

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA VẬT LIỆU BiFeO_3 ĐỒNG PHA TẠP (Sm, Co)

Chu Thị Anh Xuân, Lê Tiến Hà, Lô Thị Huế, Nguyễn Văn Khiển,
Nguyễn Thị Khánh Vân, Nguyễn Văn Đăng, Phạm Trường Thọ*

Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Vật liệu gồm $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,1$) (BSFCO) được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy tất cả các mẫu chế tạo đều đơn pha cấu trúc trực thoi ($R3c$) của hợp chất perovskite BiFeO_3 . Ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha BSFCO còn có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ của các pha tạp chất $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ và CoFeO_4 (CFO). Sự đóng góp riêng lẻ của từng pha cấu trúc tinh thể được xác định thông qua các mode dao động phonon trong nghiên cứu phổ tán xạ Ramann. Hình thái và kích thước hạt của các mẫu với nồng độ pha tạp Co khác nhau được kiểm tra trên ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM. Khi pha tạp các ion Co^{3+} thay cho các ion Fe^{3+} , do sự xuất hiện của pha tạp từ tính CFO, vật liệu thể hiện đặc trưng sắt từ yếu với giá trị từ độ bão hòa tăng mạnh từ $0,705 \text{ emu/g}$ đến $4,756 \text{ emu/g}$ tương ứng với nồng độ pha tạp Co tăng từ $x = 0,02$ đến $x = 0,1$.

Từ khóa: BiFeO_3 ; multiferroics; tính chất từ; cấu trúc tinh thể; đồng pha tạp (Sm, La)

Ngày nhận bài: 24/7/2020; Ngày hoàn thiện: 30/8/2020; Ngày đăng: 31/8/2020

CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF (Sm, Co) CODOPED BiFeO_3 CERAMICS

Chu Thi Anh Xuan, Le Tien Ha, Lo Thi Hue, Nguyen Van Khiem,
Nguyen Thi Khanh Van, Nguyen Van Dang, Pham Truong Tho*

TNU - University of Sciences

ABSTRACT

Ceramic samples of $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ và 0.1) (BSFCO) were synthesized by solid-state reaction. The structural analysis on the X-ray diffraction patterns revealed a single-phase of the $R3c$ rhombohedral structure of BiFeO_3 and small trace of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ and CoFeO_4 (CFO) impurities phase. A phonon vibration of individual phase was studied in the Raman scattering spectra. The microstructure showed a gradual decrease of grain size with increasing doping concentration. The weak ferromagnetism was observed with a high saturation magnetization of 0.705 emu/g for $x = 0.02$ and 4.756 emu/g for $x = 0.1$. The magnetic properties were strongly influence by CFO impurity.

Keyword: BiFeO_3 ; multiferroics; magnetic properties; crystal structure;

Received: 24/7/2020; Revised: 30/8/2020; Published: 31/8/2020

* Corresponding author. Email: thoht@tnus.edu.vn

1. Mở đầu

BiFeO_3 (BFO) là một trong rất ít vật liệu có sự tồn tại đồng thời cả hai pha sắt điện ($T_C \sim 1103 \text{ K}$) và phản sắt từ loại G ($T_N \sim 643 \text{ K}$) ở nhiệt độ phòng. Tính chất đa pha điện - từ (multiferroic) độc đáo của BFO đã thu hút được sự quan tâm của các nhóm nghiên cứu và mở ra tiềm năng ứng dụng của vật liệu này trong các lĩnh vực lưu trữ dữ liệu, cảm biến, quang điện tử, pin mặt trời, quang xúc tác xử lý chất màu hữu cơ, hay trong các thiết bị đa chức năng [1], [2]. Do tương tác giữa hai pha sắt điện và phản sắt từ rất yếu, vì vậy các nghiên cứu hiện nay chủ yếu tập trung vào việc tìm cách cải thiện tính chất sắt từ yếu của vật liệu này. Thực nghiệm đã chứng tỏ rằng việc pha tạp các nguyên tố đất hiếm hoặc kim loại chuyển tiếp cho nguyên tố Bi hoặc Fe trong BFO là cách tiếp cận hiệu quả có thể giúp nâng cao hệ số tương tác từ - điện và cải thiện tính chất đa pha điện - từ của vật liệu. Tuy nhiên, sự pha tạp này sẽ ảnh hưởng lớn đến sự ổn định của cấu trúc trực thoi $R3c$ và dẫn tới sự chuyển pha cấu trúc từ trực thoi sang trực giao ($Pnma$, $Pbma$, $Pbnm$, ...) [3], [4]. Đặc biệt, ở một nồng độ pha tạp nhất định, vật liệu có thể đồng thời tồn tại nhiều pha cấu trúc khác nhau (gọi là vùng biên pha cấu trúc). Tại vùng biên pha cấu trúc, vật liệu BFO không những tồn tại đa pha cấu trúc mà còn xuất hiện đa pha sắt điện và đa pha sắt từ [5]. Các cation Sr^{2+} , La^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , ... thường được sử dụng để pha tạp vào vị trí A của BFO. Tuy nhiên, các công bố trước đây cho thấy việc pha tạp ion Sr^{2+} tại vị trí Bi^{3+} có thể cải thiện đáng kể các đặc tính quang xúc tác cũng như các tính chất multiferroic của vật liệu gồm BFO. Ngoài ra, việc pha tạp các nguyên tố lanthanide (La, Sm, ...) có thể tăng cường tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu. Các cation kim loại chuyển tiếp như Nd^{3+} , Mn^{4+} , Co^{3+} và Ti^{4+} thường được sử dụng để thay thế các ion tại vị trí B của BFO. Trong đó, Co^{3+} được chứng minh là ion pha tạp phù hợp cho vị trí của Fe với chỉ một lượng nhỏ

đã có thể làm tăng đáng kể từ độ của BFO. Ngoài ra, việc pha tạp các ion Co^{3+} cũng cải thiện tính chất quang và mở ra ứng dụng tiềm năng trong lĩnh vực quang xúc tác [6], [7]. Công bố của nhóm nghiên cứu Troyanchuk và các cộng sự [8] chỉ ra tương tác giữa các pha sắt điện và pha sắt từ được tăng cường đáng kể trong mẫu gồm $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ khi nồng độ pha tạp nguyên tố Sm tăng đến $x = 0,14$. Theo Yotburut và cộng sự (2017) [9], sự gia tăng nồng độ pha tạp Sm có thể dẫn đến sự chuyển pha cấu trúc từ pha trực thoi sang pha trực giao ($Pnma$). Ngoài ra, việc pha tạp Sm vào vật liệu nền BFO còn có thể làm thay đổi độ rộng vùng cấm, độ rộng vùng cấm giảm khi tăng nồng độ Sm [10]. Một số các nghiên cứu khác trên hệ BiFeO_3 pha tạp Co [11]-[13] cho thấy có thể có sự chuyển pha cấu trúc trong vật liệu do sự phá hủy cấu trúc spin xoắn, đồng thời làm tăng mạnh từ độ bão hòa của vật liệu lên tới trên 1 emu/g và được giải thích là do sự có mặt của tạp chất từ tính CoFe_2O_4 . Mặc dù, đã có rất nhiều nghiên cứu về ảnh hưởng của sự pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp hay ion đất hiếm đến cấu trúc và tính chất điện, từ, quang của hợp chất BFO, cho đến nay số công bố khoa học về sự ảnh hưởng đến cấu trúc, tính chất sắt điện, sắt từ và tính chất quang của BFO khi pha tạp đồng thời cả hai vị trí A và B còn hạn chế. Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành chế tạo và tập trung nghiên cứu cấu trúc và tính chất từ của mẫu gồm đa tinh thể BiFeO_3 đồng pha tạp (Sm, Co) cho vị trí của (Bi, Fe), $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02; 0.04; 0.06; 0.08$ và 0.1).

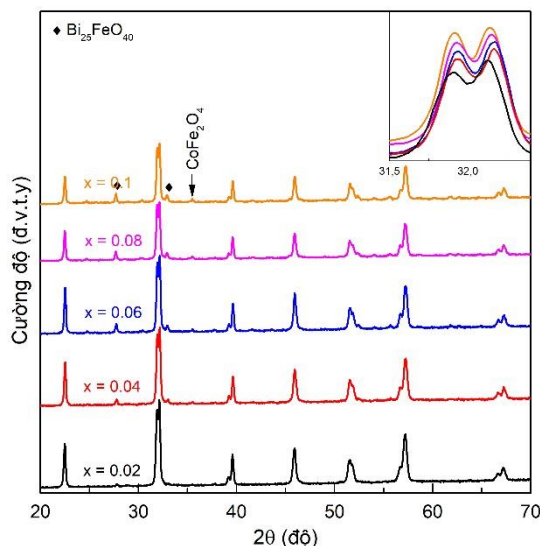
2. Thực nghiệm

Các mẫu đa tinh thể $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (BSFCO) với $x = 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1$ được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn sử dụng tiền chất là các oxit có độ sạch cao Bi_2O_3 , Sm_2O_3 , Fe_2O_3 và Co_2O_3 . Các tiền chất ban đầu được cân theo đúng công thức hợp thức, nghiền trộn lẫn 1, ép thành viên và nung sơ bộ ở nhiệt độ 800°C trong 12 giờ. Sau đó, các mẫu viên được phá vỡ, nghiền

trộn lẫn 2, ép thành viên và cuối cùng được thiêu kết tại nhiệt độ 850°C trong 12 giờ. Sau khi thiêu kết, cấu trúc tinh thể của các mẫu được kiểm tra thông qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được đo trên hệ nhiễu xạ tia X D2 – Phaser sử dụng nguồn bức xạ Cu-K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Dữ liệu XRD được phân tích bằng phương pháp Rietveld và chương trình GSAS-2. Hình thái và kích thước hạt của các mẫu được kiểm tra bằng ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên hệ đo Hitachi S – 4800. Phổ tán xạ Ramann (RS) được ghi trên máy quang phổ Xplora-Plus Horiba, hoạt động ở bước sóng 635 nm. Các phép đo từ hóa M(H) được tiến hành trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) ở từ trường 1T với bước đo 200 Oe.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 đưa ra giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của hệ vật liệu $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ với $x = 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1$. Kết quả phân tích giản đồ XRD cho thấy tất cả các mẫu đều có cấu trúc tinh thể trực thoi thuộc nhóm không gian $R3c$ của hợp chất perovskite BiFeO_3 [14].



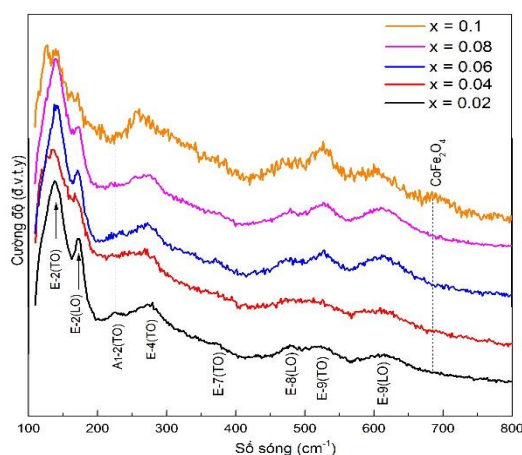
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X tại nhiệt độ phòng của các mẫu BSFCO

Quan sát trên phổ XRD, ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha BSFCO còn có sự xuất hiện của các đỉnh với cường độ rất yếu tương ứng với pha tạp chất (được đánh dấu bằng ký hiệu kim cương ♦ như trong hình 1). Theo

phân tích của nhóm nghiên cứu A. Marzouki và cộng sự (2018) [15], pha tạp chất này được cho là pha tinh thể của sillenite $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ có cấu trúc lập phương thuộc nhóm không gian $I23$. Mặt khác, công bố của Zhang và cộng sự (2016) [16] đã nhận định rằng pha tạp chất sillenite có thể bị triệt tiêu bằng cách pha tạp La, đồng pha tạp La với Ti hoặc Mn với nồng độ thích hợp. Các nghiên cứu này cũng cho thấy rất khó có thể pha tạp Co vào mạng tinh thể nền của BiFeO_3 ở điều kiện áp suất khí quyển. Hơn nữa, sự pha tạp Co không đóng vai trò trong việc hình thành pha tạp chất sillenite, khi một lượng nhỏ Co không tham gia phản ứng tạo thành hợp chất BSFCO theo đúng công thức hợp thức có thể kết hợp với Fe để tạo thành pha tạp chất thứ 2 trong vật liệu, pha spinel CoFe_2O_4 (CFO). Trên giản đồ XRD, đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha tạp chất từ tính này xuất hiện tại vị trí góc nhiễu xạ $2\theta = 35,6^\circ$ với cường độ tăng dần theo nồng độ pha tạp Co tăng. Mặc dù, CFO là pha tạp chất từ tính không được trông đợi, sự xuất hiện của nó lại góp phần làm tăng cường cả tính chất từ và tính chất điện của hợp chất BSFCO [17]. Phân tích chi tiết giản đồ XRD ta thấy sự bảo toàn của nhóm đối xứng không gian $R3c$ của BFO tại các nồng độ pha tạp Co là cao so với sự pha tạp các nguyên tố khác vào vị trí của Fe (như Mn, Ti,...) [15], [16]. Do đó, có thể dự đoán rằng, tính chất sắt điện nội tại xuất phát từ sự tồn tại của cặp điện tử độc thân $6s^2$ của Bi^{3+} được giữ nguyên. Ngoài ra, chúng tôi cũng nhận thấy xu hướng dịch chuyển về phía góc 2θ lớn của đỉnh nhiễu xạ chính gần 32° . Điều này là phù hợp với công bố của Wang và cộng sự (2019) [7] và được giải thích có thể là do sự khác biệt về bán kính giữa các ion Co^{3+} pha tạp và các ion Fe^{3+} của mạng nền.

Để đưa ra các nhận định chính xác và chi tiết hơn về sự tồn tại của các pha cấu trúc khác nhau trong vật liệu BSFCO, chúng tôi tiến hành đo phổ tán xạ Ramann (RS) được kích thích với bước sóng $\lambda = 635 \text{ nm}$ của tất cả các

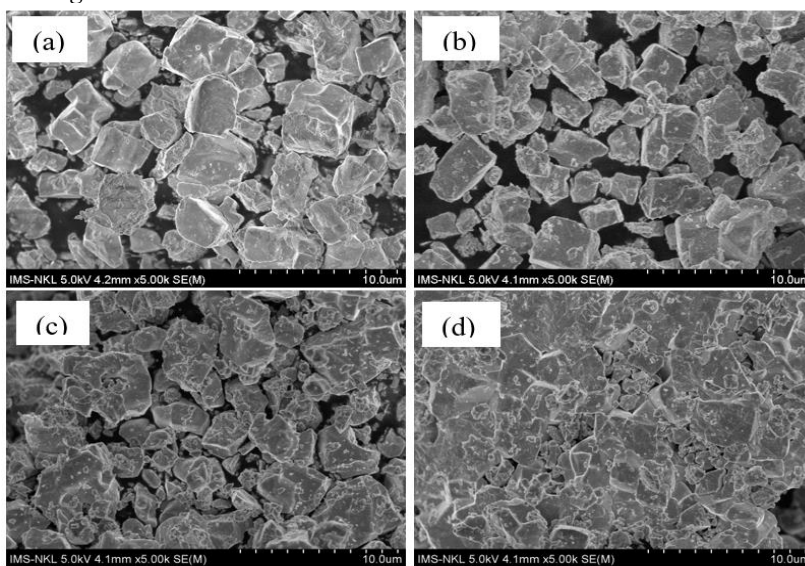
mẫu ở nhiệt độ phòng. Kết quả đo phổ RS của các mẫu BSFCO được chỉ ra trong hình 2. Theo lý thuyết dao động, hợp chất BFO kết tinh theo cấu trúc tinh thể trực thoi thuộc nhóm không gian $R3c$ sẽ có 13 mode dao động Ramann, được biểu diễn bởi công thức $\Gamma = 4A_1 + 9E$ [18]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi quan sát thấy có tất cả 8 mode dao động Ramann trong dải từ $100 - 800 \text{ cm}^{-1}$ cho các mẫu BSFCO. Các mode dao động tại các vị trí $138, 173, 224, 275, 372, 478, 526, 614 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng được kí hiệu là E-2 (TO), E-2 (LO), A_1 -2 (TO), E-4 (TO), E-7 (TO), E-8 (LO), E-9 (TO) và E-9(LO) (Hình 2) [14].



Hình 2. Phổ tán xạ Ramann của các mẫu BSFCO tại bước sóng kích thích 635 nm

Trong đó, 2 mode dao động E-2 (LO) và A_1 -2 (TO) đặc trưng cho nhóm đối xứng $R3c$. Rõ ràng, cường độ của hai mode dao động này gần như không thay đổi với các nồng độ pha tạp Co, chứng tỏ pha tinh thể $R3c$ chiếm ưu thế và không có sự chuyển pha cấu trúc trong tất cả các mẫu BSFCO. Ngoài ra, trên phổ RS còn có sự xuất hiện của mode dao động tương ứng với pha thứ cấp CoFeO_4 tại vị trí 685 cm^{-1} cho thấy sự tồn tại của tạp chất CFO trong tất cả các mẫu. Tuy nhiên, do sự trùng phủ của các mode dao động mà các mode dao động đặc trưng cho pha tạp chất sillenite không được quan sát thấy trên phổ RS.

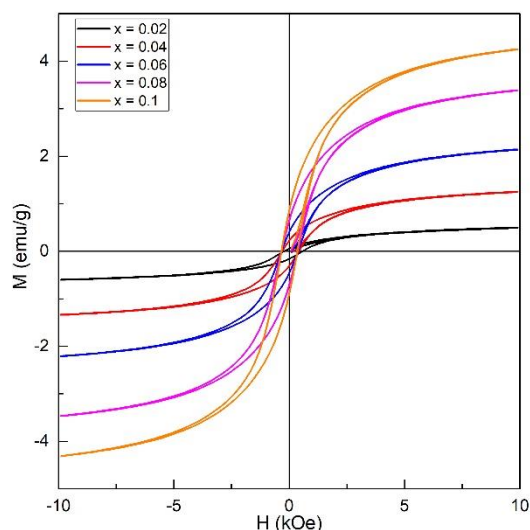
Hình 3 trình bày ảnh SEM của các mẫu BSFCO với các nồng độ pha tạp Co khác nhau. Chúng tôi nhận thấy sự suy giảm rõ rệt kích thước hạt trung bình của các mẫu theo nồng độ pha tạp Co tăng dần. Kích thước hạt trong các mẫu là không đồng nhất và được giải thích có thể do các mẫu đều là mẫu đa tinh thể tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, chúng tôi nhận thấy độ kết đám của các hạt tăng mạnh trong các mẫu $x = 0.06$; $x = 0.1$ (Hình 3c, 3d) và có thể được xem là một bằng chứng sự tăng cường từ tính của vật liệu khi tăng nồng độ pha tạp Co.



Hình 3. Ảnh SEM tại nhiệt độ phòng của các mẫu $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ với (a) $x = 0.02$; (b) $x = 0.04$; (c) $x = 0.06$ và (d) $x = 0.1$

Tuy nhiên, để phân biệt được sự tồn tại của các pha cấu trúc khác trong vật liệu, phương pháp nhiễu xạ điện tử sẽ đưa ra những thông tin chính xác hơn.

Các loop từ trễ đo tại nhiệt độ phòng, $M(H)$, của hệ vật liệu BSFCO được biểu diễn trong hình 4. Kết quả cho thấy, tất cả các mẫu đều thể hiện tính sắt từ với độ từ hóa bão hòa M_S tăng mạnh từ 0,705 emu/g đến 4,756 emu/g khi nồng độ pha tạp Co tăng từ $x = 0.02$ đến $x = 0.1$. Điều này chứng tỏ sự đóng góp của pha tạp chất từ tính CFO vào tính chất từ của các mẫu pha tạp Co. Thông thường, hợp chất BFO có trật tự phản sắt từ loại G. Do tương tác Dzyaloshinskii – Moriya (DM) giữa các mômen từ của cation Fe^{3+} làm cho phân mạng phản sắt từ trở nên bất đối xứng và xuất hiện độ từ hóa vĩ mô, còn gọi là tính sắt từ yếu. Tuy nhiên, tính sắt từ yếu này có thể bị triệt tiêu do cấu trúc spin xoắn ốc tuần hoàn với chu kỳ 62-64 nm của vật liệu nền BFO. Sự pha tạp các ion Co vào mạng nền BFO có thể trực tiếp làm thay đổi góc liên kết Fe-O-Fe và tương tác DM, do đó tính chất từ của hợp chất BFO được tăng cường rõ rệt [19]. Theo một số nghiên cứu trước đây, sự pha tạp Sm vào mạng nền BFO gần như không ảnh hưởng nhiều đến tính chất từ của vật liệu.



Hình 4. Các loop từ trễ đo tại T_p của vật liệu BSFCO với các nồng độ pha tạp Co khác nhau

Giá trị từ độ bão hòa cực đại chỉ đạt khoảng 0,008-0,15 emu/g [20], [21]. Tuy nhiên, tính sắt từ với giá trị M_S thu được khi pha tạp Co hoặc đồng pha tạp Sm và Co cao hơn rất nhiều [14], [15]. Mặt khác, pha tạp chất sillenite có đặc trưng thuận từ ở nhiệt độ phòng nên không có đóng góp gì vào tính chất từ của các mẫu chế tạo. Như vậy, tính chất từ được tăng cường mạnh của các mẫu đồng pha tạp (Sm, Co) trong nghiên cứu này có thể do hiệu ứng kích thước hạt, sự phá hủy cấu trúc spin xoắn và tương tác sắt từ giữa các ion Fe^{3+} -O- Co^{3+} .

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã nghiên cứu cấu trúc tinh thể và tính chất từ của hệ vật liệu BFO đồng pha tạp (Sm, Co), $Bi_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_3$ với $x = 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1$. Thông qua phân tích giản đồ XRD, hệ vật liệu chế tạo có cấu trúc tinh thể trực giao thuộc nhóm đối xứng $R3c$ với sự xuất hiện của các pha tạp chất từ tính $CoFeO_4$ và $Bi_{25}FeO_{40}$. Nghiên cứu các mode dao động của các phonon trong mạng tinh thể thông qua phổ RS cho ta những thông tin chi tiết về sự đóng góp riêng lẻ của các pha tinh thể. Sự tăng cường tính sắt từ của tất cả các mẫu được khẳng định là do đóng góp chủ yếu của pha thứ cấp CFO khi pha tạp Co. Nghiên cứu này, một lần nữa chứng tỏ sự pha tạp Co hoặc đồng pha tạp các nguyên tố kim loại đất hiếm và Co vào hợp chất BFO làm tăng mạnh giá trị của từ độ bão hòa do sự hình thành của các pha tạp chất từ tính.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện theo đề tài Khoa học và Công nghệ thuộc Chương trình phát triển Vật lý của Bộ Giáo dục và Đào tạo với mã số đề tài B2019-TNA-03.VL.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. C. Ponraj, G. Vinitha, and J. Daniel, "A review on the visible light active $BiFeO_3$ nanostructures as suitable photocatalyst in the degradation of different textile dyes," *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 7, pp. 110-120, 2017.
- [2]. G. Catalan, and J. F. Scott, "Physics and Applications of Bismuth Ferrite," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 24, pp. 2463-2485, 2009.

- [3]. S. Godara, N. Sinha, and B. Kumar, "Study the influence of Nd and Co/Cr co-substitutions on structural, electrical and magnetic properties of BiFeO₃ nanoparticles," *Ceramics International*, vol. 42, no. 1, pp. 1782-1790, 2016.
- [4]. P. T. Tho, N. V. Dang, N. X. Nghia, L. H. Khiem, C. T. A. Xuan, H. S. Kim, and B. W. Lee, "Investigation of crystal structure and magnetic properties in Zn doped Bi_{0.84}La_{0.16}FeO₃ ceramics at morphotropic phase boundary," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 121, pp. 157-162, 2018.
- [5]. V. A. Khomchenko, D. V. Karpinsky, L. C. J. Pereira, A. L. Kholkin, and J. A. Paixão, "Mn substitution-modified polar phase in the Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ multiferroics," *J. Appl. Phys*, vol. 113, p. 214112, 2013.
- [6]. J. Khajonrit, U. Wongpratrat, P. Kidkhunthod, S. Pinitsoontorn, and S. Maensiri, "Effects of Co doping on magnetic and electrochemical properties of BiFeO₃ nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 449, pp. 423-434, 2018.
- [7]. F. L. Wang, Y. Li, N. Wang, L. Zhu, A. Jain, Y. G. Wang, and F. G. Chen, "Enhanced magnetic, ferroelectric and optical properties of Sr and Co co-doped BiFeO₃ powders," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 810, p. 151941, 2019.
- [8]. I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky, O. S. Mantyskaya, N. V. Tereshko, and V. N. Shut, "Magnetic and Piezoelectric Properties of Rare-Earth-Substituted BiFeO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 12, pp. 4502-4506, 2011.
- [9]. B. Yotburut, P. Thongbai, T. Yamwong, and S. Maensiri, "Synthesis and characterization of multiferroic Sm-doped BiFeO₃ nanopowders and their bulk dielectric properties," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 437, no. 1, pp. 51-61, 2017.
- [10]. V. M. Nguyen, and V. T. Dao, "Multiferroic Materials Bi_{1-x}Sm_xFeO₃: a Study of Raman and Absorption Spectroscopies," *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, vol. 19, no. 2, pp. 247-254, 2010.
- [11]. A. Marzouki, H. Harzali, V. Loyau, P. Gemeiner, K. Zehani, B. Dkhil, L. Bessais, and A. Megriche, "Large magnetoelectric response and its origin in bulk Co-doped BiFeO₃ synthesized by a stirred hydrothermal process," *Acta Mater.*, vol. 145, pp. 316-321, 2018.
- [12]. J. Wu, J. Xu, N. Li, Y. Jiang, and Z. Xie, "The phase diagram and magnetic properties of Co and Ti co-doped (1-x)BiFeO₃-xLaFeO₃ solid solutions," *J. Alloys Compd.*, vol. 650, pp. 878-883, 2015.
- [13]. B. K. Vashisth, J. S. Bangruwa, A. Beniwal, S. P. Gairola, A. Kumar, N. Singh, and V. Verma, "Modified ferroelectric/magnetic and leakage current density properties of Co and Sm codoped bismuth ferrites," *J. Alloys Compd.*, vol. 698, pp. 699-705, 2017.
- [14]. G. Arya, J. Yogiraj, N. S. Negi, J. Shah, and R. K. Kotnala, "Observation of enhanced multiferroic, magnetoelectric and photocatalytic properties in Sm-Co co-doped BiFeO₃ nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 723, no. 5, pp. 983-994, 2017.
- [15]. A. Marzouki, H. Harzali, V. Loyau, P. Gemeiner, K. Zehani, B. Dkhil, L. Bessais, and A. Megriche, "Large magnetoelectric response and its origin in bulk Co-doped BiFeO₃ synthesized by a stirred hydrothermal process," *Acta Materialia*, vol. 145, pp. 316-321, 2018.
- [16]. X. Zhang, C. Zhang, and N. Ran, "Tailoring the Magnetic and Optical Characteristics of BiFeO₃ Ceramics by doping with La and Co," *Materials Letters*, vol. 179, pp. 186-189, 2016.
- [17]. T. H. Le, N. V. Hao, N. H. Thoan, N. T. M. Hong, P. V. Hai, N. V. Thang, P. D. Thang, L. V. Nam, P. T. Tho, N. V. Dang, and X. C. Nguyen, "Origin of enhanced magnetization in (La,Co) codoped BiFeO₃ at the morphotropic phase boundary," *Ceramics International*, vol. 45, pp. 18480-18486, 2019.
- [18]. J. Bielecki, P. Svedlindh, D. T. Tibebe, S. Cai, S. G. Eriksson, L. Börjesson, and C. S. Knee, "Structural and magnetic properties of isovalently substituted multiferroic BiFeO₃: Insights from Raman spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 184422, 2012.
- [19]. P. T. Tho, E. M. Clements, D. H. Kim, N. Tran, M. S. Osofsky, M. H. Phan, T. L. Phan, and B. W. Lee, "Crystal structure and magnetic properties of Ti-doped Bi_{0.84}La_{0.16}FeO₃ at morphotropic phase boundary," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 741, pp. 59-64, 2018.
- [20]. K. S. Nalwa, and A. Garg, "Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 044101, 2008.
- [21]. D. Maurya, H. Thota, A. Garg, B. Pandey, P. Chand, and H. C. Verma, "Magnetic studies of multiferroic Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ ceramics synthesized by mechanical activation assisted processes," *J Phys Condens Matter*, vol. 21, no. 2, p. 026007, 2009.