

# Co-Ti 共掺杂 M 型六角钡铁氧体磁电耦合研究

李培炼, 官钰洁, 黄志青, 凡 华, 高兴森\*

(华南师范大学先进材料研究所, 广东省量子调控工程和材料重点实验室, 广州 510006)

**摘要:** 磁电多铁性材料具新颖的磁电耦合特征, 可用于构建新型传感器和高密度存储器件. 但大多数单相磁电材料磁电共存相变温度低, 需较大的驱动磁场来获得磁电耦合. 六角铁氧体可明显改善这两方面性能, 但还需提高其相变温度及电阻率. 文中采用 Co 及 Ti 元素对 M 型六角铁钡氧体进行大剂量共掺杂, 制备了一系列铁氧体陶瓷  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ). 同时利用物理性能综合测试仪 (PPMS) 及其他检测仪器搭建了一套磁电测试系统, 并结合 LabVIEW 软件编程实现自动控制和数据采集, 对这些样品的磁性、电性、磁介电和磁电耦合特性进行了系统表征. 结果表明, Co-Ti 共掺杂可显著改变 M 型六角钡铁氧体的矫顽场及饱和磁化强度. 同时, 这种掺杂 (掺杂量  $x\geq 2$ ) 可使漏电流降低近 3 个数量级. 值得一提的是, 在掺杂量  $x=2$  的样品中观测到室温下的磁介电效应, 同时在 100 K 以下温度段观测到明显的磁致铁电极化, 且其电极化方向可被磁场反转. 该结果在探索新型多铁六角铁氧体及推进其应用化进程具有一定的意义.

**关键词:** M 型六角钡铁氧体; 磁电耦合; 多铁性材料

中图分类号: TM277+2

文献标志码: A

文章编号: 1000-5463(2017)01-0056-06

## Magnetolectric Effects in Co-Ti Co-doped M-Type Barium Hexaferrites

LI Peilian, GUAN Yujie, HUANG Zhiqing, FAN Hua, GAO Xingsen\*

(Institute for Advanced Materials, Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials,

South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Magnetolectric multiferroic materials with novel magnetolectric coupling properties have been widely investigated in the past decades driven by their intriguing physics and potential applications in new concept sensors or high density storage devices. However, up to now most of the single phase multiferroics can only work at low temperatures and require large operation magnetic fields to achieve sizable magnetolectric coupling. Recent years, it was found that hexaferrites with conical spiral spin structure can both improve the phase transition temperature and reduce operation magnetic field, but suffer from low resistivity that is deleterious to its electric properties. In this work, M-type hexaferrites  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ) ceramics with high level Co-Ti co-doping are fabricated by solid state reaction. Their magnetic, electrical, magnetodielectric, and magnetolectric properties have also been systematically investigated by a combined system of physical properties measurement system (PPMS) and other testing instruments, which are controlled by a LabVIEW program. It revealed that the Co-Ti co-doping can significantly change the spontaneous magnetization and coercivity of the  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ . Meanwhile, the doping can also greatly suppress the leakage current by about three orders (in compositions with  $x\geq 2$ ). Notably, an apparent magnetodielectric effect (up to 0.9%) observed in the co-doped sample ( $x=2$ ) at room temperature. Finally, it was also observed that magnetic field induced ferroelectric polarization in some compositions, which can also be reversible by electric field at temperatures below 100 K. The present results may provide an alternative route for exploring new type of multiferroic hexaferrites and their potential applications.

**Key words:** M-type Barium hexaferrites; magnetolectric coupling; multiferroics

收稿日期: 2015-11-23

《华南师范大学学报(自然科学版)》网址: <http://journal.scnu.edu.cn/n>

基金项目: 国家重点基础研究计划(973)项目(2015CB921202); 国家自然科学基金项目(51272078); 广州市对外科技创新合作平台项目(2014J4500016)

\* 通讯作者: 高兴森, 教授, 珠江学者, Email: xingsengao@scnu.edu.cn.

磁电多铁性材料兼具铁电性及磁性<sup>[1]</sup>,同时由于铁性之间相互作用<sup>[2]</sup>(磁电耦合效应),使得磁电互控成为可能.这些特性可用于构建新型超高灵敏度的磁电磁传感器,或者制备高速、高密度、低能耗的存储及逻辑器件<sup>[3-4]</sup>.目前,在单相磁电多铁性材料的研究方面已取得了显著的进展,尤其是发现了具有明显磁控电性的锰氧化物  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}$ )<sup>[5]</sup> 和  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$ ) 类材料<sup>[6]</sup>.研究发现,这类材料具有螺旋状自旋序,并由于自旋流<sup>[7]</sup>或逆 Dzyaloshinskii - Moriya (DM) 机制<sup>[8]</sup>可从螺旋序中自诱导出铁电极化,从而产生显著的磁控电性.然而这类材料需要极低工作温度及较高驱动磁场来实现其磁电耦合,这些缺点限制了其进一步应用.

近年来,复杂结构的六角铁氧体材料(根据其化学式,可分为 M、W、X、Y、Z 和 U 型)<sup>[9-10]</sup>的磁电耦合也引起广泛关注.六角铁氧体材料的磁有序相变温度较高,所以有可能在室温下实现磁电耦合.研究表明,一些六方铁氧体掺杂后可形成锥状螺旋自旋序,从而诱导产生电极化,并实现磁电耦合效应.2005 年, KIMURA 等<sup>[5]</sup>发现,低温下掺杂的 Y 型六角铁氧体  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  等在外加磁场下能诱导产生铁电极化. ISHIWATA 等<sup>[11]</sup>发现, Y 型  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  能在较低磁场下(大约 300 Oe)实现磁电耦合. TOKUNAGA 等<sup>[12]</sup>则在 Sc 掺杂 M 型六角钡铁氧体中的单晶中成功观察到室温范围内的磁电耦合效应.但是,大多这类材料磁相变温度仍较低,且漏电流较大,很难观测到室温磁电耦合效应,尤其是对于多晶的陶瓷材料.

经过仔细分析,笔者发现前人对六角铁氧体掺杂研究集中在小剂量掺杂<sup>[5]</sup>,而大剂量掺杂研究较少.由于这类铁氧体含有大量的铁离子.其导电性可能是通过电子在  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  中跃迁产生,且磁性主要由于  $\text{Fe}^{3+}$  自旋产生,因此对其载流子的抑制及磁结构的改变,需要较大剂量的掺杂替代.本文以 M 型钡六角铁氧体 ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) 为研究对象,对其进行 Co-Ti 大剂量共掺杂替代部分  $\text{Fe}^{3+}$ ,期望改变其原来的亚铁磁结构,形成锥状螺旋自旋结构,进而提高其磁电耦合存在温度.同时降低其载流子浓度而减小漏电流,获得更好的磁电性能.之所以选择钡铁氧体,是考虑到其原材料来源广、价格低廉,有利于降低生产成本.本文研究了不同掺杂量的 M 型钡

六角铁氧体陶瓷  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ),并对样品的结构、磁性、电性、磁介电和磁电耦合性能进行了系统研究.实验表明,这种方法可在共线型的亚铁磁结构中诱导出磁螺旋序,并抑制了漏电流,最终获得了磁电耦合特性.

## 1 样品制备和表征

采用高能球磨固相反应法制备了 Co-Ti 共掺杂 M 型钡铁氧体陶瓷  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ).具体地,将质量分数为 99.99% 的  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末按化学计量配比称量、混合、球磨 24 h,然后在 1 100 °C 下预烧 10 h,再次球磨,然后压片,并最终在 1 200 °C 下烧结 10 h,形成掺杂钡铁氧体陶瓷.烧结后的部分样品用砂纸打磨抛光,使用小型离子溅射仪镀上金电极,用于电学性能测量.

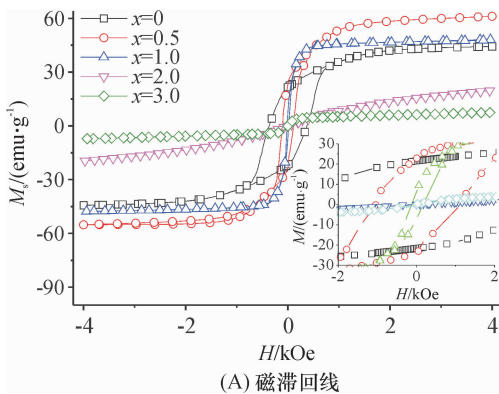
结构表征使用 PANalytical 公司的 X'Pert PRO diffractometer X 射线衍射仪测量样品的 XRD 谱.采用美国 Keithley 6430 亚 fA 级数字源表测量样品的导电性和磁电耦合效应导致的极化电流.使用 Quantum Design 公司的综合物性测量系统 (PPMS) 和震动样品磁场计 VSM 选件测量样品的磁滞回线,以及样品的零场降温 (ZFC)、磁场降温 (FC) 下的变温磁化曲线.样品的介电性能则通过 Agilent 公司的 E4980A 阻抗分析仪与 PPMS 相连接测得.利用综合物理测试系统 PPMS 平台,连接 Keithley 6430、Agilent E4980A 等测量仪表,并利用 LabVIEW 编程软件进行控制,实现了磁、电性能的自动化测试.

## 2 结果与讨论

M 型六角钡铁氧体为磁铅石结构,晶体空间群为 P63/mmc.所制备的  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ) 陶瓷样品的 XRD 图谱在文献 [13] 中已给出,样品没有出现杂相.由于  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的离子半径相近,分别为 0.072、0.068、0.064 nm,因此掺杂离子可很好进入 M 型六角钡铁氧体晶格中.在高掺杂量下,掺杂后样品晶体结构仍属于 P63/mmc 空间点群,晶格也没有发生明显改变.

随着掺杂量  $x$  的增加,样品的饱和磁化强度先增加后减小(图 1),在掺杂量  $x=0.5$  时达到最大值,约为 56.6 emu/g.矫顽场则随着掺杂量的增加而显

著下降. 在 M 型钡铁氧体中, 16 个  $\text{Fe}^{3+}$  占据了 2a、2b 和 12k 晶格位, 其自旋磁矩反平行于 8 个占据了  $4f_1$  和  $4f_2$  晶位的  $\text{Fe}^{3+}$  自旋, 最终表现为产生了  $8\mu_{\text{Fe}}$ , 即  $40\mu_{\text{B}}$  的磁矩 ( $1\mu_{\text{Fe}} = 5\mu_{\text{B}}$ ), 因此纯 M 型钡六角铁氧体是一种具有很强磁晶各项异性的亚铁磁材料. 当掺杂量  $x \leq 1$  时,  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  替代  $\text{Fe}^{3+}$ , 首先占据了  $4f_1$  和  $4f_2$  晶位 (属于反平行磁矩排列位置), 由于  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  的磁矩都比  $\text{Fe}^{3+}$  低, 削弱了  $4f_1$  和  $4f_2$  晶位的磁矩. 因为  $4f_1$  和  $4f_2$  位置的磁矩与总磁矩方向相反,



因此总体上钡铁氧体的饱和磁化强度上升<sup>[14]</sup>. 然而当掺杂量进一步增大时,  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  取代了 2a、2b 和 12k 晶格位的  $\text{Fe}^{3+}$  (属于平行磁矩位置), 使总磁矩下降. 同时由于掺杂离子削弱了磁晶各向异性, 因此 Co-Ti 共掺杂使矫顽场减小. 不仅如此, 由于各向异性减弱, 掺杂离子还可能导致 M 型六角钡铁氧体由亚铁磁结构转变为非共线螺旋自旋结构. 根据自旋流机制, 螺旋自旋序与电极化直接相关, 从而可导致产生磁电耦合效应<sup>[7-8]</sup>.

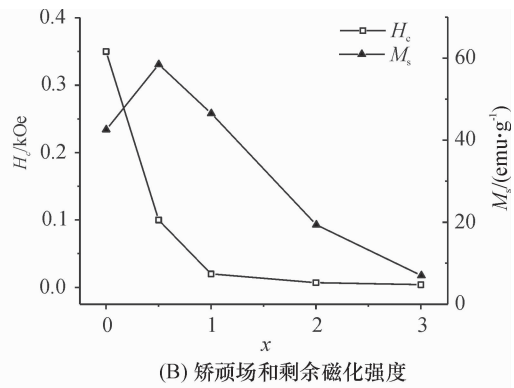


图 1 不同样品  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ) 在室温下的磁滞回线、矫顽场和剩余磁化强度

Figure 1 Magnetic hysteresis loops, magnetization and the coercive field for different  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ) samples at room temperature

图 2 为不同掺杂率样品的零场冷却 (Zero Field Cooling, ZFC) 和有场冷却 (Field Cooling, FC) 条件下测得的磁矩随温度变化曲线. 随着掺杂量的增加, 样品的 FC 曲线形状发生改变, 对应样品的磁性能的变化. Co-Ti 共掺杂能显著地改变 M 型钡六角铁氧体的磁结构. 纯 M 型六角钡铁氧体的磁结构为共线亚铁磁结构, 当大量 Co-Ti 共掺杂时, 掺杂离子占据了部分  $\text{Fe}^{3+}$ , 削弱了  $\text{Fe}^{3+}$  离子之间的强交换作用, 并破坏了原有共线磁结构, 促使其形成非共线的螺旋磁结构. 如在  $x=3$  样品的曲线中, 可以看到 2 个明显不同的变化趋势, 200 K 以上和 200 K 以下的区间显示出不同的变化趋势. 类似其他掺杂的六方铁氧体, 200 K 以上区间很有可能是共线的亚铁氧体, 而在 200 K 以下则可能存在螺旋自旋结构, 并通过自旋流机制产生电极化. 而  $x=1$  的样品, 也显示出类似趋势. 但掺杂量过高会使样品的磁矩变得太小, 反而不利于形成磁电耦合效应.

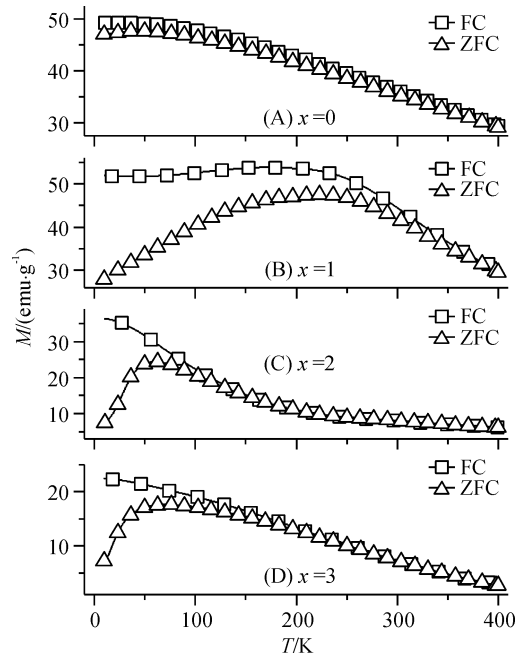


图 2 不同样品  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 3$ ) 在 3 kOe 磁场下的零场冷却 (ZFC) 和有场冷却 (FC) 曲线

Figure 2 Zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC)  $M-T$  curves at 3 kOe field for different  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  samples ( $x=0\sim 3$ )

测试不同掺杂样品  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ) 的漏电流变化如图 3 所示. 图 3A 为不同样品的电阻率随温度变化曲线, 电阻率随温度上升而下降, 显示出半导体或绝缘体特性. 图 3B 表明, 陶瓷样品的电阻率随着掺杂量的升高而明显增加, 其中掺杂量  $\geq 2$  的样品比未掺杂样品, 电阻率提高了 3 个数量级. 未掺杂样品 ( $x=0$ ) 的电阻率约  $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , 而  $x=2$  的样品  $\text{BaFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  的电阻率约  $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , 表明掺杂可显著抑制漏电流. 研究发现, 铁氧体中产生漏电流的原因主要有: (1) 六角铁氧体

晶格中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  之间的电子跃迁<sup>[15]</sup>; (2) 氧空位<sup>[16]</sup> 导致的载流子浓度增加. 本文利用  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  共掺杂取代六角铁氧体晶格中部分  $\text{Fe}^{3+}$ , 减少了晶格中的  $\text{Fe}^{3+}$ , 从而有效抑制了  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  之间的电子跃迁, 使电阻率增大; 另外, 通过 Co-Ti 共掺杂, 抑制了  $\text{Fe}^{2+}$  的产生, 减少了晶体中氧空位密度, 极大地减少载流子浓度, 抑制了漏电流, 从而使得铁氧体电阻率显著提高. 同时, 掺杂样品的电阻率增加, 也为较高温度下观测到磁电耦合效应创造了有利条件.

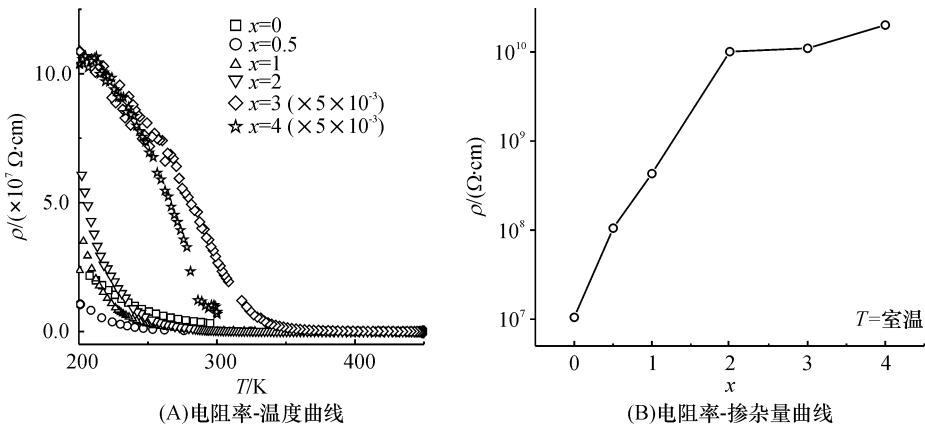


图 3 不同掺杂浓度样品  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ) 在不同温度、掺杂量时的电阻率

Figure 3 Resistivity of different  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ) at different temperatures and doping amount at room temperature

为了研究磁电耦合效应, 首先测试了不同掺杂量样品的室温磁介电性能, 可用磁场作用下介电常数变化的百分比  $(\epsilon_H - \epsilon_0) / \epsilon_0$  来表示, 简称磁介电常数. 图 4 为不同掺杂量的样品在室温下的磁介电曲线 (测试频率为 1 kHz). 实验表明大多样品的磁介电都很明显, 并且随着磁场变化近于线性增长. 掺

杂量为  $x=2$  的样品  $\text{BaCo}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  的磁介电系数最大, 在 20 kOe 的磁场下, 磁介电可高达 0.9%. 磁介电效应可能与磁场导致的样品电极化强度改变有关, 即由磁电耦合效应导致. 不过, 观测的相对介电常数的改变也有可能和磁电阻效应相关, 尤其是观测的近于线性关系的磁介电特性. 也就是说, 磁场可能改变了样品的电阻值, 进而影响到由于空间电荷及载流子相关的寄生低频介电行为.

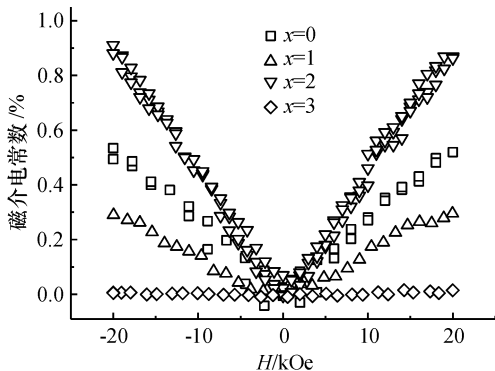


图 4 不同样品  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ) 在室温下、频率为 1 kHz 的磁介电常数随着磁场强度的变化

Figure 4 Magnetodielectric effect for different  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ) samples under room temperature at a frequency of 1 kHz

为进一步测试研究样品的磁电耦合效应, 本文测量了样品的磁电流. 图 5 为掺杂量  $x=2$  样品  $\text{BaCo}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  在 10、50、100 K 下的极化电流随磁场变化曲线, 并可以通过电流与时间积分获得极化强度值. 其中, 极化电流是电极化变化导致样品充放电产生, 可通过对其积分获得电极化大小. 本文没有测得室温下的磁电流数据, 但在低于 100 K 的温度区间和较小的磁场下 (1 kOe), 观测到明显的磁电耦合效应. 当温度为 10 K 时, 样品的铁电极化强度改变量可达到  $0.02 \mu\text{C}/\text{m}^2$ , 电流极大值在磁场强度大约 1 kOe 处. 上述结果说明了掺杂后的样品具有磁电耦合性能, 而且所需驱动磁场强度较小.

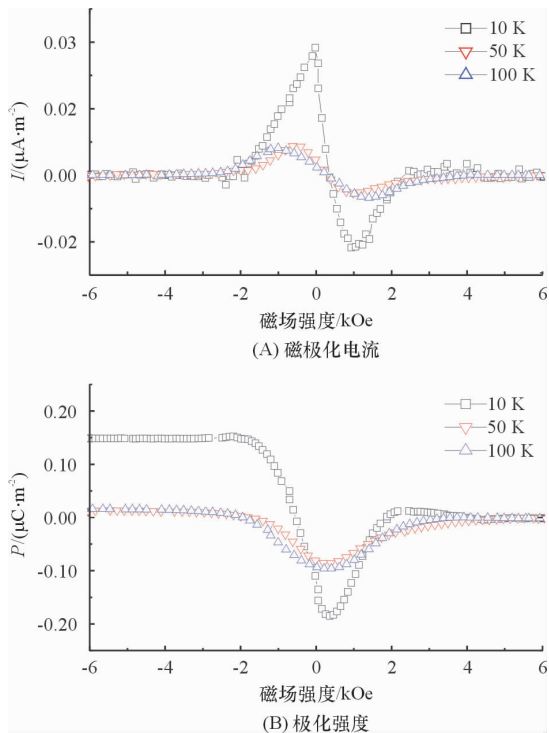


图 5 样品  $\text{BaFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  在不同温度下磁极化电流与极化强度随磁场强度的变化

Figure 5 Changes of current and polarization for  $\text{BaFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  at different temperatures

此外,测量多次磁场重复反转下的铁电极化及磁极化电流随磁场变化曲线如图 6 所示. 外加磁场在 5 kOe 与 -5 kOe 之间匀速改变 (100 Oe/s), 图 6B 和 C 分别为磁极化电流和极化强度随时间变化曲线, 结果表明, 该样品的磁电效应具有良好的重复性. 同时, 可以看出磁场反转可导致电极化方向的反转. 虽然这个极化值与同类六方铁氧体单晶材料相比偏低, 但考虑到通常情况下陶瓷的极化会比单晶材料更低, 这些结果已明显表明该材料中存在电极化及磁电耦合, 并有望通过提高陶瓷密度或掺杂等方法进一步提高其电极化及相变温度.

在 M 型六角铁氧体  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_8\text{O}_{19}$ <sup>[12]</sup> 中观测到磁电耦合效应, 并对其耦合机理进行了研究. 六角铁氧体均可视为有特定的亚晶格按一定顺序排列而成, 这些材料和本文的六角钡铁氧体具有部分相同的亚晶格, 因此, 其磁电耦合产生的机理也同样具有相似之处. 纯 M 型钡铁氧体在室温下为亚铁磁结构, 无磁电耦合效应. 但通过适当掺杂取代部分  $\text{Fe}^{3+}$ , 可改变其此磁结构. 在一定温度下, 可在掺杂 M 型六角铁氧体  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_8\text{O}_{19}$  中诱导出纵向锥状螺旋自旋序, 其自旋沿着  $c$  轴平面内螺旋状排列, 并具有沿  $c$  轴方向的分量. 当有外加磁场时, 其

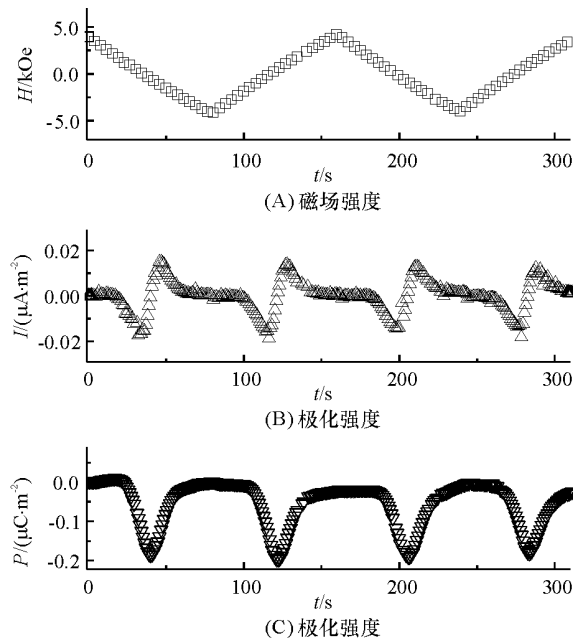


图 6 样品  $\text{BaFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  在 10 K 时磁场强度、磁极化电流和极化强度随时间的变化

Figure 6 Magnetic field, current and polarization curves for sample  $\text{BaFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  at 10 K

自旋旋转轴转向外磁场方向并且其锥状夹角趋于减小. 根据自旋流理论和逆 DM 相互作用理论, 这将导致铁氧体自发铁电极化强度的改变. 由于锥状螺旋序可在较小磁场下改变方向, 从而降低的电耦合的驱动磁场. 对于文中 Co-Ti 共掺杂的六角钡铁氧体, 其磁电耦合效应同样可归结为: 类似螺旋状或锥状螺旋自旋结构在外加磁场作用下的改变从而导致电极化的改变. 本文结果表明, 通过这种掺杂不但可抑制漏电流, 而且可诱导出明显的磁电耦合. 这些发现在类似的材料体系尚未见报道.

### 3 结论

采用高能球磨法制备了 Co-Ti 共掺杂六角钡铁氧体陶瓷样品  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0\sim 4$ ). 结果表明, Co-Ti 共掺杂可显著减小样品的导电性, 使其电阻率增大 3 个数量级以上 ( $x\geq 2$ ). 室温下, 随着掺杂量  $x$  增加, 样品的饱和磁化强度先增大后减小, 到掺杂量  $x=0.5$  时达到最大值 (约 56.6 emu/g). 而矫顽场随着掺杂量增加而急剧下降, 这说明掺杂削弱了样品的各向单轴异性及共线磁结构, 可使样品的自旋结构变为横向圆锥形结构, 有利于产生磁致电极化. 通过对掺杂量  $x=2$  样品进行研究发现, 在 20 kOe 时其磁介电系数变化率可达 0.9%. 而且在低于

100 K 的温度和较小的磁场下(1 kOe),观测到明显的磁致电极化及磁电耦合. 当温度为 10 K 时,其电极化改变量可到  $0.02 \mu\text{C}/\text{m}^2$ . 同时观测多个周期的极化电流随磁场反转变曲线,表明电极化强度可随着磁场变化而改变,且该磁电响应具有很好的重复性. 实验结果表明 Co-Ti 共掺取代 M 型六角钡铁氧体中的  $\text{Fe}^{3+}$  确实能导致材料产生磁电耦合效应,使其成为新一类的多铁性材料.

### 参考文献:

- [1] SCHMID H. Multi-ferroic magnetoelectrics [J]. *Ferroelectrics*, 1994, 162(1): 317-338.
- [2] HILL N A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(29): 6694-6709.
- [3] ISRAEL C, MATHUR N D, SCOTT J F. A one-cent room-temperature magnetoelectric sensor [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(2): 93-94.
- [4] BIBES M, BARTHELEMY A. Multiferroics: towards a magnetoelectric memory [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(6): 425-426.
- [5] KIMURA T, GOTO T, SHINTANI H, et al. Magnetic control of ferroelectric polarization [J]. *Nature*, 2003, 426(6962): 55-58.
- [6] WANG C J, GUO G C, HE L X. First-principles study of the lattice and electronic structure of  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 2008, 77(13): 761-768.
- [7] KATSURA H, NAGAOSA N, BALATSKY A V. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(5): Art 057205, 5pp.
- [8] SERGIENKO I A, DAGOTTO E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 2006, 73(9): Art 094434, 5pp.
- [9] KIMURA T, LAWES G, RAMIREZ A P. Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(13): Art 137201, 5pp.
- [10] KITAGAWA Y, HIRAOKA Y, HONDA T, et al. Low-field magnetoelectric effect at room temperature [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(10): 797-802.
- [11] ISHIWATA S, TAGUCHI Y, MURAKAWA H, et al. Low-magnetic-field control of electric polarization vector in a helimagnet [J]. *Science*, 2008, 319(5870): 1643-1646.
- [12] TOKUNAGA Y, KANEKO Y, OKUYAMA D, et al. Multi-ferroic M-type hexaferrites with a room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(25): 135-141.
- [12] GUAN Y J, LIN Y B, ZOU L Y, et al. The effects of Co-Ti co-doping on the magnetic, electrical, and magnetodielectric behaviors of M-type barium hexaferrites [J]. *AIP Advances*, 2013, 3(12): Art 122155, 6pp.
- [13] FANG C M, KOOLS F, METSELAAR R, et al. Magnetic and electronic properties of strontium hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  from first-principles calculations [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, 15(36): 6229-6237.
- [14] ZHANG H G, ZHOU J, WANG Y L, et al. Dielectric characteristics of novel Z-type planar hexaferrite with Cu modification [J]. *Materials Letters*, 2002, 55(6): 351-355.
- [15] QI X D, DHO J, TOMOV R, et al. Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped  $\text{BiFeO}_3$  [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(6): Art 062903, 3pp.

【中文责编:谭春林 英文审校:肖菁】