

特约专栏

## 六角铁氧体的多铁性

王辽宇, 曹庆琪, 王敦辉, 都有为

(南京大学物理学院 固体微结构国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 单相多铁性材料一般指铁电性和铁磁性共存的一类特殊功能材料。铁电性和铁磁性间的相互耦合导致外加磁场能影响其铁电序或者外加电场能影响其磁有序。这种磁电耦合效应使得诸多新型功能器件的实用成为可能, 例如超敏传感器、电写磁读技术、高密度四态存储, 低能耗逻辑器件等。按铁电性起源可以将单相多铁性材料划分为第一类和第二类多铁性材料: 第一类多铁性材料中, 铁电序和磁有序的物理起源相互独立; 而第二类多铁性材料的铁电序来源于其特殊的磁有序结构。六角铁氧体作为第二类多铁性材料中的典型代表, 近十年来得到广泛而深入的研究。归纳了近期六角铁氧体多铁性研究的主要进展, 介绍了其多铁性起源、磁电耦合机制以及功能器件应用方面的科研成果, 并对六角铁氧体多铁性的研究进行了展望。

**关键词:** 单相多铁性材料; 六角铁氧体; 磁电耦合效应

**中图分类号:** TM 277<sup>+</sup>.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)02-0074-10

## Multiferroicity in Hexaferrites

WANG Liaoyu, CAO Qingqi, WANG Dunhui, DU Youwei

(National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** The single-phase multiferroics is a kind of functional material, in which the coexisting ferromagnetic and ferroelectric properties couple each other. Due to the magnetoelectric coupling effect, the magnetic (ferroelectric) properties can be controlled by external electric (magnetic) field. Furthermore, this coupling makes it possible to design some new functional devices, such as hypersensitive sensors, electric-writing and magnetic-reading technique, high density four-state storage, and low-power logic devices. According to the origin of ferroelectricity, the single-phase multiferroics can be classified to type-I and type-II. In type-I multiferroics, the ferroelectricity and magnetism have different origins and the coupling effect between them is always weak. In type-II multiferroics, the ferroelectricity is arisen from the special spin configuration, namely magnetically-driven-ferroelectricity. As a typical type-II multiferroics, hexaferrites have been investigated intensively in the last decades. This paper presents the recent research progress of multiferroic hexaferrites. The origin of ferroelectric order, the mechanism of the magnetoelectric coupling and the functional application of hexaferrites are introduced and discussed. Finally, the future development of the multiferroic hexaferrites is proposed.

**Key words:** single-phase multiferroics; hexaferrite; magnetoelectric effect

### 1 单相多铁性材料简述

单相多铁性材料一般指铁电性和铁磁性共存并且序参量之间存在相互耦合的单一晶格相材料。其磁性和电性间的相互耦合和调控为实现高效信息存储、四态逻辑电路和新型探测传感器件等提供了新的途径。除了在电子技术方面的广阔应用前景, 单相多铁性材料中各种复杂的微观耦合机制和新颖的物理现象也吸引着人们去努

力探索其中的奥秘。

早在1894年, Pierre Curie就首先指出铁电铁磁序很可能同时存在于同一介质材料中, 并且彼此之间存在耦合<sup>[1]</sup>。但直到1960年, Astrov才首次在方硼石(Boracites)中观察到磁电耦合现象<sup>[1]</sup>。此后的数十年时间里, 人们深入地研究了单相材料中的磁电耦合, 力图解释单相多铁材料中磁有序和电有序共存的物理起源以及磁电耦合机制<sup>[2-14]</sup>。2003年, Ramesh课题组成功地观测到BiFeO<sub>3</sub>薄膜室温下铁电和磁性的共存<sup>[2]</sup>。这一突破性进展让人们看到了单相多铁性材料复兴的希望。此后, 关于单相多铁性材料的研究越来越多, 研究内容日益深入, 已成为当前国际前沿课题之一。

收稿日期: 2012-11-23

第一作者: 王辽宇, 男, 1980年生, 博士

通信作者: 都有为, 男, 1936年生, 中国科学院院士

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.02.02

根据单相多铁材料的铁电起源可将其分为两类，第一类和第二类多铁材料。前者的铁电序和铁磁序的起源彼此分离。其铁电序大致有以下4种起源机制(如图1所示)<sup>[15]</sup>：①理想状态下，铁电离子和磁性粒子同时存在于一个晶格里，铁电极化来源于铁电离子的离子位移(这一构想目前尚未得以实现)；②Bi或Pb等离子的孤对电子产生铁电极化，如 $\text{BiFeO}_3$ <sup>[2]</sup>， $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$ <sup>[3]</sup>；③电荷有序产生铁电极化，如 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ <sup>[4]</sup>；④几何阻挫产生铁电极化，如 $\text{YMnO}_3$ <sup>[5]</sup>。通常，第一类多铁材料的铁电居里温度和磁有序转变温度相差较大，铁电序和磁有序的共存温度通常较低( $\text{BiFeO}_3$ <sup>[2]</sup>例外)，磁电耦合强度非常弱。第二类多铁材料中铁电序来源于特殊的磁结构，也就是说，铁电序和特殊的磁结构是伴生关系，其铁电序大致有以下3种起源机制(如图2所示)<sup>[15]</sup>：①上上下下( $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ )的自旋结构产生铁电极化，如 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ <sup>[7]</sup>；②磁致应力产生铁电极化，如 $\text{LnMnO}_3$ <sup>[9]</sup>， $\text{LnMn}_2\text{O}_5$ <sup>[6]</sup>(其中Ln为小离子半径的稀土离子以及Y)；③非共线螺旋磁结构产生铁电极化，如 $\text{TbMnO}_3$ <sup>[8]</sup>， $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ <sup>[13]</sup>。由于第二类多铁材料的铁电极化来源于特殊磁结构，因此铁电序和铁

磁序之间往往存在着强耦合。

对于单相多铁性材料，人们最希望寻找的是在室温下能同时具有强铁磁，强铁电以及在低场下实现强磁电耦合的多铁材料。近年来，人们在多铁起源和磁电耦合机制方面不断取得进展，但就其应用而言，却充满了困难。第一类多铁材料由于铁磁序和铁电序的起源相互分离，磁电耦合强度并不大。目前所报道的一类多铁材料中，电极化强度大的磁化强度小，磁化强度大的铁电性弱，或者两者都弱。磁电耦合所需要的场强都很大，磁电耦合温度远低于室温。第二类多铁材料虽然磁电耦合强，但是其铁电性通常很弱，且磁电耦合的温度远低于室温，所需外场较大，电阻率很小，无法承载高电压，电控磁难以实现。

近年来，人们陆续在单相六角铁氧体中发现了多铁性，其铁电极化来源于特殊的磁结构。多铁性六角铁氧体具有磁电耦合温度高，耦合强度大，可调节程度大等优点。本文归纳总结了近十年来六角铁氧体多铁性研究方面的主要进展并结合我们在此方面的工作对其相关物理机制进行了阐述。

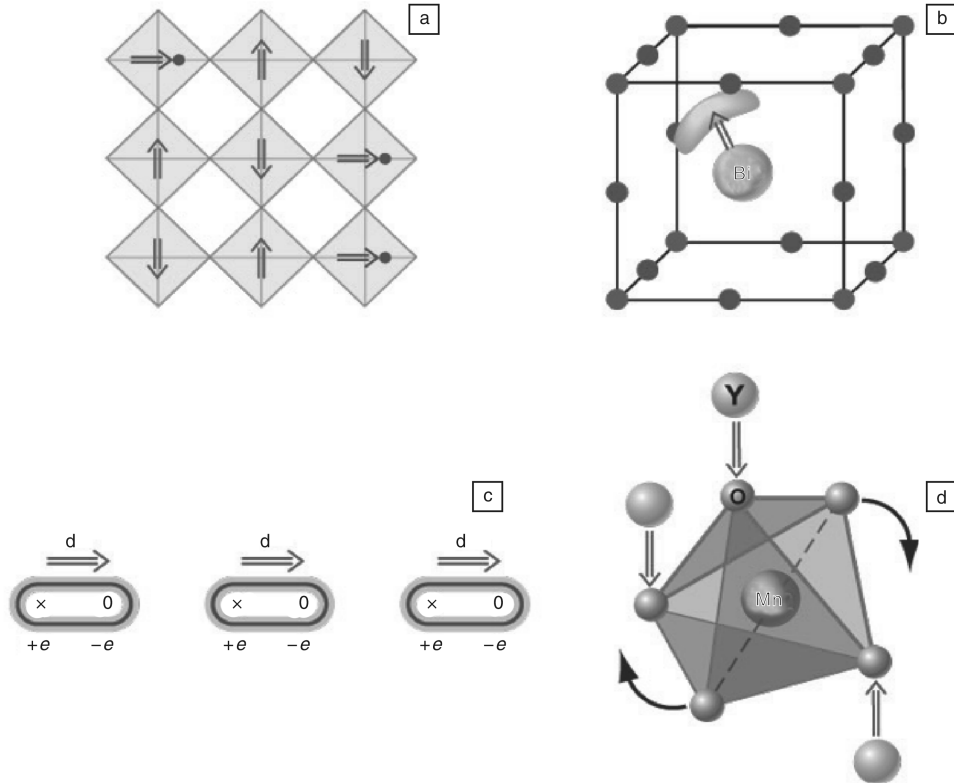


图1 第一类多铁性材料的集中铁电起源机制示意图：(a) 理想化的磁电晶格共存( $d^0$ 和 $d^n$ )，(b) 孤对电子导致铁电极化，(c) 电荷有序导致铁电极化，(d) 几何阻挫铁电体

Fig. 1 The schematic illustration of the generation of ferroelectric polarization the type-I multiferroic materials: (a) the ideal magnetoelectric lattice structure, (b) the lone pairs electrons mechanism, (c) the charge order mechanism, and (d) the “geometric” mechanism

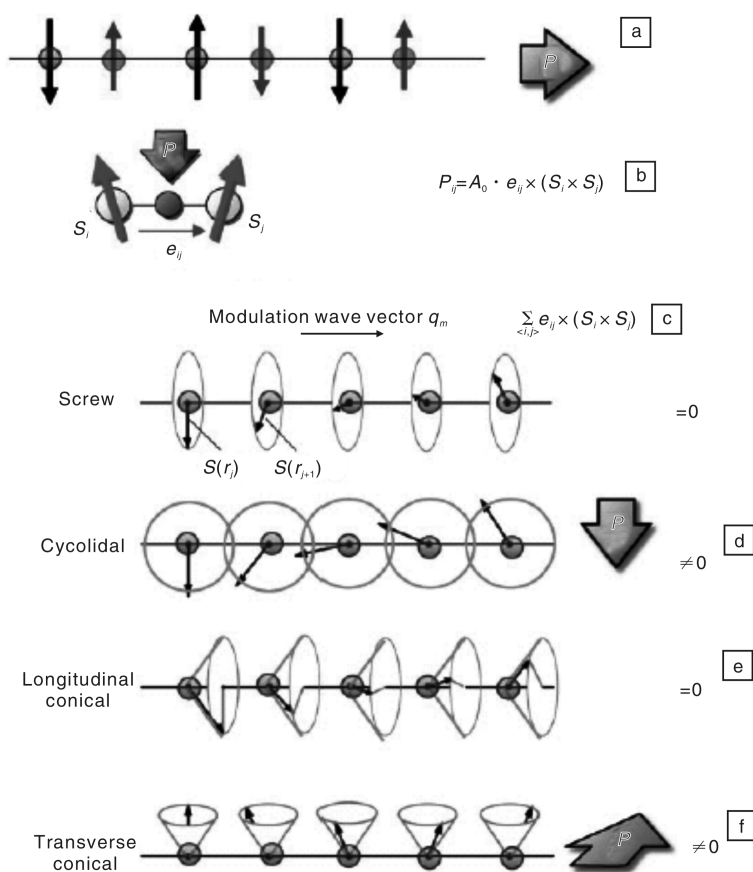


图 2 第二类多铁性材料的集中铁电起源机制示意图: (a) 铁磁对反平行排列, (b) 磁致应力, (c ~ d) 非共线螺旋磁结构

Fig. 2 The schematic illustration of the generation of ferroelectric polarization the type-II multiferroic materials: (a) the antiparallel arrangement of the ferromagnetic pairs, (b) the magnetostrictive stress mechanism, and (c ~ d) the non-collinear spiral magnetic structure mechanism

## 2 六角铁氧体简述

在第二类多铁材料中, 铁电极化和特殊磁结构的伴生关系使得该类材料的磁有序和铁电序之间存在强耦合, 因而成为近期研究热点。其中, 关于六角铁氧体系统中多铁性的探索工作尤其引人注目。六角铁氧体具有类似磁铅石 ( $\text{PbFe}_{7.5}\text{Mn}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ ) 的六角晶格对称性。其单胞内的不等价原子位非常多, 晶格结构非常复杂。然而如果将晶体结构划分成不同的模块, 就可以将其视为由 3 种不同的晶格模块 (S 型, R 型, T 型) 堆垛而成, 如图 3 所示。S 块具有类似  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构和晶格对称性, 其中的  $\text{Fe}^{2+}$  位可以被其他的二价金属离子取代; R 和 T 块为 Ba, Sr 或者 Pb 等二价金属离子取代  $\text{O}^{2-}$  离子形成的堆垛模块。当二价金属离子取代不同等价离子位的  $\text{O}^{2-}$ , 以及取代  $\text{O}^{2-}$  的量不同的时候, 就形成了 R 块和 T 块。这 3 种晶格块单元, 如果绕着  $c$  轴旋转  $180^\circ$ , 形成相应的共轭块:  $\text{S}^*$  块,  $\text{R}^*$  块,  $\text{T}^*$  块。

3 种晶格块以及相应的共轭块按照不同的规律堆垛, 就形成了六角铁氧体的 6 种主要的结构类型: M 型, W 型, Y 型, Z 型, X 型, U 型。相关的晶格结构示意图如图 4 所示。

铁氧体中的磁性交换耦合作用非常复杂, 导致其可以有多种不同的磁结构, 如共线亚铁磁结构、螺旋磁结构、倾斜螺旋磁结构等等。各种磁性或非磁性离子取代 Fe 离子, 可以占据不同的晶格位, 对磁性的影响也各有不同。六角铁氧体因其特殊的物理性质被广泛应用。比如 BaM, SrM 型, 因其较大的矫顽场、较大的饱和磁化强度、较高的居里温度以及强抗腐蚀耐氧化能力而被用作永磁材料, 可以在高温强腐蚀环境下应用。通常, 六角铁氧体的电阻率较高, 在交变电场中, 其涡流损耗较小, 因此在变压器、电磁铁、电感器等器件里得到广泛应用。六角铁氧体具有高磁导率, 对电磁波有较好的吸收性, 因此也被用作吸波材料。在电子电路中, 由铁氧体材料制作的滤波元件被用来屏蔽高频电磁噪声。

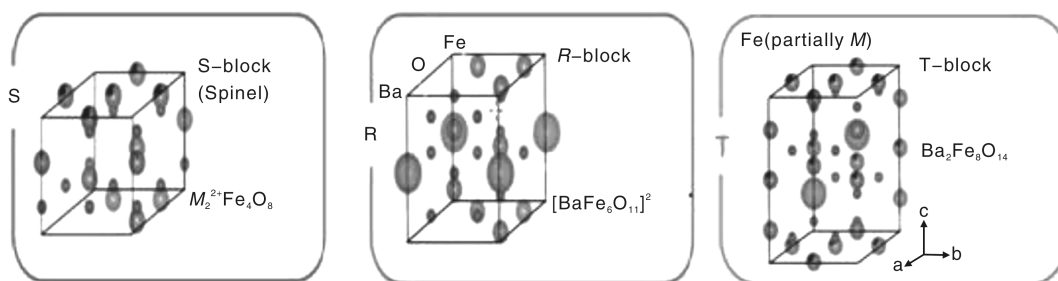


图3 六角铁氧体中3种组成模块的晶格结构示意图

Fig. 3 The schematic illustration of the crystal structure of three models of hexaferrites

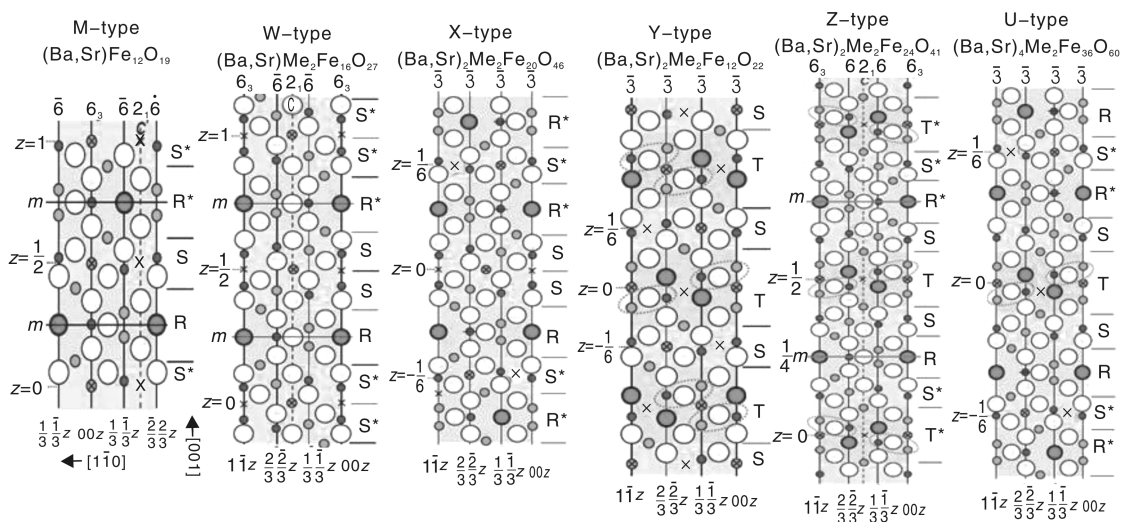


图4 6种六角铁氧体的晶格结构示意图

Fig. 4 The schematic illustration of the crystal structure of six hexaferrites

### 3 六角铁氧体的多铁性

迄今报道的第二类多铁性材料中,铁电极化的起源机制有很多种,非共线螺旋磁结构就是其中被广泛研究的一种铁电起源机制。这种特殊的磁结构中,螺旋锥的锥轴方向和其传播矢量方向不共线。当材料形成非共线螺旋磁结构时,在磁性离子周围形成的各种交换作用是空间不对称的。它会导致电子云的空间分布重构,形成空间分布不对称的电子云,产生电偶极子,表现出铁电极化。这种铁电起源机制可以用 Spin Current 或者反 DM (Dzyaloshinskii-Moriya) 相互作用模型对其进行微观描述。其代表性材料为  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ <sup>[16]</sup>,  $\text{MnWO}_4$ <sup>[17]</sup> 等氧化物。由于这一类铁电材料的铁电极化并非来源于离子位移,而是电子云重构,因此它们又被称为电子型铁电材料。

要在六角铁氧体中形成特定的非共线螺旋磁结构可以通过2个途径实现:①利用外磁场诱导产生磁结构转变,形成非共线螺旋磁结构;②通过离子替代破坏近邻以及次近邻相互作用的空间对称性,从而形成非共线螺

旋磁结构。对于前者,外磁场诱导产生的铁电极化并非其基态,对外加磁场具有易失性,即外加磁场撤销之后,磁结构会恢复到非铁电极态的磁结构,其铁电极化消失。而对于后者,由于离子替代产生的非共线螺旋磁结构为其本征基态,因此在零磁场下仍旧具有本征铁电极化,其铁电序具非易失性。

### 4 常见的多铁性六角铁氧体

#### 4.1 ZnY型六角铁氧体

2005年, Kimura 等人首次在Y型六角铁氧体  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  中观察到了磁场诱导产生铁电极化的现象<sup>[18]</sup>。  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的基态磁结构为平面螺旋磁结构,螺旋轴沿着c轴。当外加磁场沿ab面增强的时候,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的螺旋磁结构受磁场影响,使螺旋轴偏离c轴,倒向ab面,逐渐形成非共线螺旋锥磁结构,产生铁电极化(如图5所示)。当螺旋轴垂直于c轴的时候,其铁电极化强度达到最大。当磁场进一步增大时,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  中的磁矩逐渐沿着外磁场排

列,螺旋锥的锥角逐渐减小,导致铁电极化减弱。最后在磁场作用下,当所有磁矩沿着外磁场方向共线亚铁磁排列的时候,电极化强度变为零。

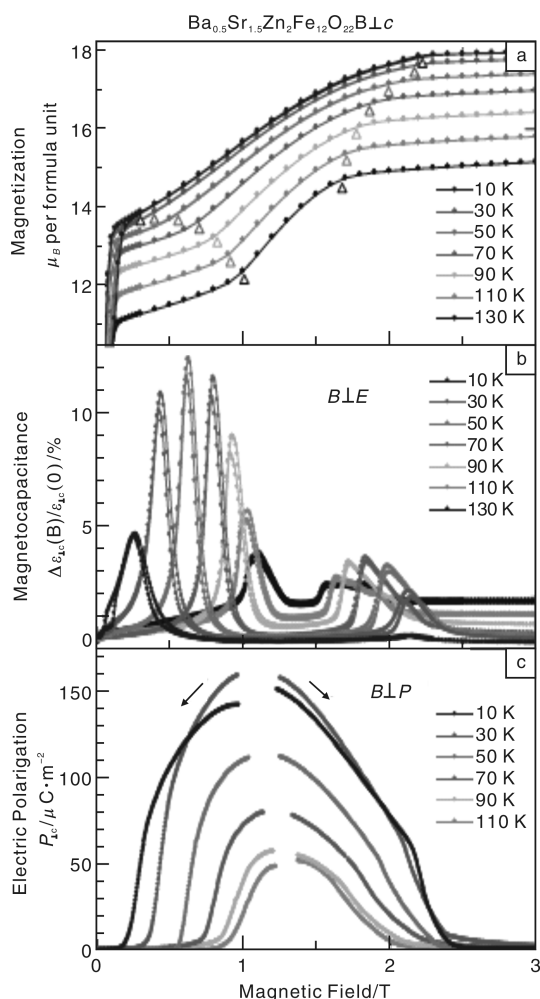


图 5 不同温度下,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的 (a) 磁化强度, (b) 磁介电系数, (c) 电极化强度随外加磁场的变化关系

Fig. 5 (a)  $M$ , (b) magnetodielectric coefficient, and (c)  $P$  of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  as functions of  $B$  at different temperatures

对于基态磁结构为平面螺旋磁结构或者共线圆锥磁结构的六角铁氧体,在外加磁场作用下,其各向异性轴发生偏转,导致螺旋轴偏离螺旋传播方向,向  $ab$  面偏移,形成非共线圆锥磁结构,产生铁电极化。这一铁电产生机制也称为场致铁电极化。当其磁结构在温度场和外加磁场的作用下发生转变的时候,伴随着铁电极化的转变。我们知道铁电相变是一级相变,这意味着,磁致铁电极化转变伴随着晶格转变。Asaka 等人用电子衍射技术研究了 Y 型六角铁氧体  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的晶格调制行为。研究表明,在奈尔温度以下,伴随着螺旋磁结构的转变,存在着晶格结构的调制行为<sup>[19]</sup>。

Chun 等人在 ZnY 型六角铁氧体  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

中用非磁性离子  $\text{Al}^{3+}$  取代材料中的磁性离子  $\text{Fe}^{3+}$ , 研究了非磁性离子  $\text{Al}^{3+}$  对其磁性以及多铁性的影响<sup>[20]</sup>。未掺杂的  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的磁性基态为平面螺旋磁结构,并不具有铁电性。沿其  $ab$  晶面施加 10 mT 的小磁场,并不会影响其磁结构发生转变从而诱导出铁电极化。当 Al 取代部分的 Fe, 在掺杂量为 0.08 时,其磁性基态变成沿  $c$  轴的螺旋锥磁结构,也不具有铁电性,但是当沿  $ab$  面施加 10 mT 的小磁场时,将诱导出螺旋轴在  $ab$  面内的螺旋锥磁结构,从而产生铁电极化(如图 6 所示)。  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{22}$  系统中,随着 Al 掺杂量的增加,诱导产生铁电极化的临界磁场逐渐减小,并且磁电耦合工作温区往高温方向延展。这意味着非磁性离子 Al 进入 Fe 位之后,不仅破坏了 Fe 离子周围的磁相互作用空间对称性,同时弱化了整体的单轴各向异性,从而导致系统的磁结构在外磁场作用下更易于形成横向圆锥磁结构。因此系统的磁电耦合强度增强,在掺杂量为 0.08 时,磁电耦合系数高达  $2.0 \times 10^4$  ps/m。

#### 4.2 MgY 型六角铁氧体

在另一种 Y 型铁氧体  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  中也存在着磁致铁电极化现象<sup>[21]</sup>。在外加磁场的作用下,  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的磁结构从基态的平面螺旋磁结构逐渐转变成横向圆锥磁结构,铁电极化也逐渐增大。当  $B = 0.2$  T 时,铁电极化强度达到最大。继续增加外磁场,在外场作用下横向圆锥锥角减小,逐渐转变成共线亚铁磁结构,铁电极化逐渐减小,最后消失。

Sagayama 等人用单晶中子衍射技术研究了 Y 型六角铁氧体  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  中磁结构与铁电相的关联<sup>[22]</sup>。他们发现,在不同温区和外加磁场下,材料具有二重,四重,六重等多个复杂的磁结构,每种磁结构与特定的铁电态相对应(如图 7 所示)。而且,当外加磁场改变或者温度改变的时候,材料的磁调制波数的变化是不连续的。当材料在不同的磁性相之间转变的时候,也伴随着铁电极化强度的明显变化。因而 Sagayama 等人认为在这个系统中的磁性相变与铁电相变是密切关联的。

Ishiwata 等人用中子衍射技术研究了 Y 型六角铁氧体  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的磁结构<sup>[23]</sup>。在低于 50 K 的温区,零磁场下该材料具有纵向圆锥磁结构,外加小磁场能诱导其发生磁结构相变,形成横向圆锥磁结构,产生铁电极化。不同磁场能诱导出数个截然不同的横向圆锥磁结构,对应不同的铁电态。Kida 等人用特赫兹时域光谱仪研究了  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  中光电场驱动的磁共振,发现电磁子的谱强度强烈地依赖于材料的磁结构,圆锥磁结构在磁场调制电磁子的过程中扮演着重要角色<sup>[24]</sup>。这表明磁结构和磁电耦合之间存在着紧密的联系。

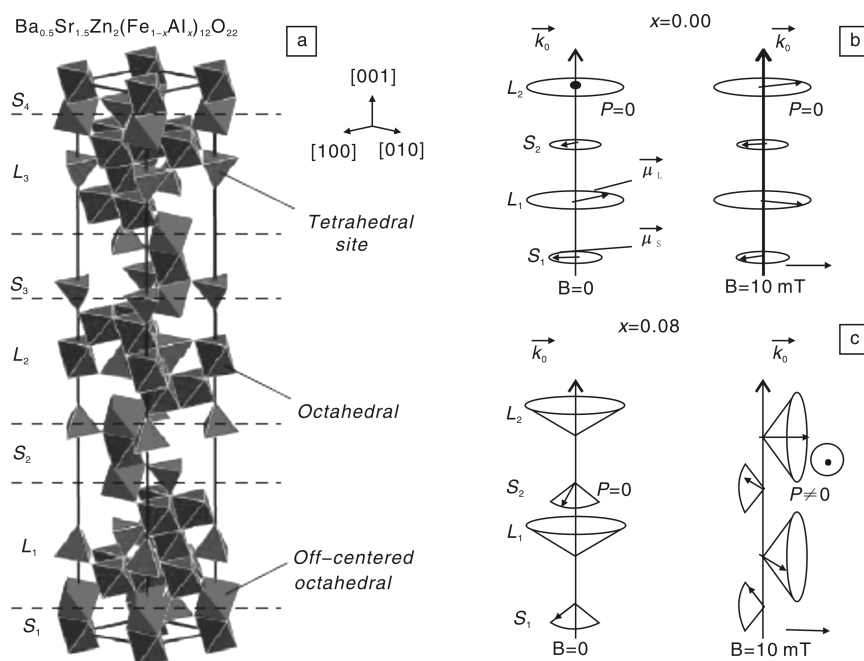


图6 (a)  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{22}$  的晶体结构示意图, (b) ~ (c) Al 掺杂量分别为 0 和 0.08 时,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_{12}\text{O}_{22}$  在零磁场和 10 mT 外加磁场中的磁结构示意图, 外磁场沿着  $ab$  晶面方向

Fig. 6 (a) The crystal structure schematic illustration of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{22}$ , (b) ~ (c) For the samples of  $x = 0$  and 0.08, the schematic illustration of the magnetic structure of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{22}$  under in-plane  $B = 0$  and 10 mT

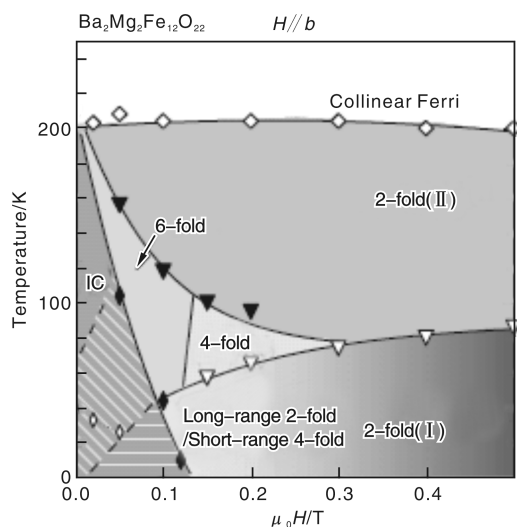


图7  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的磁结构相图

Fig. 7 The magnetic phase diagram of  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

为了研究 Y 型六角铁氧体中不同的非磁性粒子相互替换对系统的多铁性的影响, Ishiwata 等人在  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的多铁性研究基础上, 使用 Zn 替代 Mg, 研究 Zn 掺杂量对  $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  系统的多铁性影响。结果表明, 用 Zn 取代 Mg 能够有效地控制系统的基态共线螺旋锥磁结构的各向异性, 随着 Zn 离子含量的增加会导致共线螺旋锥磁结构的不稳定, 使磁场更容易诱导产生

铁电极化<sup>[25]</sup>。

### 4.3 CoZ 型六角铁氧体

在 CoZ 型六角铁氧体  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  中, Kitagawa 等人观察到了室温多铁性, 并且实现了低场下的大磁电耦合, 在 0.05 T 的小磁场下就能诱导产生铁电极化<sup>[26]</sup>。通过碱土离子替换, 即用 Ba 部分取代 Sr, Chun 等人报道了 CoZ 型六角铁氧体中优化的多铁性, 在  $\text{Ba}_{0.52}\text{Sr}_{2.48}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  中, 磁电耦合有效温度往高温移动, 在高达 404 K 的温度下也能观察到场致电极化效应<sup>[27]</sup>。

Soda 等人用中子衍射的方法研究了  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  中铁电极化以及磁有序对温度和外加磁场的变化关系。其研究结果直接证明了六角铁氧体中的铁电极化与横向螺旋磁结构的依赖关系<sup>[28]</sup>。

### 4.4 M 型六角铁氧体

Tokunaga 等人在 BaM 型六角铁氧体中, 用非磁性金属离子 Sc 和 Mg 替代 Fe 离子 ( $\text{BaFe}_{12-x-d}\text{Sc}_x\text{Mg}_d\text{O}_{19}$ ), 破坏 BaM 型六角铁氧体的强单轴各向异性, 在磁场作用下, 磁结构从纵向圆锥结构变成横向圆锥结构, 从而获得了磁场诱导铁电极化<sup>[29]</sup>。

即便磁场诱导的铁电极化在室温下得以实现, 但它仍旧是易失性的铁电序, 一旦磁场撤销, 铁电极化也随之消失。我们知道, 在六角铁氧体中, 引入不同的磁性粒子会影响六角铁氧体的各向异性, 导致其各向异性轴发生偏

移,而非磁性离子替代  $\text{Fe}^{3+}$  离子会打断相互作用链,形成空间不对称的交换耦合作用,不仅能弱化单轴各向异性,而且能有利于形成非线性磁结构。因此,通过特定的掺杂很可能产生稳定的本征铁电极化。为了实现基态下的本征铁电极化,本课题组在  $\text{CoTi}$  离子对取代的  $\text{SrM}$  型六角铁氧体中,获得了零磁场下稳定存在的非共线螺旋磁结构,实现了无外加磁场下的本征铁电极化,其本征铁电居里温度高于 400 K<sup>[30]</sup>。通过对  $\text{CoTi}$  共掺杂的  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  样品进行结构精修分析,发现磁性离子  $\text{Co}^{2+}$  取代 4f 位上的  $\text{Fe}^{3+}$  离子,非磁性离子  $\text{Ti}^{4+}$  取代 12k 位上的  $\text{Fe}^{3+}$ ,其结构精修结果如图 8 所示。表 1 给出图 8 中各离子在晶格中的分数坐标和占位因子。 $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  的磁化强度随温度的变化关系(即 MT 曲线,如图 9 所示)显示,其磁有序温度大约为 740 K,并且在 400 K 附近,系统发生了一个明显的磁结构相变。中子衍射结果证实,在降温过程中,系统的磁结构由亚铁磁结构转变为非共线圆锥磁结构。运用热释电方法测量了  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  的铁电极化随温度变化的关系曲线,

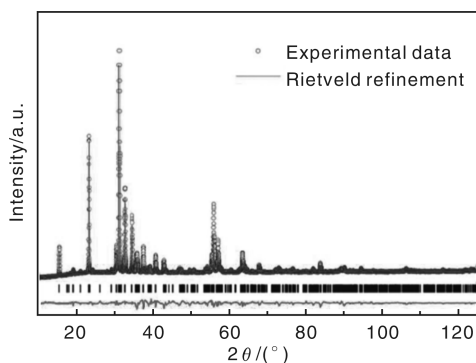


图 8  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  多晶样品的室温粉末 X 射线衍射谱图和 Rietveld 精修曲线

Fig. 8 The room-temperature powder X-ray diffraction pattern and Rietveld refinement for polycrystalline  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$

表 1 图 8 中各离子在晶格中的分数坐标和占位因子

Table 1 The fractional coordinates and occupation factors for polycrystalline SCTFO

Atom	Site	x	y	z	SOF
Sr1	2d	0.333 3	0.666 7	0.25	1.0
Fe1	2a	0.0	0.0	0.0	1.0
Fe2	2b	0.0	0.0	0.623 1(16)	0.5
Fe3	4f	0.666 7	0.333 3	0.027 14(28)	1.0
Co1	4f	0.666 7	0.333 3	0.231 0(8)	1.0
Fe5	12k	0.184 5(4)	0.369 1(8)	0.111 17(12)	0.666 67
Ti1	12k	0.097 3(5)	0.194 6(11)	0.112 66(25)	0.333 33
O1	4e	0.0	0.0	0.122 5(17)	1.0
O2	4f	0.333 3	0.666 7	0.093 5(6)	1.0
O3	6h	0.870 7(6)	0.741 3(13)	0.25	1.0
O4	12k	0.846 2(9)	0.692 4(18)	0.034 72(20)	1.0
O5	12k	0.538 7(6)	1.077 4(13)	0.111 44(24)	1.0

如图 10 所示。从图中可以看到,  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  的铁电极化正是伴随着系统的磁结构相变的发生而产生。我们知道,在  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  中,磁性离子  $\text{Co}^{2+}$  的引入,不仅仅弱化了  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的单轴各向异性,导致其易磁化轴从  $c$  轴方向往  $ab$  面内偏移,同时由于  $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$  交换耦合与  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$  交换耦合强度不同,导致系统的磁交换作用空间不对称。而非磁性离子  $\text{Ti}^{4+}$  打断了  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$  的磁交换作用链,产生局域的磁相互作用中断,在其附近的  $\text{Fe}^{3+}$  上出现了磁交换作用的空间不对称,形成圆锥磁结构。因而,用  $\text{Co}^{2+}+\text{Ti}^{4+}$  离子取代  $\text{Fe}^{3+}$  离子形成了非共线圆锥磁结构,产生本征铁电极化。

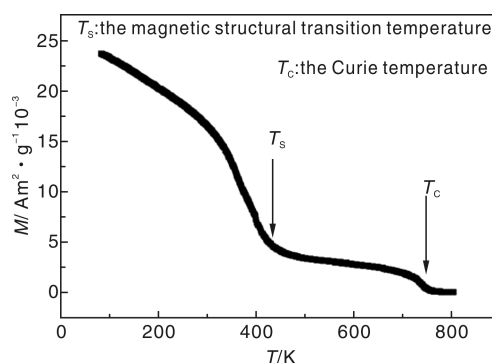


图 9  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  的磁化强度(黑色线)随温度变化的关系曲线

Fig. 9 The temperature dependence of the magnetization of  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$

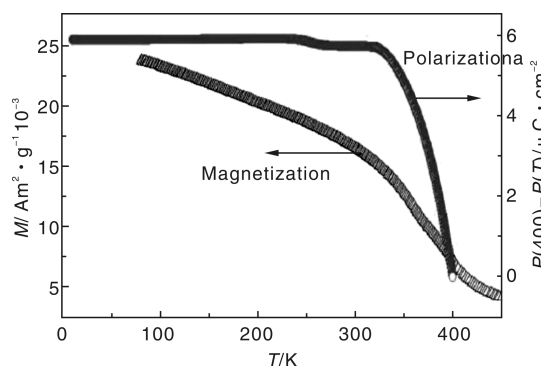


图 10  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  的铁电极化强度和磁化强度的温度依赖关系曲线

Fig. 10 The temperature dependence of polarization (red) and magnetization (black) for  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$

除上述材料外,在 Y 型六角铁氧体  $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ <sup>[31]</sup>,  $\text{BaSrCoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$ <sup>[32]</sup> 和 U 型六角铁氧体  $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ <sup>[33]</sup> 中也观察到了磁场诱导产生铁电极化现象。

到目前为止,人们已经在 M, U, Y, Z 4 种类型的六角铁氧体中找到了具有场致铁电极化或本征铁电极化

的多铁性材料；而 W, X 两类六角铁氧体中的多铁性目前还没有报道，这或许与这两种铁氧体的单相合成较为困难有关。但由于六角铁氧体结构间的关联性，多铁性在 W, X 两类材料中的实现是值得期待的。

尽管使用 Spin Current 或者反 DM 相互作用模型，能够对六角铁氧体中的铁电极化起源给出一个框架性的唯像解释，人们通过各种实验手段尝试着理解其中的物理内涵，但就其微观机制而言，目前依旧无法给出真实而确切的物理图像，还需要大量的实验和理论工作对六角铁氧体的多铁机制加以探讨。

## 5 六角铁氧体多铁性的相关应用研究

在寻找新型多铁性材料，研究多铁性相关的各种物理性质的同时，人们也在不断尝试着多铁性材料的应用研究。几乎所有的关于六角铁氧体多铁性的报道中，都会采用磁场影响铁电极化的方法来表征其磁电耦合性质。在 Y 型六角铁氧体  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的相关研究中，Taniguchi 等人报道了铁电极化被外加磁场翻转的现象。随着外磁场的逐渐反向， $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的铁电极化翻转，并且表现出磁滞现象。这一现象同时也揭示了其铁电极化来源于特殊的磁结构（如图 11 所示）<sup>[34]</sup>。2012 年，中科院物理所孙阳课题组在 Y 型六角铁氧体  $\text{BaSrCoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$  中也观察到了铁电极化受外磁场影响发生翻转的现象，并且在该材料中，实现了低磁场导致的铁电极化反转，推动了低场磁电耦合效应的发展<sup>[32]</sup>。

在实际的器件应用中，往往要求材料具有较高灵敏度，较短的响应时间。尤其在某些高频、快速处理和快速响应器件中，例如内存、数据存储等，响应跟随性能直接决定着器件的工作性能。因而材料性能对外磁场的响应跟随能力是决定其应用价值的重要参考。除了最基

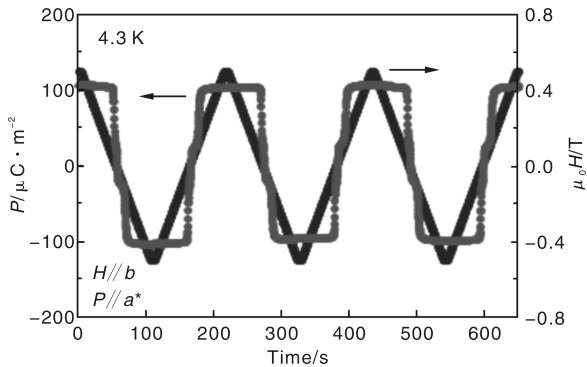


图 11 在 4.3 K,  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  的电极化强度随外加三角波磁场的变化关系

Fig. 11 The dependence of the electric polarization of  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  on the applied triangular oscillating magnetic field

本的磁电耦合表征，人们研究了材料对于外加磁场的响应跟随。例如，Kitagawa 等人先将 Z 型六角铁氧体  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  样品在相反方向电场中电场取向，然后在周期三角波外加磁场作用下，观察到了周期重复性非常好的响应跟随性能，效应可重复性也很好<sup>[26]</sup>。

此外，四态存储一直是多铁性材料研究的一个重要内容。铁磁序可以有正反向 2 种状态，电极化也可以有正反向 2 种状态。如果将两者结合起来，也就是将多铁性材料用作存储介质，就可以有 4 种存储状态。这不仅将存储密度提高了整整一倍，而且也新的数据存储方式提供了可能性，例如电写磁读、非易失随机存储、可恢复数据存储（即便外加磁场破坏了磁性存储状态，也能用辅助电压恢复磁性存储状态）。2012 年，Chun 等人在研究 Z 型六角铁氧体  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  时发现，当材料的磁化取向和电极化取向的相对方向不同时，材料处于不同的状态，即图 12 所示的 0, 1, 2, 3 四种状态，从而可以通过调节外加电场和磁场的相对方向来实现四态存储<sup>[27]</sup>。

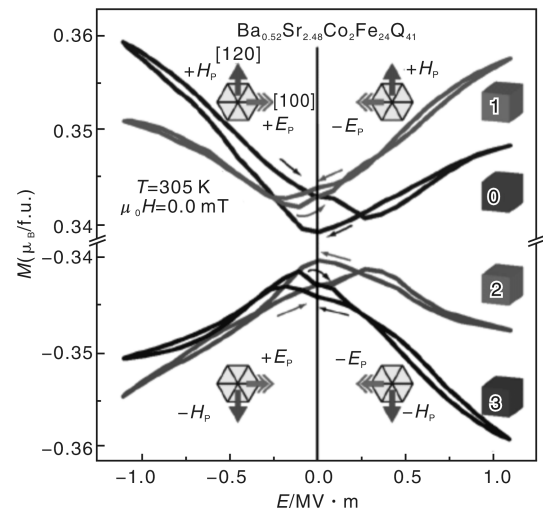


图 12 在如图所示的 4 种电磁取向极化之后，在无外加偏置磁场时的  $M(E)$  曲线

Fig. 12 The  $M(E)$  curves at zero  $H$  bias obtained after applying four different ME poling (states 0, 1, 2, and 3) as indicated in the inset

在电子工业中，磁性元件被广泛应用。在实际应用中，对磁性元件的调控需要永磁材料或者线圈来建立磁场，这将占据不小的空间体积，不利于电子元器件的小型化。如果使用线圈，则需要使用电流来调控磁场，会造成可观的能耗，这给大型电子模块的能源供应造成很大的负担。如果能使用电压来调节材料的磁性，以上 2 个弊端就能得以解决。然而，目前大部分关于六角铁氧体多铁性的研究都集中在磁场对电极化的影响，很少有



工作报告是关于外加电场对磁化状态的调控。一方面是因为绝大多数六角铁氧体的铁电极化均为磁场诱导产生, 在无磁场情况下, 并无铁电极化, 另一方面的原因则是大多数六角铁氧体材料的电阻率都很低, 无法承载高电压。

本课题组在 CoTi 掺杂的 M 型六角铁氧体  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{12}$  中, 通过大幅提高电阻率实现了电场对磁性的调控 (如图 13 所示)<sup>[30]</sup>。在外电场作用下,  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  的剩磁磁化强度逐渐降低。逐渐撤去电场的时候, 材料的磁化强度能恢复到初始状态。而且在正反向电场作用下, 电控磁的效应是相同的, 均为负效应。在正反向施加电场的整个过程中, 也观察到了类似迟滞现象, 这是由磁性本征的迟滞行为导致: 铁电极化直接来源于磁结构, 磁结构的迟滞现象也在这里得到体现。此外, 磁性对外电场的响应跟随性能研究显示, 在外加方波电场作用下,  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  的磁化强度的变化与方波电场有较好的响应, 其重复性和稳定性较好。

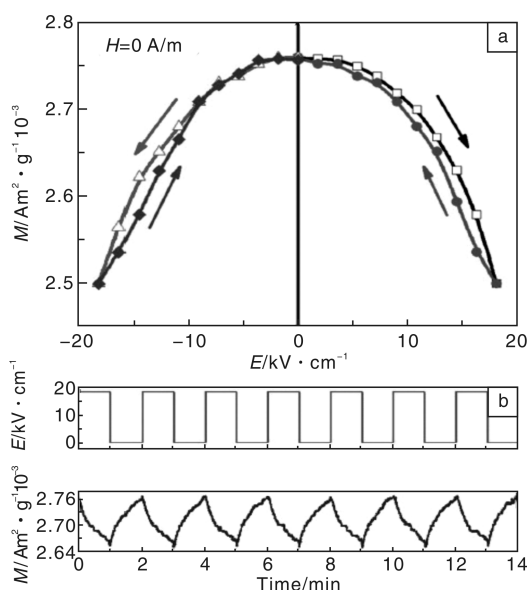


图 13 无外加磁场时, (a)  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  的剩磁磁化强度随外加电场的变化关系, (b)  $\text{SrFe}_8\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  的剩磁磁化强度对外加方波电场的响应行为

Fig. 13 (a) the change of  $M$  as a function of  $E_{dc}$  at room temperature without magnetic bias field and (b) the time dependence of  $M$  under a square wave electric field

## 6 结 语

单相多铁性材料不仅为人们理解强关联电子体系中的复杂耦合机制提供了精彩的研究蓝本, 也使人们实现更多维度的信息调控和新概念的器件应用成为可能。数

十年来, 人们在寻找新型单相多铁性材料, 探索多铁机制以及优化磁电耦合性能等方面开展了大量的工作并取得很多重要研究成果。近几年来在六角铁氧体研究中所取得的进展逐渐解决了一些导致多铁性材料无法得以应用的困难, 并为单相多铁性材料的研究指出了一条新的发展道路。但目前仍有很多问题亟待解决, 例如目前判断六角铁氧体的铁电极化所用的热释电方法颇有争议, 还没有其它为人们广泛认可的直接证据 (铁电回线或者铁电畴结构) 证明其铁电性, 还没有观察到电场调控的铁磁序的翻转效应等。六角铁氧体的晶体结构非常复杂, 在不同温度, 不同外加磁场和电场作用下, 具有不同的磁结构和铁电态。其磁电耦合机制非常复杂, 迄今仍旧没有研究清楚。这些问题都有待进一步的科研探索予以解答。

## 参考文献 References

- [1] Daniel Khomskii. *Classifying Multiferroics: Mechanisms and Effects* [J]. *Physics*, 2009, <http://link.aps.org>. DOI:10.1103/Physics.2.20.
- [2] Wang J, Neaton J B, Zheng H. *et al.* Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  Multiferroic Thin Film Heterostructures [J]. *Science*, 2003, 299: 1719–1722.
- [3] Kleemann W, Shvartsman V V, Borisov P. *et al.* Coexistence of Antiferromagnetic and Spin Cluster Glass Order in the Magnetoelectric Relaxor Multiferroic  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105: 257202.
- [4] Naoshi Ikeda, Hiroyuki Ohsumi, Kenji Ohwada, *et al.* Ferroelectricity from Iron Valence Ordering in the Charge-Frustrated System  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  [J]. *Nature*, 2005, 436: 1136–1138.
- [5] Petit S, Moussa F, Hennion M. Spin Phonon Coupling in Hexagonal Multiferroic  $\text{YMnO}_3$  [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99 (26): 266604–266607.
- [6] Sushkov A B, Valdés Aguilar I R, Park S, *et al.* Electromagnons in Multiferroic  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  and  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98: 027202–027202-4.
- [7] Choi Y J, Yi H T, Lee S, *et al.* Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 047601–047601-4.
- [8] Wilkins S B, Forrest T R, Beale T A W, *et al.* Nature of the Magnetic Order and Origin of Induced Ferroelectricity in  $\text{TbMnO}_3$  [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103: 207602–207602-4.
- [9] Nandi S, Kreyssig A, Tan L, *et al.* Nature of Ho Magnetism in Multiferroic  $\text{HoMnO}_3$  [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 217201–217201-4.
- [10] Taniguchi K, Abe N, Ohtani S, *et al.* Magnetoelectric Memory Effect of the Nonpolar Phase with Collinear Spin Structure in Multiferroic  $\text{MnWO}_4$  [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 147201–147201-4.
- [11] Jung J H, Matsubara M, Arima T, *et al.* Optical Magnetoelectric

- Effect in the Polar GaFeO<sub>3</sub> Ferrimagnet[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93: 037 403 – 037 403 – 4.
- [12] Hemberger I J, Lunkenheimer P, Fichtl R, *et al.* Relaxor Ferroelectricity and Colossal Magnetocapacitive Coupling in Ferromagnetic CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>[J]. *Nature*, 2005, 434: 364 – 367.
- [13] Choi Y J, Okamoto J, Huang D J, *et al.* Thermally or Magnetically Induced Polarization Reversal in the Multiferroic CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 067 601 – 067 601 – 4.
- [14] Yáñez-Vilar S, Mun E D, Zapf V S. *et al.* Multiferroic Behavior in the Double-Perovskite Lu<sub>2</sub>MnCoO<sub>6</sub> [J]. *Physical Review B*, 2011, 84: 134 427.
- [15] Yoshinori Tokura, Shinichiro Seki. Multiferroics with Spiral Spin Orders[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22: 1 554 – 1 565.
- [16] Chang L J, Huang D J, Li W H, *et al.* Crossover from Incommensurate to Commensurate Magnetic Orderings in CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21 (45): 456 008 – 456 008.
- [17] Taniguchi K, Abe N, Umetsu H, *et al.* Control of the Magnetoelectric Domain-Wall Stability by a Magnetic Field in a Multiferroic MnWO<sub>4</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101: 207 205 – 207 201 – 4.
- [18] 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 (R) – 137 201 – 4.
- [19] Asaka T, Yu X Z, Hiraoka Y, *et al.* Lattice Modulation Induced by Magnetic Order in the Magnetoelectric Helimagnet Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>-Zn<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> [J]. *Physical Review B*, 2011, 83: 130 401 (R).
- [20] Sae Hwan Chun, Yi Sheng Chai, Yoon Seok Oh, *et al.* Realization of Giant Magnetoelectricity in Helimagnets[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104: 037 204 – 037 204 – 4.
- [21] Shintaro Ishiwata, Yasujiro Taguchi, Hiroshi Murakawa, *et al.* Low-Magnetic-Field Control of Electric Polarization Vector in a Helimagnet[J]. *Science*, 2008, 319: 1 643 – 1 646.
- [22] Hajime Sagayama, Kouji Taniguchi, Nobuyuki Abe, *et al.* Two Distinct Ferroelectric Phases in the Multiferroic Y-Type Hexaferrite Ba<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> [J]. *Physical Review B*, 2009, 80: 180 419 (R).
- [23] Shintaro Ishiwata, Daisuke Okuyama, Kazuhisa Kakurai, *et al.* Neutron Diffraction Studies on the Multiferroic Conical Magnet Ba<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> [J]. *Physical Review B*, 2010, 81: 174 418.
- [24] Kida N, Kumakura S, Ishiwata S, *et al.* Gigantic Terahertz Magnetochromism via Electromagnons in the Hexaferrite Magnet Ba<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> [J]. *Physical Review B*, 2011, 83: 064 422.
- [25] Ishiwata S, Taguchi Y, Tokunaga Y, *et al.* Electric Polarization Induced by Transverse Magnetic Field in the Anisotropy-Controlled Conical Helimagnet Ba<sub>2</sub>(Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> [J]. *Physical Review B*, 2009, 79: 180 408 (R) – 180 408 – 4.
- [26] Yutaro Kitagawa, Yuji Hiraoka, Takashi Honda, *et al.* Low-Field Magnetoelectric Effect at Room Temperature [J]. *Nature Materials*, 2010(9): 797 – 802.
- [27] Sae Hwan Chun, Yi Sheng Chai, Byung-Gu Jeon, *et al.* Electric Field Control of Nonvolatile Four-State Magnetization at Room Temperature [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108: 177 201 – 177 201 – 4.
- [28] Minoru Soda, Taishi Ishikura, Hiroyuki Nakamura, *et al.* Magnetic Ordering in Relation to the Room-Temperature Magnetoelectric Effect of Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106: 087 201 – 087 201 – 4.
- [29] 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: 257 201 – 257 201 – 4.
- [30] Wang Liaoyu, Wang Dunhui, Cao Qingqi, *et al.* Electric Control of Magnetism at Room Temperature [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: Article number 223. DOI: 10. 1038/srep00223.
- [31] Yuji Hiraoka, Hiroyuki Nakamura, Minoru Soda, *et al.* Magnetic and Magnetoelectric Properties of Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> Single Crystals with Y-Type Hexaferrite Structure [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110: 033 920 – 033 927.
- [32] Wang Fen, Zou Tao, Yan Li-qin, *et al.* Low Magnetic Field Reversal of Electric Polarization in a Y-Type Hexaferrite [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(12): 122 901.
- [33] Okumura K, Ishikura T, Soda M, *et al.* Magnetism and Magnetoelectricity of a U-Type Hexaferrite Sr<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>36</sub>O<sub>60</sub> [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98: 212 504.
- [34] Kouji Taniguchi, Nobuyuki Abe, Shintaro Ohtani, *et al.* Ferroelectric Polarization Reversal by a Magnetic Field in Multiferroic Y-type Hexaferrite Ba<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> [J]. *Applied Physics Express*, 2008, 1: 031 301.