

本文引用格式:孙萌,杨阳,周剑平. 钆、镁共掺杂 Y 型钡铁氧体的磁介电耦合效应[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(1):43-50.

Citation format: SUN Meng, YANG Yang, ZHOU Jianping. Magnetodielectric coupling in the Gd and Mg Co-doped Y-type barium ferrite[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(1):43-50.

文章编号 1672-6634(2025)01-0043-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024050003

钆、镁共掺杂 Y 型钡铁氧体的磁介电耦合效应

孙萌, 杨阳, 周剑平

(陕西师范大学 物理学与信息技术学院, 陕西 西安 710119)

摘要 采用固相烧结法合成了 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) 陶瓷样品。X 射线粉末衍射图谱表明钆、镁掺杂减小了样品的晶格参数, 通过扫描电子显微镜观察到掺杂稍微改变了样品的微观形貌。介电性能分析表明, 随掺杂量的增加, 样品的介电常数提高, 并在低温下产生介电色散现象。50 K 以上的磁介电现象是电子跳跃运动、磁阻效应和 Maxwell-Wagner 效应等共同作用的结果。在掺杂 $x=0.1$ 样品中, 调制出非共线磁结构, 产生本征磁介电效应。研究结果为磁介电提供了基础理论价值。

关键词 固相法; 六角铁氧体; 掺杂; 介电性能; 磁介电效应

中图分类号 O469

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Magnetodielectric Coupling in the Gd and Mg Co-Doped Y-Type Barium Ferrite

SUN Meng, YANG Yang, ZHOU Jianping

(School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) ferrite ceramics were synthesized by a solid-state reaction method. X-ray powder diffraction pattern and scanning electron microscopy results show that Gd and Mg doping reduce the ferrite lattice parameters and slightly change the morphology of ceramic. The dielectric parameters of the sample increase with the doping amount. The dielectric dispersion occurs at lower temperatures. The magnetodielectric phenomena above 50 K are caused by the joint action of electron jumping motion, magnetoresistive effect, and Maxwell-Wagner effect. The co-doping of gadolinium and magnesium ions affects the magnetic structure to be non-collinear spin order, producing an intrinsic magnetodielectric effect, especially in the sample of $x=0.1$. The research results provide fundamental value for magnetic dielectrics.

Key words solid-state method; hexagonal ferrite; doping; dielectric properties; magnetodielectric effect

0 引言

磁介电效应(MD)是指材料的介电性能受到磁场的调制, 是多铁性材料的一个重要研究课题^[1-3]。一般

收稿日期: 2024-05-17

基金项目: 中央高校基本科研业务费创新团队项目(GK201901005)资助

通信作者: 周剑平, 男, 汉族, 博士, 教授, 博士生导师, 教育部新世纪优秀人才, 研究方向: 多铁性物理, E-mail: zhoujp@snnu.edu.cn。

来说,与自旋序相关的电极化机制主要有三种,即自旋电流模型^[4]或逆 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用^[5]、“上-上-下-下”共线自旋序的交换约束机制^[6]和 p-d 轨道杂化机制^[2]。外磁场可以通过自旋-晶格或自旋-轨道耦合来调制自旋有序极化的方向或强度,从而产生磁电效应。同时,介电常数也随着极化而发生变化,产生 MD。因此,在单相多铁性材料中,磁电效应能够产生本征 MD。此外,受磁场调控的电子跳跃运动也会产生 MD^[7],磁阻效应结合 Maxwell-Wagner 效应是激发 MD 的另一种方式^[8]。后两种 MD 为非本征 MD。

六角铁氧体因其廉价的成本、优良的磁性能、电性能和电磁性能,被大规模地应用在永磁、磁记录和微波器件等领域^[9-11]。而且六角铁氧体具有非共线自旋序磁结构,在较大温度范围内可产生自发极化^[12-16]。六角铁氧体由于晶体结构和化学成分的差异通常分为六种类型:M、Y、Z、X、W 和 U 型^[17,18]。其中 Y 型铁氧体的通式为 $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, Me 表示二价阳离子,如 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 等。如图 1(a)所示,以 S 块($2\text{MeFe}_2\text{O}_4$)和 T 块($\text{Me}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$)为基本单元沿 *c* 轴堆叠,堆叠方式为 STST'S'T''('表示沿 *c* 轴旋转 120°)^[3,9]。近年来对 Y 型钡六角铁氧体的磁电性能已有一定的研究,离子掺杂是最常见的性能调制手段,如选择铝、镓和铬等元素掺杂,可以观察到非常丰富的磁电耦合与磁介电耦合现象^[19-24]。除一些常见的过渡金属取代外,研究者们还将目光转移到稀土元素掺杂,如:镧、镨、钆、铈、钕、钐和铕等,对 Y 型六角铁氧体的磁性能、介电性能等产生了不同程度的影响^[25-28]。其中钆作为稀土元素,在室温下具有磁性,在 M 型及 Y 型六角铁氧体中均能有效地调节样品的磁性能^[29,30],此外,根据课题组之前的工作,钆掺杂对磁介电耦合效应有一定影响,是调节磁性和 MD 的很好选择。

本文通过固相反应法制备不同掺杂的 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ 陶瓷样品,研究了钆、镁共掺杂对陶瓷样品的微观形貌、介电性能和磁介电性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

碳酸钡(BaCO_3 , 99.9%)、氧化锌(ZnO , 99.9%)、氧化铁(Fe_2O_3 , 99.9%)、氧化镁(MgO , 99.9%)和氧化钆(Gd_2O_3 , 99.99%)均购自国药集团,所有化学药品均为分析纯。

通过固相烧结法制备样品。把原料烘干 48 h,按目标物的化学计量比称取原料,加入无水乙醇,在尼龙罐中球磨 6 h,烘干后在 $1\,150\,^\circ\text{C}$ 下预烧 10 h。确定无杂相后,将预烧过的粉体碾碎,再次球磨。最后,将所得粉体压成直径为 8 mm、厚度为 1 mm 的圆片,在空气中 $1\,250\,^\circ\text{C}$ 下烧结 24 h 得到所需的陶瓷样品。

1.2 测试过程

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D/Max2550, Rigaku, 日本)对样品的晶体结构进行表征,扫描速率 $7^\circ/\text{min}$,扫描范围 2θ 为 $20^\circ\sim 80^\circ$,电源电压为 40 kV,电流为 100 mA。用扫描电子显微镜(SEM, Nova 450)观察样品的微观形貌。将制备的陶瓷样品处理后进行介电与磁介电性能测试。将样品磨成直径与厚度比约为 10 : 1 的薄片,并在样品两侧涂上银电极烧结后用于电性能测试。室温下,使用 LCR 电桥(Agilent E4980A)在 20 Hz 至 1 MHz 的频率范围内测量陶瓷样品的介电性能。用低温发生器(Eastchanging, TC280)提供低温,超导磁体(Cryogenic, SMS120C)产生磁场,配合 LCR 电桥(Agilent E4980A)测试样品在 5~300 K 温度范围的 MD。

2 结果与讨论

2.1 相组成与微结构分析

图 1(b)是 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 陶瓷样品的 XRD 图谱,纯 $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的所有衍射峰均与 Y 型钡六角铁氧体的标准卡片 PDF # 82-0473 对应,为纯 Y 型磁铅石结构,空间群为 $R\bar{3}m$ ^[13]。当掺杂量 $x=0.1$ 和 0.2 时,合成的样品仍能保持纯相;而当掺杂量 $x=0.3$ 时,样品中出现少量的 ZnFe_2O_4 杂相。由于 Gd^{3+} 半径比 Ba^{2+} 半径小,而镁离子与铁离子半径相近,主峰附近的 X 射线衍射峰随着掺杂量的增加向高角度偏移。用 Jade 6.5 软件对样品的 XRD 图谱进行拟合,晶格参数随掺杂量的增加而减小。如图 1(c)所示,当 $x=0.3$ 时,由于样品中出现了杂相,晶格参数变化较大。晶格参数的变化与 Gd^{3+} 取代 Ba^{2+} 离子有关, Gd^{3+} 离子半径为 0.093 8 nm,而 Ba^{2+} 离子半径为 0.134 nm,小半径的离子掺杂使

得陶瓷样品的晶格参数减小,晶格参数的变化说明 Gd^{3+} 成功地取代了部分 Ba^{2+} 。

$\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 陶瓷的微观形貌如图 2 所示,所有样品都呈现明显的六角形片状结构,存在明显的晶粒和晶界。但随着掺杂量的增加,小晶粒明显增多,且晶界变得更为明显。基于 XRD 测试结果,掺杂 $x=0.3$ 样品中存在少量的 ZnFe_2O_4 杂相,对应于图 2(d) 中形貌不规整且明显区别于六边形片状的小晶粒,见图 2(d) 中方框位置。SEM 测试结果表明钆、镁共掺杂对陶瓷的形貌产生一定的影响。

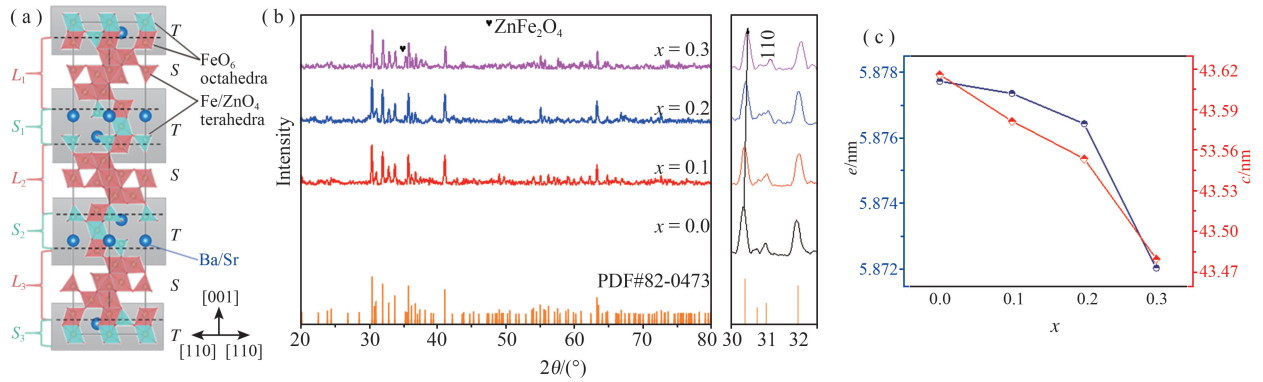


图 1 (a) Y 型六角铁氧体的晶体结构和磁结构,磁结构由沿着 c 轴的 S 块和 L 块交替堆叠而成; (b) $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 陶瓷样品的 XRD 谱和主峰附近的放大图, (c) 晶格参数随掺杂量的变化关系

Fig. 1 (a) Crystal structure and magnetic structure of Y-type hexaferrite, the magnetic structure is stacked by alternating blocks S and L along the c -axis; (b) XRD patterns of $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) ceramics and their subtle patterns around the main peaks; (c) Dependence of lattice parameters on the doping amount

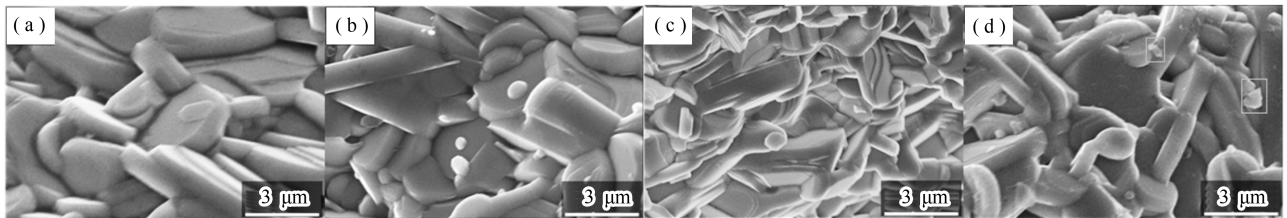


图 2 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 陶瓷样品的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) ceramics

2.2 介电性能分析

室温下 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 陶瓷样品的介电常数以及损耗随频率变化如图 3 所示,样品在低频下有较高的介电常数。在外电场的作用下, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子之间的电子发生跳跃,产生位移极化,钆、镁共掺杂保证体系为电中性状态, Mg^{2+} 离子替换部分 Fe^{2+} 离子,减少 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 因变价产生的电子跃迁,减少了极化的产生。而 Gd^{3+} 离子替换 Ba^{2+} 离子,引入了自由电子,增强了界面极化。此外, Gd^{3+} 离子的引入还会导致铁氧体中的金属阳离子发生变价,进一步增强 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子之间的电子跃迁,因此在掺杂 $x=0.3$ 样品中观察到低频介电常数有明显增强^[28]。根据 Koop's 唯象理论,在低频时介电损耗较大,是由于电子的剧烈跳跃运动造成的,然而随着电场频率增大,由于电子跳跃跟不上外场的变化,导致介电常数和损耗均减小^[24]。而在高于 10^4 Hz 的频率下,所有样品的介电损耗均有明显增加,其中掺杂 $x=0.2$ 和 $x=0.3$ 样品在 10^5 Hz 处出现峰值,同时在该频率下介电常数明显减小,而掺杂 $x=0$ 和 $x=0.1$ 样品在接近 10^6 Hz 处出现相同的变化,介电损耗在高于 10^4 Hz 时的增加是由于 Maxwell-Wagner 效应导致的,即基于晶粒与晶界之间的空间电荷极化^[31,32]。在六角铁氧体陶瓷中,低电阻率的晶粒由高电阻的晶界分隔开,不同区域导电性存在明显的差异,自由载流子在晶界处聚集,产生界面极化现象,使样品的介电常数增加,但随着频率增加,这种极化跟不上外场的变化,表现为介电常数的降低,并伴随着损耗出现峰值^[33]。

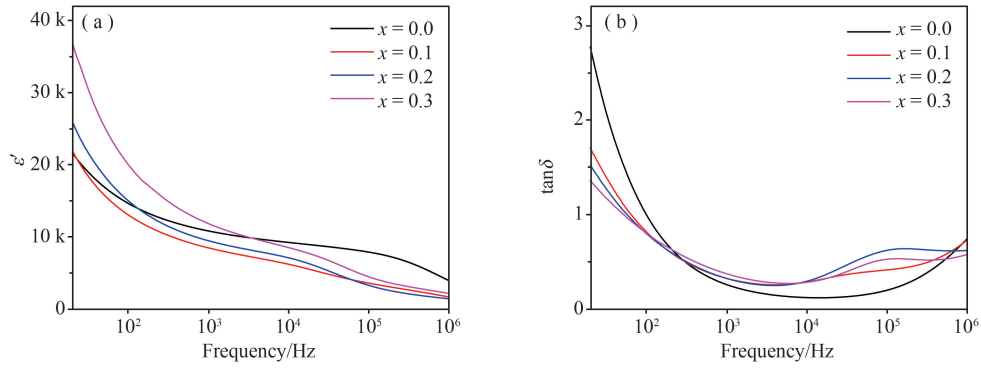


图3 室温下 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 陶瓷样品的 (a) 介电常数和 (b) 损耗随频率的变化

Fig. 3 (a) Frequency dependence of dielectric permittivity and (b) dielectric loss for the $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) ceramics at room temperature

为了进一步分析掺杂对样品的介电性能的影响,选取了 100、30 和 10 kHz 频率在 10~300 K 温度范围内对样品进行测试。图 4 为陶瓷样品 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 的介电常数随温度的变化。根据介电变化特征可以划分为三个区域:一是在 10~100 K 温区,样品的介电常数随温度的升高没有明显的变化;二是在约 100~250 K 温区,样品的介电常数随温度的升高快速增加,呈现出台阶状的变化,并伴随明显的频率色散现象;三是在约 250~300 K 温区,介电常数随温度再次升高,但由于测试的最高温度为 300 K,在测试范围内未观察到第二个台阶状上升的趋势。结合 Y 型六角铁氧体的相关研究可知,其中 100~250 K 温区介电常数的增加是由于电子跳跃运动引起的,随着温度升高,部分载流子获得能量,增加电导,受热激活后,载流子在 Fe^{3+} 离子和 Fe^{2+} 离子之间的跳跃运动加剧,并增加了界面极化,提高了介电常数^[34]。随着 Gd^{3+} 、 Mg^{2+} 离子掺杂量的增加,引入了更多自由电子,使电子跳跃运动在更低温度下就可以实现,降低了发生介电色散的温度。掺杂 $x=0.3$ 时由于更多的 Gd^{3+} 离子掺入,加剧了 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 之间的变价,位于八面体位点处的电子彼此之间发生跃迁,从而降低了电阻率,导致样品的介电常数迅速增加。

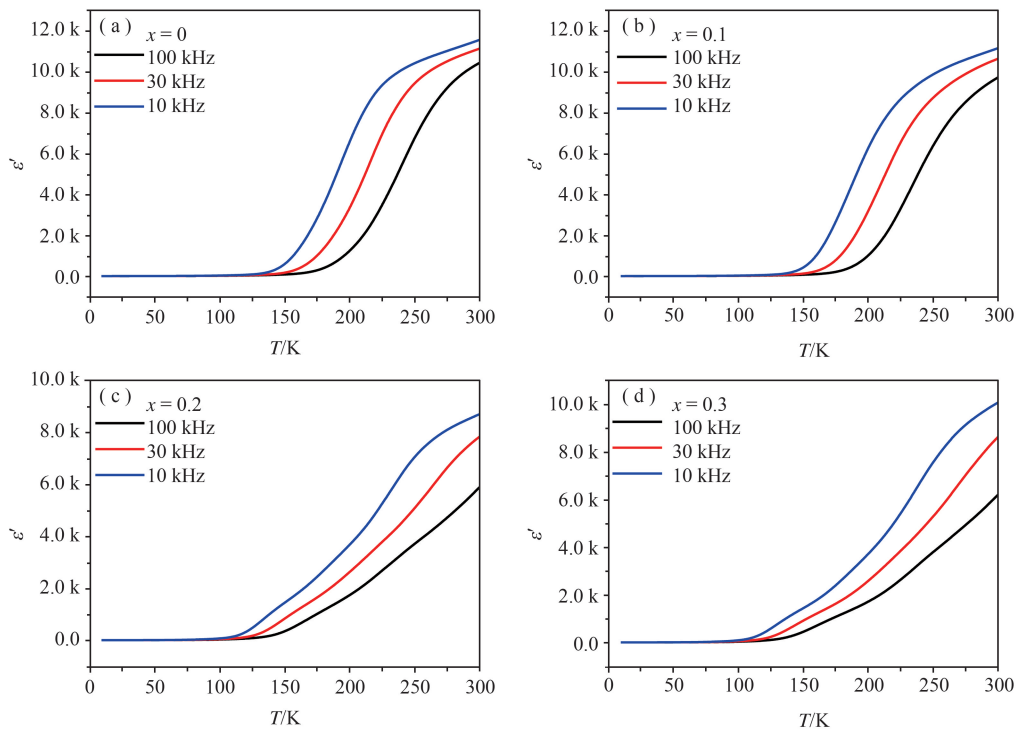


图4 陶瓷样品 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 不同频率下介电常数随温度的变化

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric permittivity of $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) ceramics at different frequencies

2.3 磁介电性能分析

为了分析 Gd^{3+} 、 Mg^{2+} 离子进入钡铁氧体后对磁介电的影响,在 100 kHz 下,对所有样品施加 0~50 kOe 的磁场,观察不同强度磁场下介电常数随温度的变化。如图 5 所示,所有样品的介电常数都受到了外磁场的调制。为了更好地分析外磁场对介电常数的调制作用,将部分温度下的数据放大。图 5(a)为低温区域的放大图,可以看到随外磁场的增强,纯样品的介电常数在 10 K 处先增加后减小,在 10 kOe 处达到最大,这种变化也存在于 $x=0.2$ 和 $x=0.3$ 的样品中,但在掺杂 $x=0.1$ 样品的介电常数随磁场的增大而单调减小,这种介电常数随磁场的变化差异表明掺杂 $x=0.1$ 样品调制出不同的磁结构。图 5(b)和图 5(c)为中温区域的放大图,介电常数随外磁场的增强而增大,这是由于随着温度的增加,在热激活的影响下电子跳跃运动愈发明显,掩盖了由于磁结构转变所引起的磁介电耦合效应,因此,在该温度区域内磁介电耦合效应主要是由于电子跳跃运动引起的。图 5(d)为接近室温区的放大图,不同磁场下的介电常数随温度升高而快速增加,由于 Maxwell-Wagner 效应的影响,介电常数在该范围无规律变化^[35]。如插图所示,在不同温度下磁场对介电常数均有一定的调制作用,为后续磁介电性能的研究提供了基础。

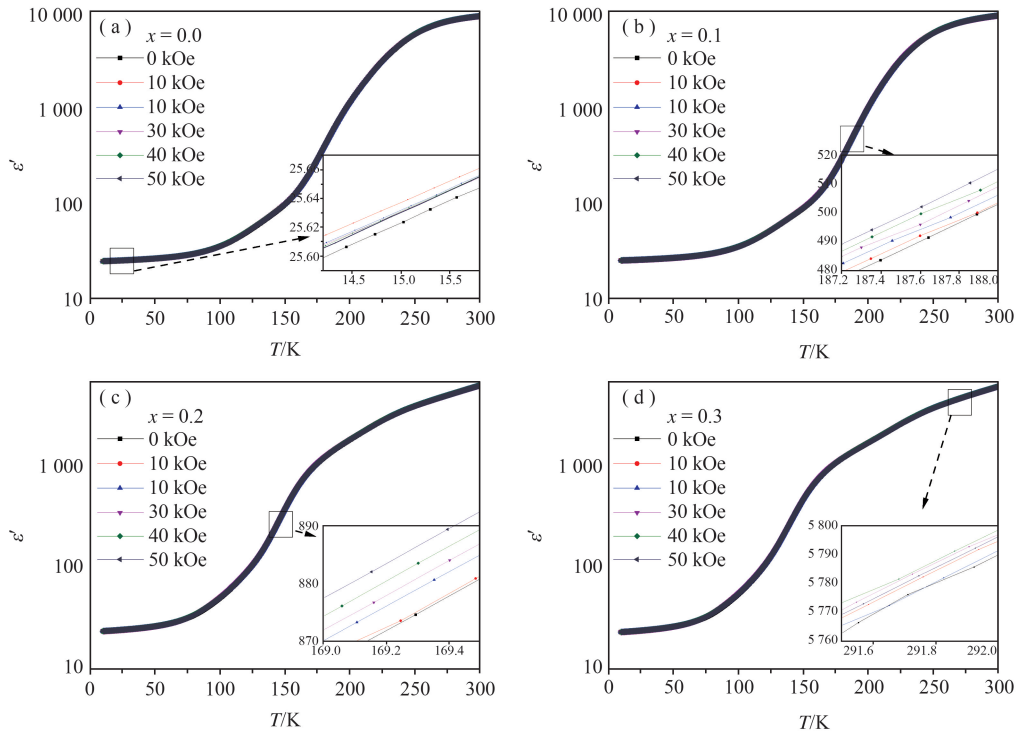


图 5 在 100 kHz 和不同磁场强度下,陶瓷样品 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)

介电常数随温度的变化,插图为不同温度下的放大图

Fig. 5 Temperature dependence of dielectric permittivity under different magnetic fields for $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) ceramics; the insets show subtle patterns

如图 6 所示,测试了 100 kHz 下 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 陶瓷样品在 10~300 K 的磁介电耦合系数 (Magnetodielectric coefficient, 缩写为 MD coefficient) 随磁场变化情况, MD coefficient 表示为^[35]

$$\frac{\Delta\epsilon'_r}{\epsilon'_r(50 \text{ kOe})} = \frac{\epsilon'_r(H) - \epsilon'_r(50 \text{ kOe})}{\epsilon'_r(50 \text{ kOe})}, \quad (1)$$

式中 $\Delta\epsilon'_r(H)$ 为介电常数的变化量, $\epsilon'_r(H)$ 和 $\epsilon'_r(50 \text{ kOe})$ 是在 100 kHz 频率下测试磁场和最大磁场 (50 kOe) 的介电常数。如图 6 所示,蓝色与红色曲线分别为 50 kOe 到 -50 kOe 和 -50 kOe 到 50 kOe 的磁介电耦合系数随磁场的变化。根据上述线形特性,将 MD 的温度分为低温正磁介电区域 (Positive MD in the low-temperature range, 缩写为 MD-LTP)、低温磁介电转变区域 (Transition MD in the low-temperature

range, 缩写为 MD-LTT)、低温负磁介电区域(Negative MD in the low-temperature range, 缩写为 MD-LTN)和近室温磁介电区域(MD close to room temperature range, 缩写为 MD-CRT), 图中用不同背景色表示, 所有样品在 MD-LT 范围内表现出不同行为, 但在 MD-CRT 范围内具有相似的特征。

如图 6 所示, 在 MD-LTP 区域内所有样品均表现出正磁介电耦合系数。但在钆掺杂 $x=0.1$ 样品中, 在 25 K 时磁介电耦合系数略微增强, 并在近零场附近出现介电单峰向介电双峰的转变, 这种转变表示样品的磁结构发生改变。 Sr^{2+} 离子掺杂出现类似的现象^[36], 根据研究报告, 纯相 $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 样品具有共线的亚铁磁结构^[13], Gd^{3+} 、 Mg^{2+} 离子掺杂使样品的磁结构发生改变, 诱导出非共线磁结构, 产生本征 MD, 进而在 25 K 时出现磁介电单峰向介电双峰的转变。

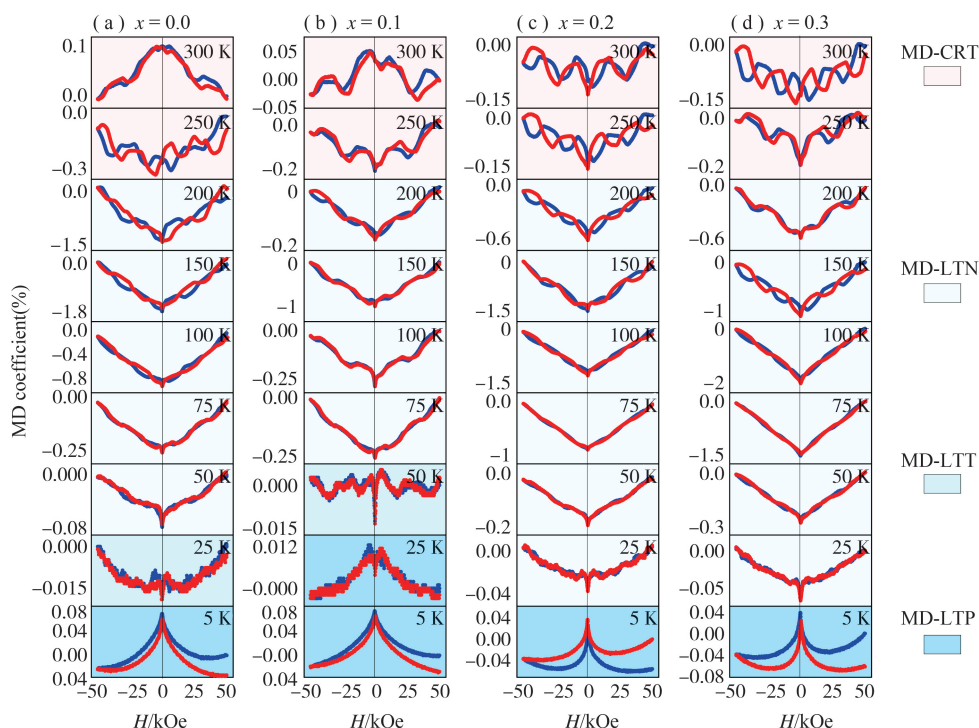


图 6 在 100 kHz 和不同温度下, 陶瓷样品 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 磁电耦合系数随磁场的变化

Fig. 6 Magnetic field dependence of MD coefficient under various temperatures at 100 kHz for the $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) ceramics

随着测试温度的升高, 所有样品的磁介电系数从正转变为负。在 25 K 时, 掺杂 $x=0$ 样品在磁场高于 15 kOe 时, 磁介电耦合系数随外磁场增加而增大。掺杂 $x=0.1$ 样品的转变温区扩大到 50 K; 而在掺杂 $x=0.2$ 和 $x=0.3$ 样品中, 并没有表现出明显的转变过程, 这是由于过量的 Gd^{3+} 、 Mg^{2+} 离子破坏了诱导出的非共线磁结构。适量的 Gd^{3+} 、 Mg^{2+} 离子的掺杂会使转变温区升高, 进而对磁介电耦合效应有一定的影响。

在 MD-LTN 区域内, 随着温度的增加, 样品呈现出负磁介电耦合系数, 在该区域内磁介电耦合系数比初始状态的耦合系数明显增大。结合图 5, 随着温度的增加, 电荷载流子在热激发的作用下, 电子跳跃运动逐渐增强, 且电子跳跃运动引起的介电常数变化更为剧烈, 因此磁介电耦合系数在该区域有明显增强。该区域内的 MD 是由于电子跳跃运动所引起的一种非本征 MD。随着掺杂量的增加, 钆掺杂 $x=0.2$ 和 $x=0.3$ 样品在 75 K 时就具有较大的磁介电系数, 这是由于过多的 Gd^{3+} 、 Mg^{2+} 离子掺杂, 提供了更多可动电子, 电子跳跃运动更容易, 导致磁介电耦合系数的增加。

如图 6 所示, 样品在 MD-CRT 范围内都表现出不规则磁介电行为。该区域内 MD 主要来源于磁阻效应和 Maxwell-Wagner 效应的结合^[8]。如图 5 所示, 由于 Maxwell-Wagner 效应, 多晶材料中电荷载流子随着温度的升高, 受热激活的影响, 增加电子跳跃运动, 介电常数迅速增加, 外加磁场可以调制载流子的运动方式

以改变材料的导电行为,即磁阻效应,从而进一步改变介电特征,产生 MD^[8],但由于磁阻较弱,导致磁介电耦合系数在 MD-CRT 范围内较小且不稳定^[35]。

3 结论

本文采用固相法成功合成了钆、镁共掺的 $\text{Ba}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{O}_{22}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 陶瓷样品。XRD 和 SEM 分析表明,随着掺杂量的增加,样品的晶格参数 a 和 c 逐渐减小,样品的形貌出现轻微的变化。随着钆、镁掺杂量的增加,掺杂 $x=0.2$ 和 $x=0.3$ 样品的介电常数在 10^2 Hz 下有明显增加,而所有掺杂样品的介电损耗在 $10^4 \sim 10^6$ Hz 范围内有明显增加,正负磁介电系数的转变温度也随之增加,在 $x=0.1$ 时达到最大值,并调制出非共线自旋磁结构,诱导产生本征磁介电耦合效应。随着温度的升高,样品的磁介电耦合效应受到磁阻效应和 Maxwell-Wagner 效应等诸多非本征因素的影响,表现出负磁介电耦合系数和不规则磁介电特征。其中,诱导产生出的本征磁介电耦合效应,为研究和开发多功能器件,如磁存储,传感器等领域提供新的思路。

参 考 文 献

- [1] LU C, WU M, LIN L, et al. Single-phase multiferroics: new materials, phenomena, and physics[J]. National Science Review, 2019, 6(4): 653-668.
- [2] TOKURA Y, SEKI S, NAGAOSA N. Multiferroics of spin origin[J]. Reports on Progress in Physics, 2014, 77(7): 076501.
- [3] SHEN S P, SUN Y. Magnetoelectric multiferroicity and quantum paraelectricity in hexaferrites[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy 2019, 62: 47501.
- [4] KATSURA H, NAGAOSA N, BALATSKY A V. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets[J]. Physical Review Letters, 2005, 95(5): 057205.
- [5] SERGIENKO I A, DAGOTTO E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites[J]. Physical Review B 2006, 73(9): 094434.
- [6] CHOI Y J, YI H T, LEE S, et al. Ferroelectricity in an Ising chain magnet[J]. Physical Review Letters, 2008, 100: 047601.
- [7] WANG J, GAO D, XIE J, et al. Polaron hopping induced giant room-temperature magnetodielectric effect in disordered rutile NiNb_2O_6 [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(52): 2108950.
- [8] CATALAN G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(10): 102902.
- [9] PULLAR R C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(7): 1191-1334.
- [10] POPOV M, LIU Y, ZAVISLYAK I, et al. Nonlinear magnetoelectric effects in Y-type hexaferrite microwave resonators[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 128(11): 113905.
- [11] JALLI J, HONG Y-K, BAE S, et al. Magnetic and microwave properties of ferrimagnetic Zr-substituted $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Zn-Y) single crystals[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(7): 07A509.
- [12] WANG Y, ZHANG S, ZHU W K, et al. Reversal and non-reversal ferroelectric polarizations in a Y-type hexaferrite[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(2): 340-345.
- [13] 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): 137201.
- [14] ASAKA T, YU X Z, HIRAOKA Y, et al. Lattice modulation induced by magnetic order in the magnetoelectric helimagnet $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [J]. Physical Review B, 2011, 83(13): 130401.
- [15] TOKUNAGA Y, KANEKO Y, OKUYAMA D, et al. Multiferroic M-type hexaferrites with a room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity[J]. Physical Review Letters, 2010, 105(25): 257201.
- [16] HIROSE S, HARUKI K, ANDO A, et al. Mutual control of magnetization and electrical polarization by electric and magnetic fields at room temperature in Y-type $\text{BaSrCo}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ ceramics[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(2): 022907.
- [17] CHUN S H, CHAI Y S, JEON B-G, et al. Electric field control of nonvolatile four-state magnetization at room temperature[J]. Physical Review Letters, 2012, 108(17): 177201.
- [18] TANG R, JIANG C, JIAN J, et al. Impedance spectroscopy and scaling behaviors of $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ hexaferrite[J]. Applied Physics

- Letters, 2015, 106(2): 022902.
- [19] ZHAI K, CHAI Y, CONG J, et al. Electric control of exchange bias in multiferroic hexaferrite $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [J]. Physical Review B, 2018, 98(14): 144405.
- [20] WU M, LIU L, LIU Z. Investigation on the electric and magnetoelectric properties of $\text{BaSrCo}_2\text{Fe}_{11.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{22}$ ferrite[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(20): 17865-17871.
- [21] CHANG Y, ZHAI K, CHAI Y, et al. Room-temperature magnetoelectric effects in multiferroic Y-type hexaferrites[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 51(26): 264002.
- [22] CHANG H, LEE H B, SONG Y S, et al. Al doping effect on magnetic phase transitions of magnetoelectric hexaferrite $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{22}$ [J]. Physical Review B, 2012, 85(6): 064402.
- [23] WANG Y, ZHANG S, ZHU W K, et al. Nonzero electric polarization and four magnetoelectric states at zero magnetic field in Cr-doped Y-type hexaferrite[J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(26): 262901.
- [24] CAROL T T T, MOHAMMED J, BATOO K M, et al. Crystal-structure analysis, Raman spectroscopy, dielectric measurements, magnetic and optical properties of Cr^{3+} - Ni^{2+} -substituted Co_2 Y-type barium hexaferrites[J]. Materials Research Bulletin, 2022, 145: 111564.
- [25] MALIK H, KHAN M A, HUSSAIN A, et al. Structural, spectral, thermal and dielectric properties of Nd-Ni co-doped Sr-Ba-Cu hexagonal ferrites synthesized via sol-gel auto-combustion route[J]. Ceramics International, 2018, 44(1): 605-612.
- [26] IRFAN M, USMAN M, ELAHI A, et al. Influence of Nd^{3+} substitution on physical, electrical and dielectric properties of $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexagonal ferrites prepared by sol-gel auto combustion method[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(4): 3637-3644.
- [27] ALI I, SHAHEEN N, ISLAM M U, et al. Study of electrical and dielectric behavior of Tb^{3+} substituted Y-type hexagonal ferrite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617: 863-868.
- [28] MOHAMMED J, BATOO K M, ABDULAZIZ A S, et al. Crystal structure refinement and the magnetic and electro-optical properties of Er^{3+} - Mn^{2+} substituted Y-type barium hexaferrites[J]. Ceramics International, 2021, 47(13): 18455-18465.
- [29] MALIK H, KHAN M A, AKHTAR M N, et al. Tailoring of structural, dielectric, and magnetic properties of $\text{SrBaCu}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexaferrites by doping with Gd-Co binary mixtures[J]. Applied Physics A, 2022, 128(9): 754.
- [30] LITSARDAKIS G, MANOLAKIS I, SERLETIS C, et al. Effects of Gd substitution on the structural and magnetic properties of strontium hexaferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 316(2): 170-173.
- [31] PRODROMAKIS T, PAPAVALASSILOU C. Engineering the Maxwell-Wagner polarization effect[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(15): 6989-6994.
- [32] BEHERA P, RAVI S. Magnetic and dielectric spectroscopic studies in Zn substituted Y-type barium hexaferrite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 712-723.
- [33] OBULESU K R, SEKHAR D C, SUBBARAO T. Impact of Sr^{2+} dopant on magnetic, dielectric, and impedance properties of Y-Type hexaferrite[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2021, 34(3): 875-881.
- [34] KAMBA S, GOIAN V, SAVINOV M, et al. Dielectric, magnetic, and lattice dynamics properties of Y-type hexaferrite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$: Comparison of ceramics and single crystals[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(10): 104109.
- [35] YANG Y, LEI R-Y, ZHOU J-P, et al. Different mechanisms for dielectric, magnetic, and magnetodielectric properties in M-type $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite by Ga^{3+} and In^{3+} doping[J]. Physical Review B, 2023, 108(10): 104418.
- [36] MOMOZAWA N, YAMAGUCHI Y, TAKEI H, et al. Magnetic Structure of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0-1.0$)[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1985, 54: 771-780.

(责任编辑:蒲锡鹏)