

PrBi₄Fe_{0.5}Co_{0.5}Ti₃O₁₅ 多铁陶瓷的性能研究

陈春霞^{1,2}, 李浩然², 郑仁奎²

(1. 安庆师范学院 物理与电气工程学院, 安庆 246000; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 采用传统固相反应法与两步合成法制备了 PrBi₄Fe_{0.5}Co_{0.5}Ti₃O₁₅ 陶瓷, 研究了 Pr 与 Co 共掺杂对 Bi₅FeTi₃O₁₅ 陶瓷的结构、磁性能以及介电性能的影响。X 射线衍射分析显示, 传统固相反应法制备的样品比两步法制备的样品更容易形成单相结构。铁电和磁性测量证明样品具有多铁性, 并且 Pr 与 Co 共掺杂能大幅提高材料的磁性能, 固相反应法与两步合成法制备的样品在室温下的剩余磁化强度(2M_r)分别为 0.315, 0.576 Am²/kg, 比文献报道的 Bi₅FeTi₃O₁₅陶瓷的 2M_r (2.7×10⁻⁶ Am²/kg) 高 5 个数量级, 比掺 Co 的 Bi₅Fe_{0.5}Co_{0.5}Ti₃O₁₅陶瓷 2M_r (7.8×10⁻³ Am²/kg) 高 2 个数量级。

关键词: 多铁陶瓷; 固相反应法; 磁性能; 介电性能

中图分类号: O469; O432 文献标识码: A

Properties of Multiferroic PrBi₄Fe_{0.5}Co_{0.5}Ti₃O₁₅ Ceramics

CHEN Chun-Xia^{1,2}, LI Hao-Ran², ZHENG Ren-Kui²

(1. School of Physics and Electrical Engineering, Anqing Teacher College, Anqing 246000, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: PrBi₄Fe_{0.5}Co_{0.5}Ti₃O₁₅ compounds were prepared either by conventional solid-state reaction method or by two-step method. X-ray diffraction analyses indicate that the PrBi₄Fe_{0.5}Co_{0.5}Ti₃O₁₅ samples which were synthesized by the conventional solid-state reaction method favors the formation of single phase four-layer Aurivillius phase more easily than the samples prepared by the two-step method. The multiferroic properties of the samples at room temperature were demonstrated by ferroelectric and magnetic measurements. The samples exhibit significantly enhanced magnetic properties by Pr/Co co-substitution. The remnant magnetization (2M_r) of the samples prepared by the conventional solid-state reaction and two-step methods are 0.315 and 0.576 Am²/kg, respectively, approximately five orders larger than that of the reported Bi₅FeTi₃O₁₅ ceramics (2.7×10⁻⁶ Am²/kg) and two orders of the reported Co-doped Bi₅FeTi₃O₁₅ ceramics (7.8×10⁻³ Am²/kg).

Key words: multiferroic ceramics; solid state reaction; magnetic property; dielectric property

近年来, 多铁材料由于具有基础研究和应用研究的双重价值而受到广泛关注^[1-3]。一方面, 铁电性与铁磁性的共存和相互作用, 使其具有磁电耦合性能, 大大拓宽了材料的应用范围; 另一方面, 自旋、电荷和轨道等自由度相互关联, 为研究强关联系统提供了平台。但是铁磁性和铁电性具有互斥性^[4], 具

有磁电耦合效应的单相多铁性材料非常有限, 主要体系有铋系钙钛矿 (以 BiFeO₃、BiMnO₃ 为代表) 及稀土锰酸盐钙钛矿 (RMnO₃、RMn₂O₅, R=Gd、Tb、Dy、Ho 等) 两大类^[5-6]。在这些单相多铁性材料中, 多数体系的奈尔温度 T_N 及居里温度 T_C 都很低, 并且磁电耦合效应随温度升高很快减弱。BiFeO₃ 是少

收稿日期: 2014-09-17; 收到修改稿日期: 2014-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(51172259) National Natural Science Foundation of China (51172259)

作者简介: 陈春霞(1969-), 女, 副教授. E-mail: ccxhzq@163.com

通讯作者: 郑仁奎, 研究员. E-mail: zrk@mail.sic.ac.cn

数室温下同时存在铁电性和弱铁磁性的单相多铁材料之一,其铁电居里温度(T_C)约为 1100 K,反铁磁性的奈尔温度(T_N)约为 640 K,但 BiFeO_3 材料的高漏电流和室温下的弱铁磁性等因素极大地限制了它的应用^[7-8]。

近年来, $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (BFTO)作为一个很有应用前景的多铁材料受到广泛关注^[9-10]。BFTO 可以看作是由具有良好铁电性的结构单元 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和具有弱铁磁性的结构单元 BiFeO_3 在原子层次上沿 c 轴方向周期性堆积而成。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 是 Aurivillius 材料体系中最具代表性的铁电材料之一,也是无铅压电材料研究中备受关注的候选材料,其基本结构为相邻的两个铋氧层间有三层钙钛矿结构的 TiO_6 八面体。铋氧层具有空间电荷库和绝缘层的双重作用,能够有效地降低多铁材料的电导,改善漏电流行为,正是这种作用保持了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 内在的铁电性能,也使 BFTO 在室温下具有较好的铁电性。BFTO 的磁性能与其 B 位的磁性离子 Fe^{3+} 有关,变温磁性研究表明该样品的低温磁性来源于反铁磁(AFM)作用背景下的超顺磁态,因此,在室温下 BFTO 的铁电性与反铁磁性共存,其奈尔温度约为 80K。如果要使 BFTO 可以实际应用,必须对其磁性能加以改善。一般认为加强磁性离子之间的相互耦合可以提高材料的铁磁性,如果采用过渡金属磁性离子掺杂取代 BFTO 中的 Fe^{3+} ,有望增强样品内不同磁性离子之间的相互耦合,从而改善磁性能^[11-13]。Mao 等^[11]通过 Co^{3+} 对 Fe^{3+} 的取代制备得到 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ (BFCTO)陶瓷,使其铁磁性得到明显提高; Yang 等^[13]研究发现,在 Co 掺杂的基础上, Bi 位掺杂 Nd 能进一步提高材料的磁性。稀土元素 Pr 离子磁矩相对较高(约为 3.5 μB),替代 BFTO 中的 Bi^{3+} 离子,可以有效提高样品的磁性能;同时 Pr 离子具有 +3、+4 两种价态,可以抑制氧空位,改善漏电流,降低介电损耗,提高材料介电性能^[14];另外, Pr^{3+} 、 Pr^{4+} 离子半径不同,可能诱导结构相变,进一步提高 BFTO 多铁性能^[15]。因此,本工作采用传统固相法与两步合成法分别制备了 $\text{PrBi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 陶瓷,以探讨 Pr 与 Co 共掺杂对 BFTO 陶瓷的微结构、铁磁和介电等性能的影响。

1 实验方法

采用传统固相烧结法制备 $\text{PrBi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ -1 (简记为 Pr-1) 与 BFTO 样品。选用纯度超过 99.9%

的 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Fe_2O_3 和 Co_2O_3 粉末为原料,按化学计量配比好原料,放入尼龙球磨罐中,并加入适量的无水乙醇作分散剂,连续球磨 12 h 后在 800℃预合成 8 h。取出预合成粉料再次球磨 12 h,然后加入粘结剂 PVA,充分混合后压成 $\phi 10\text{ mm} \times 1.0\text{ mm}$ 的圆片,在 1020℃烧结 2 h,随炉冷却,得到成瓷良好的样品。

采用两步合成法制备 $\text{PrBi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ -2 (Pr-2)样品。首先,按 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的化学计量配比称量高纯 Bi_2O_3 和 TiO_2 粉末,经 12 h 球磨混合均匀后,在 800℃预烧 8 h,制成 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末备用。然后,将预合成的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 Pr_6O_{11} 、 Fe_2O_3 和 Co_2O_3 粉末按化学计量配比好,球磨 12 h 后在 800℃预烧 8 h,再次球磨 12 h,压片后在 1020℃烧结 2 h 制成 Pr-2 样品。

采用多晶 X 射线粉末衍射仪 (Bruker D8 Advance)分析样品成相情况与晶体结构,采用 SQUID magnetometer (Quantum Design, MPMS XL-5)测量样品磁性;采用介电频谱仪(Agilent E4980)测量样品的变温介电特性;由铁电分析仪(Radiant Technologies, Multi ferroic)测得室温下样品的电滞回线。

2 结果与讨论

图 1(a)和(b)分别为 Pr-2 和 Pr-1 样品的粉末 X 射线衍射(XRD)图谱,为了便于比较,图 1(c)给出了未掺杂的 BFTO 的 XRD 图谱。BFTO 的所有衍射峰均可以按照 $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ 的标准谱(JCPDF: 82-0063) 进行指标化。与 BFTO 衍射谱比较, Pr-1 样品的谱线形状与 BFTO 能较好地对应,表明样品形成了四层铋系钙钛矿相,衍射峰的位置有少许移动,这可能是由于不同离子半径的离子掺杂造成的晶格畸变;而 Pr-2 样品的谱线则在 10.8°、27.4°和 38.3°位置(图中*表示)出现了明显杂峰,分析表明这些杂峰归属于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相,说明材料中可能存在部分三层结构,形成了少量的共生结构。这一结果表明,传统固相反应法比两步合成法制备的样品更容易形成单相结构。图 2 和图 3 分别为 Pr-1、Pr-2 样品在 300 K 与 10 K 温度下的磁滞回线图,为了比较,图中还给出了 BFTO 的磁滞回线图。首先,可以发现两种合成方法得到的样品谱线形状相似, Pr-1、Pr-2 样品在室温下均呈现狭长的磁滞回线图。从局部放大图可以看出(图 2 插图), Pr-1、Pr-2 样品表现出明显的铁磁性,谱线形状基本一致,说明这

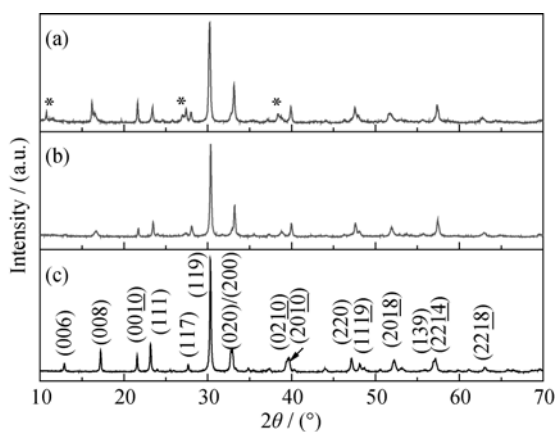


图1 (a)Pr-2、(b)Pr-1和(c)BFTO粉末样品的XRD图谱

Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of samples (a) Pr-2, (b) Pr-1 and (c) BFTO

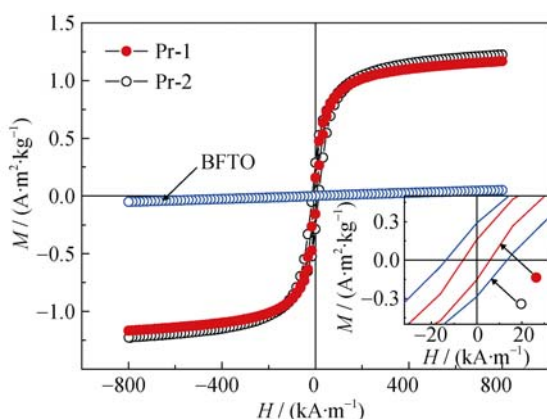


图2 Pr-1、Pr-2和BFTO样品在300 K时的磁滞回线

Fig. 2 Magnetic hysteresis loops of Pr-1, Pr-2 and BFTO samples at 300 K

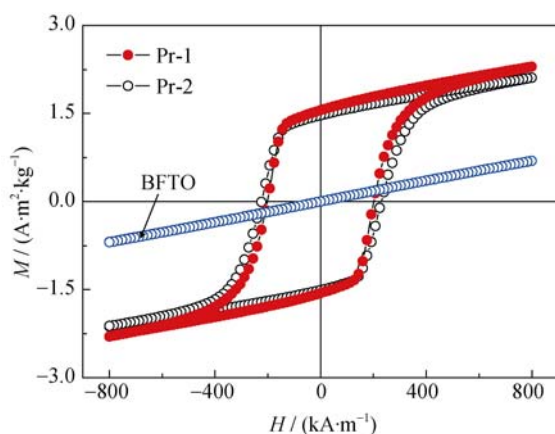


图3 Pr-1、Pr-2和BFTO样品在10 K时的磁滞回线

Fig. 3 Magnetic hysteresis loops of Pr-1, Pr-2 and BFTO samples at 10 K

两种合成方法对磁性能的影响并不大,但相对于BFTO样品近似直线的 $M-H$ 关系,磁性能都得到极大的提升。其次,室温下,Pr-1、Pr-2样品的剩余磁

化 $2M_r$ 分别为 0.315 、 $0.576 \text{ Am}^2/\text{kg}$,这比文献报道的BFTO陶瓷 $2.7 \times 10^{-6} \text{ Am}^2/\text{kg}$ 的 $2M_r$ 高5个数量级^[16],比BFCTO陶瓷 $7.8 \times 10^{-3} \text{ Am}^2/\text{kg}$ 的 $2M_r$ 高约2个数量级^[11],与Yang等^[13]用Nd取代Bi的BNFCT陶瓷的实验结果基本相同($2M_r$ 约 $0.33 \text{ Am}^2/\text{kg}$)。低温下样品磁滞回线明显宽化,矩形度变好,Pr-1、Pr-2样品 $2M_r$ 分别为 3.118 、 $2.980 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (图3)。

从以上实验结果可以看出,Pr与Co共掺杂显著地提升了材料的铁磁性,其原因存在不同的解释。Mao等^[11]认为铁磁性可能来源于Fe-O-Co的铁磁耦合相互作用;Yang等^[13]则认为这种提升可能是掺杂导致的结构畸变削弱了反铁磁作用所致。从前述分析可以看到,稀土Pr掺杂的样品比BFTO陶瓷的 $2M_r$ 高约2个数量级,因此可以认为磁性的提升除了与上述两种因素有关,可能还由于Pr的离子半径小于Bi的离子半径,Pr掺杂以后引起晶格畸变,改变了磁性离子耦合键长、键角,从而提高样品磁性。

图4给出了样品在零磁场下冷却(ZFC)与外加磁场下冷却(FC)的磁化强度随温度变化关系曲线,测量所用的磁场强度为 $3.98 \times 10^4 \text{ A/m}$ 。从图4可以看出,Pr-1、Pr-2样品ZFC与FC磁化强度在温度降低过程中均出现了明显的分离,并在分离后继续上升,表明体系中发生了顺磁-铁磁性转变。当温度降到200 K以下时,ZFC开始减小,到150 K以下,出现新的平台,呈现类团簇玻璃态磁特性。究其原因可能是由于掺杂的Co离子进入了两个铋氧层间的钙钛矿结构的晶格位置且随机分布,从而出现局部的Fe-O-Co铁磁交换作用,但由于Fe和Co离子总数只占总的过渡金属离子(指Fe、Co和Ti离子)数的

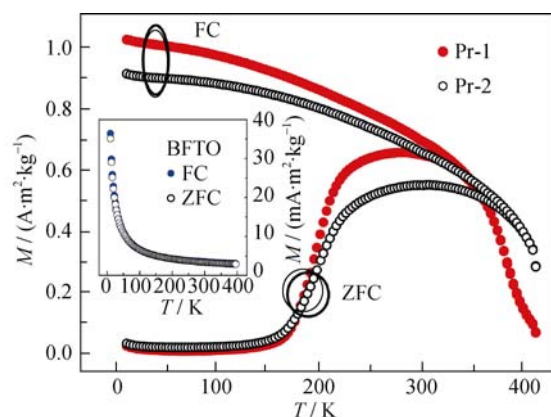


图4 Pr-1、Pr-2和BFTO样品的ZFC和FC磁化强度与温度关系曲线

Fig. 4 ZFC and FC magnetization curves of Pr-1, Pr-2 and BFTO samples

1/4, 这意味着 Fe-O-Co 不能形成长程交换作用, 只能形成局域的铁磁团簇, 从而使得该体系出现类团簇玻璃态的磁特性。值得指出的是, 未掺杂的 BFTO 样品(图 4 插图), ZFC 与 FC 曲线几乎重合, 与文献[17]报道的一致, 这一结果再次表明, 掺入 Pr 与 Co 改变了 BFTO 反铁磁特征, 使其呈现明显铁磁性。

图 5 为 Pr-1、Pr-2 样品的电滞回线, 测量频率为 100 Hz。从图 5 可以看出, 虽然在 60 kV/cm 的电场作用下, 样品的电滞回线均未达到饱和状态, 但与 BFTO 样品相比, Pr 与 Co 共掺杂对样品的铁电性能有所改善。

铋层状材料是典型的位移型铁电体, 研究表明其自发极化主要来源于三个方面: (1)B 位离子的移动; (2)氧八面体沿 c 轴倾斜; (3)氧八面体在 ab 面内的旋转。一般认为 A 位稀土离子掺杂可以减少高温下由于 Bi 挥发而产生氧空位的几率, B 位掺杂能有效提高材料电阻率, 从而提高材料的铁电性能。在本实验中, 掺杂的优势在提升铁电性能中虽然有所体现, 但所有样品总体铁电性能较弱。为了分析其原因, 实验对样品进行了形貌观察, 图 6 为 Pr-1、Pr-2 与 BFTO 陶瓷的场发射扫描电子显微镜(SEM)表面及断面照片, 从表面形貌照片中可以看到晶粒呈典型层状钙钛矿片状结构, 但晶粒大小不均匀, BFTO 样品平均晶粒比 Pr-1 和 Pr-2 样品的晶粒尺寸要大一倍左右, 同时, 还可发现 Pr-1 样品晶粒尺寸分布更均匀。从断面形貌还可看到样品均有一些细小的孔洞, BFTO 尤其明显, 这也许是导致样品无法进一步提高测试电场, 铁电行为表现不好的主要原因。

图 7(a)和(b)分别为 1000 Hz 下的 Pr-1 与 Pr-2 样品的相对介电常数(ϵ_r)与损耗($\tan \delta$)温度谱。从图

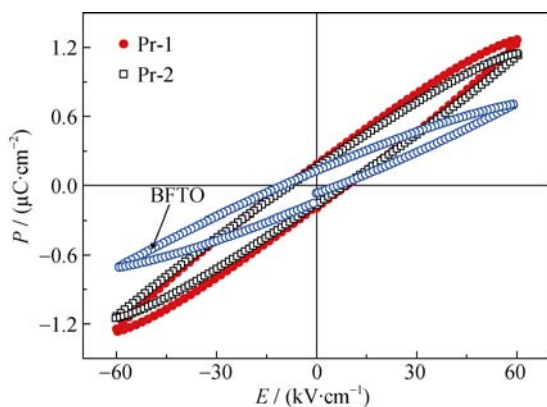


图 5 Pr-1、Pr-2 和 BFTO 样品的电滞回线

Fig. 5 P - E hysteresis loops of Pr-1, Pr-2 and BFTO samples at frequency of 100 Hz

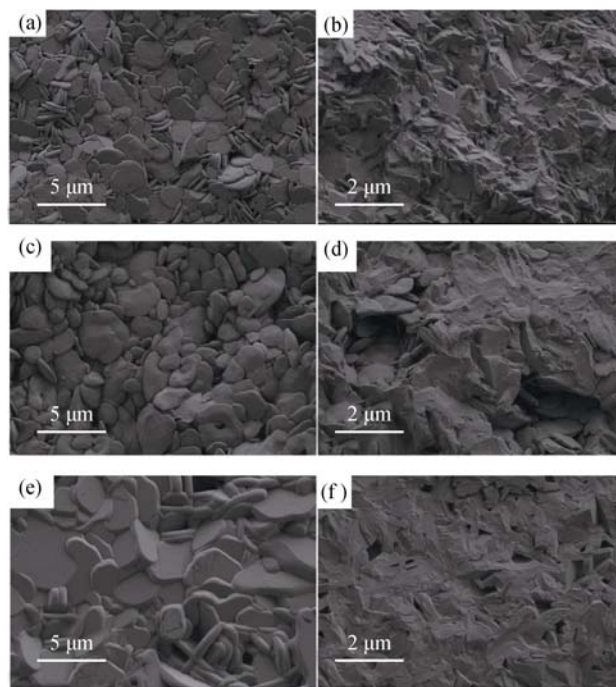


图 6 Pr-1、Pr-2 和 BFTO 样品表面(a, c, e)与断面(b, d, f)SEM 照片

Fig. 6 Surface (left) and cross-sectional (right) SEM images for Pr-1, Pr-2 and BFTO

Surface SEM images for (a) Pr-1, (c) Pr-2, (e) BFTO; cross-sectional SEM images for (b) Pr-1, (d) Pr-2, (f) BFTO

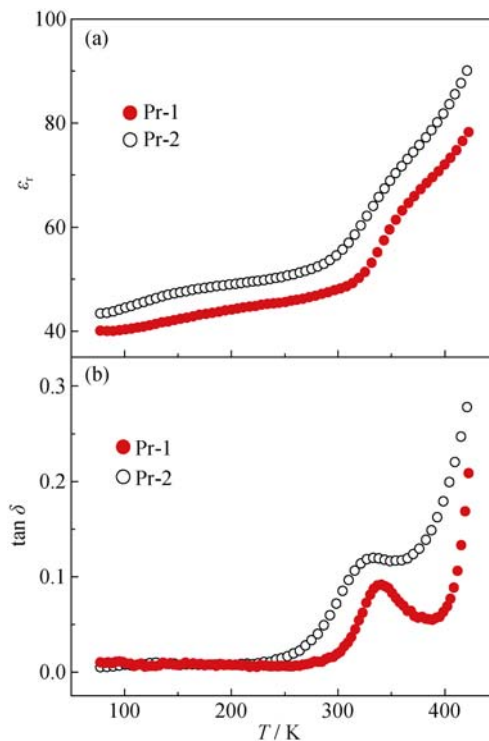


图 7 (a)Pr-1 与 Pr-2 样品相对介电常数温度谱; (b)Pr-1 与 Pr-2 样品损耗温度谱

Fig. 7 Temperature dependence of (a) dielectric constants (ϵ_r) and (b) dielectric loss ($\tan \delta$) of Pr-1 and Pr-2 samples at 1000 Hz

7(a)中可见,随着温度的升高, ε_r 增大,但在本实验测量范围内,相对介电常数温度谱没有出现峰值,说明铁电-顺电相变的居里温度高于 425 K。图 7(b)表明,在测量温度范围内,介电损耗均小于 3%, Pr 掺杂未明显损害材料的热稳定性,且 Pr-1 比 Pr-2 介电损耗小,说明 Pr-2 结构有更多缺陷,这点与 XRD 测量结果存在杂相相一致。

从损耗曲线还可以看到在 330 K 附近有一个微小的峰值,而介电谱上对应温度却没有明显的峰值,所以损耗曲线上的这个峰值并非对应铁电-顺电相变时的居里温度。这个峰值的出现可以根据德拜公式来解释:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\omega \tau (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2}$$

其中 ε_s 为稳态介电系数, ε_∞ 为光频介电系数, τ 为特征时间,随温度上升而减小。

结合图 7(b)可以看出,当温度低于 250 K 时, τ 较大,由德拜关系式可知, $\tan \delta \propto \frac{1}{\omega \tau}$, 故在此温度范围内,随着温度上升, τ 减小, $\tan \delta$ 上升;当温度升高到 350 K 左右, τ 较小,此时 $\omega^2 \tau^2 \ll 1$,因而 $\tan \delta \propto \frac{\omega \tau (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s}$, 在此温度范围内,随着温度上升, τ 减小, $\tan \delta$ 减小,于是在某一温度时, $\tan \delta$ 有极大值,相应地,损耗曲线出现峰值;当温度继续升高到 360 K 以上,电导损耗剧烈上升, $\tan \delta$ 也随温度上升急剧上升。

3 结论

采用传统固相法与两步合成法制备了 Pr 离子与 Co 离子共掺杂的 $\text{PrBi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 多铁性陶瓷,铁电和磁性测量证明样品具有多铁性。

1) X 射线衍射测试结果表明,采用传统固相反应法比采用两步法制备的样品更容易形成单相四层 Aurivillius 结构。

2) 磁性测量结果表明,Pr 和 Co 离子共掺杂后样品的铁磁性能明显改善,室温下 Pr-1、Pr-2 的样品的 $2M_r$ 分别为 0.315、0.576 Am^2/kg ;在低温下,该体系呈现类团簇玻璃态磁特性。

3) 介电性能测量显示,损耗曲线在 330 K 附近出现一个峰值,分析认为该峰并非对应于顺电-铁电相变,但可以用德拜模型加以解释。

参考文献:

- [1] JEONG JAEHONG, LE MANH DUC, BOURGES P, *et al.* Temperature-dependent interplay of dzyaloshinskii-moriya interaction and single-ion anisotropy in multiferroic BiFeO_3 . *Physics Review Letters*, 2014, **113**(10): 107202.
- [2] WALKER H C, FABRIZI F, PAOLASINI L, *et al.* Femtoscale magnetically induced lattice distortions in multiferroic TbMnO_3 . *Science*, 2011, **333**(6047): 1273-1276.
- [3] RAMAZANOGLU M, RATCLIFF II W, YI H T, *et al.* Giant effect of uniaxial pressure on magnetic domain populations in multiferroic bismuth ferrite. *Physics Review Letters*, 2011, **107**(6): 067203.
- [4] NICOLA A. HILL, Why are there so few magnetic ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(29): 6694-6709.
- [5] ATOU T, CHIBA H, OHYAMA K, *et al.* Structure determination of ferromagnetic perovskite BiMnO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, **145**(2): 639-642.
- [6] KIMURA T, LAWES G, GOTO T, *et al.* Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic RMnO_3 ($R=\text{Gd, Tb, and Dy}$). *Physical Review B*, 2005, **71**(22): 224425.
- [7] SONG WEI, WANG XUAN, ZHANG DONG, *et al.* Preparation and characterization of multiferroics BiFeO_3 . *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(10): 1053-1057.
- [8] DAS S R, CHOUDHARY R N P, HATTACHARYA P B, *et al.* Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO_3 ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(3): 034104-1-7.
- [9] SNEDDEN A, HERVOCHES C H, LIGHEFOOT P. Ferroelectric phase transitions in $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ and $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$: a powder neutron diffraction study. *Phys. Rev. B*, 2003, **67**(9): 092102.
- [10] SINGH R S, BHIMASANKARAM T, KUMAR G S, *et al.* Dielectric and magnetoelectric properties of $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$. *Solid State Commun.*, 1994, **91**(7): 567-569.
- [11] MAO XIANG-YU, WANG WEI, CHEN XIAO-BING, *et al.* Multiferroic properties of layer-structured $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(8): 082901.
- [12] MAO XIANG-YU, WANG WEI, SUN HUI, *et al.* Influence of different synthesizing steps on the multiferroic properties of $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ ceramics. *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**(6): 2960-2965.
- [13] YANG F J, SU P, WEI C, *et al.* Large magnetic response in $(\text{Bi}_4\text{Nd})\text{Ti}_3(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_{15}$ ceramic at room-temperature. *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**(12): 126102-1-3.
- [14] PRAKASH CHANDRA SATI, MANISHA ARORA, SUNIL CHAUHAN, *et al.* Structural, magnetic, vibrational and impedance properties of Pr and Ti codoped BiFeO_3 multiferroic ceramics. *Ceramics International*, 2014, **40**(6): 7805-7816.
- [15] NEERAJ KUMARA, NEERAJ PANWAR, BHASKER GAHTORIA, *et al.* Structural, dielectric and magnetic properties of Pr substituted $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) multiferroic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **501**(2): L29-L32.
- [16] MAO X Y, WANG W, CHEN X B. Electrical and magnetic properties of $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ compound prepared by inserting BiFeO_3 into $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Solid State Communications*, 2008, **147**(5/6): 186-189.
- [17] DONG X W, WANG K F, WAN J G, *et al.* Magnetocapacitance of polycrystalline $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ prepared by Sol-Gel Method. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(9): 094101.