

文章编号:2095-6134(2015)01-046-05

# CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> 结构与磁电性能\*

余 远, 郝永梅<sup>†</sup>

(中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049)  
(214 年 3 月 17 日收稿; 2014 年 4 月 29 日收修改稿)

Yu Y, Hao Y M. Structure and magnetic and electronic properties of CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2015,32(1):46-50.

**摘 要** 通过固相反应法合成 CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> 物相, Rietveld 精修表明该材料具有立方尖晶石结构, 空间群为 *Fd-3m*. Nb 主要占据尖晶石的 B 位, 部分取代 Fe, 这一取代对材料的磁电性能产生显著影响. 与 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相比, CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> 的铁磁性减弱, 而介电性能提高, 表现出明显的介电弛豫行为. Nb 掺杂导致 Fe 离子变价是造成极化增大和介电弛豫的主要原因. 由于材料的漏导过大, 无法通过 *P-E* 曲线直接证明材料的铁电性.

**关键词** 铁氧体; 多铁; 介电; 磁性; Nb 掺杂

中图分类号: TM27 文献标志码: A doi:10. 7523/j. issn. 2095-6134. 2015. 01. 008

## Structure and magnetic and electronic properties of CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>

YU Yuan, HAO Yongmei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> phase was synthesized through solid-state reaction. Rietveld refinement shows that it has cubic spinel structure in the *Fd-3m* space group. Nb replaces Fe mainly in B site, leading to significant effects on the magnetic and electronic properties. The substitution weakens the ferromagnetic property of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, but improves its dielectric characteristics. An obvious dielectric relaxor behavior is observed in CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>, which is mainly attributed to the mixed-valence of Fe induced by the Nb-doping. Because of high-leakage current of CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>, only a *P-E* loop of low-quality is recorded.

**Key words** ferrite; multiferroic; dielectric; magnetic property; Nb-doping

随着信息技术的不断发展,人们对存储技术的容量和速度提出了更高的要求,迫切需要开发具有多功能的存储材料. 多铁材料是指同时具有铁电性和铁磁性的材料<sup>[1]</sup>, 而且它们的磁性能和电性能之间存在耦合作用<sup>[2-3]</sup>, 多铁材料独特的

性质赋予其在存储技术上极大的应用潜能. 此外, 多铁材料在传感器、微波器件, 以及对电、磁、力都响应的智能集成器件上都有重要应用, 近年来引起科研工作者广泛的研究兴趣<sup>[4-8]</sup>. 然而, 通常构成磁性材料的原子或离子的 d 轨道具有电子, 而

\*973 项目(2010CB833101)和国家自然科学基金(21072221)资助

<sup>†</sup>通信作者, E-mail: ymhao@ucas.ac.cn

d 轨道的电子同时也抑制了铁电畸变, 导致材料的铁磁性和铁电性存在着天然的互斥, 同时具有铁电性和铁磁性的材料非常稀少<sup>[1]</sup>.

铁氧体具有高的居里温度, 大的饱和磁化强度, 高的矫顽场, 良好的绝缘性能和化学稳定性<sup>[9-16]</sup>, 其中对六角铁氧体的多铁性能的研究近年来尤其受到重视. 有研究者发现 Y 型六角铁氧体 ( $\text{Ba}, \text{Sr}$ )<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> 和 Ba<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> 表现出磁诱导导电性和磁电耦合性能<sup>[17-19]</sup>; Kitagawa 等<sup>[20]</sup>则发现 Z 型六角铁氧体 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 在室温下表现出磁电耦合性能; 南京大学王敦辉课题组<sup>[21]</sup>在室温下也观察到 M 型六角铁氧体 SrCo<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>19</sub> 很大的电极化和磁极化强度. 有关尖晶石铁氧体和钙钛矿复合材料的多铁性的研究比较成熟, 这种复合材料如 BaTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 BiFeO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在常温下表现出很强的铁电性、铁磁性和磁电耦合性能<sup>[14, 22-23]</sup>. 然而对于单相尖晶石铁氧体多铁性的研究比较少见. 尖晶石铁氧体的化学式为 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 其中 A、B 为金属或过渡金属元素, 在尖晶石铁氧体晶体结构中, 氧原子密堆积排列, A 原子填充在氧原子形成的部分四面体间隙里, B 原子填充在氧原子形成的八面体空隙里, 尖晶石铁氧体的磁性和电性能取决于金属离子在 A 位和 B 位的分布情况. Dwivedi 等<sup>[24-25]</sup>用具有空的 d 轨道 Mo<sup>6+</sup> 和 Ti<sup>4+</sup> 替代 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中的 Fe<sup>3+</sup>, 并在室温下观察到它们的铁电性. 本文采用具有 d<sup>0</sup> 电子轨道的 Nb<sup>5+</sup> 对 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 掺杂, 研究 CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> 晶体结构, 铁磁、铁电和介电性能.

## 1 实验过程

用传统的高温固相反应法制备 CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>. 用 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99.99%) 为原料, 按一定的化学计量比称取原料, 将称取好的原料在研钵里研磨 3 h, 将研磨好的混合物在 1 000 °C 下预烧 12 h. 将预烧好的样品再次研磨 0.5 h, 加入 5% PVA (聚乙烯醇) 溶液, 混匀, 在 30 MPa 的压力下成型, 压制成直径约为 1 cm, 厚度约为 1.5 mm 的圆形薄片, 在 1 150 °C 下烧结 24 h, 烧制成最终样品片. 样品片两面用砂纸打磨光滑后镀上银电极.

用粉末 X 射线衍射仪 (MSAL-XD2) 对晶体结构进行表征. 采用的是 Cu K $\alpha$  射线, 在 10° ~

80° 的范围内对样品进行扫描. 将得到的 XRD (X 射线衍射) 数据, 通过 Fullprof2000 软件对材料的结构进行精修, 得出材料的结构信息. 采用振动样品磁强计 (Lake Shore 7410) 对材料的磁性进行测试. 通过宽频阻抗分析仪 (Agilent 4980A) 和铁电测试仪 (Radiant WS-2000) 分别对材料的介电性和铁电性能进行测试.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 晶体结构

图 1 表示 CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 精修结果. 本次精修采用空间群为 *Fd-3m* 的尖晶石铁氧体为模板, 对包括晶胞参数、原子位置、峰形因子、温度因子、原子占位等 19 个参数进行精修. 实验测得的峰除极少量的杂质峰外都能与布拉格衍射峰的位置对应, 样品含有极少量的 CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 杂相 (对应于  $2\theta$  为 24.4°, 30.2° 的杂质峰). 从图 1 可以看出, 最终计算所得的图谱与实际测量的相差很小. 本次精修最终得到的  $R_p = 7.5\%$ ;  $R_{wp} = 12.7\%$ ;  $R_{exp} = 4.07\%$ , 这些值都在精修所能接受的范围之内. 精修结果表明, CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> 与 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 同样为尖晶石结构, 空间群为 *Fd-3m*, 属于立方晶系, 晶胞参数  $a = 8.388\,02\,\text{\AA}$  ( $1\,\text{\AA} = 10^{-10}\,\text{m}$ ).

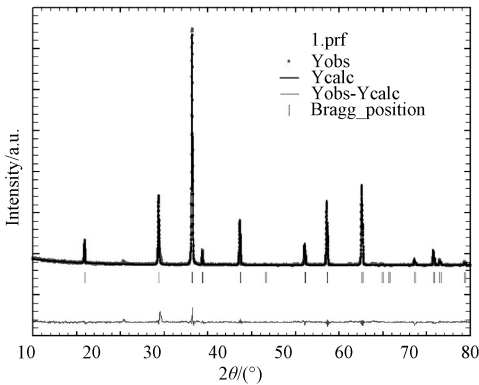


图 1 CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> 的 Rietveld 精修结果

Fig.1 Rietveld analysis results of CoFe<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>

表 1 是根据精修结果列出的原子坐标情况, 其中 8a 位置为离子半径最大氧原子 (离子半径为 1.4 Å) 密堆积形成的四面体间隙 A 位置, 16d 为氧原子形成的八面体 B 位置. 其中部分的 Co (离子半径为 0.745 Å)、Fe (离子半径为 0.645 Å) 原子填充在 A 位. 由于 Nb<sup>5+</sup> (离子半径为 0.69

Å) 具有较大的离子半径和较高的化学价,它更倾向于占据空间较大的八面体位置,Nb 原子和剩余部分剩余的 Co, Fe 原子填充在 B 位,因此其分子式可写为 $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{0.9+x}\text{Nb}_{0.1}]\text{O}_4$ ,其中 ( ) 内表示填充在 A 位的原子,[ ] 内表示填充在 B

位的原子, $x$  表示 Co 填充在 A 位的质量分数. 根据精修结果的计算,得出  $x = 0.36$ . Nb 原子在 B 位替代部分 Fe 原子形成  $\text{NbO}_6$  八面体,对  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  磁电性能产生很大的影响.

表 1  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  原子位置和占位率  
Table 1 Atom positions and occupancies in  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$

atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$B/[\text{\AA}^2]$	Occ
Co	8a	1/8	1/8	1/8	0.047(0)	0.015(0)
Fe	8a	1/8	1/8	1/8	0.047(0)	0.027(0)
Co	16d	1/2	1/2	1/2	1.822(74)	0.027(0)
Fe	16d	1/2	1/2	1/2	1.822(74)	0.053(0)
Nb	16d	1/2	1/2	1/2	1.822(74)	0.004(0)
O	32e	0.256 64(0)	0.256 64(0)	0.256 64(0)	1.365(124)	1.666 67(0)

2.2 铁磁性

尖晶石铁氧体的磁性与金属离子在 A 位和 B 位的分布密切相关,对于一般的 Co 铁氧体尖晶石结构,其分子式可表示为 $(\text{Co}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x})[\text{Co}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_{1+x}]\text{O}_4$ ,尖晶石铁氧体的分子磁矩为 A 亚晶格和 B 亚晶格中离子反平行耦合的静磁矩<sup>[26]</sup>:

$$M = M_B - M_A,$$

其中,  $M_B$  为 B 位原子产生的磁矩,  $M_B = (1-x)M_{\text{Co}^{2+}} + (1+x)M_{\text{Fe}^{3+}}$ ,  $M_A$  为 A 位原子产生的磁矩,  $M_A = xM_{\text{Co}^{2+}} + (1-x)M_{\text{Fe}^{3+}}$ , 因此有

$$M = M_B - M_A = (1-2x)M_{\text{Co}^{2+}} + 2xM_{\text{Fe}^{3+}}.$$

当用  $\text{Nb}^{5+}$  离子替代 B 位的  $\text{Fe}^{3+}$  时,由于  $\text{Nb}^{5+}$  上没有电子,磁矩为零,所以

$$(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{0.9+x}\text{Nb}_{0.1}]\text{O}_4 \text{ 分子磁矩为}$$
$$M = M_B - M_A = (1-2x)M_{\text{Co}^{2+}} + (2x-0.1)M_{\text{Fe}^{3+}}.$$

显然 Nb 的掺杂会导致分子磁矩的减小,从而导致磁性的减弱. 另一方面,  $\text{Nb}^{5+}$  化合价高于  $\text{Fe}^{3+}$ , 当  $\text{Nb}^{5+}$  替代部分  $\text{Fe}^{3+}$ , 为保持电荷平衡, 有部分  $\text{Fe}^{3+}$  将转化成  $\text{Fe}^{2+}$ , 由于磁矩  $\mu_{\text{Fe}^{2+}} < \mu_{\text{Fe}^{3+}}$ , 因此也会导致材料的磁性能降低. 图 2 比较  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  和  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  在室温下的磁性能, 可以看到两者都有很好的磁性能, 但对比  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  的饱和磁化强度  $M_s$ , 剩余极化强度  $M_r$  和矫顽场  $H_c$  都较小, 这与我们理论预测的结果相符.

2.3 介电性

图 3 和图 4 分别表示  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  在不同频率下介电常数和介电损耗随温度的变化曲线.

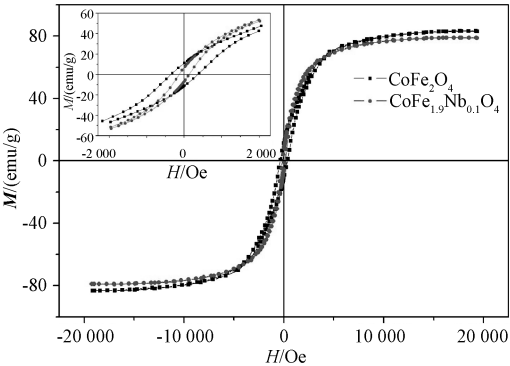


图 2  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  和  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  在室温下的磁滞回线  
Fig. 2 Magnetic hysteresis loops measured at room temperature

图 3 中显示,特定频率下,在一定温度范围内样品的介电常数  $\epsilon'$  变化很小;当温度升高,超出一定温度后,介电常数  $\epsilon'$  随温度升高而急剧增加,并到达一个峰值;温度继续升高,介电常数减小. 例如在 100 Hz 频率下,当温度小于 300 K 时,介电常数随  $\epsilon'$  温度变化很小;但温度超过 300 K 时,介电常数  $\epsilon'$  随温度升高而急剧增加,并在 400 K 时达到最大值;随后随温度升高,介电常数减小. 随着频率的增加,介电常数急剧升高,对应的温度和达到峰值对应的温度也不断升高,这是一种典型的介电弛豫行为. 这种现象可以解释为在低温下,电偶极矩通过弛豫过程冻结,在外加交变电场下电极化存在衰减;而且这种弛豫行为和衰减,随外加电场的频率增大而加强<sup>[24-25]</sup>. 这一解释也可以从图 4 中的插图得到印证,可以看到,介电损耗出现一个峰值,峰值随频率的增大移向高温方向.

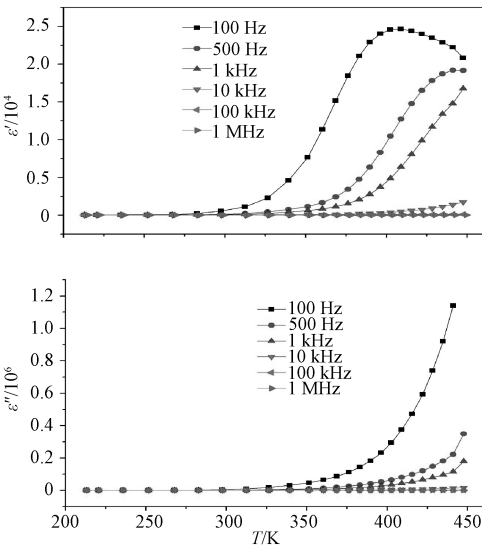


图 3  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  在不同频率下  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  随温度的变化曲线

Fig.3 Temperature dependences of  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  for  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  at different frequencies

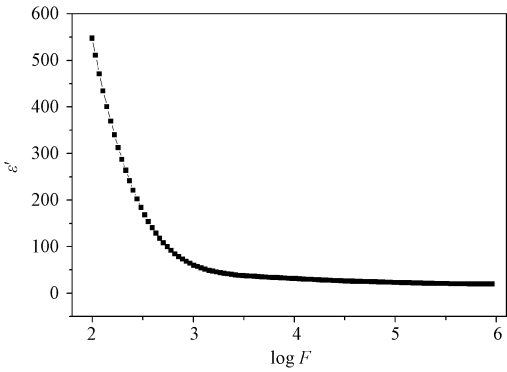


图 5 室温下  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  的  $\epsilon'$  随外加电场频率的变化

Fig.5 Frequency dependence of  $\epsilon'$  for  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  at room temperature

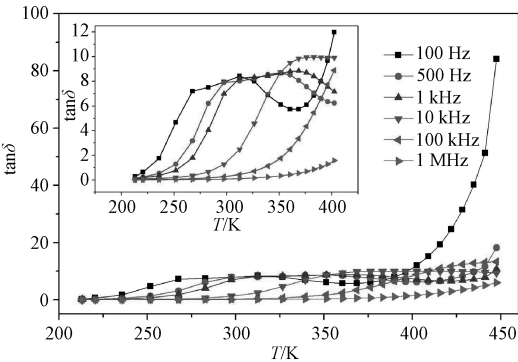


图 4  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  在不同频率下介电损耗随温度的变化曲线

Fig.4 Temperature dependence of  $\tan\delta$  for  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  at different frequencies

如图 5 所示,室温下,材料在低频下具有很高的介电常数,随着频率的升高,介电常数急剧减小. 低频下高的介电常数与  $\text{Nb}^{5+}$  掺杂有关, $\text{Nb}^{5+}$  的加入一方面使得部分的  $\text{Fe}^{3+}$  转变为  $\text{Fe}^{2+}$ . 在低频下,电荷可在  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  之间跃迁,从而产生  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$  电极化,在高频电场下,电荷跃迁来不及响应,从而产生介电弛豫,介电常数减小<sup>[27-28]</sup>. 另一方面 Nb 掺杂导致晶粒边界的缺陷增多,从而增加了晶粒之间的电荷跃迁,使材料在低频下具有高的介电常数;在高频下,晶粒之间的电荷跃迁受到限制,从而使高频下的介电常数减小.

Dwivedi 等在 Mo 掺杂  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  中报道过类似的介电现象,Maxwell-Wagner 弛豫模型可以解释这一介电弛豫行为,但仍需要进一步研究其物理机制<sup>[24]</sup>.

2.4 铁电性

图 6 是  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  在室温下测得的  $P-E$  曲线,可以观察到微弱的铁电性. 由于材料本身的漏导过大,无法得到标准的电滞回线,因此该  $P-E$  曲线并不能充分说明  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  的室温铁电性,还必须做进一步的研究减少材料的漏导,或结合其他实验数据来说明材料的铁电性.

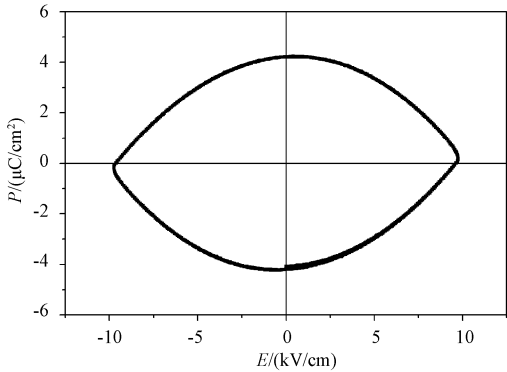


图 6  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  在室温下的  $P-E$  曲线

Fig.6 The  $P-E$  loop of  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  at room temperature

3 结论

通过传统的固相反应法,成功制备出 Nb 掺杂钴铁氧体材料,Rietveld 精修表明, $\text{CoFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$  为单相的尖晶石铁氧体结构,属于立方晶系,空间群为  $Fd-3m$ , 晶格常数  $a = 8.388\ 02\ \text{\AA}$ . 原子占

位,部分的 Fe、Co 原子占据着 A 位,剩余的 Fe、Co 和掺入的 Nb 原子占据 B 位,其化学式可表达为  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{0.9+x}\text{Nb}_{0.1}]\text{O}_4$ . 无原子磁矩的  $\text{Nb}^{5+}$  替代部分 B 位上的  $\text{Fe}^{3+}$  使得材料的磁性能减弱,由于  $\text{Nb}^{5+}$  掺杂诱导部分  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$ ,也造成磁性减弱,但是 Nb 掺杂诱导 Fe 离子变价提高了材料的介电性,使得材料表现出明显的介电弛豫行为. 由于漏导较大,没能测得理想的铁电回线.

### 参考文献

- [1] Hill N A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104: 6 694-6 709.
- [2] Fennie C J. Ferroelectrically induced weak ferromagnetism by design[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 167 203.
- [3] Kimura T, Goto T, Shintani H, et al. Magnetic control of ferroelectric polarization[J]. *Nature*, 2003, 426: 55-58.
- [4] Mahato R N, Sethupathi K, Sankaranarayanan V. Colossal magnetoresistance in the double perovskite oxide  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107: 09d714.
- [5] Tokura Y, Tomioka Y. Colossal magnetoresistive manganites [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 200: 1-23.
- [6] Tokunaga Y, Furukawa N, Sakai H, et al. Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite [J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 558-562.
- [7] Kitamura M, Ohkubo I, Kubota M, et al. Ferromagnetic properties of epitaxial  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  thin films grown by pulsed laser deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94: 132 506.
- [8] Lezaic M, Spaldin N A. High-temperature multiferroicity and strong magnetocrystalline anisotropy in 3d-5d double perovskites[J]. *Physical Review B*, 2011, 83: 024 410.
- [9] Slonczewski J C. Origin of magnetic anisotropy in cobalt-substituted magnetite [J]. *Physical Review*, 1958, 110: 1 341-1 348.
- [10] Chinnasamy C N, Jeyadevan B, Shinoda K, et al. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83: 2 862-2 864.
- [11] Chinnasamy C N, Jeyadevan B, Perales-Perez O, et al. Growth dominant co-precipitation process to achieve high coercivity at room temperature in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles[J]. *Magnetics, IEEE Transactions*, 2002, 38: 2 640-2 642.
- [12] Giri A K, Kirkpatrick E M, Moongkhamklang P, et al. Photomagnetism and structure in cobalt ferrite nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80: 2 341-2 343.
- [13] Zheng H, Wang J, Lofland S E, et al. Multiferroic  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanostructures[J]. *Science*, 2004, 303: 661-663.
- [14] Zheng H, Straub F, Zhan Q, et al. Self-Assembled growth of  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanostructures [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 2 747-2 752.
- [15] Oezguer U, Alivov Y, Morkoc H. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2009, 20: 789-834.
- [16] Sudakar C, Subbanna G N, Kutty T R N. Wet chemical synthesis of multicomponent hexaferrites by gel-to-crystallite conversion and their magnetic properties [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 263: 253-268.
- [17] Kimura T, Lawes G, Ramirez A P. Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94: 137 201.
- [18] Ishiwata S, Taguchi Y, Murakawa H, et al. Low-magnetic-field control of electric polarization vector in a helimagnet[J]. *Science*, 2008, 319: 1 643-1 646.
- [19] Taniguchi K, Abe N, Ohtani S, et al. Ferroelectric polarization reversal by a magnetic field in multiferroic y-type hexaferrite  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  [J]. *Applied Physics Express*, 2008, 1: 031 301.
- [20] Kitagawa Y, Hiraoka Y, Honda, T, et al. Low-field magnetoelectric effect at room temperature [J]. *Nature Materials*, 2010, 10: 797-802.
- [21] Wang L, Wang D, Cao Q, et al. Electric control of magnetism at room temperature [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 223.
- [22] Chopdekar R V, Suzuki Y. Magnetoelectric coupling in epitaxial  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  on  $\text{BaTiO}_3$  [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 182 506.
- [23] Wu X, Cai W, Kan Y, et al. Multiferroic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  composite ceramics [J]. *Ferroelectrics*, 2009, 380: 48-55.
- [24] Dwivedi G D, Tseng K F, Chan C L, et al. Signature of ferroelectricity in magnetically ordered Mo-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [J]. *Physical Review B*, 2010, 82: 134 428.
- [25] Dwivedi G D, Joshi A G, Kevin H, et al. Existence of the multiferroic property at room temperature in Ti doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [J]. *Solid State Communications*, 2012, 152: 360-363.
- [26] Neel L. Proprieties magnetiques des ferrites-ferrimagnetisme et antiferromagnetisme[J]. *Annales De Physique*, 1948, 3: 137-198.
- [27] Ramana C V, Kolekar Y D, Kamala Bharathi K, et al. Correlation between structural, magnetic, and dielectric properties of manganese substituted cobalt ferrite[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114: 183 907.
- [28] Ponpandian N, Balaya P, Narayanasamy A. Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2002, 14: 3 221-3 237.