

Co 含量对  $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  样品多铁性的影响

毛翔宇 邹保文 孙慧 陈春燕 陈小兵

Effects of Co-doping on multiferroic properties of  $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  ceramics

Mao Xiang-Yu Zou Bao-Wen Sun Hui Chen Chun-Yan Chen Xiao-Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Pr 含量对  $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$  室温多铁性的影响

Effect of doping Pr on multiferroic properties of  $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$  ceramics at room temperature

物理学报.2014, 63(14): 147701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147701>

Si 掺杂  $\text{HfO}_2$  薄膜的铁电和反铁电性质

Ferroelectric and antiferroelectric properties of Si-doped  $\text{HfO}_2$  thin films

物理学报.2014, 63(11): 117703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117703>

应变作用下量子顺电材料  $\text{EuTiO}_3$  的磁电性质

Magnetoelectric properties of quantum paraelectric  $\text{EuTiO}_3$  materials on the strain effect

物理学报.2012, 61(9): 097702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.097702>

La 诱导  $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  反铁电介电弛豫研究

Dielectric relaxation of  $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  antiferroelectric ceramics induced by lanthanum doping

物理学报.2011, 60(1): 017701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.017701>

# Co含量对 $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 样品多铁性的影响\*

毛翔宇 邹保文 孙慧 陈春燕 陈小兵†

(扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

(2015年5月24日收到; 2015年7月20日收到修改稿)

用固相工艺制备了 $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  (BFCT- $x$ ,  $x = 0, 0.2, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.6, 1.8,$  和  $2.0$ ) 多铁陶瓷样品, 样品X射线谱分析发现, 随着Co含量的增加, 样品晶格常数出现了先增大后减小的变化. 室温下, BFCT-0.6样品呈现出相对较高的饱和磁化强度,  $2M_s$  约为  $4.49 \text{ emu/g}$ , BFCT-1.0具有最高的剩余磁化强度,  $2M_r$  约为  $0.89 \text{ emu/g}$ . Co含量在  $0.2 \leq x \leq 1.2$  范围内, 随着Co含量的增加样品顺磁—铁磁相变温度从  $752 \text{ K}$  降至  $372 \text{ K}$ . 少量的Co改善了样品的铁电性能, 当  $x = 0.6$  时样品样品的铁电性能最佳, 随着含量增大样品铁电性能下降, 但当  $x > 1.2$  时样品的铁电性能又得到了改善.

**关键词:** 层状钙钛矿, 陶瓷, 多铁性, 介电性能

**PACS:** 77.80.-e, 01.40.-d, 01.50.Pa

**DOI:** 10.7498/aps.64.217701

## 1 引言

单相多铁性材料是指同时表现出铁电性和磁性的单相化合物, 并且铁电性与磁性之间存在磁电耦合效应, 从而可能实现铁电性和磁性的相互调控<sup>[1]</sup>. 因此, 多铁性材料是一种新型多功能材料, 在自旋电子学, 信息存储和传感器等方面的具有重要的潜在应用价值<sup>[2,3]</sup>. 目前, 单相多铁材料的研究主要集中在钙钛矿结构的氧化物上, 钙钛矿氧化物中B位离子一般是具有空d轨道的过渡金属离子(亦即具有 $d^0$ 构型的离子), 如 $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  和  $\text{W}^{6+}$  等, 具有 $d^0$ 构型的过渡金属离子对于铁电体来说是必须的. 磁性氧化物需要具有轨道未完全填满的过渡金属离子, 如 $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  等离子, 它们都具有未完全填满的d轨道, 其氧化物是典型的磁性材料, 铁电性和磁性过渡金属氧化物对过渡金属离子d轨道填充方式的不同要求导致了这两种有序状态的互斥性<sup>[4]</sup>.

为了探索在单相材料中集成多铁性, 铋层状钙钛矿结构(Aurivillius相)的多铁材料引起人们的关注<sup>[5-9]</sup>. Aurivillius相属于钙钛矿结构的层状衍生结构或共生结构, 它们之间有着类似的特征, 结构是在2层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层之间钙钛矿沿 $c$ 方向的排列, 通式为 $\text{Bi}_4\text{Bi}_{n-3}\text{Ti}_3\text{Fe}_{n-3}\text{O}_{3n+3}$  ( $n \geq 4$ ), 也可写成 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + m\text{BiFeO}_3$  ( $m = 1, 2, 3, \dots$ )<sup>[10]</sup>. 层状钙钛矿多铁材料是由具有良好铁电、介电性能可以用作于铁电存储器、高温压电材料的3层铋系层状铁电材料 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO)<sup>[11]</sup>与 $m$ 个被广泛研究具有磁电效应的钙钛矿多铁材料 $\text{BiFeO}_3$ <sup>[1,12]</sup>在离子层面组合而成, 当 $m$ 取不同的值时可以构成 $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  ( $m = 1$ )<sup>[13]</sup>,  $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  ( $m = 2$ ) 和 $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$  ( $m = 3$ ) 等化合物<sup>[8,9]</sup>.

近年来, 层状多铁材料的研究方面在 $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (BFTO,  $m = 1$ )结构为基的体系上做了许多工作. 实际上BFTO样品基本物理性能已被报道了多年<sup>[13]</sup>, 其磁性源于 $\text{Fe}^{3+}$ -O- $\text{Fe}^{3+}$  的交换作用, 理论上表现出反铁磁性(AFM), 并且

\* 国家自然科学基金(批准号: 51402256, 11374227)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [xbchen@yzu.edu.cn](mailto:xbchen@yzu.edu.cn)

实验上也得证实, 早期文献就报道了BFTO样品反铁性—顺磁的Neel温度( $T_N$ )和铁电相变温度( $T_c$ )分别在80 K和1000 K附近<sup>[7,13]</sup>. 我们在研究BFTO样品时发现, 室温下样品具有弱磁性, 通过介电等研究发现其弱磁性与高温制备过程中Fe变价, 形成了 $Fe^{2+}$ -O- $Fe^{3+}$ 的耦合有关<sup>[14]</sup>. 另外, 我们在研究 $Bi_5Fe_{1-x}Co_xTi_3O_{15}$ 样品时发现,  $Bi_5Fe_{0.5}Co_{0.5}Ti_3O_{15}$ 样品室温以上同时具有了铁电性和铁磁性, 当 $Fe : Co = 1 : 1$ 时不仅将样品铁磁性提高3个数量级, 而且对改善样品的铁电性也有积极意义<sup>[15]</sup>. Yang等报道BFTO的磁性为短程反铁磁相互作用中占主导的顺磁态的体现<sup>[16]</sup>, 此外他们还报道含有2层磁性离子层的 $Bi_6FeCoTi_3O_{18}$ 和 $Bi_5LaFeCoTi_3O_{18}$ 样品室温以上的铁磁性, 认为样品的铁磁性来源于Co-O和Fe-O八面体倾斜导致的Fe-O基和Co-O基次晶格反对称的Dzyaloshinskii-Moriya (DM)相互作用<sup>[17]</sup>. 从现有文献来看,  $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$  ( $m = 2$ )基材料的研究还是比较少的, 并且层状多铁材料的磁性来源还存在争议<sup>[18]</sup>. 另外, 我们在研究 $Bi_6Fe_{2-x}Co_xTi_3O_{18}$  ( $x = 0, 0.6, 1.0, \text{和} 2.0$ )时发现, 样品铁电性能和铁磁性能最佳比例并非在 $Fe : Co = 1 : 1$ 时<sup>[19]</sup>, 所以有必要对层状多铁材料进行更为广泛的研究.

本文研究了 $Bi_6Fe_{2-x}Co_xTi_3O_{18}$  (BFCT- $x$ ,  $x = 0-2.0$ )样品室温下的磁性, 铁电性以及样品的相变等, 并分析比较了样品多铁电性与Co含量的关系.

## 2 实验

用传统的固相烧结工艺制备了 $Bi_6Fe_{2-x}Co_xTi_3O_{18}$  (BFCT- $x$ ,  $x = 0, 0.2, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.6, 1.8$  和  $2.0$ )陶瓷样品, X衍射(XRD)测量结果显示, 样品为单一层状钙钛矿结构, 没有发现明显的二次相<sup>[19]</sup>. 用振动样品磁强计(VSM, EV-7, ADE Co., USA)测量了样品相关磁学性能. 用于铁电和介电性能测量的样品分别被磨至约0.2和0.7 mm, 用LC铁电分析仪(Radiant Technology)测量样品的铁电性能和宽频介电仪(Novocontrol Technologies, Germany)测量了BFCT- $x$ 样品的变温介电性能温度范围从370至1070 K, 升温速率约1 K/min. 用差示扫描量热仪(DSC, DSC204F1 Netzsch Germany)测量了样品的热性能, 升温速率约为10 K/min.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 微观结构

图1(a), (b)为根据BFCT- $x$ 样品XRD结果<sup>[19]</sup>, 利用JADE软件计算的样品晶格常数随Co含量变化的曲线. BFCT-0样品晶格常数分别为 $a = 0.5488$  nm,  $b = 0.5516$  nm 和  $c = 5.0065$  nm 与先前文献报道基本一致<sup>[20]</sup>. 图1(a)和(b)可以清楚看出, 随着Co含量的增加BFCT- $x$ 样品晶格常数

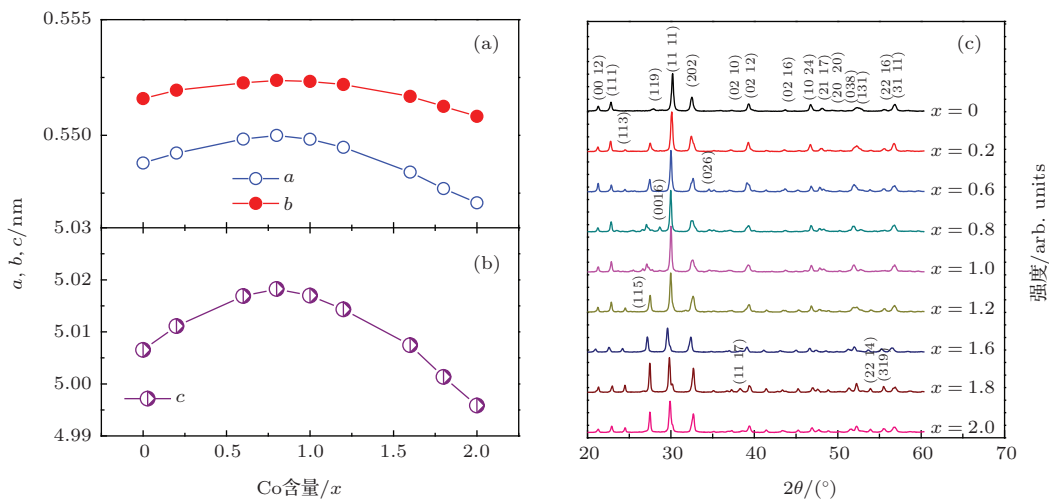


图1 (网刊彩色) (a)和(b) BFCT- $x$  ( $x = 0-2.0$ )晶格常数随Co含量变化; (c) XRD谱线<sup>[19]</sup>

Fig. 1. (color online) (a) and (b) The lattice parameter of BFCT- $x$  ceramics and (c) the XRD patterns of BFCT- $x$  ceramics<sup>[19]</sup>.

出现了先增大后减小的变化, 并且都在  $x = 0.6$  附近达到了最大值. 在BFCT- $x$ 样品中  $\text{Co}^{3+}$  的离子半径为  $0.0545 \text{ nm}$  小于  $\text{Fe}^{3+}$  离子半径 ( $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.0550 \text{ nm}$ ) [21], 而在小量Co取代Fe出现了晶格常数的增大, 这可能与  $\text{Co}^{3+}$  的磁矩小于  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$  磁矩  $5.92 \mu\text{B}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  磁矩  $4.90 \mu\text{B}$ ) [22], 使Fe-O-Co之间的距离大于Fe-O-Fe [23], 导致样品在小量取代时晶格常数增大, 而随着Co含量的进一步增大, Co离子半径影响着主导作用造成晶格常数的减小.

### 3.2 磁性能

图2(a)—(d)为样品室温下的磁滞回线. 图2(a)为BFCT-0, BFCT-1.8和BFCT-2.0样品磁化强度( $M$ )随线性场的变化, 表现为顺磁态.

图2(b)—(d)表明BFCT- $x$  ( $x = 0.2, 0.6, 0.8, 1.0,$  和  $1.2$ ) 样品在室温下呈现出典型的铁磁特征. BFCT-0.2—1.0样品显示出饱和磁化( $M_s$ ) 回线, 而BFCT-1.2样品在外加磁场为  $10 \text{ kOe}$  ( $1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$ ) 时远没有达到饱和. BFCT-1.6的  $M-H$  曲线则几乎是顺磁态, 但回线中心放大图表明样品存在很弱的磁性(图3(d)). 样品的  $2M_s$  和  $2M_r$  (剩余磁化强度) 的最大值分别为  $4.49 \text{ emu/g}$  ( $x = 0.6$ ) 和  $0.89 \text{ emu/g}$  ( $x = 1.0$ ). 在BFCT-0/BFCT-2.0样品中氧八面体中心为  $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  随机分布导致了局部的Fe-O/Co-O团簇, 相邻的Fe-O/Co-O团簇又形成了局部Fe-O-Fe/Co-O-Co交换作用, 而这种交换作用为AFM耦合, 室温下表现为顺磁态 [12,24]. 在BFCT- $x$ 样品中  $\text{Co}^{3+}$  的磁矩小于  $\text{Fe}^{3+}$ , 随着Co含量的增大样品的磁性

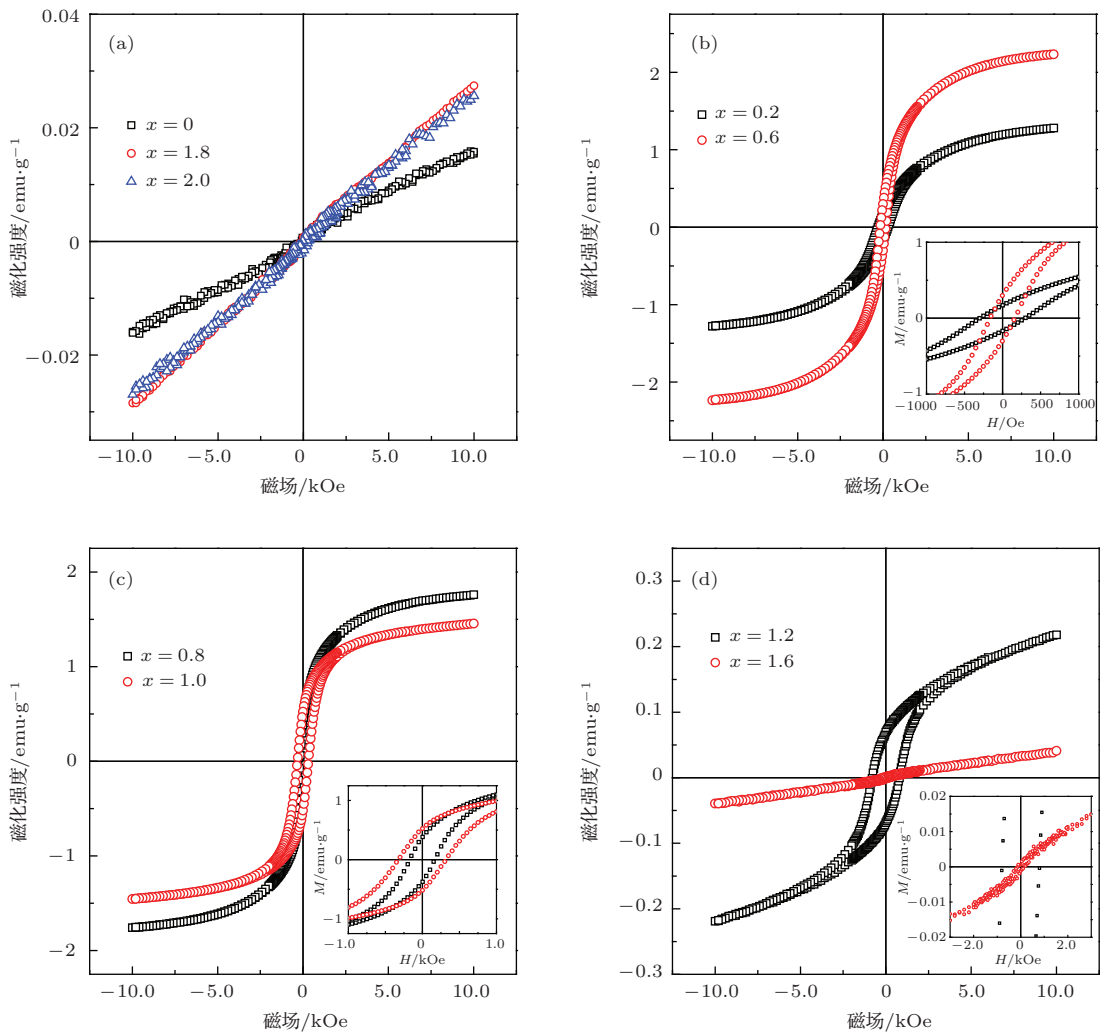


图2 (网刊彩色)(a)—(d) BFCT- $x$  ( $x = 0, 0.2, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.6, 1.8,$  和  $2.0$ ) 陶瓷样品的磁化强度曲线(插图: (b)—(d)  $M-H$  曲线的中间部分放大图)

Fig. 2. (color online) (a)—(d) Magnetization curves of the BFCT- $x$  ( $x = 0, 0.2, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.6, 1.8,$  and  $2.0$ ) ceramics, inset: (b)—(d) the enlarged central part of the  $M-H$  curve.

能不可能是Co自身磁矩提高材料的磁性能. 在BFCT- $x$ 样品中当 $x \neq 0$ 和 $x \neq 2.0$ 时,  $\text{FeO}_6$ 和 $\text{CoO}_6$ 八面体是随机分布的, 这样就容易引起局部的Fe-O团簇和Co-O团簇, 这些团簇可能出现在相邻的位置, 因此除了Fe-O-Fe耦合以外在局部还形成了Fe-O-Co耦合和Co-O-Co耦合. 随着Co含量的增加Fe-O-Co耦合概率增大, 导致亚铁磁结构, 使得样品的铁磁性能改善[25]. 但随着Co含量的进一步增加( $x > 1$ )  $\text{Fe}^{3+}$ -O- $\text{Co}^{3+}$ 交互作用的概率减小,  $\text{Co}^{3+}$ -O- $\text{Co}^{3+}$ 交互作用的概率增大, 导致样品的铁磁性能的下降, 样品室温下从铁磁态变为顺磁态. 比较不同磁性离子层的多铁材料 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$  ( $m = 1$ ,  $2M_r = 2.3 \text{ memu/g}$ [15])样品和 $\text{Bi}_6\text{FeCoTi}_3\text{O}_{18}$  ( $m = 2$ ,  $2M_r = 890 \text{ memu/g}$ )样品的磁性能可以看出,  $\text{Bi}_6\text{FeCoTi}_3\text{O}_{18}$ (BFCT-1.0)样品的 $2M_r$ 比 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 样品提高了2个数量级, 含有2层磁性离子层BFCT-1.0样品铁磁性得到改善主要原因是由于样品中 $\text{Fe}^{3+}$ -O- $\text{Co}^{3+}$ 耦合概率得到了提高. 耦合概率源于以下2个方面: 1) BFCT-1.0样品晶格结构中的Fe/Co含量是 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 中的两倍; 2)  $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 样品中只含有单层磁性离子层, Fe-O-Co耦合只能 $a/b$ 平面内[26], 而 $\text{Bi}_6\text{FeCoTi}_3\text{O}_{18}$ 中具有2层磁性离子层, Fe-O-Co耦合不仅存在于 $a/b$ 平面, 而且也能存在于 $c$ 轴方向.

图3是样品变温磁性测量结果(从室温至823 K, 用VSM测量). 从图3插图(部分样品的 $M$ - $T$ 曲线)可以看出, 在500 Oe磁场下随着温度增大样品出现了明显的铁磁(FM)-顺磁相变(PM). BFCT- $x$ 样品的 $T_{MC}$ 随Co含量( $x = 0.2$ —1.2)变化如图3所示. 从图中可以看出样品的 $T_{MC}$ 随Co含量的增加出现几乎线性下降的变化, 当 $x$ 从0.2增加到1.2时, 样品的 $T_{MC}$ 从752 K下降到372 K. Co取代Fe引起样品铁磁性和相变温度的改变的原因是因为样品磁结构的改变, 具体的说也就是: 当 $\text{Co}^{3+}$ 部分替代 $\text{Fe}^{3+}$ 时, 在BFCT- $x$ 样品中可能存在局域的Fe-O-Co磁耦合, 破坏了BFCT-0样品中原有的Fe-O-Fe反铁磁磁性结构, 形成亚铁磁结构, 使样品的磁性大幅度增强; 另外, 因 $\text{Co}^{3+}$ 的磁矩小于 $\text{Fe}^{3+}$ , 使Fe-O-Co之间的距离大于Fe-O-Fe, 导致Fe-O-Co交换作用减弱使得 $T_{MC}$ 下降[23].

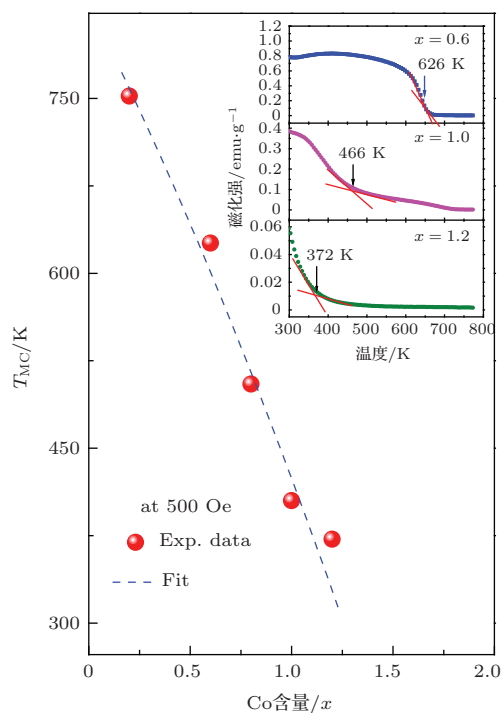


图3 (网刊彩色). BFCT- $x$  ( $x = 0.2$ —1.2)陶瓷样品 $T_{MC}$ 随Co含量的变化(插图:  $x = 0.6, 1.0,$ 和 $1.2$ 样品的 $M$ - $T$ 曲线)

Fig. 3. (color online) Dependence of  $T_{MC}$  of BFCT- $x$  ( $x = 0.2$ —1.2) ceramics on Co content and  $M$ - $T$  curves of  $x = 0.6, 1.0,$  and  $1.2$  samples.

### 3.3 铁电性能

图4为在测量电场为200 kV/cm时室温下BFCT- $x$ 样品铁电性能测量结果, 从图中可以看出尽管样品的铁电回线未能达到饱和, 但所有样品都表现出铁电特征, 样品的剩余极化强度( $2P_r$ )的最大值和最小值分别为 $8.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $x = 0.6$ )和 $1.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $x = 1.2$ ). 另外, 从样品铁电回线形状来看存在的漏电流现象, 为了进一步证实样品室温的铁电性, 我们也对样品进行了PUND测量. 从表1可以看出, 用PUND测量的铁电结果略小于铁电回线( $P$ - $E$ 曲线)的值, 进一步证实了样品的铁电性能与样品中Co含量有关. 小量Co取代Fe破坏了原有的Fe和Ti的铁电序, 但样品铁电性能得到改善, 这与降低了BFCT-0样品中的氧空位的有关[27,28]. BFCT-0样品中 $\text{Fe}^{3+}$ 在高温制备过程中, 容易变价形成 $\text{Fe}^{2+}$ , 产生氧空位造成样品的铁电性能下降, 而比较稳定 $\text{Co}^{3+}$ 取代 $\text{Fe}^{3+}$ 降低了样品中的氧空位的产生, 对样品的铁电性提高有积极意义, 这也可能是 $\text{Bi}_6\text{Co}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (BFCT-2.0)样品的铁电性能比 $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (BFCT-0)好的原因.

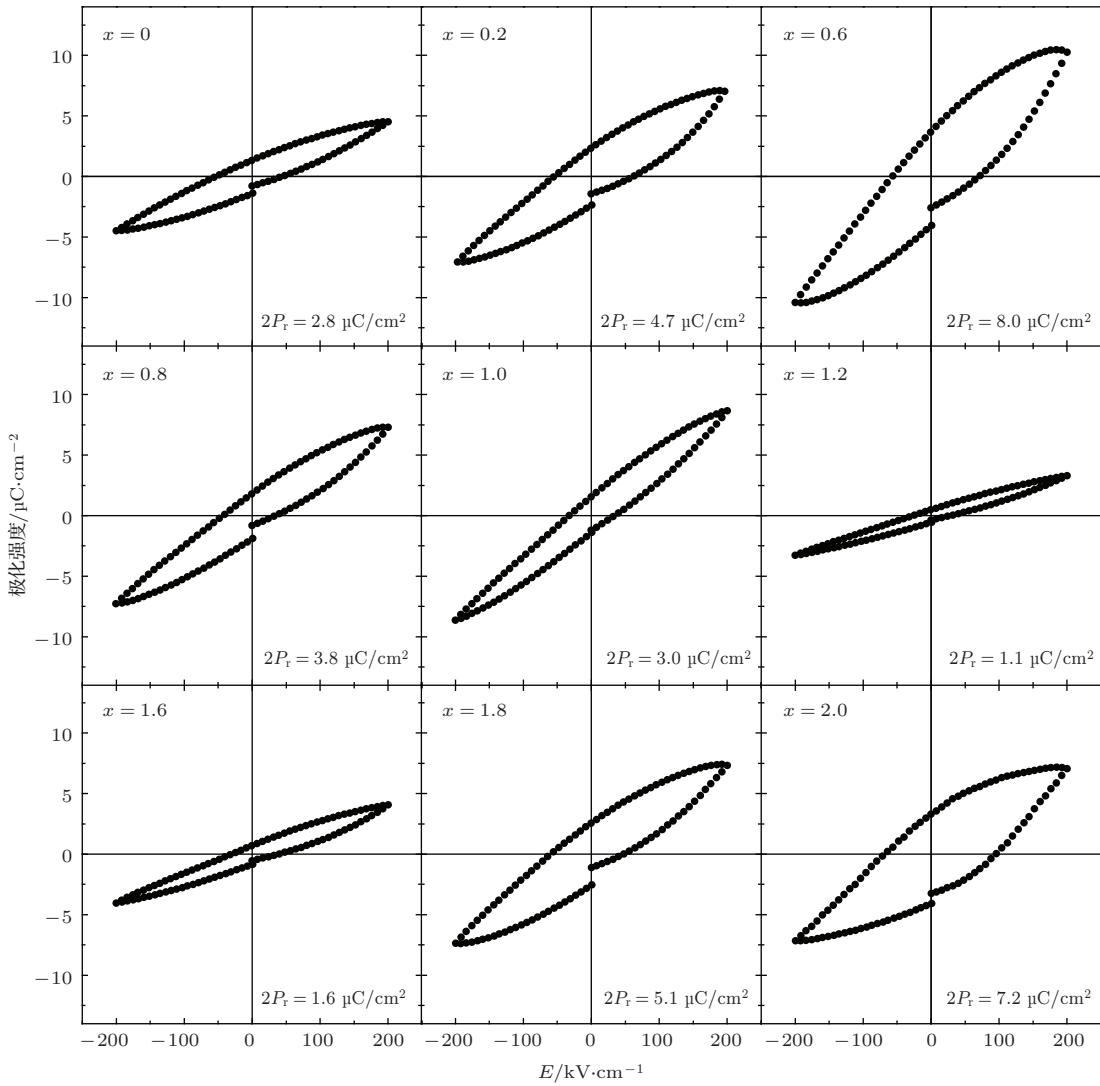


图4 BFCT- $x$  ( $x = 0—2.0$ ) 陶瓷样品室温铁电性能

Fig. 4. The RT polarization-electric field ( $P$ - $E$ ) hysteresis loops of the BFCT- $x$  sample.

表1 在外加电场为 200 kV/cm 下 BFCT- $x$  样品  $2P_r$  ( $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 测量结果

Table 1. the  $2P_r$  ( $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) of BFCT- $x$  sample measured at an electrical field of 200 kV/cm.

|           | $x = 0$ | $x = 0.2$ | $x = 0.6$ | $x = 0.8$ | $x = 1.0$ | $x = 1.2$ | $x = 1.6$ | $x = 1.8$ | $x = 2.0$ |
|-----------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $P$ - $E$ | 2.8     | 4.7       | 8.0       | 3.8       | 3.0       | 1.1       | 1.6       | 5.1       | 7.2       |
| PUND      | 2.5     | 4.5       | 7.3       | 3.3       | 2.8       | 1.0       | 1.5       | 4.9       | 7.1       |

### 3.4 介电和相变

图5是频率为500 kHz, BFCT- $x$  样品介电常数随温度变化曲线( $\epsilon$ - $T$ ). 从图5可以看出随着测量温度的升高样品的介电常数增大, 9个样品在930 K 以上都出现了介电峰. 从图5(a)可以看出, BFCT-0样品在670 K 附近有一个明显介电异常, 并随着 Co 含量的增加, 向高温方向移动也变得不

明显(如图5(a), (b)和(c)所示). 这样的介电异常在  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  样品介电测量中也被观察到, 被认为与氧空位等缺陷有关<sup>[14]</sup>. Co 含量对介电异常影响也进一步证实了, 少量 Co 取代 Fe 改善样品的铁电性能与降低了样品中的氧空位浓度有关. 图6为 BFCT-0 样品和 BFCT-1.0 样品热分析测量结果, 从图6 可以看出 BFCT-0 和 BFCT-1.0 样品分别在 978 K 和 1008 K 温度附近出现明显的吸热

峰. 文献报道BFCT-0样品铁电相变温度为977 K, 并且在铁电相变温度附近同时伴随着结构相变 [29].

样品吸热峰温度与介电峰的温度也很接近, 可以确定样品  $\epsilon$ - $T$  曲线的介电峰与样品铁电相变有关.

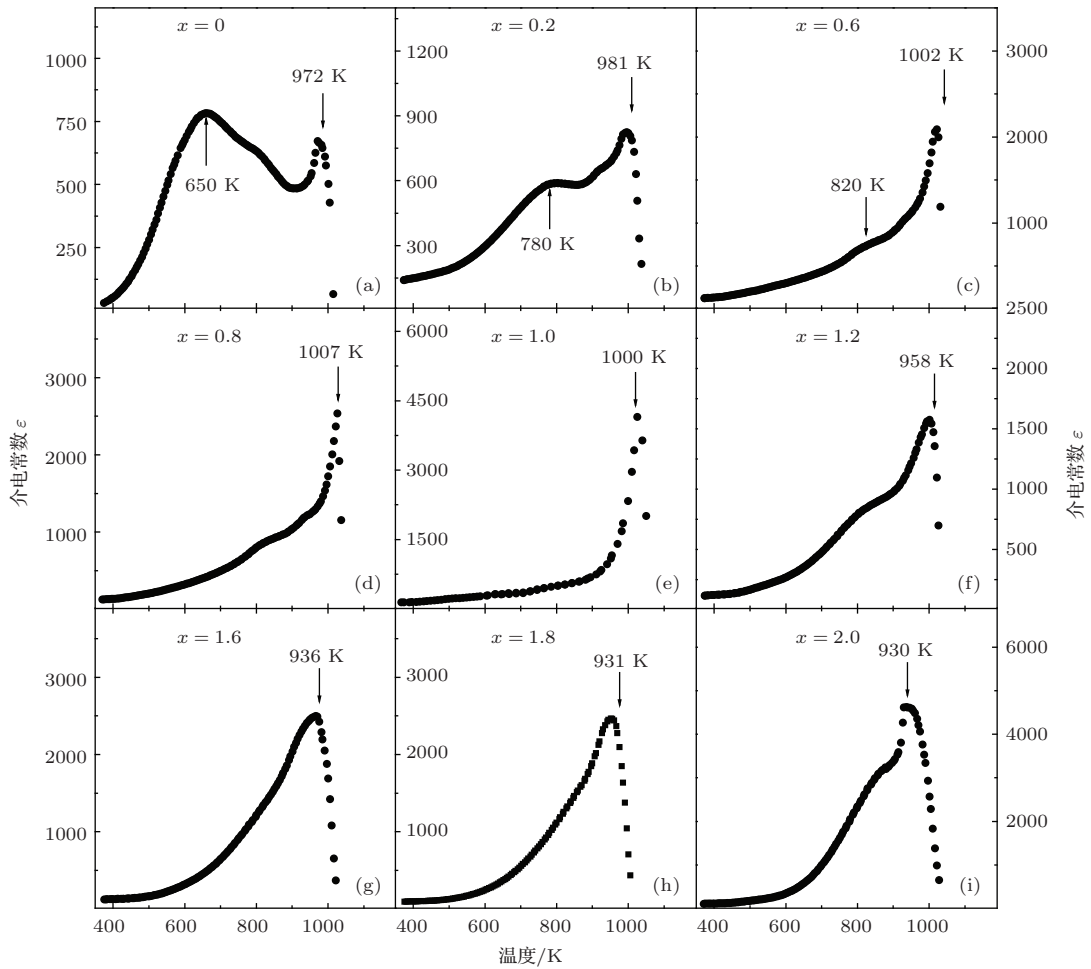


图5 BFCT- $x$  ( $x = 0-2.0$ )  $\epsilon$ - $T$  曲线

Fig. 5. The  $\epsilon$ - $T$  curves of the BFCT- $x$  ( $x = 0-2.0$ ) sample.

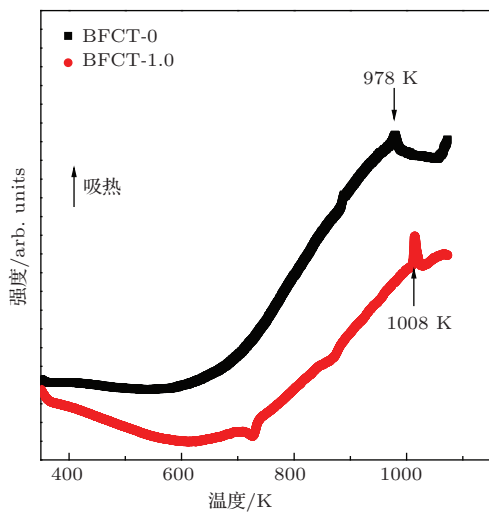


图6 (网刊彩色). BFCT-0和BFCT-1.0样品DSC测量结果

Fig. 6. (color online) The DSC curves of BFCT-0 and BFCT-1.0 samples.

图7为样品的 $2P_r$  (图8(a)), 铁电相变温度 ( $T_c$ ) (图7(b)) 和 $2M_r$  (图7(a)) 随Co含量变化关系. 从图7(a)和(b), 可以看出, 在小量掺杂时随着Co含量的增大样品的 $2P_r$ 增大,  $T_c$ 升高, 并且 $2P_r$ 在 $x = 0.6$ 时达到最大( $2P_r = 8.0 \mu C/cm^2$ ), 并随Co含量的增加出现了先下降再升高的变化; 而 $T_c$ 在 $x = 0.8$ 时达到最大( $T_c = 1007 K$ ), 随后出现随Co含量的增加单调下降的变化. 层状钙钛矿材料铁电相变温度 ( $T_c$ ) 随容忍因子  $t[t = (r_A + r_O)/\sqrt{2}(r_B + r_O)]$  的增大而升高 [30]. 在BFCT- $x$ 样品中 $Co^{3+}$ 的离子半径小于 $Fe^{3+}$ 离子半径, 即随Co含量的增大, 样品的 $t$ 变大, 样品 $T_c$ 随之增大, 但当 $x > 0.8$ 样品的铁电相变温度随Co含量的增加而下降的原因还不清楚, 有待进一步研究, 可能与Fe-O-Fe和Co-O-Co的键能、键

长的差异引起的晶格畸变等有关. 比较BFCT-0.8样品和BFCT-0.6样品的铁电性能发现, BFCT-0.8样品铁相变温度为1007 K比BFCT-0.6样品(1002 K)相变温度高5 K而其铁电性能却下降超过50%, 从 $8.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 下降到 $3.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 比较图7(a)和(b), 可以看出, 当 $0.6 < x \leq 1.0$ 范围内样品的铁磁性能出现了改善, 而铁电性下降. 文献报道,  $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 样品当 $\text{Fe} : \text{Co} = 1 : 1$ 附近最佳<sup>[15]</sup>, 并且磁性源于 $a/b$ 面内Fe-O-Co的耦合作用, 而层状钙钛矿材料铁电性能主要来源于 $a/b$ 面内<sup>[11]</sup>. 而BFCT- $x$ 样品含有2层磁性离子层在 $c$ 轴方向, 也产生了Fe-O-Co的耦合作用生产与 $a/b$ 面垂直的内磁场, 可能导致外电场对极化的作用减小造成了铁电性能下降, 当在 $x = 1.0$ 附近样品的铁磁性最强其对铁电性的影响更为明显, 造成了铁电性在 $x = 1.2$ 附近达到最小值, 另外, 当Co含量的进一步增加( $x > 1.2$ )样品的 $M_r$ 降低样品 $P_r$ 增大也可能与其内磁场减弱有关, 但磁性与电性的相互作用的机理还不清楚有待深入研究.

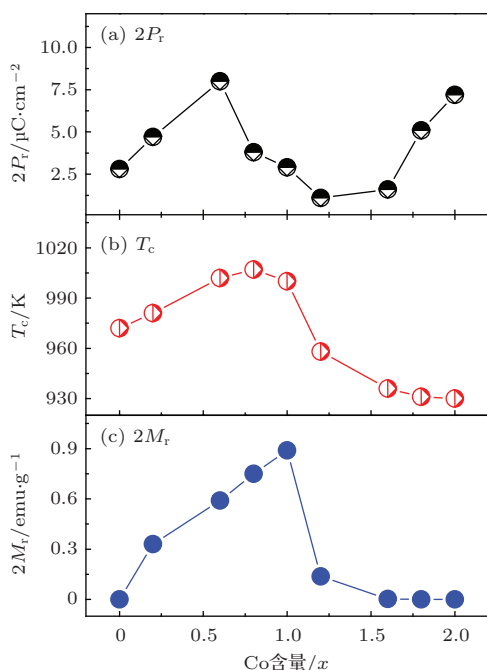


图7 (网刊彩色) Co含量对(a)  $2P_r$ , (b)  $T_c$ 和(c)  $2M_r$ 的影响

Fig. 7. (color online) Dependence of (a)  $2P_r$ , (b)  $T_c$  and  $2M_r$  of BFCT- $x$  ceramics on Co content  $x$ .

## 4 结 论

用固相工艺制备了 $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  ( $x = 0-2.0$ )样品, 由于Co的磁矩和离子半径小于Fe,

引起样品产生晶格畸变造成, 样品晶格常数随着 $x$ 的增加出现了先增大后下降的变化. 室温下, 样品的磁性能随Co含量的增大, 出现了先增大再降低的变化过程, 当 $x = 1.0$ 时,  $2M_r$ 达到最大值, 而磁相变温度几乎线性下降. 样品都具有铁电性, 并随着Co含量的增加, 样品的铁电性能出现了先增大后下降再增大的变化, 而样品的铁电相变温度先增大后下降. 样品铁电性能与铁磁性在 $\text{Fe} : \text{Co} = 1 : 1$ 附近出现铁磁性制约铁电性的现象, 但相关机理还不清楚有待进一步研究.

## 参考文献

- [1] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [2] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [3] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nature Mater.* **6** 21
- [4] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321
- [5] Dong X W, Wang K F, Wan J G, Zhu J S, Liu J M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 094101
- [6] Mao X Y, Wang W, Chen X B, Lu Y L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 082901
- [7] Snedden A, Hervoches C H, Lightfoot P 2003 *Phys. Rev. B* **67** 092102
- [8] Yuan B, Yang J, Song D P, Zuo X Z, Tang X W, Zhu X B, Dai J M, Song W H, Sun Y P 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 023907
- [9] Patwe S J, Achary S N, Manjanna J, Tyagi A K, Deshpande S K, Mishra S K, Krishna P S R, Shinde A B 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 122901
- [10] Kubel F, Schmid H 1992 *Ferroelectrics* **129** 101
- [11] Fouskova A, Cross L E 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 2834
- [12] Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014113
- [13] Singh R S, Bhimasankararn T, Kumar G S, Suryanarayana S V 1994 *Solid State Commun.* **91** 567
- [14] Mao X Y, Wang W, Chen X B 2008 *Solid State Commun.* **147** 186
- [15] Hu X, Wang W, Mao X Y, Chen X B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8160 (in Chinese) [胡星, 王伟, 毛翔宇, 陈小兵 2010 物理学报 **59** 8160]
- [16] Yang J, Tong W, Liu Z, Zhu X B, Dai J M, Song W H, I Yang Z R, Sun Y P 2012 *Phys. Rev. B* **86** 104410
- [17] Yang J, Yin L H, Liu Z, Zhu X B, Song W H, Dai J M, Yang Z R, Sun Y P 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 012402
- [18] Palizdar M, Comyn T P, Ward M B, Brown A P, Harrington J P, Kulkarni S, Keeney L, Roy S, Pemble M, Whatmore R, Quinn C, Kilcoyne S H, Bell A J 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 073919
- [19] Chen C Y, Hou S, Mao X Y, Chen X B 2013 *Mater. Sci. Forum* **745** 142



- [20] Yuan B, Yang J, Chen J, Zuo X Z, Yin L H, Tang X W, Zhu X B, Dai J M, Song W H, Sun Y P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 062413
- [21] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **32** 751
- [22] Rondinelli J M, Spaldin N A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 054409
- [23] Song G L, Luo Y P, Su J, Zhou X H, Chang F G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 097502 (in Chinese) [宋桂林, 罗艳萍, 苏健, 周晓辉, 常方高 2013 物理学报 **62** 097502]
- [24] Cai M Q, Liu J C, Yang G W, Cao Y L, Tan X, Yi X, Wang Y G, Wang L L, Hu W Y 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 154708
- [25] Zhang H, Liu Y J, Pan L H, Zhang Y 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 7141 (in Chinese) [张晖, 刘拥军, 潘丽华, 张瑜 2009 物理学报 **58** 7141]
- [26] Sun H, Lu X M, Xu T T, Su J, Jin Y M, Ju C C, Huang F Z, Zhu J S 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 124116
- [27] Mao X Y, Wei W, Hui S, Lu Y L, Chen X B 2012 *J. Mater. Sci.* **47** 2960
- [28] Liu Z, Yang J, Tang X W, Yin L H, Zhu X B, Dai J M, Sun Y P 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 122402
- [29] Li J B, Huang Y P, Rao G H, Liu G Y, Luo J, Chen J R, Liang J K 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 222903
- [30] Shimakawa Y, Kubo Y, Nakagawa Y, Goto S, Kamiyama T, Asano H, Izumi F 2000 *Phys. Rev. B* **61** 6559

# Effects of Co-doping on multiferroic properties of $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ ceramics\*

Mao Xiang-Yu Zou Bao-Wen Sun Hui Chen Chun-Yan Chen Xiao-Bing<sup>†</sup>

(College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

(Received 24 May 2015; revised manuscript received 20 July 2015)

## Abstract

Multiferroic materials have drawn increasing interest due to the coexistence of ferromagnetism (FM) and ferroelectricity (FE), which provides significant potentials for applications in spintronics, information storage, and sensors, etc. In this paper, the multiferroic  $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  (BFCT- $x$ ,  $x = 0-2.0$ ) ceramics are prepared by the solid-state reaction. The BFCT- $x$  samples belong to Aurivillius structure containing five perovskite layers clapped between two Bi-O layers. The lattice constants  $a$ ,  $b$ , and  $c$  of BFCT- $x$  samples increase simultaneously with increasing cobalt content up to 0.6 and then decrease with further addition of cobalt. The magnetic and ferroelectric properties, and their corresponding Curie temperatures are measured. At room temperature (RT), the magnetism of the BFCT-0, BFCT-1.8 and BFCT-2.0 samples can be understood by the presence of the antiferromagnetic (AFM) interaction with the dominant paramagnetism (PM) state, which is consistent with the linear behavior of the  $M$ - $H$  plot. The  $\text{Fe}^{3+}$ -O- $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Co}^{3+}$ -O- $\text{Co}^{3+}$  interactions present in the BFCT- $x$  samples lead to AFM. The BFCT-0.2–1.0 samples show saturated magnetic loops, while the BFCT-1.2 sample is far from saturation even under an applied magnetic field of 10 kOe. The  $M$ - $H$  curve of BFCT-1.6 sample shows a weak ferromagnetism. The Co content ( $x = 0.2-1.6$ ) dependences of  $2M_s$  and  $2M_r$  have been recorded. Both the  $2M_s$  and  $2M_r$  experience first-increase-then-decrease variation tendency with their maximal values of  $\sim 4.49$  emu/g and  $\sim 0.89$  emu/g located at  $x = 0.6$  and  $x = 1.0$ , respectively. As the cobalt content varies from  $x = 0.2$  to  $x = 1.2$ , the paramagnetic-ferromagnetic phase transition temperature ( $T_{\text{MC}}$ ) decreases from 752 to 372 K. At RT, the BFCT- $x$  samples are ferroelectric, and the maximum and minimum values of remnant polarization ( $2P_r$ ) are about  $8.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $x = 0.6$ ) and  $1.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $x = 1.2$ ), respectively. The  $2P_r$  of the BFCT-0.6 is about three times larger than that of  $\text{Bi}_5\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  ( $x = 0$ ) sample. Furthermore, the dependence of  $2P_r$  on Co content first increases with Co doping when  $x \leq 0.6$ , and decreases from  $x = 0.8$  to  $x = 1.2$ , and then increases again. The ferroelectric Curie temperature  $T_c$  of the BFCT- $x$  samples increases with increasing  $x$  up to 0.8 and then decreases with further increasing cobalt content. It is noteworthy that the  $T_c$  of BFCT-1.0 is 2 K lower than that of BFCT-0.6, while the  $2P_r$  decreases by 63%. It is seen that the  $2P_r$  and  $2M_r$  increase simultaneously with increasing Co content (below 0.6). When  $0.8 < x \leq 1.0$ , the  $2M_r$  increases while  $2P_r$  decreases with increasing Co content. After  $x > 1.2$ , the  $2M_r$  decreases while  $2P_r$  increases with increasing Co content. The repelling between the FE and FM as discussed above may result from the magnetic-crystalline and ferroelectric-crystalline anisotropy. The mechanism of this phenomenon is not quite clear and needs further investigation.

**Keywords:** Aurivillius structure, ceramics, multiferroic, dielectric properties

**PACS:** 77.80.-e, 01.40.-d, 01.50.Pa

**DOI:** 10.7498/aps.64.217701

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51402256, 11374227).

† Corresponding author. E-mail: [xbchen@yzu.edu.cn](mailto:xbchen@yzu.edu.cn)