

Ti⁴⁺掺杂 M 型六角铁氧体 BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ 陶瓷的磁学和介电特性

柏嘉玮¹, 杨静¹, 吕桢飞¹, 唐晓东^{1,2}

(华东师范大学 1. 物理与电子科学学院, 电子科学系; 2. 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

摘要: 六角铁氧体由于其具备高温下的低场磁电耦合特性, 有望应用于新型多态存储器及磁电传感器等微电子器件。利用 Ti⁴⁺离子对 M 型六角铁氧体 BaFe₁₂O₁₉ 进行 B 位掺杂, 不仅可以调控材料的磁结构和磁学特性, 同时, Ti 离子在六角铁氧体 B 位的不等价掺杂还可以产生相关缺陷、载流子和变价 Fe 离子进而改变其电学特性。本研究采用固相烧结法制备了 M 型六角铁氧体 BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ (x=0, 0.5, 1, 1.5) 陶瓷, 并对其进行了性能表征和测试, 研究了 B 位 Ti⁴⁺掺杂对材料结构、磁学和介电特性的影响。研究表明, BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ 呈现上、下自旋反平行的亚铁磁序。当 Ti⁴⁺离子掺杂量较低时, 更易取代位于上自旋格子的 Fe³⁺离子, 其磁化强度随 Ti 掺杂量的增加而减小; 随着 Ti⁴⁺离子掺杂量的进一步增加, 位于下自旋格子的 Fe³⁺离子也会逐渐被取代, 此时, 饱和磁化强度随掺杂量的增加而增加。此外, Ti⁴⁺离子的引入也会使晶粒内部呈现半导性, 在晶粒/晶界处产生 Maxwell-Wagner 界面极化, 故而 M 型六角铁氧体 BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ 陶瓷会出现明显的低频介电增强并伴随着 Maxwell-Wagner 介电弛豫。

关键词: B 位离子掺杂; M 型六角铁氧体; 磁学特性; 介电特性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Magnetic and Dielectric Properties of Ti⁴⁺-doped M-type Hexaferrite BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ Ceramics

BAI Jiawei¹, YANG Jing¹, LÜ Zhenfei¹, TANG Xiaodong^{1,2}

(1. Department of Electronic Science, School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: Hexaferrite system is expected to be applied in various kinds of multi-state memories, magnetoelectric sensors and other new microelectronic devices, due to its high temperature magnetoelectric coupling effect with low field. Not only the B-site doping of M-type hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ with Ti⁴⁺ ion can change its magnetic structure and magnetic properties, but also the defects, multivalent Fe ions, introduced by B-site non-equivalent Ti doping, could affect its electric properties. In this study, M-type hexaferrite BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ (x=0, 0.5, 1, 1.5) ceramics were prepared by solid phase sintering. The effects of Ti⁴⁺ doping on the structural, magnetic and dielectric properties were studied. The results show that BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ is in ferrimagnetic order with antiparallel spins. When the doping concentration of Ti⁴⁺ ions is low, it tends to replace Fe³⁺ ions with up-spin. And the magnetization decreases with

收稿日期: 2020-02-24; 收到修改稿日期: 2020-04-27; 网络出版日期: 2020-07-21

基金项目: 国家自然科学基金(61574058, 61674058)

National Natural Science Foundation of China (61574058, 61674058)

作者简介: 柏嘉玮(1992-), 男, 博士研究生. E-mail: bai_jiawei@163.com

BAI Jiawei(1992-), male, PhD candidate. E-mail: bai_jiawei@163.com

通信作者: 杨静, 副研究员. E-mail: jyang@ee.ecnu.edu.cn; 唐晓东, 研究员. E-mail: xdtang@sist.ecnu.edu.cn

YANG Jing, associate professor. E-mail: jyang@ee.ecnu.edu.cn; TANG Xiaodong, professor. E-mail: xdtang@sist.ecnu.edu.cn

the increase of Ti dopant. However, with the further increase of Ti^{4+} doping, Fe^{3+} ions with down-spin is also replaced, and the saturation magnetization increases with the increase of x . The introduction of Ti^{4+} ions can also make the grains to be semiconductor, which results in the Maxwell-Wagner interface polarization behavior at the interfaces between semiconducting grains and grain-boundaries. Hence, M-type hexaferrite $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ ceramics appear obvious low frequency dielectric enhancement accompanied by a Maxwell-Wagner dielectric relaxation.

Key words: B-site doping; M-type hexaferrite; magnetic property; dielectric property

具有磁电耦合特性的多铁材料因其可实现磁和电序参量的交互调控,有望被应用于新一代电子信息存储和传感器件中^[1-4]。早在 1960 年, Dzyaloshinskii^[5]首次从理论上预言了 Cr_2O_3 晶体中的磁电耦合特性,此后, Astrov^[6]通过实验证实了 Cr_2O_3 体系中磁电耦合效应的存在。随后的几十年里,人们先后发现了多种具有磁电耦合特性的单相多铁性材料^[3,7]。这些材料主要分为两类,第一类单相多铁材料(如: $BiFeO_3$ ^[8], $YMnO_3$ ^[9]等)的铁电性和铁磁性来源于体系中的不同金属阳离子,因而其磁电耦合效应较弱^[7];第二类单相多铁材料(如: $TbMnO_3$ ^[10], $DyMnO_3$ ^[11]等)的铁电序来源于所包含的特殊磁结构,尤其是非共线螺旋磁结构。这种特殊的螺旋磁序打破了空间反演对称性,并通过逆 Dzyaloshinskii-Moriya(DM)作用产生铁电极化^[7,12-14],其磁电耦合效应也相对较强。然而,这类单相铁电体只有在较低的温度时(<50 K)才能展现较好的磁电耦合特性,且所需的外加磁场强度也较大(>1 T)^[15-16]。近年来,研究人员发现,第二类单相多铁材料中的六角铁氧体在较弱磁场(<1 T)下即可发生多重磁序相变形成非共线螺旋磁序,并且这种非共线螺旋磁序在高温(>50 K)下也能保持^[17-19]。其中, Kimura 等^[17]发现 Y 型六角铁氧体 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ 在温度高达 110 K 时还具有较强的磁电耦合效应,该体系的磁电耦合系数可达 33000 pS/m^[18];而 Z 型六角铁氧体 $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ 在室温下依然可以保持良好的磁电耦合特性^[19]。六角铁氧体在多态存储器、室温磁电传感器等新型微电子器件的开发中展现出较大的应用潜力,进一步寻找和发展新型六角铁氧多铁材料也成为了多铁研究的重要方向之一。

虽然,人们在诸多构型的六角铁氧体中都发现了磁电耦合特性,但典型的 M 型六角铁氧体 $BaFe_{12}O_{19}$ 本身并不具有多铁特性。 $BaFe_{12}O_{19}$ 可看作是由 $S[(Fe_6O_8)^2]$ 和 $R[(BaFe_6O_{11})^2]$ 两种基本层及其共轭层 S^* 和 R^* 按 RSR^*S^* 的顺序沿 c 轴周期性堆叠而成^[12]。理论计算和实验结果表明, M 型六角铁氧体具有共线磁结构,呈亚铁磁性^[20],通常不能产生自发极

化。然而, Tokunaga 等^[21]通过 B 位离子掺杂在 M 型六角铁氧体 $BaFe_{12-x}\delta Sc_xMg_\delta O_{19}$ 中实现了磁场诱导的铁电极化。中子衍射实验结果表明, 77 K 温度下 B 位 Sc 离子掺杂的 $BaFe_{12}O_{19}$ 呈稳定的纵向圆锥形螺旋磁结构^[22]。磁场作用下,该种纵向圆锥形螺旋磁结构序转变为横向圆锥形螺旋磁结构序^[21],从而产生铁电极化。更多的研究表明,六角铁氧体中 B 位的非磁性离子(如 Sc, Al 等)掺杂会导致体系 Fe^{3+} -O- Fe^{3+} 超交换相互作用链断开而形成空间不对称的交换耦合作用^[21,23-24],使其在外加磁场作用下更倾向于形成非共线磁结构。由此可见, B 位掺杂为 M 型六角铁氧体中形成稳定的本征铁电极化及磁电耦合效应提供了可能。

众所周知, Ti 离子是一种常见的非磁性离子, Ti^{4+} 和 Fe^{3+} 离子半径大小接近, Ti^{4+} 的掺杂将倾向于占据六角铁氧体中 Fe^{3+} 的位置,从而在体系中实现 B 位掺杂。 Ti^{4+} 的引入不仅会改变 $BaFe_{12}O_{19}$ 的磁结构和磁学特性^[25-27],而且还会影响与磁结构紧密相关的铁电极化和磁电耦合效应的产生^[25-27]。此外,为了维持体系的电中性, B 位不等价掺杂的 Ti 掺杂不可避免地会引入相关的缺陷、载流子和变价 Fe 离子,这些变化将对材料的电学特性,尤其是介电特性,产生显著的影响。

据此,本研究通过 B 位的 Ti^{4+} 掺杂来实现 M 型六角铁氧体的磁学及电学特性的调控。制备了不同 Ti^{4+} 掺杂量的六角铁氧体 $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ 陶瓷,研究 B 位的 Ti 离子掺杂对材料微结构、磁性和介电性能的影响。

1 实验方法

实验采用固相烧结法制备 Ti 掺杂 $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) M 型六角铁氧体陶瓷。以分析纯药品 $BaCO_3$ (99.9%)、 Fe_2O_3 (99.9%)和 TiO_2 (99.9%)作为原料,配平后进行精确称量,以无水乙醇和玛瑙球为介质球磨 9 h,烘干并压片后在 600 °C 空气中预烧 4 h,碾碎后再次重复上述球磨和烘干步骤,加入

一定量 5wt% 聚乙烯醇溶液(PVA)后压成 1 mm 厚的小圆片, 最后在 1100 °C 空气中煅烧 4 h。通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 Discover 2, Bruker, Germany)对陶瓷样品晶体结构进行表征分析。采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi, Japan)观察陶瓷样品中晶粒形貌。陶瓷样品的磁学与介电特性都基于综合物性测量系统(PPMS-9, Quantum-Design, USA)平台进行测试, 其中室温磁学测试振动样品磁强计(VSM)选件, 测量模式采用 sweep 模式, 磁场测试范围为-4~4 T, 磁场变化速率为 0.628 A/(m·s); 对于介电特性测试, 需将样品表面抛光, 均匀涂抹银浆作为电极。使用阻抗分析仪(Agilent 4980A)测量陶瓷样品的介电频谱和阻抗谱, 频率范围为 100 Hz~1 MHz。

2 结果与讨论

图 1 为不同 Ti 掺杂量下 $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ 陶瓷样品 XRD 图谱。由图可知, 所有样品衍射峰均显示为 M 型六角铁氧体 $P6_3/mmc$ 空间群的衍射峰, 且与标准卡片 PDF#74-1121 相匹配, 无明显杂相。其中以 (107) 方向衍射峰为例, 随着 Ti 掺杂量的提高, 衍射峰峰位起初向高角度偏移, 但当 $x=1.5$ 时, 峰位又出现向低角度的偏移, 该结果表明 Ti^{4+} 确实掺入了六角铁氧体的晶格中, 同时掺杂后晶格尺寸先减小后增大。 Ti^{4+} 离子半径(0.0605 nm)与 Fe^{3+} 离子半径(0.0645 nm)大小接近^[28], Mössbauer 光谱已经证实随着 Ti^{4+} 被引入 $BaFe_{12}O_{19}$ 体系中, Ti^{4+} 倾向于取代 Fe^{3+} ^[29]。而由于 Ti^{4+} 与 Fe^{3+} 相比半径较小, 所以在 Ti 掺杂量不大的情况下, 晶格尺寸呈现减小趋势。随着 Ti^{4+} 进一步持续掺入, 为保持体系整体的电中性平衡, Fe^{3+} 会转变成离子半径更大的 Fe^{2+} (0.078 nm)^[28], 所以 $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ 样品晶格的尺寸反而会随 Fe^{2+} 含量的增加而逐渐变大。

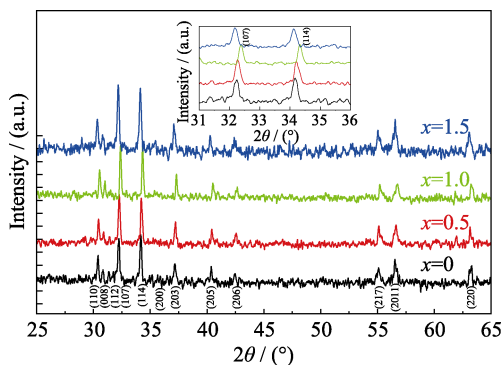


图 1 不同 Ti 掺杂量 $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ with different Ti-doping contents

不同 Ti 掺杂量 $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ 陶瓷样品 SEM 照片如图 2 所示。从图 2(d)可以明显看出, 当掺杂量达到 $x=1.5$ 时出现尺寸较大的六角形结构晶粒。这表明引入 Ti^{4+} , 降低了六角铁氧体晶体生长能, 从而促进了 $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ 陶瓷样品中晶粒的生长。

图 3 为 $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ 在室温 300 K 下的磁滞回线。从图中可以看出, 所有样品磁化曲线都存在一定磁滞现象, 显示出典型的亚铁磁性特征。当磁场强度达到约 1.5 T 时, 磁化强度达到饱和。当 $x=0$ 时, $BaFe_{12}O_{19}$ 样品饱和磁化强度(M_s)为最大值, 约为 6.3×10^4 A/(m·g)。 Ti^{4+} 的掺入使得样品的 M_s 有所减小, 在 $x=0.5$ 时达到最小值, 约为 4.5×10^4 A/(m·g)。随着 Ti 掺杂量进一步提高, M_s 反而随之增大, 当 $x=1.5$ 时, M_s 约为 5.8×10^4 A/(m·g)。掺杂后样品的矫顽场相较未掺杂时明显减小, 表明磁畴壁的钉扎和体系磁各向异性都有所减弱。

未掺杂的 $BaFe_{12}O_{19}$ 呈现亚铁磁有序, 具有上下自旋两套自旋格子。具体而言, 即 Fe^{3+} 自旋由上自旋格子 12k、2a、2b 位, 以及下自旋格子 4f₁、4f₂

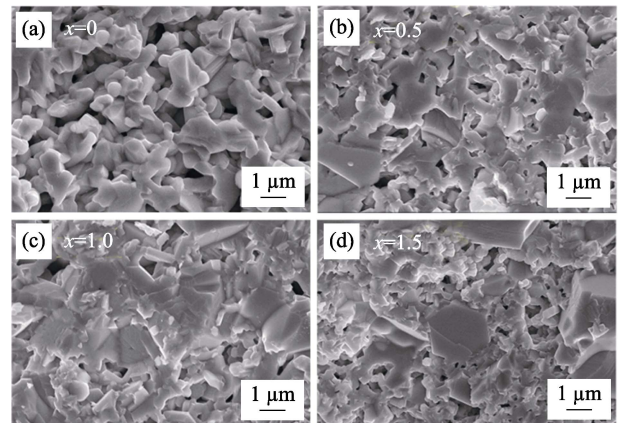


图 2 不同 Ti 掺杂量 $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ with different Ti-doping contents

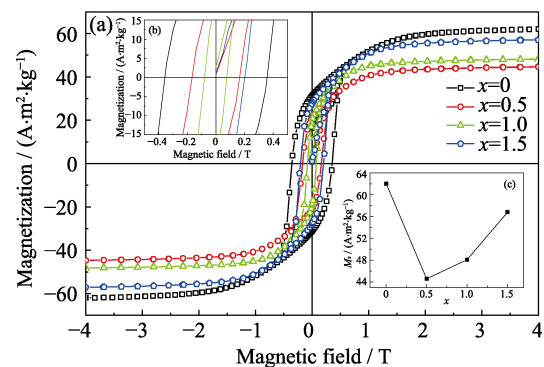


图 3 室温下 $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) 的磁滞回线(a) 以及放大图(b), M_s 随 x 变化的关系曲线(c)
Fig. 3 Hysteresis loops (a) ((b): magnified curves), relationship between x and M_s of $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) at room temperature (c)

位^[29]组成, 两者的自旋磁矩方向互为反向平行, 磁矩较大的上自旋磁矩被磁矩较小的下自旋磁矩部分抵消, 从而产生 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 体系的宏观亚铁磁性。掺入非磁性离子 Ti^{4+} 后, Ti^{4+} 会替代 Fe^{3+} 并打断 $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ 磁相互作用链, 减弱磁相互作用从而减小磁矩。若 Ti^{4+} 替代了上自旋格子的 Fe^{3+} , 总磁矩大小将有所减小, 在磁滞回线中表现为 M_s 的减小; 若 Ti^{4+} 替代了上自旋格子的 Fe^{3+} , 总磁矩大小将有所增大, 在磁滞回线中表现为 M_s 的增大。据相关报道, Ti^{4+} 会优先取代处于上自旋格子 12k 和 2a 的 Fe^{3+} ^[26-27,30], 几乎不会占据上自旋格子 2b 位^[27]。因此当 Ti 掺杂量较小时, M_s 会随着掺杂量的增加而下降; 而当 Ti 掺杂量持续增加时, 由于位于下自旋格子的 Fe^{3+} 也被替代, M_s 又转为增大。

图 4 为 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0, 0.5, 1.5$) 陶瓷在 300 K 下介电系数(ϵ')和介电损耗正切角($\tan\delta$)随频率变化的介电频谱。图 4(a)可以明显看出: Ti 掺杂对 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的介电特性影响显著。随着 Ti 掺杂量的增加, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 陶瓷样品介电特性出现明显增强。未掺杂的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品介电系数很小(100 Hz 下约为 15)且随频率变化不明显, 即介电色散较弱。而 Ti 掺杂显著提高了陶瓷样品的介电常数, 尤其在低频区域介电常数明显增大。100 Hz 下 $x=1.5$ 时样品的介电常数可达 3000 以上, 其介电色散也明显增强。如图 4 所示, 介电常数在低频下随着测试频率的下降迅速增大, 同时掺杂后 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.5, 1.5$) 陶瓷样品室温下的介电损耗也有较大增加并在 1 kHz 附近形成了介电损耗峰, 这说明掺杂后样品出现了介电弛豫现象。

综上所述, Ti 掺杂后 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 出现明显介电增强, 并伴随较大的介电色散和介电弛豫现象。根据上述实验事实, 可以推测掺杂后巨大的介电增强可能来源于陶瓷体系的界面空间电荷极化, 即

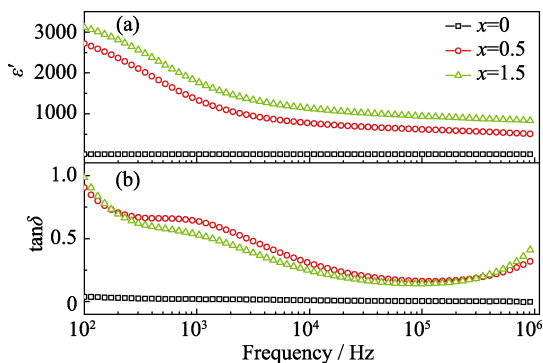


图 4 室温下 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0, 0.5, 1.5$) 随频率变化的介电系数(a)和介电损耗正切角(b)

Fig. 4 Frequency-dependent permittivity (a) and dielectric loss tangent (b) of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0, 0.5, 1.5$) at room temperature

Maxwell-Wagner(MW)界面极化^[31]。通常, 在陶瓷多晶材料中, 界面空间电荷极化发生在晶粒/晶界界面。当交变电流通过导电性不同的晶粒/晶界界面时(通常, 晶粒呈半导体性, 晶界为绝缘性), 自由移动的空间电荷会在两种不同导电性介质的界面处聚集和累积, 形成界面极化^[31], 这导致低频下出现介电增强现象。同时随着频率的升高, 界面空间电荷极化会逐渐跟不上外加交变电场的变化而出现介电弛豫现象。本研究中的低频介电增强和介电弛豫非常符合上述 MW 界面极化的特征。可以认为 Ti^{4+} 的掺杂改变了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶粒的导电特性, 掺杂后晶粒呈半导体性。这是因为下列两点原因: 首先, Ti^{4+} 对 Fe^{3+} 的掺杂为施主掺杂($\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_{\text{Fe}}' + e' + \text{O}_2$), 在晶粒中引入多余电子, 在室温下极易电离而形成自由载流子, 使得晶粒导电性从绝缘性转变为半导体性; 同时, 为保持体系电中性, 掺杂会使部分 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} ^[32], 缺陷反应化学式为: $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_{\text{Fe}}^{3+} \rightarrow \text{Ti}_{\text{Fe}}' + \text{Fe}_{\text{Fe}}^{2+} + \text{O}_2$, 电子通常会在 $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ 间发生跳跃运动而形成跳跃电导^[32], 提高了晶粒导电性。这两个因素都会使 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 晶粒内部导电性获得提升, 呈现半导体性, 而晶粒与晶粒间的晶界仍处于高阻抗状态, 这导致在晶粒/晶界界面上发生 MW 界面极化^[31], 因此掺杂后体系介电系数大幅提高, 介电弛豫现象也随之产生。

为验证上述论述, 本课题组绘制了在 330 K 下不同掺杂量下 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 复阻抗谱, 如图 5 所示。图 5(a)中, $x=0$ 时的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复阻抗谱在 100 Hz~1 MHz 范围只显示出一条与 x 轴截距为原点的不完整半圆弧线, 其阻抗值数量级达到 $10^9 \Omega$ 以上, 这表明纯 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 在测量频率下的介电响应来源于绝缘的晶粒内部^[33]。当掺杂量 $x=1.5$ 时, 如图 5(b)所示, 阻抗谱曲线由曲率半径不同的两段半圆弧线组成, 且整体阻抗值明显减小, 这表明此样品的介电响应的确归因于晶粒与晶界的共同作用^[33]。利用如图 5(b)插图所示等效电路模型对掺杂样品的阻抗数据进行进一步确认。该整体等效电路模型由两个子电路串联组成, 一个是晶粒电阻 R_g 和晶粒非理想电容 CPE_g 并联, 另一个是晶界电阻 R_{gb} 和晶界非理想电容 CPE_{gb} 并联^[33]。复阻抗满足: $Z^* = [1/R_g + A_1(j\omega)^\alpha]^{-1} + [1/R_{gb} + A_2(j\omega)^\beta]^{-1}$, 其中 $A_1, A_2, \alpha(0 < \alpha < 1), \beta(0 < \beta < 1)$ 均为常数, $\omega(=2\pi f)$ 为角频率。实验数据和等效电路模型吻合, 其中图 5(b)的阻抗谱中较小半圆弧对应晶粒贡献, 拟合得到晶粒电阻 R_g 为 20 k Ω 呈半导体; 较大半圆弧对应晶界贡献, 晶界电阻 R_{gb} 为 550 k Ω 。故而, 上述阻抗谱分析表明掺杂后样品的介电增强的确是来源于电导不均质晶粒/晶界的界面空间电荷极化。

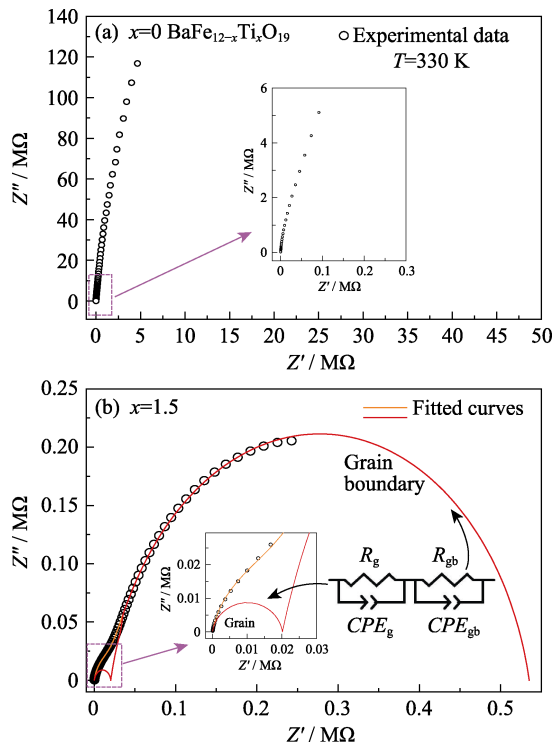


图 5 330 K 下在 $x=0$ (a)和 $x=1.5$ (b)时 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 的阻抗谱(插图是对应区域放大图和等效电路模型)

Fig. 5 The impedance spectra of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ at $x=0$ (a) and $x=1.5$ (b) at 330 K with insets showing the enlarged drawing of corresponding region and the equivalent circuit model

3 结论

采用固相烧结法制备 Ti^{4+} 掺杂 M 型六角铁氧体 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 陶瓷, 并系统研究了 Ti^{4+} 掺杂对 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 陶瓷样品物理特性的影响。少量较小离子半径的 Ti^{4+} 取代 Fe^{3+} , 使晶格尺寸减小。但随着 Ti 掺杂量的增加, 部分 Fe^{3+} 转变为具有较大离子半径的 Fe^{2+} , 又使得晶格尺寸增加。磁学方面, Ti^{4+} 掺杂量较低时倾向优先取代位于上自旋格子的 Fe^{3+} , 而掺杂量较大时, 位于下自旋格子的 Fe^{3+} 也会被 Ti^{4+} 取代, 这导致不同掺杂量下饱和和磁化强度先减后增的变化趋势。介电方面, Ti^{4+} 的引入会导致晶粒内部导电性获得提升呈半导性, 而与仍处于高阻抗的晶界界面产生空间电荷聚集和积累, 从而在室温附近产生 Maxwell-Wagner 界面极化, 使 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 陶瓷出现明显的低频介电增强并伴随着介电弛豫。

参考文献:

[1] HUR N, PARK S, SHARMA P, *et al.* Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, 2004, **429**(6990): 392–395.

[2] FIEBIG M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, **38**(8): R123–R152.

[3] EERENSTEIN W, MATHUR N, SCOTT J F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006, **442**(7104): 759–765.

[4] BIBES M, BARTHÉLÉMY A. Towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials*, 2008, **7**(6): 425–426.

[5] DZYALOSHINSKII I. On the magneto-electrical effects in antiferromagnets. *Soviet Physics JETP*, 1960, **10**: 628–629.

[6] ASTROV D. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Soviet Physics JETP*, 1960, **11**(3): 708–709.

[7] KHOMSKII D. Classifying multiferroics: mechanisms and effects. *Physics*, 2009, **2**: 20.

[8] WANG J, NEATON J, ZHENG H, *et al.* Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, **299**(5613): 1719–1722.

[9] PETIT S, MOUSSA F, HENNION M, *et al.* Spin phonon coupling in hexagonal multiferroic YMnO_3 . *Physical Review Letters*, 2007, **99**(26): 266604.

[10] WILKINS S, FORREST T, BEALE T, *et al.* Nature of the magnetic order and origin of induced ferroelectricity in TbMnO_3 . *Physical Review Letters*, 2009, **103**(20): 207602.

[11] KAGAWA F, MOCHIZUKI M, ONOSE Y, *et al.* Dynamics of multiferroic domain wall in spin-cycloidal ferroelectric DyMnO_3 . *Physical Review Letters*, 2009, **102**(5): 057604.

[12] KIMURA T. Magnetoelectric hexaferrites. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2012, **3**(1): 93–110.

[13] DZYALOSHINSKY I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1958, **4**(4): 241–255.

[14] MORIYA T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical Review*, 1960, **120**(1): 91–98.

[15] KIMURA T, GOTO T, SHINTANI H, *et al.* Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 2003, **426**(6962): 55–58.

[16] CHOI Y, OKAMOTO J, HUANG D, *et al.* Thermally or magnetically induced polarization reversal in the multiferroic CoCr_2O_4 . *Physical Review Letters*, 2009, **102**(6): 067601.

[17] KIMURA T, LAWES G, RAMIREZ A. Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures. *Physical Review Letters*, 2005, **94**(13): 137201.

[18] ZHAI K, WU Y, SHEN S, *et al.* Giant magnetoelectric effects achieved by tuning spin cone symmetry in Y-type hexaferrites. *Nature Communications*, 2017, **8**(1): 1–8.

[19] KITAGAWA Y, HIRAOKA Y, HONDA T, *et al.* Low-field magnetoelectric effect at room temperature. *Nature Materials*, 2010, **9**(10): 797–802.

[20] PULLAR R. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 2012, **57**(7): 1191–1334.

[21] TOKUNAGA Y, KANEKO Y, OKUYAMA D, *et al.* Multiferroic M-type hexaferrites with a room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity. *Physical Review Letters*, 2010, **105**(25): 257201.

[22] ALESHKO-OZHEVSKII O, SIZOV R, YAMZIN I, *et al.* Helicoidal antiphase spin ordering in hexagonal ferrites of the $\text{BaSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ (M) system. *Soviet Physics JETP*, 1969, **28**(3): 425–430.

[23] KAMZIN A, ROZENBAUM V, OL’KHOVIK L. Mössbauer studies of the surface and bulk magnetic structure of scandium-substituted Ba-M-type hexaferrites. *Physics of the Solid State*, 1999, **41**(3): 433–439.

[24] CHUN S, CHAI Y, OH Y, *et al.* Realization of giant magnetoelectricity in helimagnets. *Physical Review Letters*, 2010, **104**(3): 037204.

- [25] BRABERS V, STEVENS A, DALDEROP J, *et al.* Magnetization and magnetic anisotropy of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ hexaferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, **196**: 312–314.
- [26] MARIÑO-CASTELLANOS P, ANGLADA-RIVERA J, CRUZ-FUENTES A, *et al.* Magnetic and microstructural properties of the Ti^{4+} -doped barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, **280(2/3)**: 214–220.
- [27] MARIÑO-CASTELLANOS P, MORENO-BORGES A, OROZCO-MELGAR G, *et al.* Structural and magnetic study of the Ti^{4+} -doped barium hexaferrite ceramic samples: theoretical and experimental results. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, **406(17)**: 3130–3136.
- [28] SHANNON R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 1976, **32(5)**: 751–767.
- [29] KREBER E, GONSER U. Determination of cation distribution in Ti^{4+} and Co^{2+} substituted barium ferrite by mössbauer spectroscopy. *Applied Physics*, 1976, **10(2)**: 175–180.
- [30] KREISEL J, VINCENT H, TASSET F, *et al.* An investigation of the magnetic anisotropy change in $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ single crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, **224(1)**: 17–29.
- [31] JONSCHER A. Dielectric Relaxation in Solids. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983.
- [32] KE Q, LOU X, WANG Y, *et al.* Oxygen-vacancy-related relaxation and scaling behaviors of $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_3$ ferroelectric thin films. *Physical Review B*, 2010, **82(2)**: 024102.
- [33] MACDONALD J. Impedance Spectroscopy. New York: John Wiley, 1987.