

Ti⁴⁺掺杂对 Ca₃Co₂O₆ 磁性和磁-介电性能的影响*王明豪¹⁾²⁾ 龚高尚¹⁾²⁾ 张会均¹⁾²⁾ 何诗悦³⁾刘若水³⁾ 王利晨³⁾ 杨淑娴^{4)†}

1) (郑州轻工业大学电子信息学院, 郑州 450000)

2) (郑州轻工业大学, 河南省磁电信息功能材料重点实验室, 郑州 450000)

3) (中国科学院, 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

4) (中国电子信息产业发展研究院集成电路研究所, 北京 100081)

(2024 年 5 月 8 日收到; 2024 年 7 月 16 日收到修改稿)

本文采用溶胶-凝胶法制备了一系列 Ca₃Co_{2-x}Ti_xO₆ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 多晶样品, 并对他们的磁性、介电和磁介电性能进行了研究. X 射线衍射结果显示少量的 Ti⁴⁺并未改变 Ca₃Co₂O₆ 的晶体结构. 虽然非磁性的 Ti⁴⁺离子破坏了 Ca₃Co₂O₆ 的长程铁磁链并抑制了部分铁磁相互作用, 使得掺杂样品的磁化强度有所降低. 但磁性测量结果拟合得到的居里-外斯温度和交换常数均为正值, 说明在 Ti⁴⁺掺杂的 Ca₃Co_{2-x}Ti_xO₆ 样品中铁磁相互作用依旧是占据主导地位的. 由于 Ti⁴⁺离子的引入, Ca₃Co₂O₆ 的自旋阻挫得到一定程度释放, 抑制了 Ca₃Co₂O₆ 磁化台阶的形成. Ca₃Co₂O₆ 作为一种典型的磁介电耦合材料, Ti⁴⁺离子掺杂对体系自旋阻挫的释放和精细磁结构的调控也使得样品的磁介电耦合效应受到了一定程度的抑制.

关键词: Ca₃Co₂O₆, 磁化台阶, 磁介电效应

PACS: 75.50.Ee, 75.60.Ej, 75.85.+t

DOI: 10.7498/aps.73.20240648

1 引言

自旋阻挫材料是磁性材料的一个重要分支. 由于自旋阻挫材料内部存在多种磁相互作用的竞争关系, 体系中磁场、温度、或者化学组分的微小变化都有可能使材料的磁结构发生极大的改变^[1-3]. 因而对于磁阻挫材料可以通过对自旋阻挫的调控实现对材料介电极化和磁电耦合效应等的调控, 使得磁阻挫材料在磁存储、磁传感方面具有巨大应用潜力^[4-11]. 其中代表性的阻挫材料 Ca₃Co₂O₆ 因其低维结构和不同寻常的 1/3 磁化台阶等物理现象, 吸引了研究者们广泛关注^[8].

目前, 材料领域的学者对于 Ca₃Co₂O₆ 的研究

已经持续了数十年, 最早是 1996 年 Fjellvåg 等^[9]使用溶胶凝胶法制备出了形貌较好的 Ca₃Co₂O₆ 样品, 并分析出了 Ca₃Co₂O₆ 多晶体的晶体结构. Bellido 等^[10]从实验测量和理论模拟两方面报道了 Ca₃Co₂O₆ 的磁介电效应以及自旋阻挫对介电常数的巨大影响. 此后, 关于 Ca₃Co₂O₆ 的研究得到深入发展.

Ca₃Co₂O₆ 属于菱方晶系, 晶格常数 $a = b = 0.9079$ nm, $c = 1.0381$ nm, $\beta = 120^\circ$, 空间群为 $R\bar{3}c$ ^[11-15]. 目前已有的实验探究与理论计算结果证实体系中的 Co³⁺占据两种位置, 分别位于八面体中心和三棱柱中心. 由于所处的晶体场不同, 两种格点的 Co³⁺具有不同的自旋态. 八面体中心的 Co³⁺自旋态为 $S = 0$ (低自旋), 三棱柱中心的 Co³⁺自

* 河南省科技攻关项目 (批准号: 242102231072) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sxyang_job@163.com

旋态为 $S = 2$ (高自旋)^[16-22]. 两种自旋态 Co^{3+} 交替排列, 以铁磁耦合形成长程 Ising 铁磁链. 链与链之间为反铁磁耦合, 每条链被其他六条链包围, 链间由 Ca 原子填充. 链内 Co-Co 之间的最小距离为 2.6 Å, Co-Co 链间距为 5.2 Å^[23]. 由于 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 体系中链间的 Co^{3+} - Co^{3+} 距离远大于链内 Co^{3+} - Co^{3+} 间距, 其可被视为准一维材料. 同时, Ising 三角晶格结构使得链与链之间的反铁磁相互作用无法同时建立, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 因此成为阻挫体系.

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 的磁性主要来源于 Co 离子, 在 Co 位掺杂不同元素对 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 的磁结构有很大影响. 目前对于 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 及其相关化合物的磁性研究主要是探究其他元素替代 Co 离子对链内和链间磁相互作用的影响, 进而对体系的 Ising 特性及其低温物理效应进行调控. 例如, 非磁性的 Sc^{3+} 可以很好地稀释链内铁磁交换^[24], 而磁性离子 Mn^{4+} , Fe^{3+} 或 Cr^{3+} 掺杂可以抑制链内铁磁作用, 增强反铁磁相互作用^[12,18,19]. 但迄今为止, 尚未发现 Ti^{4+} 掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 磁介电性能研究的报道. 考虑到 Ti^{4+} 作为一种高价态的非磁性离子, 且离子半径与 Mg^{2+} 相近, 在掺杂后占据晶体中高自旋的三棱柱中心位置, 其掺杂不仅能对 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 内的磁相互作用具有明显的稀释作用, 同时可改变钴离子价态, 使得部分 Co^{3+} 转为 Co^{2+} ^[20]. 因而相比其他掺杂离子, 其引入或可对 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 的磁电性能产生更加显著影响.

本研究制备了一系列 Ti^{4+} 掺杂的 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 样品, 并对其磁学、介电性能及磁介电性能进行了表征. 结果显示 Ti^{4+} 离子的引入削弱了链内的铁磁相互作用, 并且对磁阻挫的释放使磁化台阶变得平缓. 同时, 阻挫的释放也使得磁相变温度附近的介电峰消失, 证实了 Ti^{4+} 离子掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ 介电性能的巨大影响.

2 实验

本研究采用了溶胶-凝胶法来制备样品, 选用试剂为纯度 99% 的碳酸钙 (CaCO_3), 纯度 99.5% 的四水乙酸钴 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 纯度 99% 的钛酸丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{H}_4\text{Ti}$) 和纯度 99.5% 的柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). 按照化学计量比称量原料, 溶解于柠檬酸与去离子水质量比为 1: 1 的柠檬酸水溶液中. 将所得的水溶液水浴加热 9 h 后形成湿凝胶,

置于干燥箱中干燥 7 h 得到干凝胶. 然后在 800 °C 烧结 24 h 以完全去除其中的有机体, 最后在 950 °C 烧结 12 h 成相^[22-25].

采用 Bruker D8 X 射线衍射仪 (XRD) 对 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 样品的晶体结构进行表征. 利用物性测量系统 (PPMS) 测量样品的磁学性能. 样品的介电性能采用电感-电容-电阻 (LCR) 测量仪进行 (Agilent 4980 A) 表征, 测量过程中的低温和磁场环境由 PPMS 提供.

3 分析与讨论

图 1 给出 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的 XRD 衍射图谱, 图中包括了不同掺杂量样品的各个衍射峰及其对应的晶面指数. 为进行对比, 将图 1 的纵坐标以对数形式表示. 从图中可以看出尖锐的衍射峰, 表明其具有良好结晶度, 这也同时说明了制备得到的样品质量较为可靠. 另外各峰位与标准卡片一致, 在仪器可以探测范围, 无第二相被发现. 不同掺杂浓度样品的 XRD 衍射图谱显示少量的 Ti^{4+} 掺杂并未使 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 晶体结构发生明显的变化. 但随着 Ti^{4+} 掺杂量的增加各衍射峰峰强减弱, 表明 Ti^{4+} 离子会抑制 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ 中晶粒的生长.

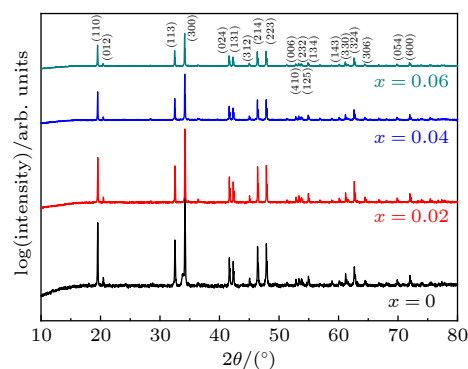


图 1 室温下 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的 XRD 衍射图谱

Fig. 1. XRD patterns of $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) at room temperature.

为了探究不同 Ti^{4+} 浓度对 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 磁性的影响, 在零场冷 (ZFC) 和场冷却 (FC) 条件下测试了磁化强度对温度的依赖曲线 ($M-T$). 对 ZFC 曲线, 是在零场下将样品从室温冷却至 5 K, 施加 1000 Oe 的磁场升温测量 5—300 K 范围内的磁化强度. 对 FC 曲线, 是在外加 1000 Oe 的磁场下将

样品冷却至 5 K, 在降温过程中测量 5—300 K 范围内的磁化强度. 从图 2 可以看出, 在 24 K 以上, ZFC 和 FC 曲线重叠, 此时样品处于顺磁态. 温度低于 24 K 时, 自旋链内铁磁相互作用耦合导致样品的磁化强度随温度的降低快速增大. 在更低温 ($T < 15$ K), ZFC 曲线和 FC 曲线发生分离. 在 10 K 左右 ZFC 曲线出现一个峰, 这来源于部分无序自旋的冻结, 即在 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 体系中磁阻挫使得长程的反铁磁序不能完全建立, 共存的反铁磁相互作用与铁磁相互作用的竞争导致样品中存在部分无序的磁关联. 这些无序的自旋在低温下冻结, 因此 ZFC 曲线峰值温度可定义为自旋冻结温度 T_f . 随着 Ti^{4+} 掺杂浓度的增大, 非磁性的 Ti^{4+} 在一定程度上破坏了长程铁磁链, 削弱了样品中的铁磁相互作用, 导致样品的磁化强度随着掺杂浓度的增加而逐渐减小.

为更深入了解 Ti^{4+} 掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 样品磁性的影响, 对 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 样品的 ZFC 曲线的高温部分 (130—300 K) 使用

居里外斯定律进行拟合:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (1)$$

其中, χ 为磁化率, C 为居里常数, θ 为居里-外斯温度. 利用拟合参数和公式:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3Ck_B}{N_A\mu_B^2}}. \quad (2)$$

可对 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 样品的有效磁矩进行计算. 其中, k_B 为玻尔兹曼常数, N_A 为阿伏伽德罗常数. 图 3 为居里-外斯拟合结果, 各样品的居里-外斯温度和计算的有效磁矩如图 3 所示. 可明显看出曲线在高温区间内很好的遵循居里-外斯定律, 所有样品的居里-外斯温度均为正值. 这一结果表明虽然 Ti^{4+} 离子掺杂在一定程度上稀释了 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 的链内铁磁相互作用, 但由于 Ti^{4+} 离子为非磁性离子, 其并不能与临近的 Co 离子形成反铁磁耦合, Ti^{4+} 离子的掺杂仅使得 θ 值有所减小, 但并不能使得 θ 变为负值, 即在 Ti^{4+} 掺杂的样品中链内铁磁相互作用仍强于链间的反铁磁

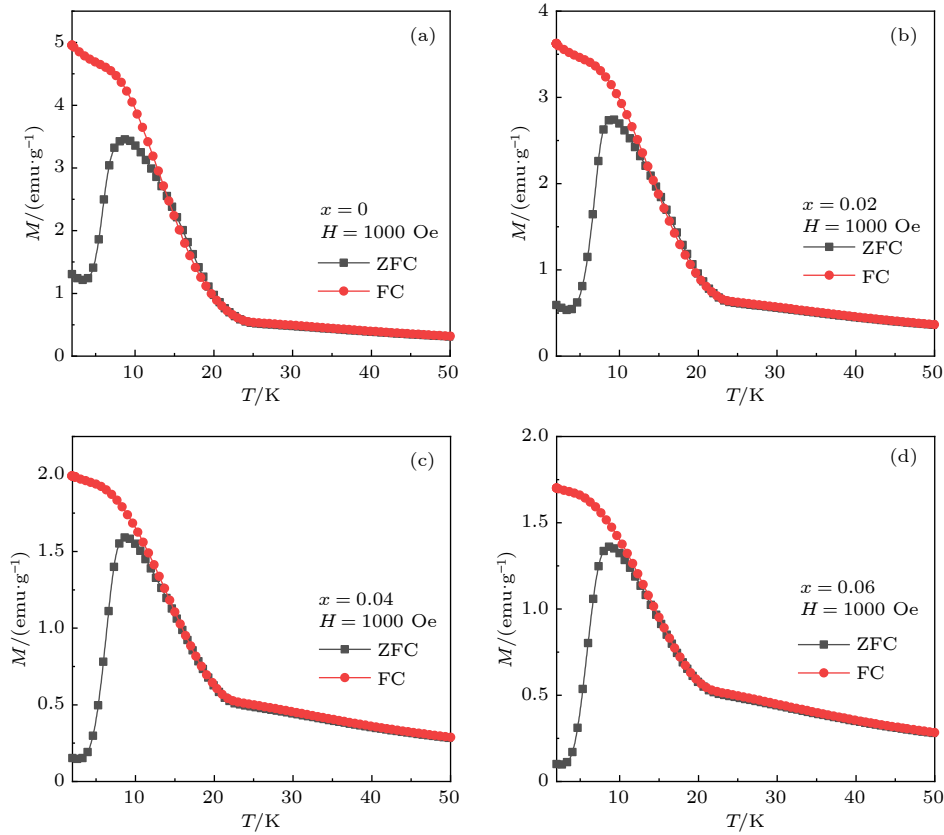


图 2 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 在 $H = 1000$ Oe 磁场条件下的 ZFC 和 FC 曲线

Fig. 2. The zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) magnetization curves for $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) in $H = 1000$ Oe.

相互作用. 同样, 非磁性离子 Ti^{4+} 对 Co^{3+} 离子的替代也使得 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 样品的有效磁矩由 $x = 0$ 样品的 $\mu_{\text{eff}} = 5.42\mu_{\text{B}}$ 单调减小至 $x = 0.06$ 样品的 $\mu_{\text{eff}} = 5.18\mu_{\text{B}}$.

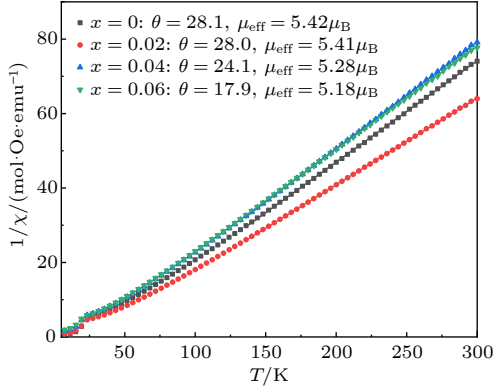


图 3 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 磁化曲线的居里-外斯拟合结果

Fig. 3. Temperature dependence of the inverse susceptibility for $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$), the solid lines represent the Curie-Weiss fitting.

图 4 给出了各个样品的摩尔磁化率与温度的乘积对温度 ($\chi T - T$) 的关系曲线, 其可以进一步用来研究 Ti^{4+} 掺杂后样品中自旋链内的相互作用类型. 其中, 链内交换常数 J 可由该公式计算:

$$\chi T = 3 / \left[4g^2 \exp \left(\frac{8J}{k_B T} \right) \right], \quad (3)$$

其中 χ 为 $S = 2$ 自旋链的磁化率, k_B 为玻尔兹曼常数, g 为朗德因子. 从 χT 随温度的变化趋势即可以简单推导出 J 值. 其中正的 J 值表明自旋链中铁磁交换相互作用占主导, 反之, 负的 J 值则意味着链内以反铁磁相互作用为主导. 从 $x = 0$ 到 $x =$

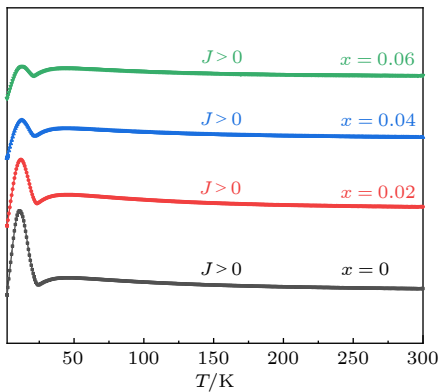


图 4 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 摩尔磁化率与温度的乘积随温度的变化曲线

Fig. 4. The temperature dependent χT curves for $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$).

0.06, 高温区域的 χT 均随温度的降低呈现增大的趋势, 表明所有样品的 J 值为正值, 即自旋链中铁磁交换相互作用占据主导地位, 这一结果与图 3 中正的居里-外斯温度相吻合.

图 5(a) 给出 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 在温度 $T = 2$ K 时的等温磁化曲线, 即 $M-H$ 曲线. 为标定其磁化台阶的临界场, 将 M 对 H 的一阶导数绘制于图 5(b). 从图 5(b) 可以看出, dM/dH 曲线在 $H = 1.2, 2.4, 3.6$ T 左右出现了极其明显的 3 个阶跃, 说明 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 样品的磁化强度在以上 3 个磁场处存在陡增现象, 这可能源自于部分无序的自旋和反铁磁自链在外磁场作用下的翻转. 随着 Ti^{4+} 掺杂浓度的不断增大, $H = 1.2, 3.6$ T 处的磁化台阶逐渐趋于平缓, $H = 2.4$ T 处的磁化台阶依旧清晰可见, 这是由于 Ti^{4+} 的少量引入, 使部分磁阻挫得到释放, 减少了自旋链在临界场处的翻转, 从而导致磁化台阶展宽并趋于平滑.

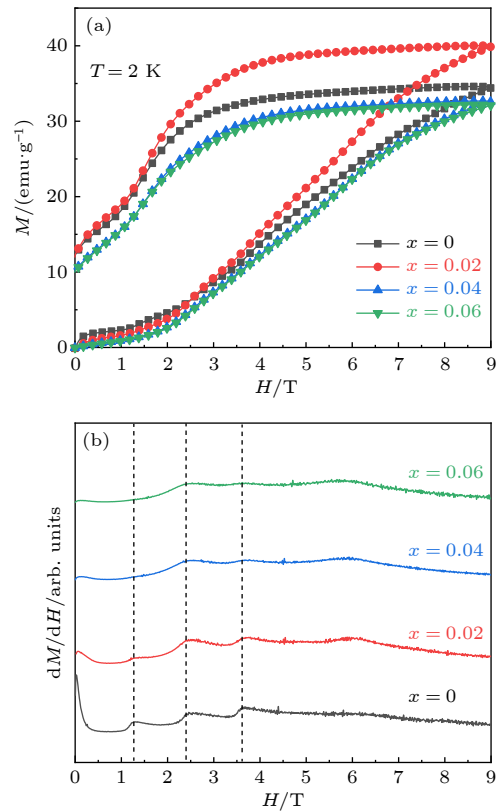


图 5 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 样品 (a) 在 2 K 下的磁化曲线和 (b) 一阶导数 dM/dH 曲线, 虚线表示的是磁化台阶的位置

Fig. 5. (a) The $M-H$ curves of $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) at 2 K and (b) the differential of the magnetization to the magnetic field (dM/dH).

为了进一步确认 Ti^{4+} 掺杂对磁性的影响, 在 $T = 10\text{ K}$ 下测试了 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的 M - H 曲线, 如图 6(a) 所示. 同时计算了磁化强度 M 对磁场强度 H 的一阶导数曲线, 如图 6(b) 所示. 相比 2 K 时的曲线, 在 $T = 10\text{ K}$ 条件下, 回线面积几乎为零. 这是因为较高的温度使得自旋具有较大的活化能, 他们更容易被外界的磁场翻转. 这也导致了低场 ($H = 1.2\text{ T}$ 和 2.4 T) 磁化台阶的消失, 仅剩对应于长程铁磁链翻转的 $H = 3.6\text{ T}$ 处的磁化台阶的存在, 随 Ti^{4+} 离子含量增大, 临界场向低磁场方向偏移, 这一结果有效证实了 Ti^{4+} 的引入对 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 磁阻挫的释放作用.

由于阻挫材料通常具有明显的磁介电效应, Ti^{4+} 对磁阻挫作用的释放促使我们对 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 各个样品的介电进行测量. 测量频率选取为 $10, 50, 100, 150, 300\text{ kHz}$. 首先采用阻抗分析仪测量样品的电容随温度的变化, 之后通过 (4) 式计算样品的介电常数:

$$\varepsilon = 4\pi k d C / S, \quad (4)$$

其中 k 为静电力常量, d 为厚度, S 为面积, C 为电容. 之后计算相对介电常数 ε . 图 7 所示为在多种测量频率下样品的介电常数随温度变化. 可以明显看到, 对于 $x = 0$ 的样品, 在冻结温度 $T_f = 10\text{ K}$ 和居里温度 $T_C = 24\text{ K}$ 附近, 介电常数出现明显的异常. 随着所施加的交流场频率的增大, 介电常数的极大值均向高温区移动 [26]. 同时介电常数 ε 随着频率的增大而减小, 这是由于频率的升高使得偶极子的翻转落后于交变场频率的变化, 体系的

介电常数出现降低 [27,28]. 介电常数在磁转变温度出现异常反映了样品中磁介电效应的存在. 随着 Ti^{4+} 掺杂浓度的增大, 介电异常迅速消失, 介电常数随温度的上升呈现单调上升的趋势. 这是因为 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 中磁介电效应来源于自旋阻挫, 而 Ti^{4+} 掺杂使得 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 中阻挫得到释放, 磁结构的改变使得 Ti^{4+} 掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ 中的电耦极矩可以较好的响应外电场的变化.

图 8 中介电损耗的测量结果也同样证明了 Ti^{4+} 掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 磁介电效应的影响. 从图 8 可以看出, 对于 $x = 0$ 的样品, 随着温度的升高, 介电损耗在两个相变温度附近同样出现两处异常, 反映出样品的磁介电效应. 与介电常数一致, 在掺杂 Ti^{4+} 离子后介电损耗的异常也被明显抑制 [3,29].

图 9 为 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 在 5 K 和 10 K 温度下相对介电常数随外加磁场的变化, 其中 ε_0 是样品在磁场为 $H = 0\text{ T}$ 时的介电常数. 从图 9 可以看出, 温度为 5 K 时未掺杂样品的相对介电常数在外加磁场 $H = 1.2, 2.4, 3.6\text{ T}$ 处出现反常的降低, 分别对应图 4 中 3 个磁化台阶的位置. 相应地, 在 $T = 10\text{ K}$ 时, 也仅仅在 $H = 3.6\text{ T}$ 处存在一个异常. 极少量的 Ti^{4+} 的掺杂即使得介电常数对磁场的响应几乎被完全抑制, 这证实了自旋与电偶极子之间的耦合作用. 这一结果反映了磁结构的变化会显著影响 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的介电性能, 即其磁介电效应也会受到自旋阻挫度的显著影响.

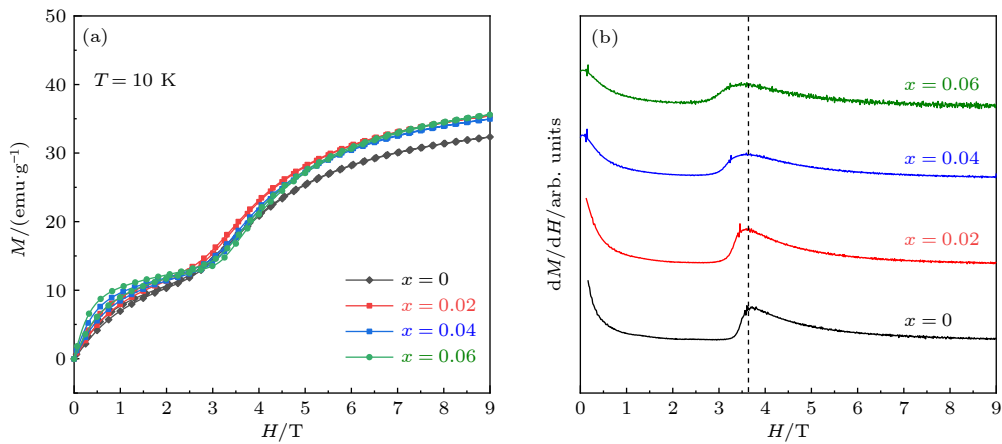


图 6 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 样品 (a) 在 10 K 下的起始磁化曲线和 (b) 一阶导数 dM/dH 曲线, 虚线表示磁化台阶的位置

Fig. 6. (a) The M - H curves of $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) at 10 K and (b) the differential of the magnetization to the magnetic field (dM/dH).

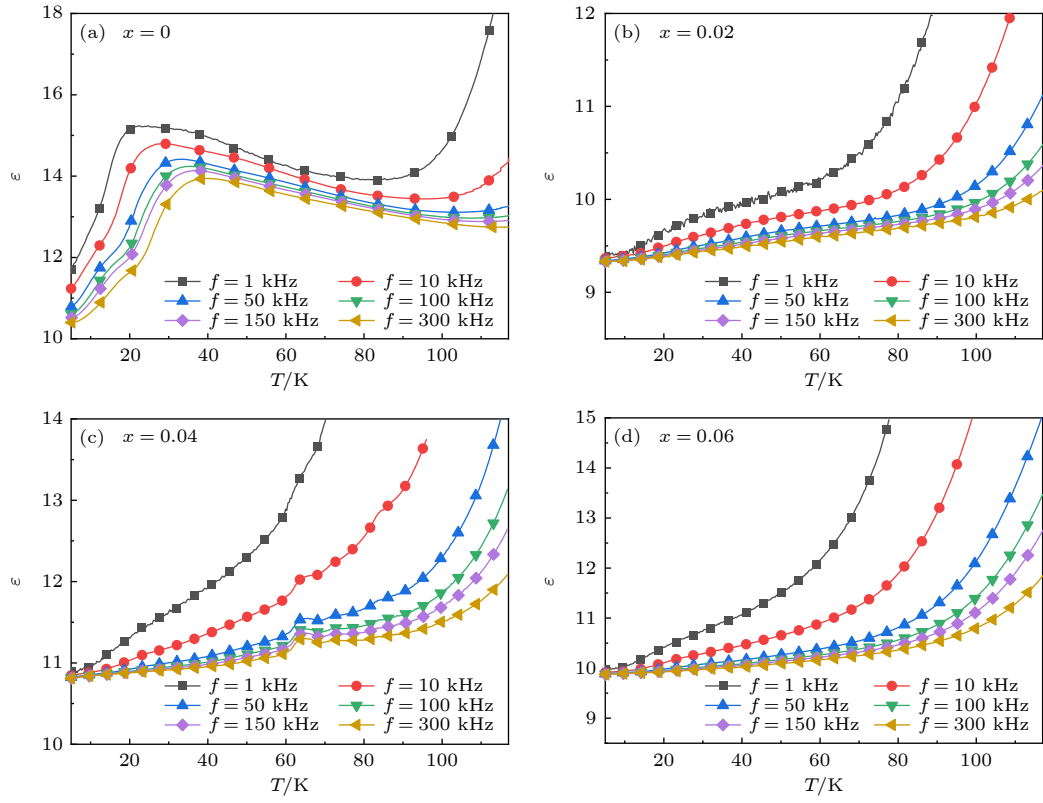

 图 7 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的介电常数在不同频率下随温度的变化

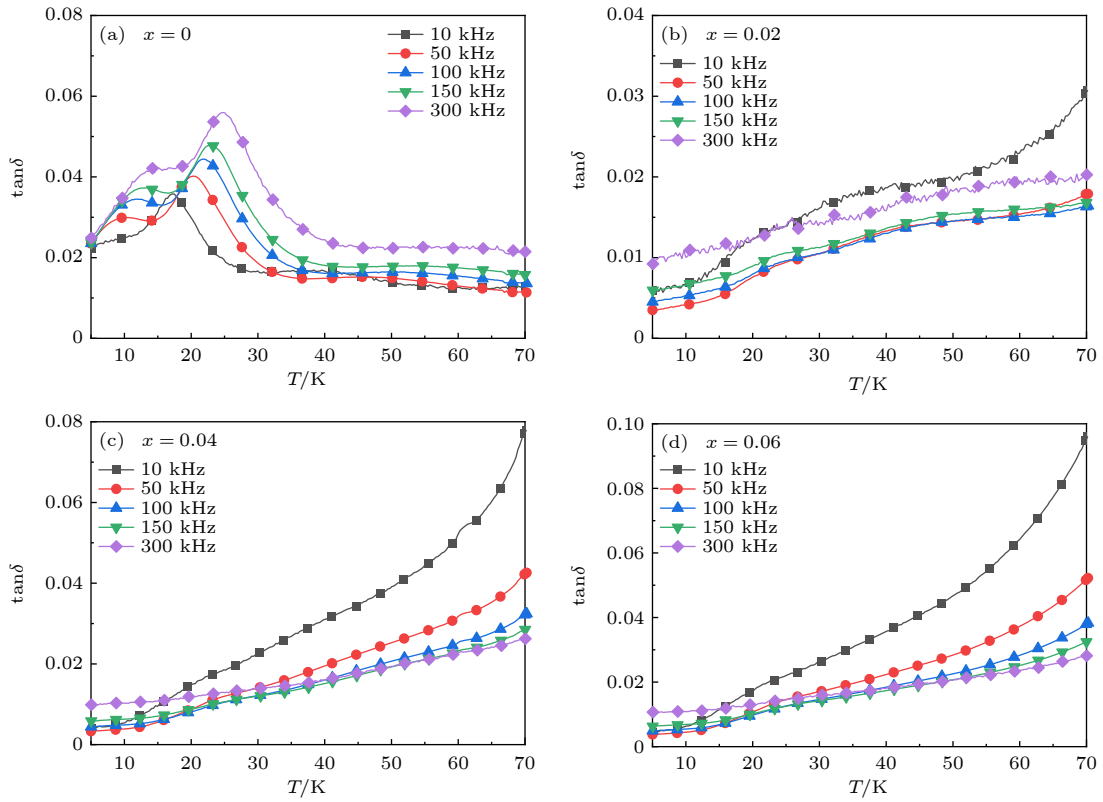
 Fig. 7. Temperature dependence of permittivity for $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) under different frequencies.

 图 8 不同频率下 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 介电损耗随温度的变化

 Fig. 8. Temperature dependence of loss factor for $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) samples.

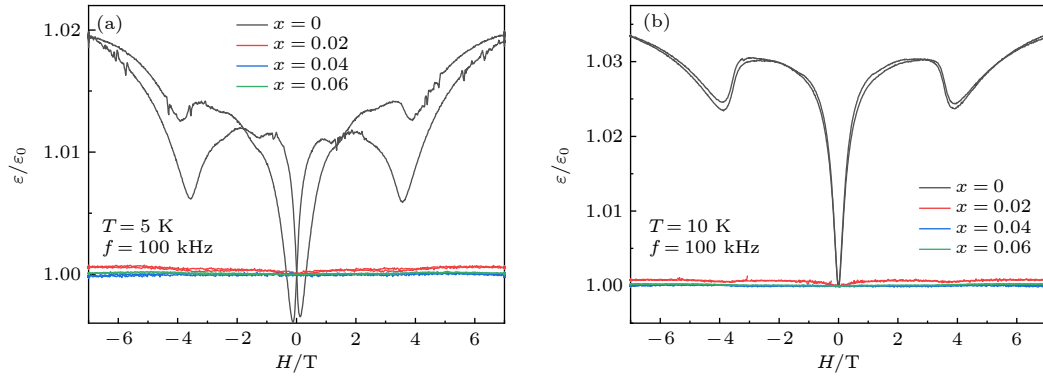


图 9 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 在 (a) $T = 5$ K 和 (b) $T = 10$ K 条件下相对介电常数随磁场的变化

Fig. 9. The dielectric constant as function of the magnetic field for $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) measured at (a) $T = 5$ K and (b) $T = 10$ K.

4 结 论

综上所述, 我们制备了一系列 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 样品. XRD 结果证明所制备样品的晶体结构并未发生改变. 正的居里-外斯温度和正的交换常数均说明在 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 中铁磁相互作用为主导. Ti^{4+} 的引入使自旋链中铁磁相互作用减弱, 导致掺杂样品的磁化强度相比未掺杂时降低. 同时, Ti^{4+} 释放了一部分磁阻挫, 使得自旋更容易受到外场的影响而发生翻转, 导致磁化台阶的减弱. 阻挫的释放极大地影响了其介电性能, 在磁转变温度和磁化台阶附近的介电异常被迅速抑制以至完全消失, 说明 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 中的磁介电效应也会受到自旋阻挫度的极大影响.

参考文献

- [1] Gong G S, Guo J J, Ma Y M, Zhang Y P, Wang Y Q, Su Y L 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **482** 323
- [2] Kudasov Y B, Korshunov A S, Pavlov V N, Maslov D A 2010 *J. Low. Temp. Phys.* **159** 76
- [3] Gong G S, Wang M H, Li Z, Duan Y R, Zuo Y Y, Zhou J, Wang Y Q, Su Y L 2024 *J. Magn. Magn. Mater.* **590** 171653
- [4] Gong G S, Xu L M, Bai Y M, Wang Y Q, Yuan S L, Liu Y, Tian Z M 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 034405
- [5] Zhou J, Gong G S, Duan Y R, Wang L C, Zuo Y Y, Wang Y Q, Su Y L 2023 *J. Solid State Chem.* **323** 124021
- [6] Xu L M, Gong G S, Zhao C W, Song X X, Yuan S L, Tian Z M 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 22656
- [7] Ashtar M, Guo J J, Wan Z T, Wang Y Q, Gong G S, Liu Y, Su Y L, Tian Z M 2020 *Inorg. Chem.* **59** 5368
- [8] Maignan A, Michel C, Masset A C, Martin C, Raveau B 2000 *Eur. Phys. J. B* **15** 657
- [9] Fjellvåg H, Gulbrandsen E, Aasland S, Olsen A, Hauback B C 1996 *J. Solid. State. Chem.* **124** 190
- [10] Bellido N, Simon C, Maignan A 2008 *Phys. Rev. B* **77** 054430
- [11] Kudasov Y B, Korshunov A S, Pavlov V N, Maslov D A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 092404
- [12] Takubo K, Mizokawa T, Hirata S, Son J, Fujimori A, Topwal D, Sarma D D, Rayaprol S, Sampathkumaran E 2005 *Phys. Rev. B* **71** 073406
- [13] Shimizu Y, Horibe M, Nanba H, Takami T, Itoh M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094430
- [14] Allodi G, Santini P, Carretta S, Agrestini S, Mazzoli C, Bombardi A, Lees M R, Renzi R D 2014 *Phys. Rev. B* **89** 104401
- [15] Allodi G, Renzi R D, Agrestini S, Mazzoli C, Lees M R 2011 *Phys. Rev. B* **83** 104408
- [16] Hardy V, Lambert S, Lees M R, Paul D M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 014424
- [17] Hardy V, Flahaut D, Lees M, Petrenko O 2004 *Phys. Rev. B* **70** 214439
- [18] Burnus T, Hu Z, Haverkort M W, Cezar J C, Flahaut D, Hardy V, Maignan A, Brookes N B, Tanaka A, Hsieh H H, Lin H, Chen C T, Tjeng L H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 245111
- [19] Agrestini S, Mazzoli C, Bombardi A, Lees M R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 140403
- [20] Bisht G S, Pal D 2022 *J. Phys-Condens. Mat.* **34** 285803
- [21] Agrestini S, Chapon L C, Daoud-Aladine A, Schefer J, Gukasov A, Mazzoli C, Lees M R, Petrenko O A 2008 *Phys. Rev. L* **101** 097207
- [22] Kamiya Y, Batista C D 2012 *Phys. Rev. L* **109** 067204
- [23] Flahaut D, Maignan A, Hébert S, Martin C, Retoux R, Hardy V 2004 *Phys. Rev. B* **70** 094418
- [24] Hervoches C H, Fredenborg V M, Kjekshus A, Fjellvåg H, Hauback B C 2007 *J. Solid. State. Chem.* **180** 834
- [25] Das R, Dang N T, Kalappattil V, Madhogaria R P, Kozlenko D P, Kichanov S E, Lukin E V, A Rutkauskas V, Nguyen T P T, Thao L T P, Bingham N S, Srikanth H, Phan M H 2021 *J. Alloys. Compd.* **851** 156897
- [26] Gong G S, Shi C F, Zerihun G, Guo J J, Wang Y Q, Qiu Y, Su Y L 2020 *Mater. Res. Bull.* **130** 110934
- [27] Kim J W, Mun E D, Ding X, Hansen A, Jaime M, Harrison N, Yi H T, Chai Y, Sun Y, Cheong S W, Zapf V S 2018 *Phys. Rev. B* **98** 024407
- [28] Duan Y R, Gong G S, Wang M H, Zhou J, Li Z, Zuo Y Y, Wang L C, Wang Y Q, Su Y L, Zhang H J 2023 *Physics B* **671** 415429
- [29] Gong G S, Wang Y Q, Su Y L, Liu D W, Zerihun G, Qiu Y 2018 *Mater. Res. Bull.* **99** 419

Effect of Ti^{4+} doping on magnetism and magnetodielectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ *

Wang Ming-Hao¹⁾²⁾ Gong Gao-Shang¹⁾²⁾ Zhang Hui-Jun¹⁾²⁾ He Shi-Yue³⁾
Liu Ruo-Shui³⁾ Wang Li-Chen³⁾ Yang Shu-Xian^{4)†}

1) (School of Electronics and Information, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China)

2) (Henan Key Laboratory of Magnetoelectronic Information Functional Materials,
Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China)

3) (Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

4) (Integrated Circuit Research Institute, China Center for Information Industry Development, Beijing 100081, China)

(Received 8 May 2024; revised manuscript received 16 July 2024)

Abstract

As a quasi-one-dimensional spin frustrated material, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ has a series of interesting physical properties such as low-temperature spin freezing and multiple magnetized steps due to its unique structure. The magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ mainly come from Co ions, and the doping of different elements at the Co site has a great effect on the magnetic structure of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. At present, the magnetic research of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ and its related compounds mainly focuses on exploring the influence of other elements replacing Co sites. For example, non-magnetic Sc^{3+} can dilute the intrachain ferromagnetic exchange, while the doping of magnetic ions Mn^{4+} , Fe^{3+} or Cr^{3+} can inhibit the intrachain ferromagnetic interaction and enhance the antiferromagnetic interchain interaction. Doping Ti^{4+} ions, which are high-valence non-magnetic ions, not only dilutes the magnetic interaction of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, but also changes the valence state of cobalt ions. i.e. it can convert part of Co^{3+} ions into Co^{2+} ions. Therefore, comparing with other doped ions, their introduction may have a more significant effect on the magnetoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. In this study, a series of $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) polycrystalline samples is prepared by sol-gel method. Their magnetic, dielectric and magnetodielectric properties are measured. The XRD patterns show that a small number of Ti^{4+} ions do not change the crystal structure of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Due to the destruction of the long-range ferromagnetic correlation of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ by non-magnetic Ti^{4+} ions, the ferromagnetic interaction is inhibited to some extent. Because Ti^{4+} ions are non-magnetic ions, they cannot form antiferromagnetic coupling with Co ions, resulting in the decrease of the Curie-Weiss temperature(θ). The positive θ value and exchange constant still indicate that the ferromagnetic interaction is dominant in Ti^{4+} doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) samples. The substitution of non-magnetic ions Ti^{4+} for Co^{3+} ions also makes the effective magnetic moment of $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) monotonically decrease from $\mu_{\text{eff}} = 5.42\mu_{\text{B}}$ for $x = 0$ to $\mu_{\text{eff}} = 5.18\mu_{\text{B}}$ for $x = 0.06$. Accompanying the introduction of Ti^{4+} ions, the spin frustration of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ is released partly, thus gradually fading the magnetization steps of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. As the $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ is a typical magnetodielectric material, the released spin frustration in Ti^{4+} doped samples and the variation of the subtle magnetic structure exert a large influence on the magnetodielectric coupling effect of $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) compounds.

Keywords: $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, magnetization step, magneto dielectric effect

PACS: 75.50.Ee, 75.60.Ej, 75.85.+t

DOI: [10.7498/aps.73.20240648](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240648)

* Project supported by the Science and Technology Research Program of Henan Province, China (Grant No. 242102231072).

† Corresponding author. E-mail: sxyang_job@163.com

Ti⁴⁺掺杂对Ca₃Co₂O₆磁性和磁-介电性能的影响

王明豪 龚高尚 张会均 何诗悦 刘若水 王利晨 杨淑娴

Effect of Ti⁴⁺ doping on magnetism and magnetodielectric properties of Ca₃Co₂O₆

Wang Ming-Hao Gong Gao-Shang Zhang Hui-Jun He Shi-Yue Liu Ruo-Shui Wang Li-Chen Yang Shu-Xian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 177501 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240648

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240648>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钆掺杂对0.7BiFe_{0.95}Ga_{0.05}O₃-0.3BaTiO₃陶瓷的结构、介电性能和多铁性能的影响

Effect of Gd doping on the structure, dielectric and multiferroic properties of 0.7BiFe_{0.95}Ga_{0.05}O₃-0.3BaTiO₃ ceramics

物理学报. 2020, 69(10): 107701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200175>

多能场复合电沉积对Al₂O₃-Co复合薄膜物性影响研究

Effects of multi-energy field electrodeposition on properties of Al₂O₃-Co composite films

物理学报. 2022, 71(1): 017801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211313>

Co₃Sn₂S₂单晶的磁性和电-热输运性能

Magnetic and electrical-thermal transport properties of Co₃Sn₂S₂ single crystal

物理学报. 2023, 72(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230621>

基于EuCl₃·6H₂O晶体的光存储

Atomic frequency comb optical memory in EuCl₃·6H₂O crystal

物理学报. 2021, 70(16): 160302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210648>

过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co)掺杂对TiO₂磁性影响的第一性原理研究

First principle study of influence of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co) doping on magnetism of TiO₂

物理学报. 2020, 69(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200644>

0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃陶瓷中极化翻转产生的巨电卡效应增加及Mn⁴⁺离子掺杂对其介电、铁电性能的影响

Giant electrocaloric effect enhancement due to the polarization flip and influence of Mn⁴⁺ doping on the dielectric, ferroelectric properties in 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ ceramics

物理学报. 2022, 71(14): 147701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220280>