

Research Progress and Application of Multiferroic Magnetolectric Composite Thin Film

Ziwei Lian, Jing Zhu, Men Kuo *

State Key Laboratory of Advanced Materials for Smart Sensing, GRINM Group Co., Ltd, Beijing, China

Email address:

lianziwei@grinm.com (Lian Ziwei), zhujing4677@126.com (Jing Zhu), menkuo@grinm.com (Men Kuo)

*Corresponding author

To cite this article:

Ziwei Lian, Jing Zhu, Men Kuo. Research Progress and Application of Multiferroic Magnetolectric Composite Thin Film. *Science Discovery*. Vol. 6, No. 4, 2018, pp. 268-275. doi: 10.11648/j.sd.20180604.17

Received: June 25, 2018; Accepted: July 19, 2018; Published: August 10, 2018

Abstract: Magnetolectric composites are room-temperature functional materials for magnetics-electric energy conversion, which can be applied in ME sensors, microwave devices, memories and so on. Multiferroic composite thin film of ferroelectrics and magnets have attracted ever-increasing interest with the application of thin film materials in microelectronic technology in most recent years. In this review, magnetolectric (ME) responses as well as fabrication and properties of such multiferroic composite thin films are introduced. The potential applications in novel ME devices are discussed. Finally, the review concludes with a remark on the future possibilities and scientific challenges in this field.

Keywords: Magnetolectric Composite Thin Film, Magnetolectric Effect, Devices Application

多铁性磁电复合薄膜的研究进展及应用

连紫薇, 朱婧, 门阔*

智能传感功能材料国家重点实验室, 北京有色金属研究总院, 北京, 中国

邮箱

lianziwei@grinm.com (连紫薇), zhujing4677@126.com (朱婧), menkuo@grinm.com (门阔)

摘要: 磁电复合材料是实现室温下磁场-电场能量转换的功能材料, 在磁传感器、微波器件、存储器等领域的应用前景诱人。近年来, 随着薄膜材料在微电子技术中的广泛应用, 多铁性磁电复合薄膜材料成为人们研究的热点。本文主要介绍了磁电复合薄膜材料的磁电耦合机理, 典型结构的实验制备及性能, 并概括了其主要的应用领域研究。最后指出了磁电复合薄膜材料研究中存在的问题及发展趋势。

关键词: 磁电复合薄膜, 磁电效应, 器件应用

1. 引言

随着信息技术迅速发展, 集成化、微型化和多功能化的电子器件不断发展, 对器件功能的多样化和生产工艺也提出了更高的要求, 因而开发新型功能材料 and 设计整合不同材料的特性成为新材料的研究重点。其中, 同时兼具铁

电性和铁磁性的磁电复合材料因其独特的压电、光电及磁学等性能在磁场探测、存储器及“磁—力—电”三重响应的多功能器件领域展现出独特的应用前景[1-6]。

近年来, 人们已经研究了大量多铁性磁电复合材料, 包括多铁磁电复合块材和多铁磁电复合薄膜材料。相对于块体磁电复合材料, 磁电复合薄膜材料具有以下优势: (1)

层状的磁电复合薄膜材料可通过改变铁电层和铁磁层薄膜的参数控制磁电耦合系数和频率响应等参数; (2) 可利用现代薄膜制备技术, 如磁控溅射、分子束外延、脉冲激光沉积等工艺实现铁电相与铁磁相在原子尺度上的应变耦合, 降低界面耦合损失; (3) 控制实验条件, 制备高质量的磁电复合薄膜, 研究磁电耦合的微观物理机制; (4) 多铁性磁电复合薄膜与硅基材料结合, 制造集成化的磁电复合薄膜的功能器件[7, 8]。因而随着微电子技术的发展及磁电效应物理机制的研究需要, 多铁性磁电复合薄膜迅速成为众多研究者关注的热门方向。

2. 多铁性磁电复合薄膜的磁电耦合效应机理

磁电效应是指材料在外磁场作用下产生介电极化(即正磁电效应: $P=\alpha H$) 或者在外磁场作用下产生磁极化的特性(即逆磁电效应: $M=\alpha E$)。对于多铁性复合材料, 磁电效应是以压电效应和磁致伸缩效应两者的乘积效应实现的。铁电相的压电效应用 dE/dS 表示, 铁电相的磁致伸缩效应用 dS/dH 表示。通常用磁电耦合系数 α_E 来表征磁电耦合效应的强弱, 其计算公式表示为[9]:

$$\alpha_E = \frac{dE}{dH} = k \cdot x \cdot (1-x) \cdot \frac{dS}{dH} \cdot \frac{dE}{dS}$$

式中: k 是考虑基片的夹持作用、薄膜中的残余应力、两相界面处耦合等对复合薄膜磁电耦合性影响的因子; x 及 $(1-x)$ 分别为复合材料中铁磁相和铁电相在整个磁电材料单元中的体积分数。

面向实际应用的磁电复合材料一般要求磁电转耦合系数足够高[10-13], 从式(1)中可知, 若制备高磁电效应的多铁性复合薄膜, 必须选择单相效应大的铁磁相和铁电相, 并且控制两者之间适当的体积比, 且要考虑基片夹持作用, 相界面处耦合、薄膜中内应力等因素。同时, 为保证复合材料的体电阻率比较大, 要求铁磁相具有较大的电阻率。

3. 多铁性磁电复合薄膜的研究进展

目前, 多铁性磁电复合薄膜材料的研究成为多铁性复合材料研究的主体研究方向。由于这种复合薄膜涉及到两种及以上成分的复合, 为方便控制复合薄膜的铁电相和铁磁相的组成成分, 现常用的实验制备技术主要有溶胶-凝胶法和激光脉冲沉积法。通常, 通过调整工艺制备参数, 可调节复合薄膜的成分, 制备出不同生长结构的磁电复合薄膜[7]。磁电复合材料按照不同联通型结构可以分为0-3、1-3和2-2三种结构类型。通常我们把纳米颗粒看成是0维材料, 纳米线看成是1维材料, 薄膜看成是3维材料, 如图1所示。

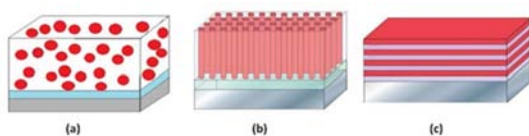


图1 磁电复合薄膜结构的基本连通类型[14] (a) 0-3型; (b) 1-3型; (c) 2-2型。

0-3型结构磁电薄膜是一种颗粒复合薄膜。1948年 Tellegen 率先提出用复合物来获得磁电效应的方法, 其将含有磁和电偶极矩的颗粒悬浮在液体中, 从而获得两组分相共存的磁电复合材料, 但方案被证实无法实现[15]。上世纪70年代 Van Suchtelen 等人[16, 17]将压电材料 $BaTiO_3$ 和铁磁材料 $CoFe_2O_4$ 混在一起共熔原位复合制得第一个人工磁电复合材料。后来, 此结构的薄膜复合材料研究不断进展。Ryu 等人[18]用脉冲激光沉积 (PLD) 方法在掺杂 5%Nb 的 (110) $SrTiO_3$ 基片上制备了 $NiFe_2O_4$ 纳米颗粒随机分布在 PZT 基体中的 PZT- $NiFe_2O_4$ 复合薄膜。实验测得该薄膜具有较好的铁电、铁磁性能, 如图2所示, 磁电系数随偏磁场的变化规律与块体磁电复合陶瓷的规律类似, 但系数值小于块体的磁电系数。

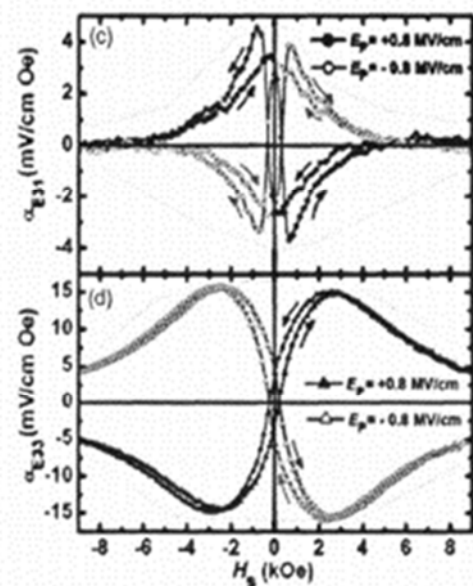


图2 PZT- $NiFe_2O_4$ 复合薄膜横向和纵向磁电系数随外加偏磁场变化, 其变化规律与体材料的基本一致。(文献[18])。

Zhong 等人[19]采用溶胶-凝胶方法制备了 $xBi_{3.15}Nd_{0.85}Ti_3O_{12-(1-x)}CoFe_2O_4$ 体系的颗粒复合薄膜, 观察到较好的铁磁、铁电性能, 并对薄膜的磁电系数进行直接测量。后来, Liu 等人[20]用改进的溶胶-凝胶方法将磁性相 CFO 和铁电相 PZT 溶胶进行混合, 在 $Ru/SiO_2/Si$ 基片上通过旋涂工艺得到纳米尺度的 CFO-PZT 多晶复合薄膜。在该薄膜中, 虽可以观察到较强的磁电耦合效应, 测量到磁场诱导的电极化现象, 但该薄膜漏导很大, 电滞回线变化能否反映真正磁电耦合作用, 有待商榷。Park 等人[21]将粒径尺寸 70 纳米的磁性 Co 粒子均匀散落于绝缘体铁电材料 $BaTiO_3$ 基质中, 制备出金属-陶瓷型的颗粒复合薄膜, 如图3所示, 散射粒子的显微图像表明 Co 粒子被 $BaTiO_3$ 基质粒子紧紧包裹。外加静偏磁场时, 磁致伸缩应变导致的介电常数发生很大变化, 同时室温呈现出很强的动力学磁电反应, 说明其中存在由于界面应力作用而导致的磁电效应[22]。

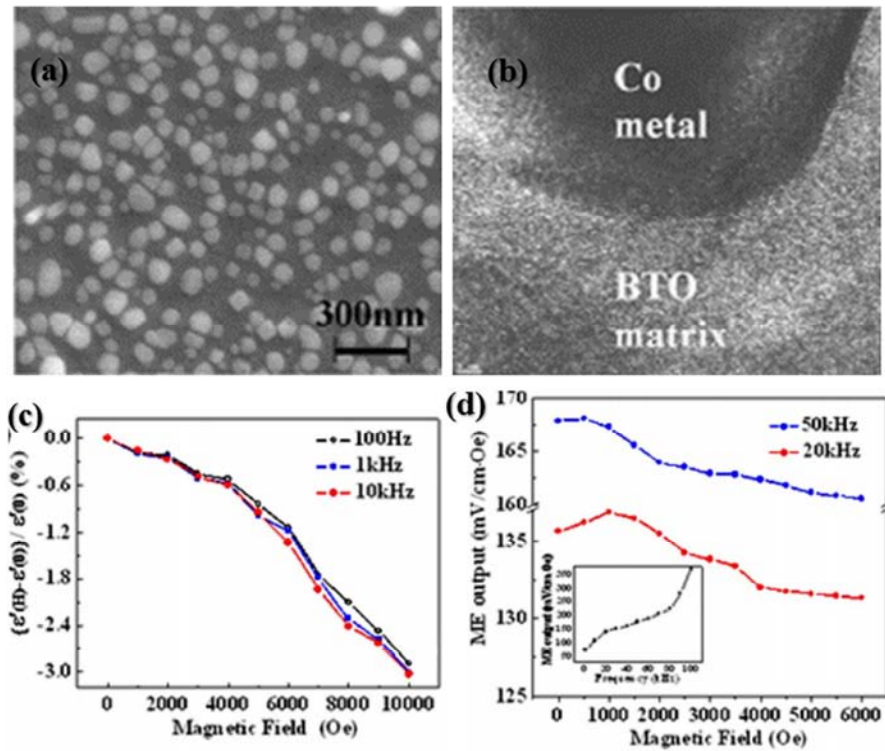


图3 500nm厚的BaTiO₃-Co纳米薄膜的电子显微和散射数据及磁电耦合作用。(a) Co粒子均匀分布于BaTiO₃基质中；(b) Co粒子被BaTiO₃紧紧包覆着；(c) 相对介电电容率实部随纵向磁场的变化；(d) 纵向电磁输出系数随偏磁场的变化。(文献[21])。

然而，对于0-3型复合磁电薄膜体系，两相间的弥散状态不易控制，随机性比较大，磁电耦合系数较低，薄膜存在漏导问题，会导致观测正磁电效应有误或无法观测。

1-3型结构指磁、电两相中的任一相以纳米柱状结构的形式嵌在另一相基体中的复合薄膜。Zheng等人[23, 24]提出柱状复合结构的磁电材料，通过挑选一些由于不混合性而发生自发分离的尖晶石和钙钛矿型材料[25]，制备出

柱形相嵌的复合结构材料，保证了高界面体积比和强的应力耦合。研究者将CFO相嵌入到BTO相中，如图4(a)所示。同时实验研究发现，该复合薄膜具有良好的铁电、压电和铁磁性能。从图4(b)发现，该薄膜在铁电居里温度以上，其磁化强度随温度的变化表现出异常变化，表明该复合薄膜具有磁电耦合效应。

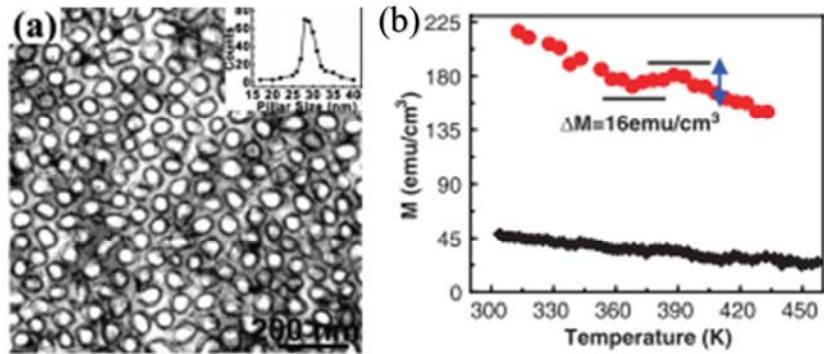


图4 BaTiO₃/CoFe₂O₄ (a) 纳米复合薄膜形貌 (b) 磁化强度。

更进一步，该课题组发现了与单相磁电材料和2-2型磁电薄膜材料同样的磁电效应，即外加电场诱导磁化翻转现象。他们用同样的方法在SrTiO₃单晶基片上制备BiFeO₃-CoFe₂O₄复合结构[26]，利用扫描探针显微镜观察到外电场诱导的磁化翻转现象，得出该种薄膜磁电耦合效应的直接证据。

虽然1-3型复合薄膜材料具有较强的磁电耦合作用，但是该类薄膜通常需要在较高的生长温度，柱状纳米结构不易控制，自组装过程没有被研究清楚，在一定程度上制约了1-3型复合薄膜的发展。此外，导电的铁磁相以纳米柱状结构贯穿整个薄膜中，导致薄膜漏导太大，无法直接测量复合薄膜的正磁电效应。

2-2型结构磁电复合薄膜是指电、磁两相以叠层形式一层层沉积在基片上构成的薄膜。目前，该结构薄膜引起众多研究者关注，并逐渐成为磁电复合薄膜体系的主要研究方向[27, 28]。虽然其磁电耦合系数较小，受基片应力约束较大[29]，但交替层状结构绝缘性好，能抑制漏电现象，并且易于制备，实用性高。通常2-2型磁电薄膜可分为四种类型[30]：（1）基片上直接生长多铁性薄膜；（2）具有超晶格结构的薄膜；（3）在基片上生长磁、电两相交

叠结构的薄膜；（4）以磁、电两相种的一相为基片，在其上面生长另一有序相的薄膜。

Door等人[31,32]在较高压电系数的单晶PMN-PT基片上生长铁磁LSMO薄膜，并在垂直于膜面方向施加电压，测试薄膜在不同电压下的磁化强度。从图5可知，测得的M-E曲线与基片面内的应变测试曲线有较好的对应关系，证实了在复合薄膜结构中的额磁电耦合现象。

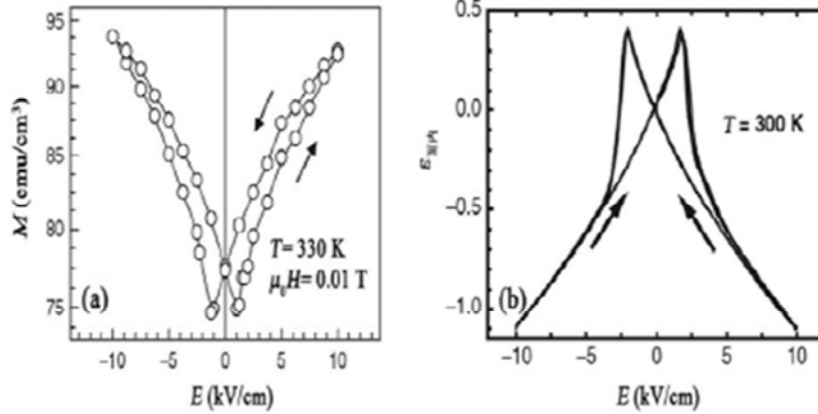


图5 (a) LSMO薄膜磁化强度；(b) PMN-PT基片的内应变随电场的变化。

清华大学Deng等人[33]采用PLD方法在SrTiO3单晶基片上外延生长BaTiO3/NiFe2O4层状薄膜，从图6中可看出，薄膜结晶良好，两相界面清晰，生成纯BTO和NZF两相。并且研究发现薄膜具有良好的磁电耦合性能。

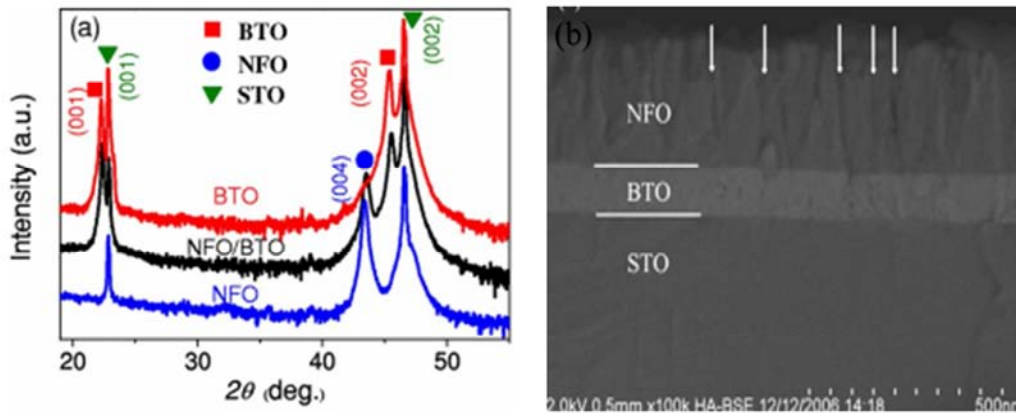


图6 BaTiO3/NiFe2O4复合薄膜的 (a) XRD图谱和 (b) 截面SEM图。

2009年，Yang等人[34]利用PLD方法在铁电基底Pb(Mg1/3Nb2/3)0.7Ti0.3O0.3外延生长磁性CoFe2O4薄膜形成平面内弹性耦合的多铁性异质结构。通过外加电场发现多铁性异质结内平面内的横向磁化增加，而垂直于平面方向的磁化相应减少。研究表明电场诱导的磁化各项异性对该异质结构复合薄膜的磁电作用具有重要影响。

4. 多铁性磁电复合薄膜的应用

多铁性磁电复合薄膜材料在室温下的显著磁电效应推动了其在技术领域中的应用研究，可被用于传感器、换能器、滤波器、震荡器、移相器、存储器等领域[35]。

4.1. 磁电传感器

多铁性磁电复合薄膜材料在磁电传感器方面主要被用于高压输电、宽波段磁探测，磁场感应器，高压输电系统中的电流测量等领域的应用。

磁电复合薄膜材料能用于磁场探测方面主要取决于磁电转换系数。通常磁电转换系数的测量涉及偏置磁场、交流磁场振幅及交流磁场的频率三个物理量。对于磁电系数确定的磁电复合材料，已知其中两个物理量就可测得另一个物理量参数。因此，磁电复合材料可用于探测直流或交流磁场，以及电流等改变磁场的变化量。

弗吉尼亚理工大学S.X.Dong[36]等人将PMN-PT单晶与Terfenol-D粘接制得三层磁电复合材料，通过施加微弱

交变磁场，在屏蔽条件下可探测到 1.2×10^{-10} T的交流磁场，仅次于目前最好的超导量子干涉仪器件的灵敏度[35]。Naoki Okada等人[37]在硅基上制备FePd/PZT薄膜制利用桥谐振器原理制得MEMS磁场传感器，能够测得0.02mT的磁场。美国东北大学在硅基上制备的 $\text{AlN}/(\text{FeGaB}/\text{Al}_2\text{O}_3) \times 10$ 的磁电异质结构薄膜，其组成的器

件能够对直流磁场大小具有 10^{-9} T的灵敏度[38],表明将磁电复合材料用于地球磁场探测的可行性[39]。

磁电复合材料在电流检测方面的应用也很有潜力。当直流或交流电通过一根直导线时，在导线周围将产生直流或交流涡流磁场[40]。由环形Terfenol-D和环形PMN-PT组成环形磁电复合材料电流传感器如图7所示，它可以对涡流磁场进行检测，从而检测电流[41,42]。

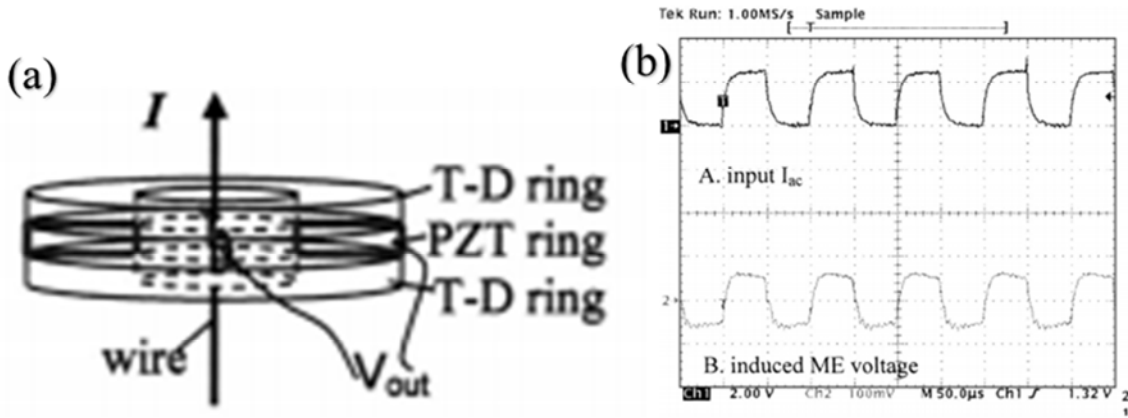


图7 环形磁电电流传感器 (a) 电流传感器; (b) 方波电流检测。

对于多铁性磁电复合薄膜，材料尺度的减小使其更有可能应用于集成或微小的传感元件[38]，同时，提高复合薄膜的磁电系数和信噪比是其应用发展的关键。磁电复合材料用于磁场探测具有成本低、灵敏度高、功耗小等优点，在医学检测、航空、地质勘探等方面具有较好的应用前景。

4.2. 微波器件

由于磁电复合材料的微波磁电效应，可将其应用在电场、磁场可调节的信号器件如滤波器、共振器、延迟线和衰减器等。传统的压电陶瓷薄膜滤波器工作原理如图8所示。信号从A端输入，引起压电基板震动产生表面弹性波，表面波经滤波器，滤掉噪音从B端输出。在该滤波器中，薄膜密度和长度固定，因而滤波频率固定。而磁致伸缩/压电复合结构制备的智能滤波器，可在垂直于磁致伸缩膜面方向施加外磁场，使薄膜表观密度虽磁场而变化，是滤波器的滤波频率随外磁场改变，实现智能滤波[43,44]。

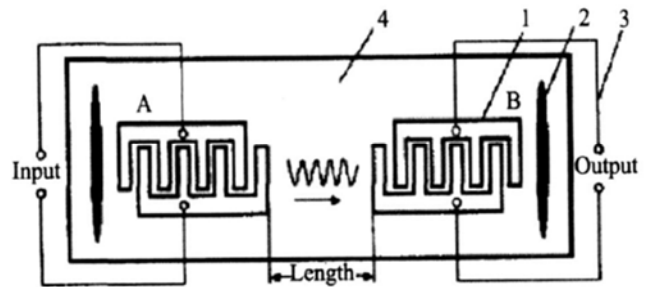


图8 智能滤波器原理示意图。

图9所示为YIG/PZT磁电滤波器，根据输入损耗与频率的关系可知，随着PZT的电压增大，通频带也随之变大。在电场强度为3KV/cm时，转换120MHZ的频率对应于滤波器2%的中心频率，比单纯的YIG滤波器线宽高40倍[45]。

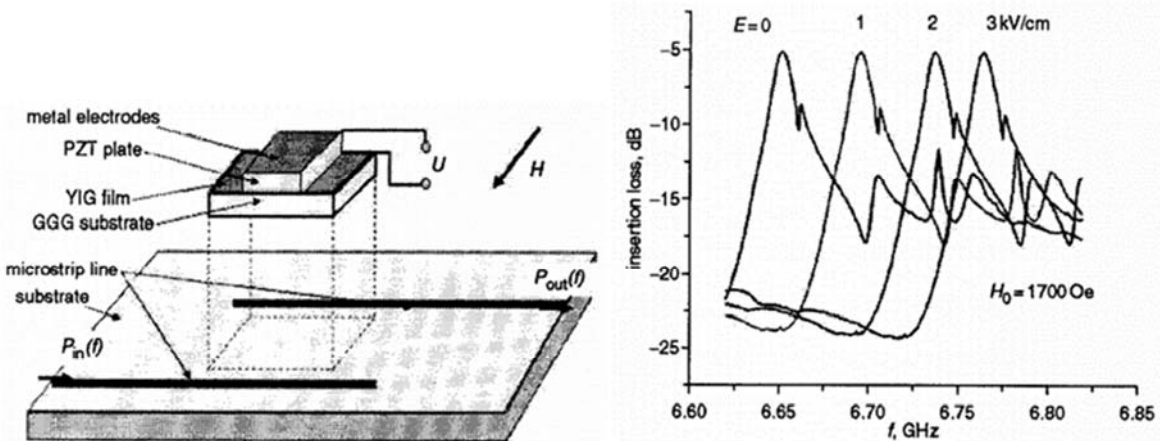


图9 YIG/PZT磁电滤波器。

4.3. 多态存储器

在传统的电磁存储技术中, 一个记录单元只能通过磁矩(或电极化)的上或下或者通过电荷的开或关来存储信息“0”和“1”的两种状态。随着人们对存储器需求的日益增加, 同时具备铁磁极化和铁电极化两个序参量的多铁体, 为实现多态存储器提供了一种新的可能性。而铁电隧道结[46, 47]概念的提出为实现四阻态存储器提供了可能的途径。

2007年 Gajek 等人[48]利用 2nm 厚的多铁性 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$ 外延薄膜做为隧道结势垒层, 形成铁磁/多铁/非磁性金属的多铁隧道结结构, 可在不同的电场/磁场作用下呈现四种隧穿电阻状态, 完成实验室上第一个多铁性隧道结工作。随后, 研究者在 $\text{Fe}/\text{BaTiO}_3/\text{LSMO}$ [49]、 $\text{Co}/\text{PZT}/\text{LSMO}$ [50] 等结构实现四阻态效应, 但这种四阻态特性都是在低温下实现的。在国内, 厦门大学和清华大学联合小组报道了基于层状磁电复合材料的另一种类型的四态存储器[49], 利用磁电输出信号随外磁场变化存在明显的滞回现象, 采用偏置下的磁电效应来读取存储器状态, 从另一方面演示了磁电复合材料用作四态存储器的可行性。

4.4. 磁电随机存储器

多铁性内存, 也称为磁电随机存储器 (MERAM), 其利用磁电复合材料的磁电耦合效应可以实现数据的电写入和磁读取, 提供了低功耗的写操作和非破坏性的读操作, 消除了铁电存储器 (FRAM) 读操作对原始数据的破坏性问题和铁磁存储器 (MRAM) 写入功耗较大的问题[51], 可使当前超高速存储器件的速度再提升几个数量级[52]。M.Bibes 等人[53]将 BiFeO_3 与 MTJ 相结合, 设计出了电写/磁读式随机存储器 (MERAM), 如图 10 所示。在 MERAM 中, 电场通过磁电耦合作用实现 BiFeO_3 反铁磁序控制, 进而通过交换偏置作用改变与之相邻铁磁层磁化强度的控制, 从而实现电场写入的存储方式, 而数据读取则可方便地采用磁电阻的方式读出。随后, Wu 等人率先在低温下观察到了 BiFeO_3 的反铁磁序通过交换偏置耦合作用对 LSMO 的磁电阻和矫顽场的调控[54,55]。2013 年 Wu 和 Ramesh 等人再次在低温条件下实现电场对交换偏置的调控[54]。中间的势垒层是实现 MERAM 的关键, 而势垒层要求很薄, 最近发现超薄的铁电材料也具备了铁电特性, 对开阔 MERAM 提供了巨大的帮助[56]。

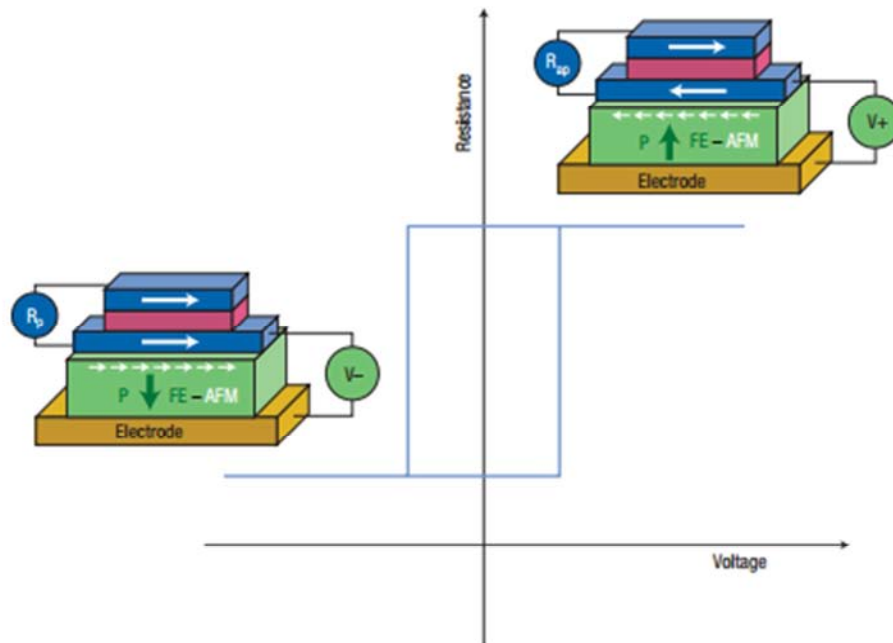


图10 MERAM结构原理图(文献[53])。

5. 结论

多铁性磁电复合薄膜材料同时具有铁电和铁磁性, 而且两者耦合产生的磁电效应, 提高了器件设计的自由度, 有利于器件向集成化和多功能化发展, 必然具有广阔的应用空间。近几年, 磁电复合薄膜材料成为人们日益关注的热点。其易于与芯片集成, 满足了微电子器件兼容的一个必要条件。因此, 磁电复合薄膜材料在实现器件多功能化、微型化和阵列化发展具有很大潜力。但是, 目前磁电复合

薄膜材料研究处于初级阶段, 对于两相界面间扩散问题, 磁电耦合效应不明显; 磁电效应精确测试困难等问题, 使磁电复合薄膜材料的应用受到限制, 仍需付出更多努力, 以进一步推动磁电复合薄膜材料的快速发展。

致谢

本文为北京有色金属研究总院科技创新基金的阶段性成果之一。

参考文献

- [1] Fiebig, M., *Revival of the Magnetoelectric Effect*. J.phys.d Appl.phys, 2005. 36(33): p. R123-R152.
- [2] Hu, J. M., et al., *Phase-field simulation of electric-field-induced in-plane magnetic domain switching in magnetic/ferroelectric layered heterostructures*. Journal of Applied Physics, 2011. 109(12): p. 031101.
- [3] Martin, L. W. and R. Ramesh, *Multiferroic and magnetoelectric heterostructures*. Acta Materialia, 2012. 60(6-7): p. 2449-2470.
- [4] Ramesh, R. and N. A. Spaldin, *Multiferroics: progress and prospects in thin films*. 2007. 20-28.
- [5] Zhou, Y., et al., *Self-Biased Magnetoelectric Composites: An Overview and Future Perspectives*. Energy Harvesting & Systems, 2016. 3(1): p. 1-42.
- [6] 徐丽蓉, 环形层状磁电复合材料的制备及其性能研究. 2018, 北京科技大学.
- [7] 何泓材, 林元华, and 南策文, 多铁性磁电复合薄膜. 科学通报, 2008. 53(10): p. 1136-1148.
- [8] 郑仁奎 and 李晓光, 多铁性磁电复合薄膜研究. 物理学进展, 2013(6): p. 359-368.
- [9] Suchtelen, J. V., *Product Properties: A New Application of Composite Materials*. 1972.
- [10] Grössinger, R., G. V. Duong, and R. Sato-Turtelli, *The physics of magnetoelectric composites*. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2008. 320(14): p. 1972-1977.
- [11] Laletin, V. M. and G. Srinivasan, *Magnetoelectric Effects in Composites of Nickel Ferrite and Barium Lead Zirconate Titanate*. Ferroelectrics, 2002. 280(1): p. 177-185.
- [12] Srinivasan, G., et al., *Magnetoelectric Bilayer and Multilayer Structures of Magnetostrictive and Piezoelectric Oxides*. Physical Review B Condensed Matter, 2001. 64(21): p. 214408.
- [13] Wan, J. G., et al., *Magnetoelectric properties of a heterostructure of magnetostrictive and piezoelectric composites*. Magnetics IEEE Transactions on, 2004. 40(4): p. 3042-3044.
- [14] Zheng, H., et al., *Multiferroic $BaTiO_3$ - $CoFe_2O_4$ Nanostructures*. Science, 2004. 303(5658): p. 661-663.
- [15] 仲崇贵, 多铁性材料的磁电效应研究. 2010, 苏州大学.
- [16] Boomgaard, J. V. D. and R. A. J. Born, *A sintered magnetoelectric composite material $BaTiO_3$ - $Ni(Co, Mn)Fe_2O_4$* . Journal of Materials Science, 1978. 13(7): p. 1538-1548.
- [17] Boomgaard, J. V. D., A. M. J. G. V. Run, and J. V. Suchtelen, *Magnetoelectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites*. Ferroelectrics, 1976. 10(1): p. 295-298.
- [18] Ryu, H., et al., *Magnetoelectric effects of nanoparticulate $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ - $NiFe_2O_4$ composite films*. Applied Physics Letters, 2006. 89(10): p. 55.
- [19] Zhong, X. L., et al., *Multiferroic nanoparticulate $Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti_3O_{12}$ - $CoFe_2O_4$ composite thin films prepared by a chemical solution deposition technique*. Applied Physics Letters, 2007. 90(15): p. 6694.
- [20] Liu, M., et al., *A modified sol-gel process for multiferroic nanocomposite films*. Journal of Applied Physics, 2007. 102(8): p. 759-1796.
- [21] Park, J. H., et al., *Strain-mediated magnetoelectric coupling in $BaTiO_3$ - Co nanocomposite thin films*. Applied Physics Letters, 2008. 92(6): p. 062908-062908-3.
- [22] Park, J. H., H. H. Shin, and H. M. Jang, *Quasi-intrinsic magnetoelectric coupling in multiferroic nanocomposite thin films*. Physical Review B Condensed Matter, 2008. 77(21): p. -.
- [23] Zheng, H. M., et al., *Multiferroic $BaTiO_3$ - $CoFe_2O_4$ nanostructures*. Science. Science, 2004. 303(5658): p. 661-663.
- [24] Zheng, H., et al., *Three-dimensional heteroepitaxy in self-assembled $BaTiO_3$ - $CoFe_2O_4$ nanostructures*. Applied Physics Letters, 2004. 85(11): p. 2035-2037.
- [25] Boomgaard, J. V. D., et al., *An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material*. Journal of Materials Science, 1974. 9(10): p. 1705-1709.
- [26] Zavaliche, F., et al., *Electric field-induced magnetization switching in epitaxial columnar nanostructures*. Nano Letters, 2005. 5(9): p. 1793.
- [27] Chang, C. M., et al., *Thermally mediated mechanism to enhance magnetoelectric coupling in multiferroics*. Physical Review Letters, 2015. 114(17): p. 177205.
- [28] Jia, C., et al., *Electric tuning of magnetization dynamics and electric field-induced negative magnetic permeability in nanoscale composite multiferroics*. Scientific Reports, 2015. 5: p. 11111.
- [29] Nan, C. W., et al., *Magnetic-field-induced electric polarization in multiferroic nanostructures*. Physical Review Letters, 2005. 94(19): p. 197203.
- [30] Petrov, V. M., et al., *Theory of magnetoelectric effect for bending modes in magnetostrictive-piezoelectric bilayers*. J Appl Phys 105:063911. Journal of Applied Physics, 2009. 105(6): p. R123.
- [31] Dorr, K., et al., *Dynamic strain in magnetic films on piezoelectric crystals*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. 310(2): p. 1182-1184.
- [32] Lee, M. K., et al., *Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric $BaTiO_3$ substrate*. Applied Physics Letters, 2000. 77(22): p. 3547-3549.
- [33] Deng, C., et al., *Magnetic-electric properties of epitaxial multiferroic $NiFe_2O_4$ - $BaTiO_3$ heterostructure*. Journal of Applied Physics, 2007. 102(7): p. 074114-074114-5.

- [34] Yang, J. J., et al., *Electric field manipulation of magnetization at room temperature in multiferroic CoFe₂O₄/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.7}Ti_{0.3}O₃ heterostructures*. Applied Physics Letters, 2009. 94(21): p. 212504-212504-3.
- [35] 南策文, 多铁性材料研究进展及发展方向. 中国科学: 技术科学, 2015(4): p. 339-357.
- [36] Dong, S., et al., *Push-pull mode magnetostrictive/piezoelectric laminate composite with an enhanced magnetoelectric voltage coefficient*. Applied Physics Letters, 2005. 87(6): p. 062502-062502-3.
- [37] Okada, N., et al., *MEMS Magnetic Sensor with Bridge - Type Resonator and Magnetostrictive Thin Film*. Electronics & Communications in Japan, 2018. 101(3).
- [38] Nan, T., et al., *Self-Biased 215MHz Magnetoelectric NEMS Resonator for Ultra-Sensitive DC Magnetic Field Detection*. Scientific Reports, 2013. 3(6): p. 1985.
- [39] Nan, C. W., et al., *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*. Journal of Applied Physics, 2008. 103(3): p. 031101-031101-35.
- [40] Dong, S., J. F. Li, and D. Viehland, *Circumferentially Magnetized and Circumferentially Polarized Magnetostrictive/Piezoelectric Laminated Rings*. Journal of Applied Physics, 2004. 96(6): p. 3382-3387.
- [41] Dong, S., J. Li, and D. D. Viehland, *Vortex magnetic field sensor based on ring-type magnetoelectric laminate*. Applied Physics Letters, 2004. 85(12): p. 2307-2309.
- [42] Dong, S., et al., *Circumferential-mode, quasi-ring-type, magnetoelectric laminate composite—a highly sensitive electric current and/or vortex magnetic field sensor*. Applied Physics Letters, 2005. 86(18): p. 182506-182506-3.
- [43] 万红, *TbDyFe* 薄膜的磁致伸缩性能及其与弹性、压电衬底复合效应研究 2005, 国防科学技术大学。
- [44] 李扩社, et al., 磁电复合材料的研究进展. 稀有金属, 2008. 32(3): p. 369-374.
- [45] Tatarenko, A. S., V. Gheevarghese, and G. Srinivasan, *Magnetoelectric microwave bandpass filter*. Electronics Letters, 2006. 42(9): p. 540-541.
- [46] Kohlstedt, H., et al., *Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions*. Physics, 2005. 72(12).
- [47] Tsymbal, E. Y. and H. Kohlstedt, *Applied physics. Tunneling across a ferroelectric*. Science, 2006. 313(5784): p. 181.
- [48] Tsymbal, E. Y. and H. Kohlstedt, *Tunneling across a Ferroelectric*. Science, 2006. 313(5784): p. 181-183.
- [49] Garcia, V., et al., *Ferroelectric Control of Spin Polarization*. Science, 2010. 327(5969): p. 1106-10.
- [50] Blasi, P., et al., *Reversible electrical switching of spin polarization in multiferroic tunnel junctions*. Nature Materials, 2012. 11(4): p. 289-293.
- [51] Bibes, M. and A. Barthélémy, *Multiferroics: towards a magnetoelectric memory*. Nature Materials, 2008. 7(6): p. 425-6.
- [52] Brintlinger, T., et al., *In Situ Observation of Reversible Nanomagnetic Switching Induced by Electric Fields*. Nano Letters, 2010. 10(4): p. 1219-1223.
- [53] Bibes, M. and A. Barthélémy, *Towards a magnetoelectric memory*. 2008.
- [54] Wu, S. M., et al., *Full electric control of exchange bias*. Physical Review Letters, 2013. 110(6): p. 067202.
- [55] Wu, S. M., et al., *Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device*. Nature Materials, 2010. 9(9): p. 756-61.
- [56] 张吉文, 多铁性纳米材料的制备与结构表征. 2015, 西安电子科技大学。