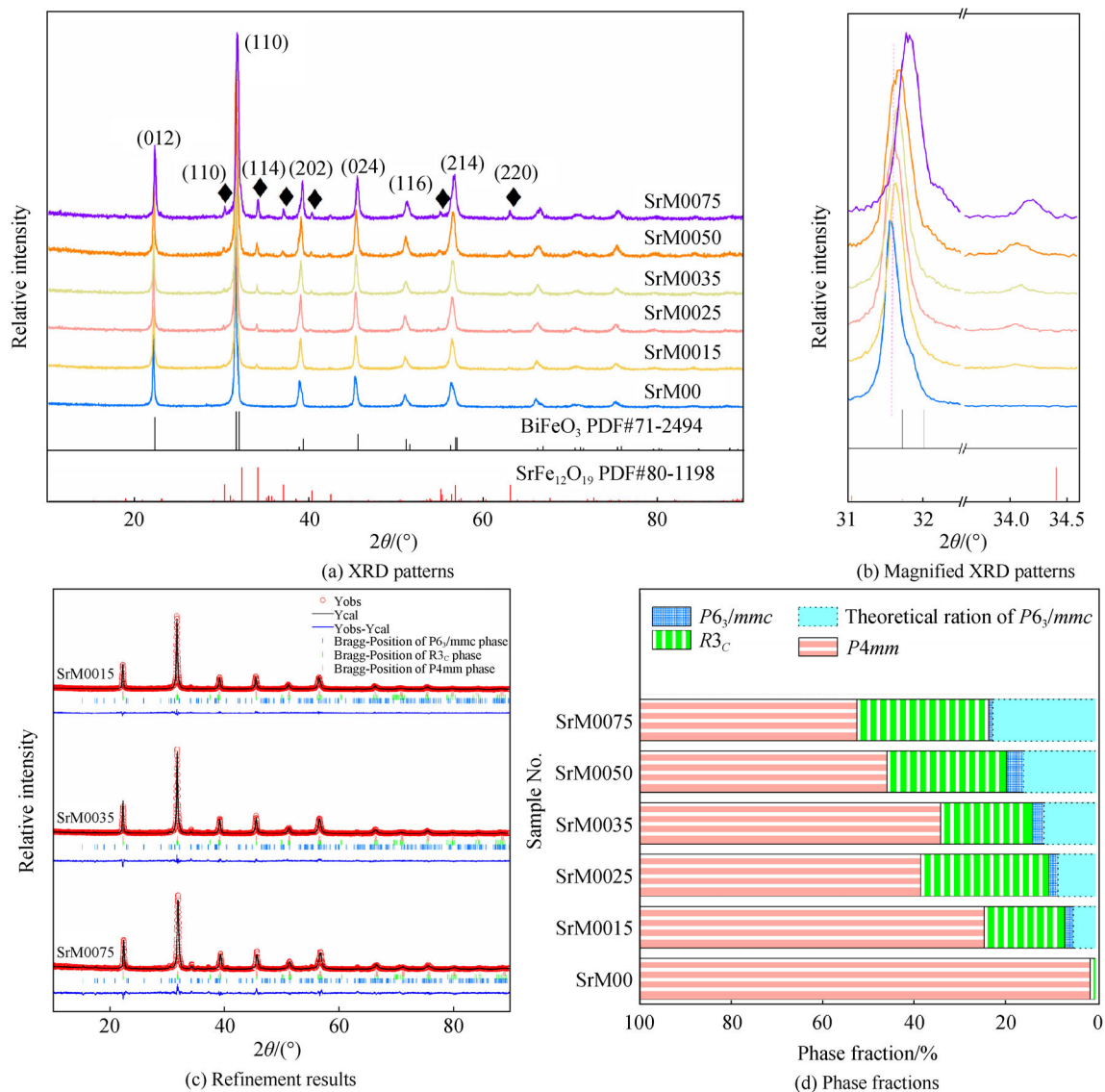


图 1 BFO-BTO/SrM 复合陶瓷的 XRD 谱及 Rietveld 精修拟合结果

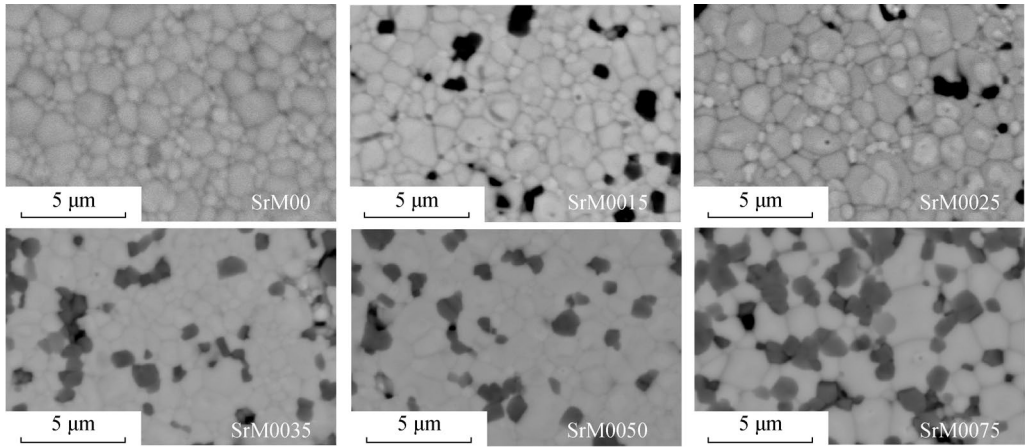
Fig. 1 XRD patterns and rietveld refinement fitting results of BFO-BTO/SrM composite ceramics

表 1 BFO–BTO/SrM 陶瓷的精修参数

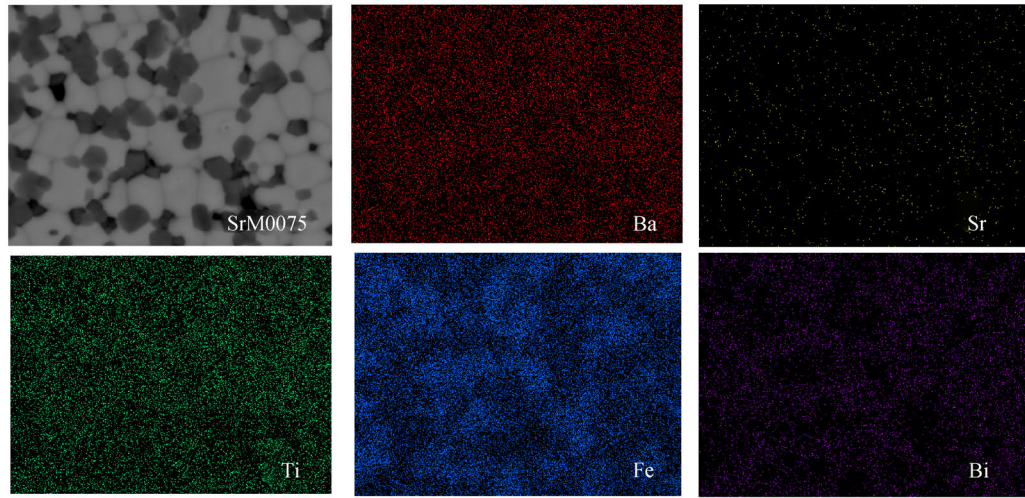
Table 1 Refinement parameters of the BFO–BTO/SrM ceramics

Sample	w(Phase content)/%	Cell parameters of $P4mm/\text{\AA}$	Cell parameters of $P6_3/mmc/\text{\AA}$	R-factor
SrM0	$P4mm$ (98.37)	$a = 3.984\ 58$		R_p :5.80
	$R3c$ (1.63)	$c = 3.989\ 57$		R_{wp} :7.46
				GOF:2.69
SrM015	$P4mm$ (75.34)	$a = 3.983\ 02$	$a = 5.887\ 49$	R_p :7.66
	$R3c$ (17.53)	$c = 3.987\ 68$	$c = 23.273\ 03$	R_{wp} :9.95
	$P6_3/mmc$ (7.14)			GOF:1.89
SrM025	$P4mm$ (61.47)	$a = 3.980\ 94$	$a = 5.886\ 05$	R_p :8.15
	$R3c$ (27.91)	$c = 3.990\ 10$	$c = 23.320\ 22$	R_{wp} :10.4
	$P6_3/mmc$ (10.56)			GOF:1.91
SrM035	$P4mm$ (65.80)	$a = 3.977\ 61$	$a = 5.880\ 14$	R_p :8.54
	$R3c$ (20.06)	$c = 3.984\ 09$	$c = 23.237\ 29$	R_{wp} :11.1
	$P6_3/mmc$ (14.14)			GOF:1.94
SrM050	$P4mm$ (54.05)	$a = 3.967\ 92$	$a = 5.870\ 76$	R_p :9.53
	$R3c$ (26.12)	$c = 3.976\ 18$	$c = 23.193\ 72$	R_{wp} :12.3
	$P6_3/mmc$ (20.83)			GOF:1.97
SrM075	$P4mm$ (47.52)	$a = 3.973\ 92$	$a = 5.889\ 79$	R_p :9.32
	$R3c$ (28.79)	$c = 3.987\ 26$	$c = 23.186\ 21$	R_{wp} :12.2
	$P6_3/mmc$ (23.68)			GOF:2.01

w—Mass fraction.



(a) SEM



(b) Surface scanning images

图 2 BFO–BTO/SrM 复合陶瓷的背散射电子照片及面扫照片

Fig. 2 Backscattered electron images and surface scanning images of BFO–BTO/SrM composite ceramics

素置换与固溶,与结构分析结果一致。当 SrM 含量较低时,其主要以点状形式均匀分散在 BFO-BTO 基体中;然而,随着 SrM 相含量的增加,其逐渐开始聚集。SrM 相的聚集可能对材料的磁性能产生显著影响,这是由于 SrM 具有较高的磁各向异性和磁饱和强度。此外,使用 Nano Measurer 软件来计算陶瓷表面 BFO-BTO 相的平均晶粒尺寸。结果显示,随着 SrM 添加量的增加,BFO-BTO 相的平均晶粒尺寸从 0.80 μm 逐渐增加至 1.53 μm ,这一现象可能源于在高温烧结过程中, SrM 的添加促进了 BFO-BTO 相晶粒的生长,晶粒尺寸的增加会对材料的铁电性能产生显著影响。

为分析复合陶瓷中元素价态情况,对复合陶瓷的 Fe 2p 和 O 1s 态进行了 X 射线光电子能谱法(XPS)测试,并使用 Casa XPS 软件对数据进行了拟合与分

析,拟合后的光谱图示于图 3。由图 3a 可见,通过拟合分析发现,Fe 2p_{3/2} 能被拟合为位于 709.7 eV 和 712.4 eV 附近的 2 个峰,而 Fe 2p_{1/2} 同样可以被拟合为 2 个峰,其结合能分别位于 723.7 eV 和 725.5 eV 附近。XPS 峰的拟合结果表明,样品中存在 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 2 种价态^[21]。通过拟合的峰面积估算了 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的相对含量,计算结果总结在表 2 中。由表 2 可知,随着 SrM 加入比例增加,Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 的相对含量变化不大,这表明 SrM 的复合对铁离子的价态变化影响较小。O 1s 峰的拟合结果示于图 3b,如图 3b 所示,所有样品的 O 1s 峰均可拟合为 3 个主要峰,分别位于约 529、531 eV 和 532 eV 的结合能附近。根据文献[22],529 eV 结合能分峰与晶格氧(O_L)相关联,531 eV 结合能分峰则与缺陷氧(O_V)相关,而 532 eV 结合能分峰与吸附氧(O_{O-C})有关。拟

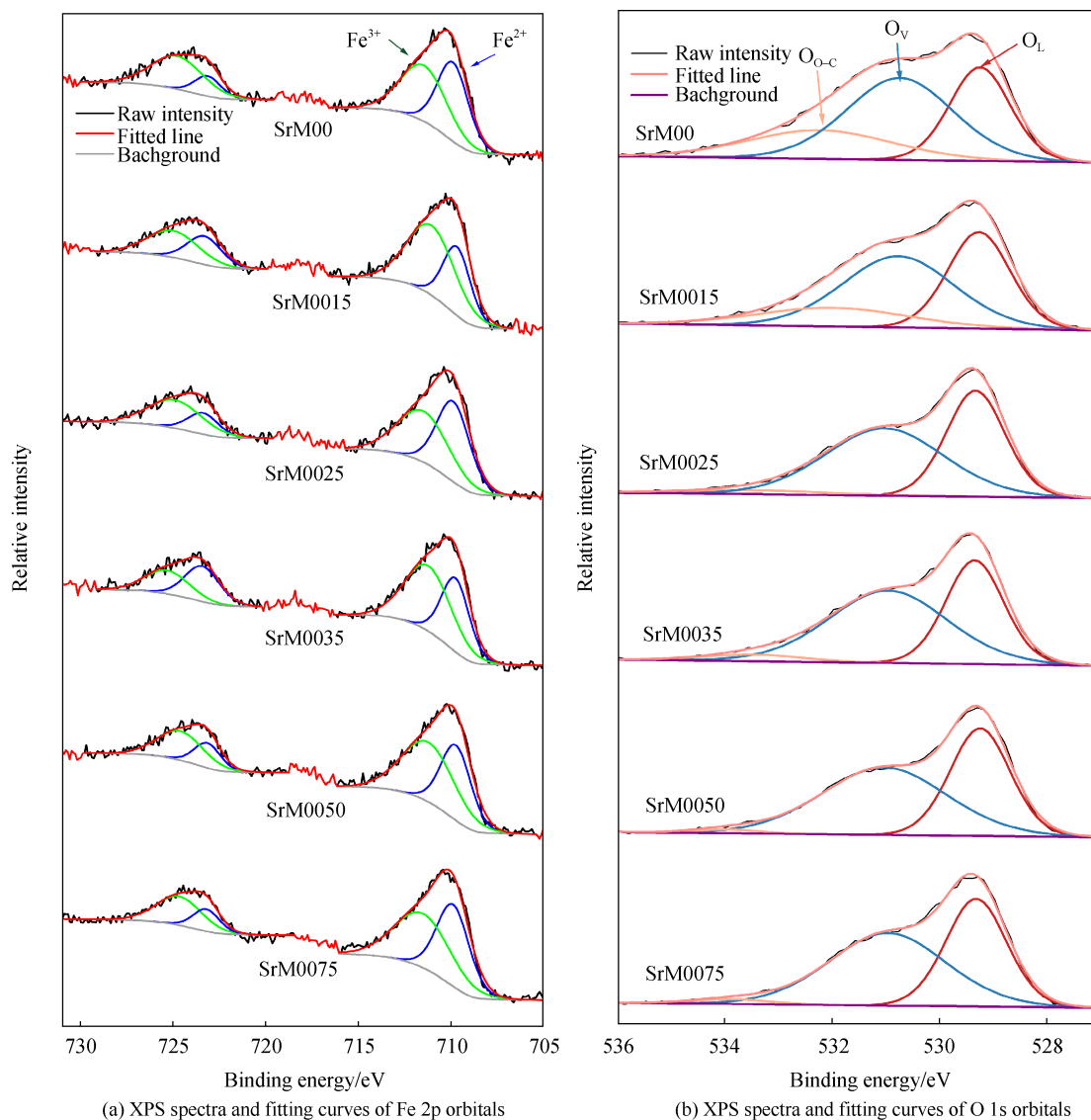


图 3 BFO-BTO/SrM 复合陶瓷的 XPS 光谱和拟合曲线

Fig. 3 XPS spectra and fitting curves of BFO-BTO/SrM composite ceramics

表2 图3中BFO-BTO/SrM复合陶瓷Fe 2p和O 1s中各价态相对含量

Table 2 Relative content of valence states in Fe 2p and O 1s of BFO-BTO/SrM composite ceramics shown in Fig. 3

Samples	Fe 2p		O 1s		
	Fe ²⁺ content/%	Fe ³⁺ content/%	O _L content/%	O _V content/%	O _{O-C} content/%
SrM0	41.11	58.89	30.74	44.97	24.30
SrM015	37.80	62.20	35.87	47.96	16.26
SrM025	44.41	55.59	42.02	53.86	4.12
SrM035	44.66	55.34	39.38	56.22	4.41
SrM050	39.73	60.27	42.69	55.62	1.68
SrM075	42.86	57.14	42.63	54.83	2.54

合得到的各峰的相对含量列于表2。随着SrM的添加量从 $x = 0$ 逐渐增加至 $x = 0.035$ ，氧空位的浓度由44.97%增加至56.22%。随着添加量进一步增加，氧空位的数量略有降低，但整体变化较小。氧空位是影响电介质材料铁电特性的关键因素之一，尤其是在铁电材料中，氧空位的浓度增加会使其漏电流密度增加，从而导致其铁电性能受影响。

2.2 介电性能

图4为 $(1-x)$ BFO-BTO/ x SrM ($x = 0 \sim 0.075$) 复合陶瓷的介电常数与介电损耗随频率的变化曲线。如图4a和图4b所示，随着SrM含量的增加，低频处复合陶瓷的介电常数 ϵ' 与介电损耗 $\tan\delta$ 逐渐增加，这一现象可以通过Maxwell-Wagner界面极化理论来解释^[23]，即在该复合陶瓷中低电导率的BFO-BTO和高电导率的SrM会形成异质界面，当这种复合材料置于电场中时，由于材料内部各相的电导率和介电常数存在差异，电荷会在界面处积聚，这种积聚的电荷形成了所谓的“界面极化”。在界面处，电导率较高的材料会有更多的偶极子发生移动，而电导率较低的材料则偶极子移动较少，这导致电荷在界面处累积，形成了额外的电偶极层，

这种电偶极层的形成提高了材料的总极化率，从而增加了复合材料的介电常数。SrM与基体之间的界面扩散可能引发局部成分起伏，形成极薄的富缺陷过渡层或非化学计量比微区(如潜在的SrTiO₃相关杂相)，即使其含量低于XRD检测限，这些富缺陷界面区域也会作为额外的陷阱中心或势垒，进一步调制空间电荷的分布与弛豫行为，对界面极化和介电损耗产生不可忽视的影响。同时，由于电荷在界面处的积聚和释放过程需要时间，这同样会导致介电损耗的增加。在高频处，样品SrM0075的介电常数出现降低的情况，可能是由于随着SrM含量的增加，SrM彼此相连，其导电机制发生了变化，并会影响其介电性能。此外，在图4a发现了偶极子弛豫现象，即介电常数与频率之间呈现反比关系。在低频下，偶极子(如氧空位、Fe²⁺/Fe³⁺等)能够平稳地响应外部电场，从而产生较高的介电常数。而在高频下，偶极子无法有效响应交变电场的变化，导致介电常数下降。若界面扩散形成了高缺陷密度的界面层，这些缺陷偶极子的弛豫行为也可能受到界面状态的调制，从而对介电频谱的演化产生影响。

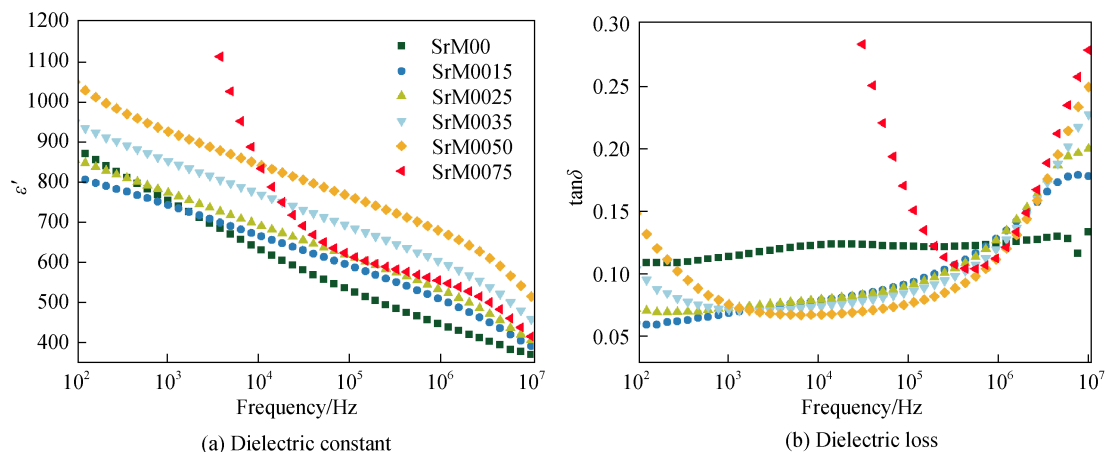


图4 室温下测得的BFO-BTO/SrM复合陶瓷介电频率谱

Fig. 4 Dielectric frequency spectrum of BFO-BTO/SrM composite ceramics measured at room temperature

图 5 为复合陶瓷的介电性能随温度变化曲线。由图 5a 可见,在接近 600 °C 附近,所有样品均呈现出 1 个与频率无关的介电峰,并伴有显著的热滞现象,这揭示了一阶铁电相变的存在^[24];介电峰值温度基本保持稳定,这表明 SrM 与 BFO-BTO 复合后,它们各自的相变温度变化并不显著。除了上述介电峰之外,复合 SrM 后的样品还显示出 1 个额外的介电异常现象,该异常同样与频率无关,介电峰值温度大约在 510 °C,这与 SrM 的居里温度有关。随着温度升高,该复合材料的介电常数与介电损耗逐渐增加。偶极子极化和空间电荷极化在低频时对介电性能的影响最大,而且两者都与温度有关。当温度升高时,由于缺陷偶极子的产生,空间电荷和界面

极化会增加,从而导致介电常数增加。偶极子极化的影响与频率密切相关,其影响力会随着频率的升高而逐渐减弱。产生这一现象的原因在于,在较高温度下,偶极子的运动受到的限制减少,使得偶极子能够更容易地调整方向以响应快速变化的电场。同时,温度升高也导致偶极子的弛豫时间变短^[9]。当 $x < 0.075$ 时, SrM 的复合对材料的介电性能影响较小,这是由于 BFO-BTO 将 SrM 彼此隔离开,空间电荷和界面极化的影响力有限;当 $x = 0.075$ 时, SrM 对复合陶瓷的影响逐渐显现。作为一种高漏导率的材料, SrM 的聚集导致自由电荷在界面处的聚集,从而加剧了 Maxwell-Wagner 界面极化,使得 ε' 和 $\tan\delta$ 急剧增大。

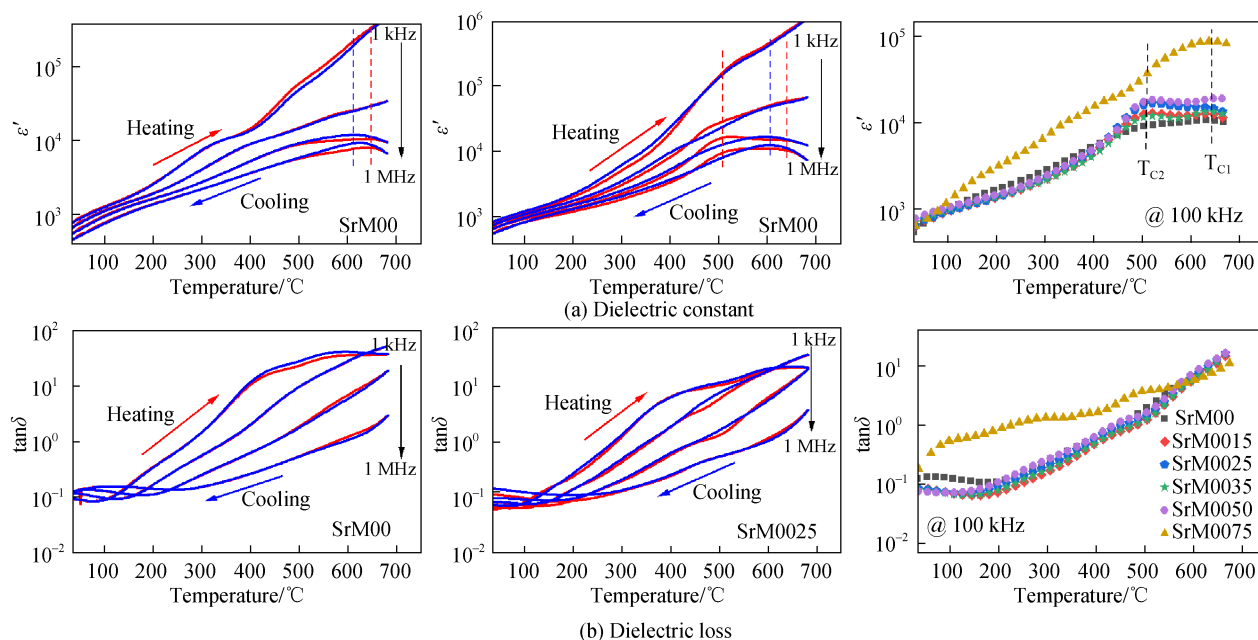


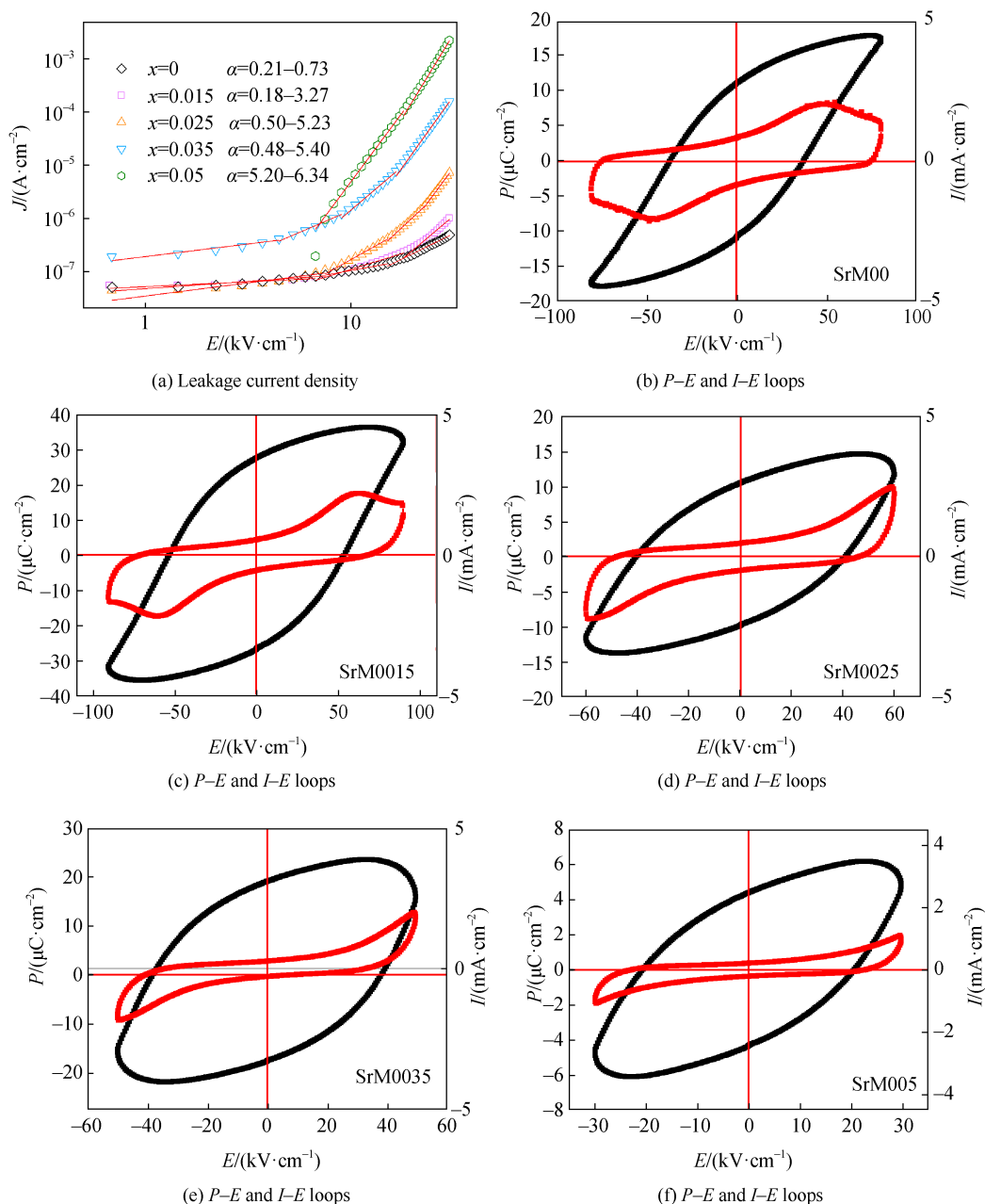
图 5 BFO-BTO/SrM 复合陶瓷介电温谱

Fig. 5 Dielectric temperature spectrum of BFO-BTO/SrM composite ceramics

2.3 铁电性能

图 6 为 BFO-BTO/SrM 复合陶瓷的漏电流和铁电性能曲线。由图 6a 可见,随着电场的增加,材料的漏电流在逐步增加;这可归因于晶粒内部的氧空位与邻近的金属离子 ($\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}-\text{Ti}^{4+}$) 形成的偶极子,充当载流子的传输介质^[25]。随着复合材料中 SrM 相的增加,复合材料的漏电流在逐渐增大。当 $x = 0.075$ 时,在电场强度 $E = 30 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的条件下,材料的漏电流密度已无法测量,这一现象主要归因于 SrM 较高的电导率,即 SrM 的增加导致复合材料中出现聚集现象。除了 SrM 相本身较高的电导率及聚集效应外,界面效应同样对漏电

流的增加起到了关键作用。在高温烧结过程中, BFO-BTO 基体与 SrM 添加相之间易发生离子互扩散,尤其在相界面处可能形成化学成分渐变的过渡层或高导电的缺陷偏析层。此外,两相中的离子扩散会诱发微量的界面杂相,这些杂相若具有较高的导电性或形成连续网络,将成为漏电流的优先通道。为了进一步分析复合材料的导电机理,采用幂律 ($J \propto E^\alpha$) 对 $J-E$ 曲线进行拟合,其中不同的 α 值代表不同的导电机理。当 $\alpha \leq 1$ 时,导电机理为欧姆传导;当 $\alpha = 2$ 时,为空间电荷限制传导 (SCLC)^[26]。拟合结果可以看出,随着测试电场的增加,复合陶瓷的导电机理从欧姆传导转变为 SCLC。且随着 SrM



Black represents P - E loop, while red indicates I - E curve.

图6 BFO-BTO/SrM 复合陶瓷的漏电流与铁电性能曲线

Fig. 6 Leakage current and ferroelectric property curves of BFO-BTO/SrM composite ceramics

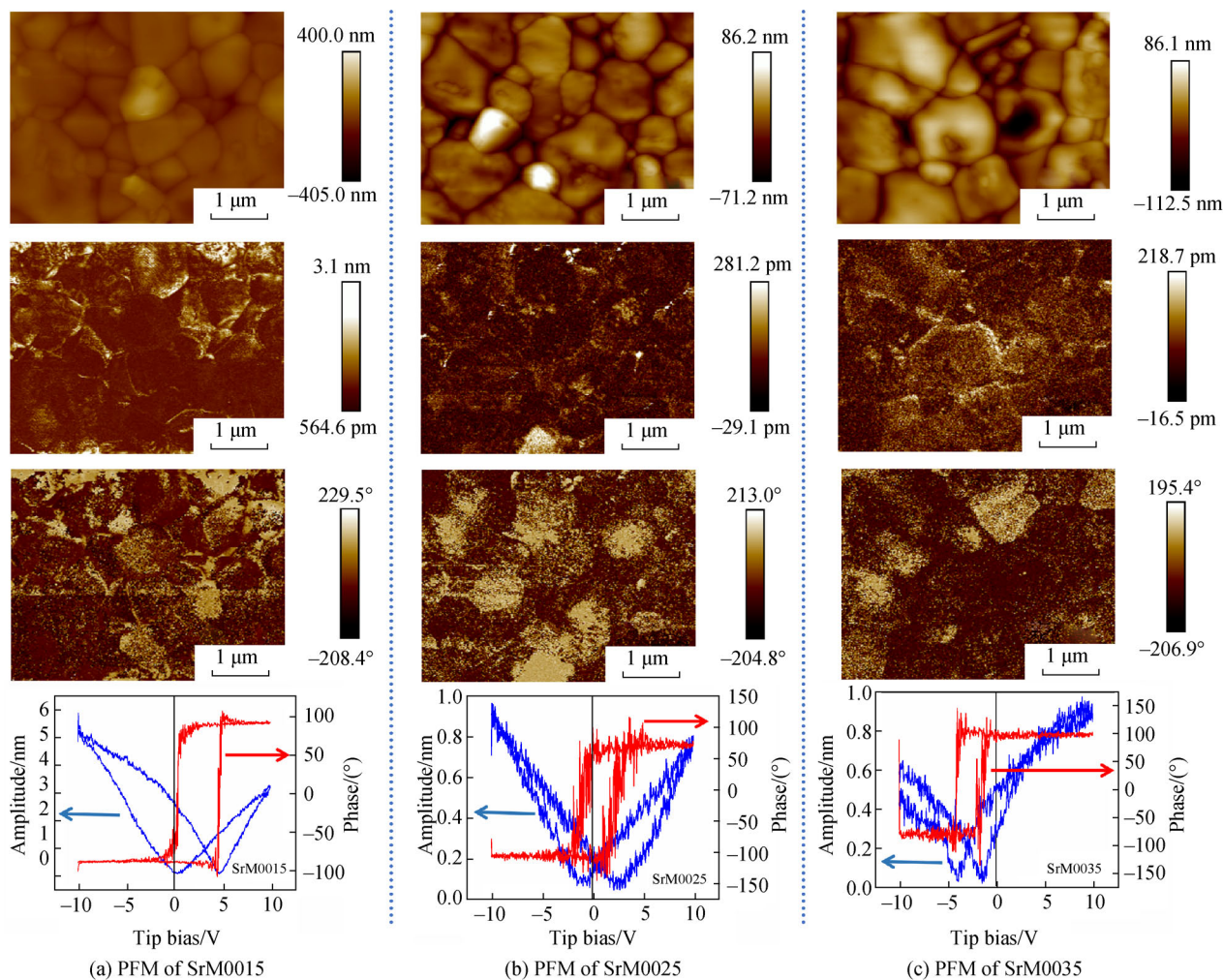
的添加, α 值在逐步增大, 这进一步证实了 SrM 添加量对导电机制的影响。

BFO-BTO/SrM 复合陶瓷在室温下的电滞回线(P - E)与相应的电流电场(I - E)曲线如图 6 b~图 6 f 所示。由图 6 b~图 6 f 可见, 样品 $x = 0 \sim 0.050$ 所能测到的最大电场分别为 70、90、50、50、30 kV·cm⁻¹。由于样品 SrM0075 存在较高的漏电流, 因此无法获得正常的电滞回线。当复合比例较低时($x \leq 0.015$), SrM 被包围, 难以相通, 而 SrM 的晶粒尺寸又小于

BFO-BTO, 这使得晶界增多, 击穿场强增大。同时, 样品 SrM0015 的铁电性能得到优化, 最大剩余极化强度 P_r 为 27.33 μC·cm⁻²。然而, 随着 SrM 含量的进一步增加, P - E 回线呈现出明显的‘胖’化特征, 回线两端趋于圆润而非饱和, 这种形状通常表明测量电流受到了较大的非本征影响, 主要是漏导电流的干扰。在高电场下, 增加的漏导电流导致电荷注入或传导损耗, 这部分电流被积分后叠加在真实的极化翻转电流上, 从而虚增了剩余极化值并导致回

线变“胖”。因此,在本体系中,尽管低掺杂量下铁电性确实得到改善,但在高掺杂量时,由于漏电流的影响,其铁电性能变差。在样品 SrM00 和样品 SrM0015 的 $I-E$ 回线中,观察到了电流峰的存在,该电流峰与铁电体中电畴的翻转密切相关。当施加的电场强度足以克服畴壁的能量障碍时,铁电畴会发生翻转,这一翻转过程伴随着电荷的重新分布,从而在 $I-E$ 回线中形成了电流峰。但是,在 SrM 添加量超过 1.5% 时并未观测到电流峰的存在:一方面,在测试时,电场快要加到铁电畴反转所需要的能量时样品就击穿了;另一方面,复合陶瓷中存在微观缺陷和非铁电相的 SrM,这些缺陷与 SrM 形成导电路径,导致在高电场强度下出现较大的电流密度,使得本征铁电性难以观测。与单相 BiFeO₃ 相比,适量 SrM 复合后,其铁电性能显著增强,具体表现为矫顽力降低,剩余极化强度则显著增大。随后,

采用 PFM 拍摄了 $x=0.015\sim 0.035$ 样品的铁电畴结构,其结果示于图 7。根据其 PFM 图可以发现,复合陶瓷的相位图中存在衬度的差异,不同衬度代表不同取向的畴结构。随着 SrM 含量的增加,衬度差异逐渐变得不再显著,这与内部非极性 SrM 相含量的增多密切相关。施加电压后所获得的样品振幅及相位与电压的关系曲线示于图 7。由图 7 可见,样品 SrM0015 的相位角分别为 -90° 和 90° , 对应于四方 $P4mm$ 相;而样品 SrM0025 和样品 SrM0035 的相位角约为 -109° 和 71° , 对应于菱方 $R3c$ 相。实际上,不同区域的相位-电压曲线存在轻微差异,在 SrM0015 的组分中也观察到 109° 和 71° 的相位角,这与结构精修结果相符。由图 7 振幅-电压曲线可以看出, SrM0015 样品的振幅最大可达 5 nm, 而样品 SrM0025 和样品 SrM0035 的最大振幅约为 1 nm, 进一步证实了 SrM 的加入减弱了其极化响应能力。此



From top to bottom, they are morphology, amplitude, phase, phase, and amplitude-voltage loop diagram.

图 7 BFO-BTO/SrM 复合陶瓷的 PFM 图像

Fig. 7 PFM images of BFO-BTO/SrM composite ceramics

外,样品 SrM0015 和样品 SrM0035 的振幅相位曲线存在明显的偏置现象。这一现象可归因于材料内部因素与测量系统外部因素的协同作用。从材料内部来看,在高温制备过程中,Bi 元素的挥发及 Fe 元素的变价易导致以氧空位为核心的缺陷偶极子形成,这些缺陷偶极子在材料老化或电场作用下沿自发极化方向定向排列,从而在晶粒内部建立起稳定的内偏场。该内偏场相当于施加了 1 个额外的直流偏置,导致电畴翻转所需的能量势垒不对称,最终引起振幅-相位曲线在电压轴上的偏移。此外,复合材料中存在大量的两相界面,由于两相的介电常数与电导率存在差异,在外电场作用下界面处易积累空间电荷,产生显著的界面极化,进一步强化了局域电场的非对称性,加剧了曲线的偏置现象。除了上述材料内部因素外,测量系统中的电极不对称性同样不可忽视。在原子力显微镜测试中,导电探针(顶电极)与样品的底部电极之间往往存在功函数差异,这种差异会在样品上、下表面建立 1 个宏观的内建电场,其效果等同于施加了 1 个额外的直流偏置电压,从而直接导致矫顽场的不对称和迟滞曲线的整体偏移。因此,样品 SrM0015 和样品 SrM0035 中观察到的偏置现象是材料内部缺陷偶极子、界面极化效应与电极功函数差异共同作用的结果。

2.4 磁性能

为了深入探究 BFO-BTO/SrM 复合陶瓷的磁性能,对所有组分的块体样品进行了平行和垂直方向的磁滞($M-H$)回线测试,结果如图 8 所示。由图 8a~图 8f 可以看出,样品在测试磁场范围内的磁化率并未达到饱和。依据饱和近似定律,可以利用 Stoner-Wohlfarth (SW)模型来模拟复合材料的饱和磁化强度(M_s),简化版的 SW 模型如下^[27]:

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{\beta}{H} \right) \quad (2)$$

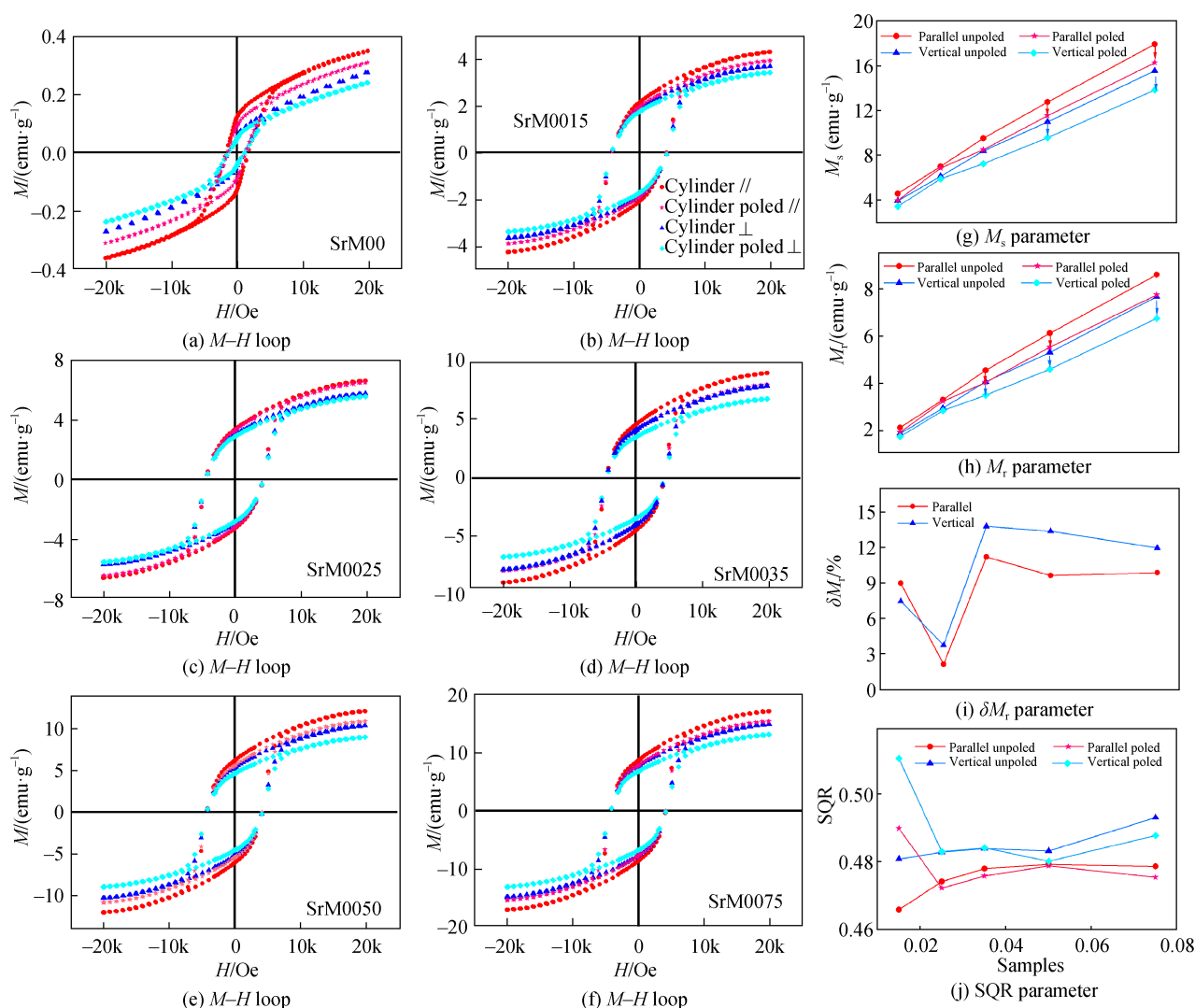
式中: H 为外加磁场; β 与各向异性常数有关。由图 8 g~图 8h 可以看出,复合多铁陶瓷的 M_s 和 M_r 的值

与添加量成正比。样品 SrM0015 的 M_s ($4.15 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$) 远高于未添加 SrM 样品的 M_s ($0.4 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$),SrM 作为硬磁材料,与其复合能够明显的提升材料的磁性能。与单相 BiFeO₃ (剩余磁化强度接近 0)相比,复合磁性材料后,其磁性能得到了显著增强。剩磁比 (SQR)反映了磁性材料的磁畴结构:当 $\text{SQR} \leq 0.5$ 时,合成的材料呈现出多磁畴结构;而当 $\text{SQR} > 0.5$ 时,合成的材料则转变为单一磁畴结构。由图 8 j 可以看出,所有复合多铁陶瓷的 SQR 值均 0.48 左右,这说明复合材料的磁畴仍是多磁畴结构。同时,平行和垂直方向样品的磁性能展现出显著的差异,其中平行方向的最大磁化值均优于垂直方向,这一现象源于 SrM 板状晶粒的各向异性^[28]。为了深入探究复合多铁材料磁各向异性的机理及相关的耦合机制。对同一样品进行直流极化并测量了其 $M-H$ 回线。将极化前的 M_r 表示为 M_{r0} ,极化后的 M_r 表示为 M_{r1} ,其具体参数如表 3 和图 8 g~图 8j 所示。由表 3 和图 8h~图 8i 可以看出,除样品 SrM0025 之外,极化后在平行与垂直方向上的 M_r 值均发生了显著变化。且垂直方向的剩磁变化率 δM_r 相对变化更大。极化前后磁性能的变化与很多因素相关。首先,BFO-BTO 作为铁电材料,具有压电效应。当施加足够大的外电场,其晶格会发生应变,这种应变作为一种机械应力传递给相邻的磁性 SrM 相。SrM 是铁磁体,其磁性能对应力非常敏感,这种由应力引起的磁各向异性的变化,会直接改变材料的宏观磁性能;其次,由于 BFO-BTO 结构的变化,硬磁相 (SrM) 和软磁相 (BFO-BTO) 之间形成了交换弹簧机制^[29],在该机制作用下,软磁相的磁矩会随外磁场方向发生转动,而硬磁相的磁矩则保持固定。在两者界面处,由于交换耦合效应,磁矩链呈现出类似弹簧的响应特性,进而影响材料的宏观磁化强度。此外,直流极化会影响样品的铁电畴结构及其内部的极化状态,使其在 BFO-BTO/SrM 界面处积累电荷。这些积累的电荷会调制界面处 SrM 的电

表 3 BFO-BTO/SrM 块体陶瓷极化前后的剩余磁化值
Table 3 M_r values of BFO-BTO/SrM bulk ceramics before and after poling

Sample No.	$M_{r0}/(\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$		$M_{r1}/(\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$		$\delta M_r/\%$	
	//	⊥	//	⊥	//	⊥
SrM0015	2.11	1.87	1.92	1.72	-9.00	-8.02
SrM0025	3.29	2.95	3.28	2.85	-0.30	-3.39
SrM0035	4.51	4.07	4.05	3.48	-10.20	-14.50
SrM0050	6.12	5.31	5.52	4.58	-9.80	-13.75
SrM0075	8.59	7.74	7.78	6.71	-9.43	-13.31

$$\delta M_r = (M_{r1} - M_{r0})/M_{r0}$$

图 8 BFO-BTO/SrM 复合陶瓷 $M-H$ 回线及相关磁参数Fig. 8 $M-H$ loop and related magnetic parameters of BFO-BTO/SrM composite ceramics

子结构。对于 SrM 这样的氧化物磁性体, 其磁交换相互作用与电子浓度密切相关。界面电荷的注入或耗尽可以轻微改变 Fe—O—Fe 之间的交换作用强度, 甚至改变各向异性, 从而导致宏观磁性能的变化。

2.5 磁电耦合性能

为了进一步评价 BFO-BTO/SrM 复合陶瓷的磁电耦合性能, 采用磁电测试设备测试了所有样品的磁电耦合系数 α_{ME} 随磁场 H_{dc} 的变化曲线, 并绘制在图 9a 中。由图 9a 可见, 磁电耦合系数随着磁场的增大而增大。图 9b 为不同样品的 α_{ME} 的最大值。由图 9b 可见, 在纯 BFO-BTO 陶瓷中, 观察到了 1 个相对较小的磁电系数 ($\alpha_{ME} \approx 0.13 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$)。随着 SrM 的引入, α_{ME} 显著提升至 $0.72 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ ($x = 0.035$), 但随后又下降至 $0.08 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ ($x = 0.075$)。在 SrM 含量为 3.5% 时, 磁电耦合系数达到

峰值 ($\alpha_{ME} \approx 0.72 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$)。复合陶瓷磁电耦合的机理主要源于应变驱动的磁电耦合、电荷介导的磁电耦合。当 SrM 添加量在 3.5% 以内时, 以应变介导的磁电耦合效应为主。即添加少量 SrM, 磁性能显著提高, 其磁电耦合性能得到改善。当 SrM 的添加量达到 7.5% 时, 会影响 BFO-BTO 的压电性能, 导致磁电耦合效应减弱。

表 4 总结了近年来 BiFeO₃ 基复合陶瓷在铁电性、磁性及磁电耦合性能方面的研究成果。其中, Augustine 等^[18]制备的 $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合多铁性材料, 其磁电耦合系数高达 $25.39 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ 。尽管如此, 本工作将 SrM 复合至 BFO-BTO 体系后, 材料的铁电性能与磁性能均得到显著提升。与 BaFe₁₂O₁₉ 复合体系相比^[30], SrM 基复合体系的磁电耦合系数相对更高, 这表明 SrM 的引入对改善材料的综合性能具有重要作用。

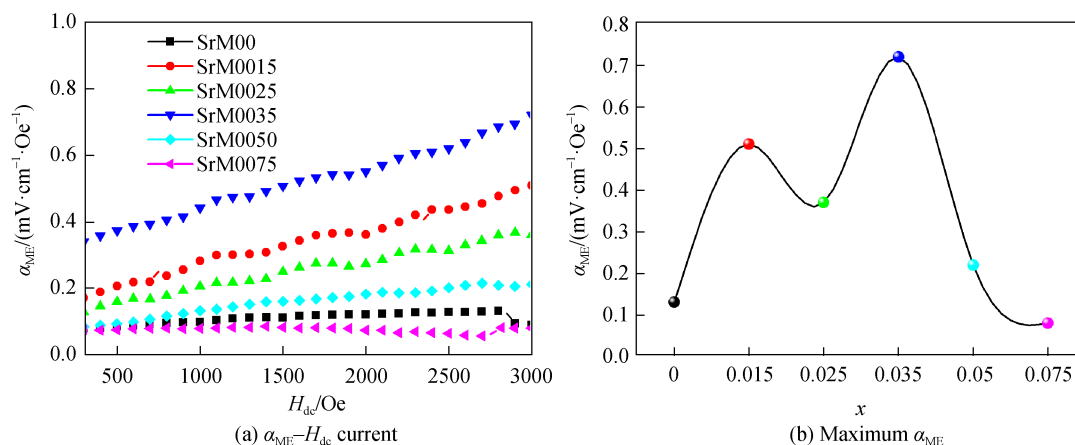


图9 BFO-BTO/SrM 复相陶瓷的磁电耦合性能

Fig. 9 Magnetoelectric coupling properties of BFO-BTO/SrM composite ceramics

表4 近几年 BiFeO₃ 基复合陶瓷的铁电性、磁性与磁电耦合性能Table 4 Ferroelectricity, magnetism and magnetoelectric coupling properties of BiFeO₃-based composite ceramics in recent years

Materials	$M_r/(\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	$P_r/(\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\alpha_{\text{ME}}/(\text{mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1})$	Reference
0.85(0.75BiFeO ₃ -0.25BaTiO ₃)/0.15BaFe ₁₂ O ₁₉	13.43		0.61	[30]
0.925(0.75BiFeO ₃ -0.25BaTiO ₃)/0.075BaFe ₁₂ O ₁₉	7.68	19.34	0.23	[30]
0.9(0.7BiFeO ₃ +0.3PbZr _{0.52} Ti _{0.48} O ₃)+0.1CoFe ₂ O ₄	0.94	0.0019		[31]
0.3BiFe _{0.95} Mn _{0.05} O ₃ -0.7CoFe ₂ O ₄	11.27	0.00387		[32]
0.75BiFe _{0.9} Gd _{0.1} O ₃ -0.25Ba _{0.95} Sr _{0.05} TiO ₃	0.08		1.67	[33]
0.7BiFeO ₃ -0.3MnFe ₂ O ₄	1.9361	0.202	25.39	[18]
0.9BiFeO ₃ -0.1GdFeO ₃		7.69	0.16	[34]
0.965(0.75BiFeO ₃ -0.25BaTiO ₃)/0.035SrFe ₁₂ O ₁₉	4.07–4.51	18.52	0.72	This work
0.985(0.75BiFeO ₃ -0.25BaTiO ₃)/0.015SrFe ₁₂ O ₁₉	1.87–2.11	27.33	0.51	This work

3 结论

本工作成功制备了复合多铁陶瓷 (1- x) (0.75BiFeO₃-0.25BaTiO₃)/ x SrFe₁₂O₁₉ ($x = 0, 0.015, 0.025, 0.035, 0.050, 0.075$), 系统研究了不同复合比例的 SrM 对陶瓷的结构与性能的影响。结果显示, 随着 SrM 复合量的增加, 陶瓷中的 BFO-BTO 内的 $R3c$ 菱方相逐渐增多, 而 $P4mm$ 四方相逐渐减少, 同时 BFO-BTO 晶粒尺寸也逐渐增大。在较小添加量时 ($x = 0.015$), 复合陶瓷的铁电性能得到了显著改善, 最大剩余极化值 P_r 达到 $27.33 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外, SrM 的引入显著提升了材料的磁性能, 特别是在极化前后的块体样品中, 观察到了明显的电控磁性能。磁电耦合测试发现, 当 $x = 0.035$ 时, 磁电耦合系数 α_{ME} 达到最大值, 为 $0.72 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$, 表明了 SrM 能显著增强磁电耦合效应。这种复合多铁陶瓷在信息存储、传感器、能量转换及自旋电子学等领域展现出了广阔的应用潜力。

参考文献:

[1] PYATAKOV A P, ZVEZDIN A K. Magnetoelectric and multiferroic

media[J]. Phys Usp, 2012, 55(6): 557–581.

- [2] DONG S, LIU J M, CHEONG S W, et al. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: Symmetry, entanglement, excitation, and topology[J]. Adv Phys, 2015, 64(5/6): 519–626.
- [3] 施科, 何泓材, 王宁. 多铁性磁电材料应用于存储技术的研究现状[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(11): 1792–1799.
SHI Ke, HE Hongcai, WANG Ning. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(11): 1792–1799.
- [4] BIBES M, BARTHÉLÉMY A. Towards a magnetoelectric memory[J]. Nature Mater, 2008, 7(6): 425–426.
- [5] RAMESH R, MARTIN L W. Electric field control of magnetism: Multiferroics and magnetoelectrics[J]. Riv Nuovo Cim, 2021, 44(5): 251–289.
- [6] HILL N A. Why are there so few magnetic ferroelectrics?[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(29): 6694–6709.
- [7] CATALAN G, SCOTT J F. Physics and applications of bismuth ferrite[J]. Adv Mater, 2009, 21(24): 2463–2485.
- [8] APOSTOLOV A T, APOSTOLOVA I N, TRIMPER S, et al. Magnetoelectric coupling and spin reorientation in BiFeO₃: Magnetoelectric coupling and spin reorientation in BiFeO₃[J]. Phys Status Solidi B, 2017, 254(4): 1600433.
- [9] SHI X X, LIU X Q, CHEN X M. Readdressing of magnetoelectric effect in bulk BiFeO₃[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(12): 1604037.
- [10] SUN Y, LIU J, SUN T L, et al. Structural evolution and enhanced multiferroicity in BiFeO₃-based ceramics via rare earth element co-substitution[J]. J Eur Ceram Soc, 2025, 45(3): 117021.

- [11] BAI L H, LIU J, SUN Y, et al. Effect of ionic radius on the structure and multiferroic properties in double rare-earth elements modified BiFeO₃-based ceramics[J]. *Rare Met*, 2025, 44(11): 8995–9009.
- [12] WANG Y P, ZHOU L, ZHANG M F, et al. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(10): 1731–1733.
- [13] KANG W S, GUO X J, GAO B T, et al. Enhanced resistivity and piezoelectric response in BiFeO₃-BaTiO₃ via two-step sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(14): 6041–6049.
- [14] HERON J T, BOSSE J L, HE Q, et al. Deterministic switching of ferromagnetism at room temperature using an electric field[J]. *Nature*, 2014, 516(7531): 370–373.
- [15] NEATON J B, EDERER C, WAGHMARE U V, et al. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃[J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 014113.
- [16] 李亚, 代建清, 张瑞浩, 等. 复相多铁材料 $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{BaTiO}_3$ 的制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(4): 588–594.
LI Ya, DAI Jianqing, ZHANG Ruihao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(4): 588–594.
- [17] YAN L, XING Z P, WANG Z G, et al. Direct measurement of magnetoelectric exchange in self-assembled epitaxial BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposite thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(19): 192902.
- [18] AUGUSTINE P, YEROL N, KALARIKKAL N, et al. Room temperature multiferroic properties of BiFeO₃-MnFe₂O₄ nanocomposites[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(11): 15267–15276.
- [19] SUN R, LI X, XIA A L, et al. Hexagonal SrFe₁₂O₁₉ ferrite with high saturation magnetization[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(12): 13551–13555.
- [20] MOHANTA O, SINGHBABU Y N, GIRI S K, et al. Degradation of Congo red pollutants using microwave derived SrFe₁₂O₁₉: An efficient magnetic photocatalyst under visible light[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 564: 78–83.
- [21] NIU M M, LIU J, SUN T L, et al. Effect of transition metal element substitution on magnetoelectric properties of BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 859: 158224.
- [22] HE J X, JIANG Z, LIU Y, et al. Enhanced multiferroic properties of Eu-Al Co-doped BFO nanomaterials for advanced ferroelectric applications[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(20): 31656–31670.
- [23] GHARBI M, SYLVESTRE A, DELLIS J L, et al. Dielectric behavior and negative capacitance in multidomain ferroelectric/dielectric Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃/SrTiO₃ superlattices[J]. *Phys Rev Materials*, 2024, 8(5): 054402.
- [24] GUO X T, SUN Y, LIU L L, et al. Effect of different ionic valence state doping on the structure and characteristic of BiFeO₃-BaTiO₃-based ceramics[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2024, 21(3): 1688–1699.
- [25] UR RAHMAN A, RAFIQ M A, MAAZ K, et al. Temperature induced delocalization of charge carriers and metallic phase in Co_{0.6}Sn_{0.4}Fe₂O₄ nanoparticles[J]. *J Appl Phys*, 2012, 112(6): 063718.
- [26] RAMACHANDRAN B, DIXIT A, NAIK R, et al. Charge transfer and electronic transitions in polycrystalline BiFeO₃[J]. *Phys Rev B*, 2010, 82: 012102.
- [27] BUZINARO M A P, COSTA B F O, IVANOV M S, et al. Investigations on the structural and magnetic properties of Ba_{1-x}Gd_xFe₁₂O₁₉ (0 ≤ x ≤ 0.15) nanoparticles[J]. *J Magn Magn Mater*, 2022, 555: 169340.
- [28] ZHANG S, CAO C X, SU S B, et al. Anisotropic exchange coupling interaction between hard-hard magnetic grains in sintered SrFe₁₂O₁₉ ferrites[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(4): 815–821.
- [29] PATTANAYAK R, GHOSH S P, PANIGRAHI S. Effect of grain size on exchange-spring mechanism of [BaFe₁₂O₁₉(BaM)-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(NBT)] magnetoelectric composite system[J]. *J Magn Magn Mater*, 2019, 482: 14–19.
- [30] LIU J, YU Z L, GUO X T, et al. Enhanced ferroelectric and magnetic properties of the 0–3 type BiFeO₃-BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ composite multiferroic material[J]. *J Magn Magn Mater*, 2023, 588: 171447.
- [31] KHAN M A, MUSTAFA G M, RIAZ S, et al. Tunability of magnetoelectric coupling in BiFeO₃-PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃-CoFe₂O₄ tri-phase composites for ultra-fast switching applications[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(13): 22576–22585.
- [32] KHALID A, SALEEM M, NASEEM S, et al. Magneto-electric coupling and multifunctionality in BiFeO₃-CoFe₂O₄ core-shell nano-composites[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(8): 12828–12836.
- [33] MIAH M J, KHAN M N I, HOSSAIN A K M A. Weak ferromagnetism and magnetoelectric effect in multiferroic $x\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3-(1-x)\text{BiFe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$ relaxors[J]. *J Magn Magn Mater*, 2016, 401: 600–611.
- [34] FATEMA M, DIN RATHER M U, AHMAD MALA N, et al. Structural analysis, ferroic properties with enhanced magnetoelectric coupling in novel (1-x)BiFeO₃-(x)GdFeO₃ nanocomposites[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 976: 173268.

作者贡献声明:

刘 娟: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿

王鹏宇: 调查研究、数据管理、绘制图表

余子龙: 分析/综合数据并推导结论、审阅与修订

夏爱林: 监督指导、提供资源、获取资助、项目管理

Ferroelectric and Magnetic Properties of BiFeO₃-BaTiO₃/SrFe₁₂O₁₉ Composite Multiferroic Ceramics

LIU Juan, WANG Pengyu, YU Zilong, XIA Ailin

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China)

Extended Abstract

Introduction Multiferroic materials, which exhibit two or more primary iron orders (such as ferroelectricity and ferromagnetism), hold a significant potential in sensing and storage applications. BiFeO₃ stands as the most representative room-temperature single-phase multiferroic material. Its ferroelectricity originates from lattice distortion caused by the 6s² lone-pair electrons of Bi³⁺ hybridizing with O 2p, while magnetism arises from Fe—O—Fe super-exchange. However, its narrow bandgap results in high leakage current and coercive field, making ferroelectric characterization challenging. Also, the periodic arrangement of G-type

antiferromagnetic structures renders it macroscopically non-magnetic with a weak magnetoelectric coupling. Researchers develop some methods such as ion substitution and process optimization, among which composites with magnetic materials are effective in inducing magnetism and enhancing magnetoelectric coupling. M-type strontium ferrite (*i.e.*, SrFe₁₂O₁₉, abbreviated as SrM) as a typical permanent magnet with high saturation magnetization has attracted attention due to its complex magnetic structure that can induce ferroelectric polarization, but its high leakage current limits its application in electrically controlled magnetism. To address this issue, this study was to introduce SrM into the BiFeO₃ matrix to enhance magnetism and magnetoelectric coupling. To overcome the high leakage current of pure BiFeO₃, we selected 0.75BiFeO₃–0.25BaTiO₃ (BFO–BTO) with superior iron-voltage properties as a ferroelectric matrix. We prepared a series of (1–*x*)(BFO–BTO)/*x*SrM composite multiferroic ceramics *via* solid-state reaction and systematically investigated the evolution of their structural, ferroelectric, magnetic, and magnetoelectric coupling properties.

Methods In this study, (1–*x*)(BFO–BTO)/*x*SrM composite ceramics were synthesized by a solid-state reaction method. Bi₂O₃, Fe₂O₃, SrCO₃, BaCO₃, and TiO₂ (all with purity ≥99.9%) were used as raw materials. The materials were weighed in stoichiometric proportions after drying and ground in deionized water for 24 h. The slurries were dried and sieved, then subjected to pre-sintering for BFO–BTO at 870 °C for 3 h and SrM at 1100 °C for 3 h. The resulting powders were mixed proportionally, ground again for 24 h, dried, granulated, and pressed into green bodies (10 mm diameter, 1–2 mm thickness), followed by sintering at 940 °C for 3 h. The sintered samples were polished and coated with silver paste, then fired at 700 °C for electrodes.

The crystal structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The surface morphology was determined by scanning electron microscopy (SEM), and the elemental distribution was analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS). After 30 min polarization in a DC electric field of 40 kV/cm, the samples underwent performance testing. The dielectric properties were obtained by an impedance analyzer with a high-temperature testing system. The room-temperature ferroelectric properties were measured by a ferroelectric analyzer. The room-temperature magnetic properties before and after polarization were determined by a vibrating sample magnetometer (±20 kOe). The linear magnetoelectric coupling coefficient was determined by a magnetoelectric effect measurement system (at a test frequency of 2 kHz, DC bias magnetic fields of 0–3 kOe, and an AC excitation magnetic field of 1.07 Oe). The coupling coefficient was calculated based on $\alpha_{ME} = \delta V / (\delta H t)$.

Results and discussion The structure, electrical, magnetic and magnetoelectric coupling properties of BFO–BTO/SrM composite ceramics are systematically investigated. The XRD patterns indicate that the composite consists of coexisting perovskite-type BFO–BTO and hexagonal SrM phases. The proportion of rhombohedral *R3c* phase in BFO–BTO gradually increases, while the tetragonal *P4mm* phase decreases as the SrM content increases, demonstrating that SrM addition affects the phase composition of BFO–BTO. The Rietveld refinement results are in reasonable agreement with the XRD patterns. The backscattered electron imaging reveals that the SrM phase (dark region) is uniformly distributed within the BFO–BTO matrix (bright region), exhibiting a point-like dispersion at a low doping and aggregation at a high doping. The surface scanning confirms a minor interphase element diffusion between the two phases. The average grain size of BFO–BTO increases from 0.80 μm to 1.53 μm with increasing the SrM content. The XPS spectra reveal that Fe in all the samples exists in mixed valence states of Fe²⁺/Fe³⁺, with the valence ratio showing a minimal variation upon SrM addition. The oxygen vacancy concentration has a slight increase as the SrM content increases, remaining in the range of 45%–56%.

The dielectric properties show that the dielectric constant and loss increase gradually with the increase of SrM content, which is attributed to the Maxwell–Wagner interface polarization effect. Two dielectric anomaly peaks appear in the high temperature dielectric spectra at 510 °C and 600 °C, corresponding to the Curie temperature of SrM and the BFO–BTO ferroelectric phase transition temperature, respectively. The ferroelectric measurements demonstrate that a moderate content of SrM (*i.e.*, *x*=0.015) optimizes the ferroelectric properties, achieving a remanent polarization of 27.33 μC·cm^{–2}. However, the excessive content of SrM causes a sharp increase in leakage current and ferroelectric deterioration. The PFM analysis confirms that SrM addition weakens the polarization response. The results of magnetic property tests reveal that the magnetization strength of the composite material increases significantly with the increase of SrM content. As *x*=0.015, the saturation magnetization reaches 4.15 emu·g^{–1}, which exceeds that of pure BFO–BTO (*i.e.*, 0.4 emu·g^{–1}). The sample exhibits a pronounced magnetic anisotropy, with a parallel magnetization outperforming perpendicular magnetization. After poling treatment, the remanence of the sample changes markedly, indicating the presence of stress/charge-mediated magnetoelectric coupling. The results of magnetoelectric coupling tests demonstrate that the coupling coefficient exhibits an initial increase and a subsequent decrease with increasing SrM content, reaching a maximum of 0.72 mV·cm^{–1}·Oe^{–1} as *x*=0.035. An appropriate incorporation of SrM enhances strain-mediated magnetoelectric coupling, whereas the excessive addition degrades the piezoelectric performance and weakens the coupling effect. Compared with the similar studies, this system demonstrates a superior comprehensive performance optimization.

Conclusions This study prepared (1–*x*)BFO–BTO/*x*SrM composite multiferroic ceramics. The results showed that the introduction of SrM could modulate the phase composition, with the optimized ferroelectric performance (*i.e.*, *P*_r=27.33 μC·cm^{–2}) as *x*=0.015 and the maximum magnetoelectric coupling coefficient (*i.e.*, 0.72 mV·cm^{–1}·Oe^{–1}) as *x*=0.035. The material could demonstrate potential applications in storage, sensing and related fields.

Keywords composite multiferroic ceramics; ferroelectricity; magnetism; magnetoelectric coupling effect