

Co 掺杂 Bi₅Ti₃FeO₁₅ 多铁陶瓷的磁电性能

胡 星 王 伟 毛翔宇 陈小兵†

(扬州大学物理科学与技术学院,扬州 225002)

(2010 年 1 月 20 日收到;2010 年 3 月 15 日收到修改稿)

采用了传统的固相烧结工艺制备出 Bi₅Fe_{1-x}Co_xTi₃O₁₅ (BFCT-*x*, *x* = 0.0—0.6) 多铁陶瓷样品,研究了 Co 掺杂对 Bi₅FeTi₃O₁₅ (BFTO) 微观结构、铁电和磁性能的影响. X 射线衍射谱显示样品均已形成四层铋系层状钙钛矿相,且随着掺杂量的增加发生了结构变化. 拉曼光谱进一步证实掺入的 Co 占据了 *B* 位,并且 Co 的掺杂对 *B* 位离子的有序排列产生了影响. 掺杂后样品在室温下显示为铁磁性,磁性能得到了显著的改善,剩余磁化强度($2M_r$) 在掺杂量 *x* = 0.5 时达到最大值,为 2.3 memu/g,是未掺杂时的 1000 倍. 在不同 Co 含量下,BFCT-*x* 样品都具有铁电性,但随掺杂量 *x* 的增加,剩余极化强度($2P_r$) 呈现先增加,减小后又增加的趋势. 当掺杂量 *x* = 0.1 时,样品的铁电性能最好, $2P_r$ = 11 μC/cm²,比未掺杂时提高了 38.2%. 实验得到综合性能最佳的 Co 掺杂样品为 BFCT-0.5,在室温下能同时具备良好的铁电和铁磁性能.

关键词: 固相烧结, 多铁陶瓷, 剩余磁化, 剩余极化

PACC: 7550D, 7780

1. 引 言

磁电多铁材料是一种集铁电性和磁性于一体的材料. 该种材料可以实现磁与电的相互转换,在新型的信息存储器方面有着广阔的应用前景,同时其本身也蕴含着磁电耦合等丰富的物理问题引起了人们浓厚的研究兴趣^[1,2]. 在研制室温以上能够同时具有良好铁电、铁磁性材料的过程中,BiFeO₃ (BFO) 成为关注的热点. 它是少数在室温下可以同时呈现 G 型反铁磁有序和铁电有序的单相多铁材料之一^[3,4]. 但是制备 BFO 纯相材料困难,且样品中较高的氧空位浓度和 Fe²⁺ 的存在容易导致高漏导,从而破坏其铁电性能,这极大地限制了 BFO 的应用^[5,6].

近年来,在室温下低漏导的单相多铁材料 BFTO 受到了广泛的重视. 它可以看成是由具有铁磁性的结构单元 BFO 和具有良好铁电性的结构单元 Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO) 在原子层面上堆积而成^[7]. BTO 是一种典型的三层铋系层状钙钛矿铁电材料,具有较大的自发极化和相对高的居里温度^[8]. 这种材料所含的铋氧层有空间电荷库和绝缘层的作用,能够

有效地降低多铁材料的电导,改善漏流行为,从而保持了 BFO 内在的铁电性能^[9]. 因此,BFTO 在室温下具有良好的铁电性. BFTO 属于四层铋系钙钛矿多铁材料,即由铋氧层 (Bi₂O₂)²⁺ 和类钙钛矿层 (A_{*m-1*}B_{*m*}O_{3*m+1*})²⁻ 沿晶轴 *c* 方向交替排列而成^[7],每个类钙钛矿层中包含四个氧八面体 BO₆,一个 Fe³⁺ 和三个 Ti⁴⁺ 分别占据氧八面体的中心,但 FeO₆ 和 TiO₆ 八面体的相对位置不确定. 由于 BFTO 的磁性能与其 *B* 位磁性离子 Fe³⁺ 有关,对其变温磁性研究^[7]表明:BFTO 样品在低温下的磁性能来源于反铁磁 (AFM) 作用背景下的超顺磁态,因此室温下样品的铁磁性仍然很弱. 要能够使 BFTO 适用于实际应用,其磁性能还必须得到改善. 通常认为^[10]: 增加磁性离子之间的耦合可以提高材料的铁磁性,如果采用其他磁性离子部分替代 BFTO 中的 Fe³⁺,也许可以促进样品内不同磁性离子之间的耦合,从而改善 BFTO 的磁性能.

据此,我们对 BFTO 进行了 *B* 位掺杂,用等价的磁性离子 Co³⁺ 离子来替代部分 Fe³⁺ 离子. 采用传统的固相烧结工艺制备了 BFCT-*x* (*x* = 0.0—0.6) 陶瓷样品,掺杂后发现样品的磁性能和铁电性能都得到了提高. 为了验证其磁性能提高是否与 Co³⁺ 和 Fe³⁺

† 通讯联系人. E-mail: xbchen@yzu.edu.cn

之间的耦合有关以及寻找综合性能最佳的铁钴含量比,比较了不同 Co 含量对样品微观结构、铁电和磁性能的影响.

2. 实 验

采用传统的固相烧结工艺制备 BFCT- x 陶瓷样品. 实验选用了纯度为 99% 的 Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 和纯度为 98% 的 TiO_2 为原料,按 $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6$ 的化学计量比称重. 为了补偿烧结过程中由于 Bi 挥发造成的损失, Bi_2O_3 过量 3%. 将所称取的这些氧化物混合,球磨 24 h, 经烘干,在 800°C 下预合成 6 h 之后重新研磨,压制直径约 12 mm, 厚约 1 mm 的圆片,并在 $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ 条件下,烧结 4 h 制成 BFCT- x 样品. 对烧结后的样品再进行减薄、抛光等处理,制备成可进行微观结构分析和磁性能测量的样品. 并将厚度约为 0.20 mm 样品的表面涂上氧化银浆,在 500°C 还原 4 h 制成电极,用于进行铁电性能测量.

用 X 射线衍射仪 (XDR, 日本 Mac Science 公司, M03XHF₂₂型, Cu 靶, $\lambda = 0.154056\text{ nm}$) 测定了陶瓷样品的晶体结构; 用 Raman 光谱仪 (英国 Renishaw 公司, inVia 型) 测量了样品的 Raman 光谱; 用振动样品磁强计 (VSM, 美国 ADE 公司, EV7 型) 测量了样品在室温下的磁性能; 用铁电性能测试仪 (美国 Radiant Technolog 公司, RT6000A 型) 测量了样品在室温下的铁电性能.

3. 结果与讨论

3.1. 微观结构

图 1 为 BFCT- x ($x = 0.0\text{--}0.6$) 陶瓷样品在室温下的 X 射线衍射 (XRD) 谱. 由图可见, Co 掺杂后样品的 XRD 谱形状与 BFTO ($x = 0.0$) 都能较好的对应,说明所有样品均已形成四层铋系钙钛矿相. BFTO ($x = 0.0$) 在常温下属于空间群为 $A2_1am$ 的正

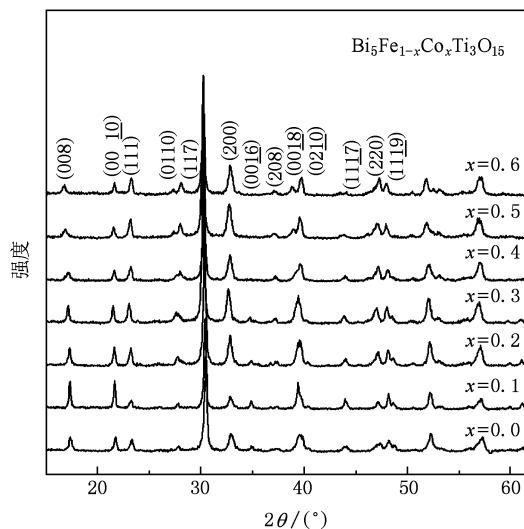


图 1 BFCT- x ($x = 0.0\text{--}0.6$) 样品的 X 射线衍射谱

交晶系^[11], 得到其晶格常数分别为 $a = 0.5430\text{ nm}$, $b = 0.5457\text{ nm}$, $c = 4.1098\text{ nm}$, 和文献中所报道的结果基本一致^[7,11]. 用 $A2_1am$ 空间群估算 Co 掺杂的样品晶格常数 (如表 1 所示), 可以看出: 当 Co 掺入后, 晶格常数 a, b 变化并不明显, 但晶格常数 c 显著增大, 这也可以从 (008), (0010) 和 (0018) 三个衍射峰的位置随 Co 含量的增加向低角度移动明显看出. 另外, 随着 Co 含量的增加, 一些衍射峰的位置和峰强都发生了变化, 意味着材料产生了结构变化. Co 的掺杂量 $x \geq 0.2$ 时, 衍射峰 (008), (0010), (0016) 和 (1117) 开始逐渐减弱, 当掺杂量 x 达到 0.5 和 0.6 时, 原来与 (0210) 峰几乎重合的 (0018) 衍射峰也分离出来, 向低角度移动, 并且在 (117) 峰的左边出现了新的衍射峰, 说明此时样品向对称性比 $A2_1am$ 正交晶系更低的结构转变. 这和文献 [12] 报道的固相烧结法制备 Mn 掺 BFTO 结果类似: 当 Mn 掺杂量达到 0.5 时, 样品结构已经开始偏离 $A2_1am$ 正交晶系. 通过 Jade 分析, 发现新的衍射峰可以用空间群为 Pc 的单斜晶系来拟合, 说明当 $x \geq 0.5$ 时, 样品结构可能开始向单斜相转变. 这种单斜的 Pc 空间群也在三层钙钛矿材料 BTO 中出现过^[13].

表 1 BFCT- x ($x = 0.0\text{--}0.6$) 样品的晶格常数

晶格常数	BFCT-0.0	BFCT-0.1	BFCT-0.2	BFCT-0.3	BFCT-0.4	BFCT-0.5	BFCT-0.6
a/nm	0.5430	0.5450	0.5456	0.5478	0.5474	0.5467	0.5473
b/nm	0.5457	0.5438	0.5439	0.5452	0.5443	0.5414	0.5425
c/nm	4.1098	4.1140	4.1168	4.1261	4.1271	4.1379	4.1359

3.2. 拉曼光谱

图 2(a) 给出了 BFCT- x ($x = 0.0\text{--}0.6$) 陶瓷样品室温下从 200 cm^{-1} 到 1000 cm^{-1} 的拉曼光谱. 由于本文是对 BFTO 的 B 位进行掺杂, 因此主要研究与 BO_6 八面体振动有关的 200 cm^{-1} 以上的高频模. 在 BFTO 样品中, 约 $266, 320, 544, 573, 690, 860\text{ cm}^{-1}$ 处都出现了较强的拉曼声子模. 对于 TiO_6

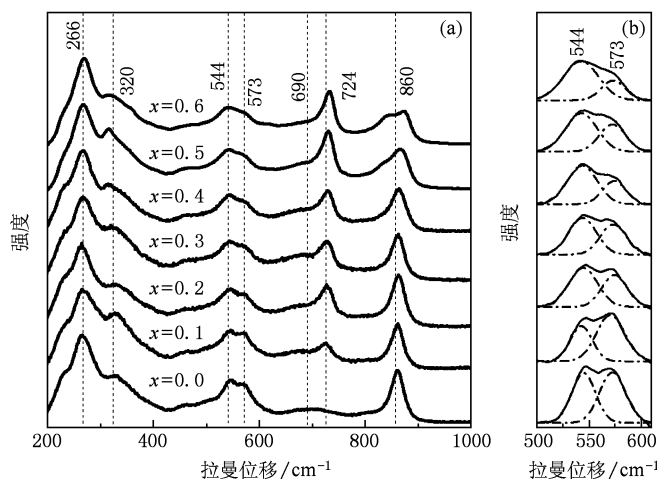


图 2 BFCT- x ($x = 0.0\text{--}0.6$) 样品的拉曼光谱 (a) 200 cm^{-1} 到 1000 cm^{-1} ; (b) 500 cm^{-1} 到 600 cm^{-1}

Co 掺杂后, 拉曼峰形状基本没有改变, 仍然存在以上六个明显的拉曼峰, 表明掺杂未改变材料基本结构. 但与未掺杂时相比, 在约 724 cm^{-1} 出现了一个强而尖的峰, 并且该峰随着 Co 含量的增加向高频移动. 这个高频模的出现可能与以下两个因素有关: 1) 与 CoO_6 八面体的振动有关. 事实上, 这个声子模可以在含 Co 的 LaCoO_3 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 的拉曼谱中被观察到. 文献[16]报道了不同的压力下 LaCoO_3 分别在 700 cm^{-1} 和 750 cm^{-1} 附近会出现拉曼峰, 同时 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 在 712 cm^{-1} 附近也会出现拉曼峰. 2) 这个声子模紧靠 690 cm^{-1} 附近与 FeO_6 八面体振动有关的拉曼峰, 与 Co^{3+} 和 Fe^{3+} 之间的耦合有关. 峰的增强和平移可能是 Co^{3+} 和 Fe^{3+} 的耦合增强所致. 这个拉曼峰的出现表明 Co 确实占据了晶格的 B 位.

Co 的掺杂对样品 B 位其他离子也产生了影响. 随着 Co 含量的增加, 约 266 cm^{-1} 的高频模没有发生频移, 说明 Co 掺杂对 TiO_6 八面体的扭曲影响较

八面体, 266 cm^{-1} 和 860 cm^{-1} 附近的高频模分别对应于 O—Ti—O 扭曲振动和 Ti—O 拉伸振动. 320 cm^{-1} 附近的高频模与氧八面体扭曲和拉伸的联合振动有关. 544 cm^{-1} 和 570 cm^{-1} 附近的高频模主要归因于氧八面体顶端氧原子的相对振动^[14]. 而 690 cm^{-1} 附近的拉曼峰则是与 FeO_6 八面体有关的一个高频模^[15]. 这六个拉曼峰的出现说明 BFTO 形成了很好的四层钙钛矿结构.

小. 但是 320 cm^{-1} 和 860 cm^{-1} 附近高频模却分别向低频和低频移动. 拉曼声子模的移动与 B 位离子的重量及化学键的强弱密切相关^[17], 当掺入比 Ti 重的 Co 离子时, 拉曼峰会向低频方向移动, 但与 Ti—O 拉伸振动有关的约 860 cm^{-1} 处拉曼峰却向高频移动说明拉伸方向的 Ti—O 键在 Co 掺杂后发生了明显的变化. 并且, 图 2(b) 中 570 cm^{-1} 附近拉曼峰峰强减弱的同时 543 cm^{-1} 附近的拉曼峰峰强却逐渐增加也说明 Co 掺杂对 TiO_6 八面体的拉伸产生了很大的影响. 这与 XRD 谱中得到的结论相对应, 即 Co 掺杂使得样品晶格常数 c 增大. 表 2 列出了样品在 $266, 544, 573, 724, 860\text{ cm}^{-1}$ 处的 5 个拉曼模的半高宽. 结合图 3 可以发现, 当 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 时, 与 TiO_6 八面体和 FeO_6 八面体有关的高频模都有明显的宽化趋势. 拉曼模的半高宽宽化与局部离子分布无序有关^[18]. 因此, 这些拉曼峰的宽化说明此时 Co 掺杂破坏了 Fe 和 Ti 的有序排列, 增加了 B 位离子的分布的无序性.

表2 BFCT-x(x=0.0—0.6)样品在 266,544,573,724,860 cm⁻¹附近拉曼模的半高宽

拉曼位移/cm ⁻¹	BFCT-0.0	BFCT-0.1	BFCT-0.2	BFCT-0.3	BFCT-0.4	BFCT-0.5	BFCT-0.6
266	37.95	38.20	36.13	39.03	35.24	34.30	33.40
544	26.60	24.52	31.56	30.64	33.51	33.60	28.00
573	28.47	33.94	27.78	26.61	27.73	29.03	24.78
724	0.00	28.00	27.39	28.34	18.53	18.65	15.83
860	27.11	27.59	27.53	28.69	29.16	26.18	23.04

3.3. 磁性能

图3为室温下BFCT-x(x=0.0—0.6)陶瓷样品在外加磁场8kOe(1Oe=79.5775A/m)下的磁滞回线.从图3(a)中可以发现BFTO(x=0.0)的磁化强度与磁场强度几乎呈线性关系,这和文献[7]报道的BFTO样品在室温下为顺磁相结果一致,但从局部放大图(插图)中仍然能够观察到微小的剩余磁化强度, $2M_r = 1.3 \times 10^{-3}$ memu/g. 当Co掺入后,如图3(b)所示,磁滞回线立即打开,显示为典型的铁磁性磁滞回线,表明样品在室温下已为铁磁态.图4为样品 $2M_r$ 和矫顽场($2H_c$)随Co掺杂量x的变化关系,可见随着掺杂量x的增加, $2M_r$ 表现出先增加后减小的趋势, BFCT-0.5样品(即当x=0.5时), $2M_r$ 达到最大值为2.3 memu/g,是BFTO的1000倍. $2H_c$ 则一直随掺杂量的增加而增加,在x=0.6时达到最大为900 Oe. 由此可见,Co掺杂显著改善了材料的磁性能.

层状钙钛矿多铁材料的磁性与其B位磁性离子有关.对BFTO变温磁性研究表明^[7]: BFTO样品在低温下的磁性能来源于AFM作用背景下的超顺磁态.文献[7]认为其氧八面体中心Fe³⁺和Ti⁴⁺的随机分布导致了局部的Fe-O团簇,相邻的Fe-O团簇又形成了局部Fe-O-Fe交换作用,这种Fe-O-Fe交换作用为AFM耦合,使得样品表现为AFM作用背景下的超顺磁态.在BFCT-x中,Co³⁺的磁矩小于Fe³⁺的磁矩(Co³⁺和Fe³⁺的磁矩分别为 $4.90\mu_B$ 和 $5.92\mu_B$)^[19],所以Co掺杂本身不可能提高材料的磁性能;但Co掺入后,FeO₆和CoO₆八面体是随机分布的,这样就容易引起局部的Co-O团簇,这些Fe-O团簇和Co-O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直接的Fe-O-Co耦合和Co-O-Co耦合.此外已有研究表明,BiCoO₃样品中Co-O-Co交换作用为C型反铁磁耦合^[20],所以BFCT-x铁磁性能的增强不是来源于Co³⁺-O-Co³⁺交换作用,而应与局部的Fe-O-Co耦合

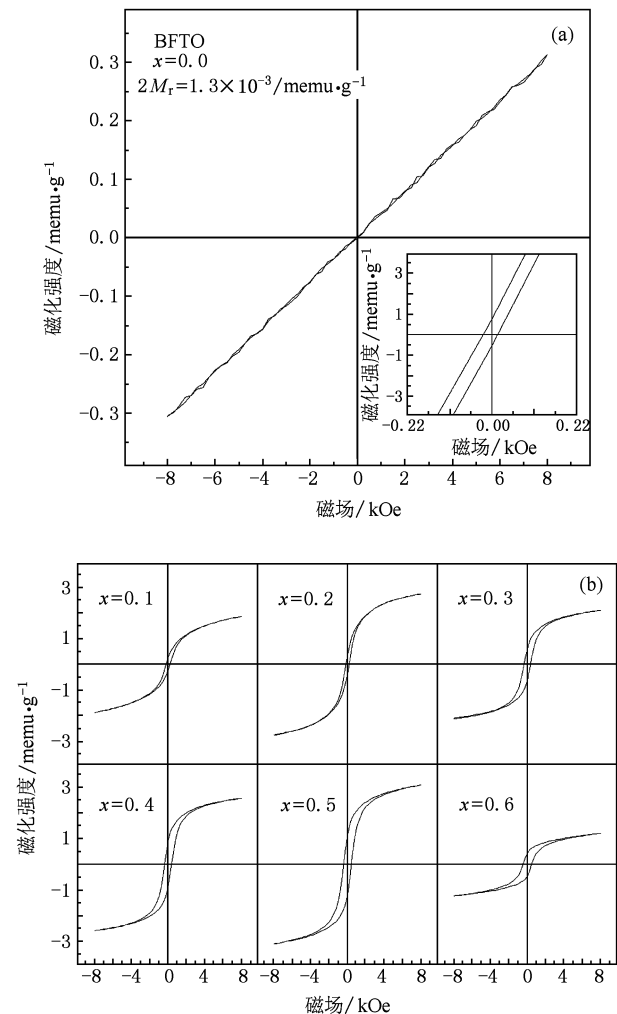


图3 室温下BFCT-x样品的磁滞回线 (a) BFTO(x=0.0)内插图为BFTO在磁场为-0.22—0.22kOe的放大图;(b) x=0.1—0.6

或可能存在的Fe³⁺-O-Fe²⁺, Co³⁺-O-Co²⁺交换作用有关.

随着掺杂量的增加,Fe-O-Co局部耦合的概率也增加,在x=0.5即Fe³⁺:Co³⁺为1:1时,这种耦合的概率也达到最大,此时相应样品的 $2M_r$ 也达到最大值.因此,虽然不能排除Fe³⁺-O-Fe²⁺, Co³⁺-O-Co²⁺交换作用的存在,这种 $2M_r$ 的变化与Fe-O-Co

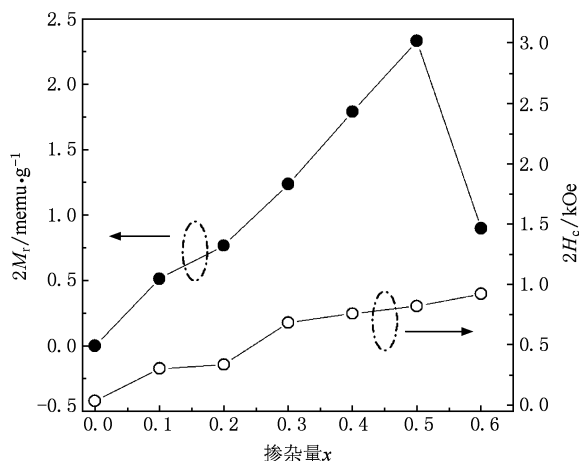


图4 室温下BFCT-x(x=0.0—0.6)样品2 M_r 和2 H_c 随掺杂量x的变化关系

耦合的概率大小变化一致的趋势表明样品磁性能的改善极可能来源于局部的Fe-O-Co耦合,这种局部耦合在宏观上表现为铁磁性耦合.但对于Fe-O-Co在微观中具体耦合情况有待进一步研究.

3.4. 铁电性能

图5中插图为掺杂量x=0.1,0.4和0.5样品室温下在外加电场230 kV/cm下的电滞回线,从插图中可以看出,常温下样品都具有铁电性.图5显示了BFCT-x样品在外加电场230 kV/cm下2 P_r 随掺杂量x的变化关系,可见2 P_r 随掺杂量x增加出现了先增大,降低后又增大的变化.未掺入Co时,

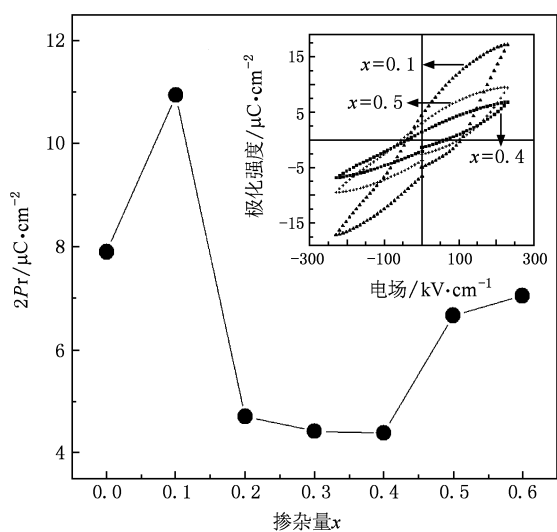


图5 室温下BFCT-x(x=0.0—0.6)样品的2 P_r 随掺杂量x的变化关系(内插图为例为掺杂量x=0.1,0.4和0.5样品的电滞回线)

BFTO的2 P_r 大小为7.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,当 $x=0.1$ 时,样品2 P_r 达到最大值约11 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,随着Co含量的进一步增加,样品铁电性能明显下降,掺杂量为0.2—0.4的样品2 P_r 大小仅为4.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右.当 $x=0.5$ 和0.6时,2 P_r 又开始重新上升.这主要存在两种原因:1)和晶格畸变有关.文献[9,21,22]报道,类钙钛矿层中的容限因子 $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$,BFTO的容限因子 $t < 1$.由于 Co^{3+} 的离子半径($r_{\text{Co}} = 0.0545 \text{ nm}$)略小于 Fe^{3+} 的离子半径($r_{\text{Fe}} = 0.0550 \text{ nm}$)^[23],因此在BFCT-x中,t随Co含量增加而缓慢增大,越来越接近1.容限因子t趋于1意味着掺杂使样品结构畸变减小^[21,22],从而会引起样品2 P_r 随掺杂量x的增加不断下降.但t增大缓慢,并且掺杂量 $x=0.1, 0.5$ 和0.6时2 P_r 却有明显的增加,说明晶格畸变对样品2 P_r 影响较小,其铁电性能的变化主要与下面第二个原因有关.2)和B位离子的无序分布有关.根据前面拉曼谱的分析,当Co含量为 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 时,掺杂明显增强了B位离子分布的无序性,原有Fe和Ti的铁电序遭到破坏,从而造成了铁电性能的下降.文献[24,25]报道:氧八面体中随机分布的 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 容易导致微观不均一性,使得在高温烧结时氧化铋更容易丢失氧而产生氧空位,发生Kronger-Vink反应: $\text{O}_0 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{V}_\text{O}'' + 2\text{e}^-$.本实验采用的是传统固相烧结方法,样品的烧结温度高于 1000°C .因此在这个高温烧结下,Fe和Ti排列无序性的增强更容易产生氧空位,造成铁电性能的下降.但当 $x=0.5$ 和0.6时,表2中一些拉曼峰半高宽的减小表明宽化趋势减慢,同时570和 543 cm^{-1} 附近的拉曼峰峰强相对改变以及 724 cm^{-1} 附近与Co有关的拉曼峰不断增强,说明此时可能形成了新的Co和Ti的铁电有序态,从而使2 P_r 又重新增加.

4. 结 论

采用传统的固相烧结工艺,成功制备了四层铋系层状钙钛矿相的 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ (BFCT-x, $x=0.0—0.6$)多铁陶瓷样品.掺杂后样品的剩余磁化强度和剩余极化强度(2 P_r)都得到了提高,并以磁性能改善最为明显,在室温下显示为铁磁性,BFCT-0.5样品的磁化强度达到2.3 memu/g,为BFTO的1000倍.对2 M_r -x曲线的分析表明,样品铁

磁性的增强可能来源于 Fe-O-Co 耦合. 样品的铁电性能随掺杂量的变化则表现为增强、减弱、再增强趋势. 当掺杂量 $x = 0.1$ 时, 样品的 $2P_r$ 最大为 $11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 比未掺杂时提高了 38.2%. 结合拉曼光谱分析发现 BFCT- x 样品的铁电性能与其 B 位离子的排列密切相关, 当掺杂量 x 为 0.2—0.4 时, B 位

离子的无序分布性增强, 破坏了其铁电性能. 实验得到综合性能最佳的 Co 掺杂样品为 BFCT-0.5, 在室温下能同时具备良好的铁电和铁磁性能, 这为今后磁电材料的进一步研究和可应用于实际生产的多功能器件的制备提供了方便.

- [1] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature*. **442** 75
- [3] 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
- [4] Sun Y, Huang Z F, Fan H G, Ming X, Wang C Z, Chen G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 193 (in Chinese) [孙 源、黄祖飞、范厚刚、明 星、王春忠、陈 岗 2009 物理学报 **58** 193]
- [5] Smolenskii G A, Chupis I 1982 *Sov. Phys. Usp.* **25** 475
- [6] Teague J R, Gerson R, James W J 1970 *Solid State Commun.* **8** 1073
- [7] Dong X W, Wang K F, Wan J G, Zhu J S, Liu J M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 094101
- [8] Park B H, Kang B S, Bu S D, Noh T W, Lee J, Jo W 1999 *Nature (London)* **401** 682
- [9] Wang W, Sun J B, Mao X Y, Chen X B 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 155418
- [10] Luo B C, Zhou C C, Chen C L, Jin K X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4563 (in Chinese) [罗炳成、周超超、陈长乐、金克新 2009 物理学报 **58** 4563]
- [11] Snedden A, Hervoches C H, Lightfoot P 2003 *Phys. Rev. B* **67** 092102
- [12] Newnham R E, Wolfe R W, Dorrian J F 1971 *Mat. Res. Bull.* **6** 1029
- [13] Ahn S L, Noguchi Y J, Miyayama M, Kudo T 2000 *Mat. Res. Bull.* **35** 825
- [14] Du Y L, Zhang M S, Chen Q, Yuan Z R, Yin Z, Zhang Q A 2002 *Solid State Commun.* **124** 113
- [15] Zhang S T, Chen Y F, Liu Z G, Ming N B 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 104106
- [16] Li X, Peng Z Y, Fan W, Guo K, Gu J M, Zhao M Y, Meng J F 1996 *Mat. Chem. Phys.* **46** 50
- [17] Zhu J, Mao X Y, Chen X B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3929 (in Chinese) [朱 俊、毛翔宇、陈小兵 2004 物理学报 **53** 3929]
- [18] Zhu J, Chen X B, He J H, Shen J C 2007 *Phys. Lett. A* **362** 471
- [19] Rondinelli J M, Spaldin N A, 2009 *Phys. Rev. B* **79** 054409
- [20] 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
- [21] Hyatt N C, Joseph A, Hriljac, Comyn T P 2003 *Mater. Res. Bull.* **38** 837
- [22] Shimakawa Y, Kubo Y, Nakagawa Y, Goto S, Kamiyama T, Asano H, Izumi F 2000 *Phys. Rev. B* **61** 6559
- [23] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** 751
- [24] Kroger F A, Vinik H 1956 *J. Solid State Phys.* **3** 307
- [25] Kroger F A, Vinik H 1998 *Phys. Lett. B* **12** 371

Magnetic and electric properties of Co-doped $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ multiferroic ceramics

Hu Xing Wang Wei Mao Xiang-Yu Chen Xiao-Bing[†]

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

(Received 20 January 2010; revised manuscript received 15 March 2010)

Abstract

Multiferroic ceramics of $\text{Bi}_5\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ ($x=0.0-0.6$) are synthesized by the conventional solid state reaction, and their microstructure, magnetic and ferroelectric properties are investigated. X-ray diffraction patterns show that a four-layer Aurivillius phase is formed in each sample with a suggested structural transformation at heavy doping of Co ions. The Raman results demonstrate that Co ions enter into the lattice, occupy the *B*-sites in the BFCT-*x* and have an effect on the order occupancy of cations at *B* sites. It is found that the Co ion modification induces remarkable ferromagnetism (FM) at room temperature with a greatest remanent magnetization ($2M_r$) of 2.3 memu/g at $x=0.5$, which is three orders of magnitude larger than that of $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ (BFTO). All samples with Co doping have ferroelectricity (EM). The remanent polarization ($2P_r$) reaches a value of 11 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ at $x=0.1$, which is about 38.2% higher than that of BFTO, and then decreases when $0.2 \leq x \leq 0.4$ and increases again at $x=0.5$ and 0.6. Of all materials, the sample of $x=0.5$ is best in both good FE and FM.

Keywords: solid state reaction, multiferroic ceramics, remnant magnetization, remnant polarization

PACC: 7550D, 7780

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