

特约专栏

极性磁体的多铁性研究进展

常钰婷, 陆成亮

(华中科技大学物理学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 单相多铁材料同时具有(反)铁磁性、铁电性和铁弹性等两种或两种以上的基本铁性序, 并且这些铁性序之间相互耦合, 以及外场对其交叉调控产生的新效应, 为新型信息多功能器件的设计和开发提供了契机。近年来, 一类被称为极性磁体的多铁性材料在很高温度下即可具有非中心对称的特征, 出现空间反转对称破缺, 展现出丰富的物性, 如高温磁电耦合和非互易输运等, 成为多铁性研究领域新的关注点。简要总结了已有的极性磁体多铁性材料体系及其中所蕴含的新效应和新物性, 并对这一研究分支所面临的挑战作出展望。

关键词: 铁磁性; 铁电性; 单相多铁材料; 极性磁体; 磁电耦合

中图分类号: O482 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)11-0871-09

Research Progress on Multiferroicity and Magnetoelectric Coupling of Polar Magnets

CHANG Yuting, LU Chengliang

(School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The terminology ‘multiferroics’ refers to materials where multiple ferroic orders coexist, *i. e.* (anti)ferromagnetism, ferroelectricity, and ferroelasticity. The intimate coupling of the ferroic orders, and the cross control of magnetization (electric polarization) by electric (magnetic) fields, provide opportunities for the design and development of conceptually new multifunctional devices. In recent years, an emergent class of multiferroics known as polar magnets have characteristics of non-centrosymmetric and broken of space inversion symmetry at very high temperature, and show interesting physical properties such as magnetoelectric coupling above room temperature and non-reciprocal behavior, which have attracted considerable attention. In this review, we briefly discuss recent research progress of the multiferroicity and magnetoelectric coupling of polar magnets, and try to present several future challenges of this field.

Key words: ferromagnetism; ferroelectricity; single-phase multiferroics; polar magnets; magnetoelectric coupling

1 前言

多铁性材料是指具有两种或两种以上基本铁性序(如铁磁性、铁电性、铁弹性和铁环性)的新型功能材料。多铁性材料蕴含丰富的物性, 实现了时间反演对称性破缺和空间反演对称性破缺共存, 是过去约 20 年来凝聚态物理与材料物理研究的前沿热点。大体上, 按照铁电性与磁性的关联, 多铁性材料可以分为两大类^[1]。其一是铁

电性与自旋序相互独立, 铁电居里温度可以很高, 电极化能够与传统铁电体相比拟, 但磁电耦合(magnetoelectric coupling)往往较弱, 简称为第一类多铁材料, 如经典多铁性材料 BiFeO₃, 以及一些氟化物和硫化物等; 另一类是其中的铁电极化源于自旋序, 磁电耦合往往显著, 但铁电居里温度一般较低, 电极化较小, 简称为第二类多铁材料, 这类材料也常常被称为磁致多铁性材料, 如 TbMnO₃ 等。随着研究的深入, 人们发现这种多铁性的分类并不绝对, 一些体系中可以同时存在两种铁电起源机制, 如钼铁矿 M₂Mo₃O₈(M 是过渡金属)家族便具有这一特征。

人们对多铁材料的研究已有近百年的历史。20 世纪 50 年代, 科学家们从理论和实验上成功发现 Cr₂O₃ 内存在磁电耦合效应^[2-4]。但由于磁电耦合效率非常低, 之

收稿日期: 2021-07-14 修回日期: 2021-10-18

基金项目: 强磁场下多磁矩协同多铁性物理效应与机理(11774106)

第一作者: 常钰婷, 女, 1995 年生, 博士研究生

通讯作者: 陆成亮, 男, 1981 年生, 教授, 博士生导师,

Email: cllu@hust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202107021

后很长一段时间里关于多铁性的相关研究发展缓慢。直到 2003 年, BiFeO_3 薄膜^[5] 和 TbMnO_3 单晶^[6] 中多铁性以及显著磁电耦合效应的发现推动了多铁性领域的复兴, 并由此进入近 20 年的快速发展时期。迄今为止, 已发现的多铁性材料有很多, 人们可以利用不同的外场(如电场、磁场)对其基本铁性序进行调控, 实现不同铁性序之间的耦合^[7]。多铁性研究的主要关注点是铁电序与自旋序之间的共存与耦合, 实现利用外部电场控制磁序或外

部磁场控制电极化, 从而达到磁与电之间的交叉调控。传统上, 磁性和铁电性的内在机制具有互斥性, 如极化的产生往往需要空的 d 轨道, 而磁性则源于 d 轨道或 f 轨道未配对的电子, 如图 1 所示^[8]。多铁性与磁电耦合的发现将传统上缺乏内禀联系的铁电性与磁性两大类材料结合起来, 实现铁电序与铁磁序的耦合, 以此集成两种有序相的物性优势, 为实现多态存储和电写磁读等应用提供了物理基础。

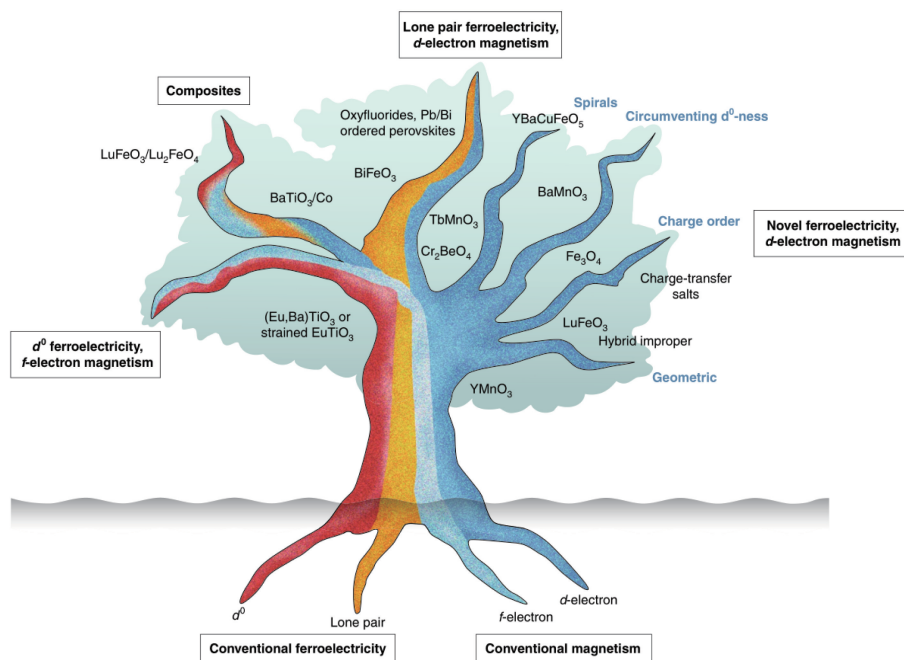


图 1 多铁家族的“根”机制^[8]: 多铁性源于几种不同的机制, 不同类型的多铁材料由铁性序之间的耦合作用产生

Fig. 1 The multiferroic family tree^[8]: multiferroicity results from the combined interplay of magnetic and ferroelectric mechanisms

多铁材料中有一个特殊的亚群——极性磁体 (polar magnet), 它具有极性晶体对称群, 在远高于室温的温度下即可出现空间反转对称破缺, 表现出电极化。这种极性特征可源于磁性离子基团, 为获得高温磁电耦合提供了基础^[9]。与此同时, 这些极性磁体还展现出新颖的非互易传输特性, 成为近年来多铁性研究的一个新热点^[10-13]。虽然已经发现的极性磁体数量很多, 但对其磁电的研究却还不够深入。本文总结了近十年来极性磁体多铁性研究方面的主要进展, 并简要讨论这类多铁材料的特性。按照以磁性起源来分类的原则, 极性磁体往往难以严格区分为第一类或第二类, 甚至一定程度上更类似于第一类多铁性体。极性磁体的极性结构可以稳定在较高温度, 甚至接近于本身的成相温度, 与磁有序没有明显关联, 因而满足第一类多铁性特征。但是, 如果这类材料中的磁有序能够产生铁电极化, 则又具有第二类多铁性的物理属性, 并且具有这种特征的极性多铁性材料有很多。因此, 极性多铁性材料可以兼具第一类和第

二类多铁性材料的物理特征^[9, 14, 15]。为方便叙述, 文中仍将以第一类极性和第二类极性多铁材料为起点展开讨论。

2 第一类极性多铁材料

第一类多铁材料中铁电性与磁性的起源相互独立, 可以分别由铁电活性和磁性离子提供。截至目前为止, 已经发现的第一类多铁材料很多, 其中研究最多的是明星材料 BiFeO_3 。 BiFeO_3 属于极性晶体对称群 $R3c$, 具有很高的铁电居里温度和很大的极化强度, 以及高于室温的反铁磁奈尔温度。在 BiFeO_3 中, Bi 的 6s 孤对电子与氧原子的 2p 轨道杂化引起 Bi^{3+} 离子的偏移, 从而形成电偶极矩, 产生铁电极化; Fe 的 3d 电子则形成 (倾斜) G 型反铁磁序^[5, 16]。类似的极性多铁材料还有 BiCoO_3 , 在奈尔温度 ($\sim 470 \text{ K}$) 以下该材料具有 C 型反铁磁结构, 且理论预测铁电居里温度可能在 600 K 以上, 铁电极化高达 $\sim 170 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[17, 18]。 BiFeO_3 和 BiCoO_3 的铁电性和磁

有序都发生在室温以上, 因此, 从应用角度极具吸引力。

六角晶系锰氧化物 $h\text{-RMnO}_3$ (R 是稀土元素或 In) 的铁电性源于几何阻挫 (geometric frustration), 也因此被称为几何铁电体^[19-21]。这类材料的铁电性和磁性都与 Mn 离子相关, 且不同离子 (Mn 和 R) 间的相互作用导致体系有复杂的磁相图和新颖的物理现象。对于 $h\text{-RMnO}_3$ 而言, R 是非磁性原子 (Y, Lu, Sc 和 In) 时, 其磁性仅源于 Mn 离子。以 YMnO_3 为例, 在铁电居里温度以下, 晶胞中 MnO_5 多面体发生倾斜, 导致 O^{2-} 偏向半径更小的 Y^{3+} , 偏离中心位置的 Y^{3+} 4d 轨道和 O^{2-} 2p 轨道杂化, 从而产生铁电性^[22, 23]。Shin 等^[24]的理论计算结果显示 Y1—O3 键沿 c 轴的电子密度分布在铁电居里温度附近发生突变, 证明了轨道杂化的存在, 如图 2 所示。德国 Fiebig 小组^[25]用二次谐波法在 YMnO_3 中观测到反铁磁畴和铁电畴的高度对应, 反映了自旋与晶格两种自由度的耦合作用, 从而揭示了其磁电耦合机制。

相比于 YMnO_3 , R 是磁性原子时, 系统的磁阻挫和磁电耦合更为复杂。如 HoMnO_3 ^[26], Mn^{3+} 自旋各向异性导致面内自旋阻挫, 而 Ho^{3+} 自旋则沿 c 轴方向形成了类似伊辛 (Ising) 模型的反铁磁排列, 且这种自旋阻挫结构与铁电性相关。 $h\text{-RMnO}_3$ 的铁电居里温度通常远高于室温, 但其反铁磁奈尔温度却较低 (~ 70 K), 能够通过自旋

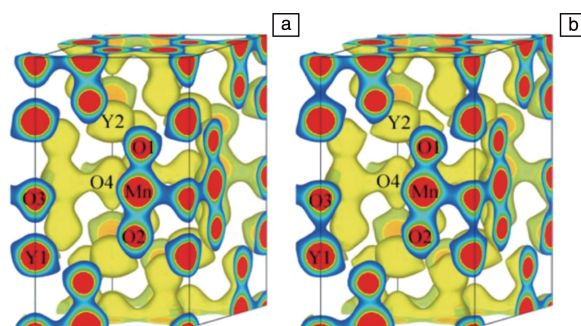


图 2 1000 K (a) 和 910 K (b) 时 YMnO_3 的三维电子密度分布 (基于最大熵方法的模式拟合结果)^[24]

Fig. 2 Three-dimensional electron density distribution of YMnO_3 obtained by the maximum entropy method-based pattern fitting analysis at 1000 K (a) and 910 K (b), respectively^[24]

晶格关联实现明显的磁电耦合。Bernd 的综述^[27]对该体系有更为全面的报道, 因此该六角体系的其它多铁性材料在此处不再一一列举, 其基本信息详见表 1。

六角铁氧体 $h\text{-RFeO}_3$ ($R=\text{Y, Dy-Lu}$) 也是几何铁电体的重要一员^[33, 36]。相比于 $h\text{-RMnO}_3$, 六角铁氧体 $h\text{-RFeO}_3$ 往往具有更高的奈尔温度。室温多铁性和磁电效应使得 $h\text{-RFeO}_3$ 成为近年来研究较多的多铁性体系。部分 $h\text{-RFeO}_3$ 的物理参数列于表 1 中。

表 1 第一类极性多铁材料

Table 1 The type-I multiferroics of polar magnets

Materials	Space groups	Structure	T_c/K	T_N/K	$P_s/(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	Ref.
BiFeO_3	$R3c$	Rhombohedral	$\sim 1103\text{K}$	$\sim 650\text{K}$	~ 100	[5, 16]
BiCoO_3	$P4mm$	Tetragonal	$\sim 600\text{K}$	$\sim 470\text{K}$	~ 170	[17, 18]
ErMnO_3	$P6_3cm$	Hexagonal	$\sim 830\text{K}$	$\sim 79\text{K}$	~ 5.6	[19]
YMnO_3	$P6_3cm$	Hexagonal	$\sim 930\text{K}$	$\sim 70\text{K}$	~ 5.5	[13, 22-25]
TmMnO_3	$P6_3cm$	Hexagonal	$\sim 570\text{K}$	$\sim 86\text{K}$	—	[22]
HoMnO_3	$P6_3cm$	Hexagonal	$\sim 870\text{K}$	$\sim 76\text{K}$	~ 5.6	[26]
ScMnO_3	$P6_3cm$	Hexagonal	$>700\text{K}$	$\sim 130\text{K}$	—	[28]
InMnO_3	$P6_3cm$	Hexagonal	$>700\text{K}$	$\sim 120\text{K}$	~ 7.8	[29]
YbMnO_3	$P6_3cm$	Hexagonal	$\sim 990\text{K}$	$\sim 80\text{K}$	~ 2.9	[30]
DyMnO_3	$P6_3cm$	Hexagonal	$>700\text{K}$	$\sim 57\text{K}$	—	[31]
LuMnO_3	$P6_3cm$	Hexagonal	$\sim 750\text{K}$	$\sim 90\text{K}$	—	[32]
ScFeO_3	$R3c$	Rhombohedral	$>273\text{ K}$	$\sim 545\text{K}$	~ 100	[34]
InFeO_3	$R3c$	Rhombohedral	$\geq 600\text{ K}$	$\sim 545\text{K}$	~ 96	[35]
$h\text{-LuFeO}_3$	$R3c$	Hexagonal	$\sim 1050\text{K}$	$\sim 440\text{K}$	~ 5	[36]
GaFeO_3	$Pc2_1n$	Orthorhombic	$>273\text{ K}$	$\sim 210\text{K}$	~ 20	[37, 38]

3 第二类极性多铁材料

第二类多铁材料中,特殊的自旋序排布导致空间反转对称性破缺,诱导出铁电性,铁电性和磁性一一对应,表现出很强的磁电耦合效应,因而是一众多铁材料中颇受关注的一类。正交晶系 RMnO_3 ^[6] 和 RMn_2O_5 ^[39] (R 为稀土元素)是最早被发现存在磁致铁电的材料体系,随后在很多材料中都发现了磁致多铁效应。目前,自旋序诱导铁电性的物理机制主要有以下 3 种^[40-42]。① 自旋交换伸缩机制(exchange-striction mechanism)常见于具有共线自旋序的多铁材料,其物理模型基于自旋晶格耦合,如具有 Ising 自旋链的 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ ^[43] 和 E 型自旋序的钙钛矿锰氧化物 RMnO_3 ($R = \text{Ho-Lu, Y}$)^[44]。以 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ 为例,磁性离子 Co^{2+} 和 Mn^{4+} 交替排列形成上上下下($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$)的磁结构,这种磁性有序打破了系统反转对称性,并通过交换伸缩机制诱发铁电极化。图 3a~3c 是

该微观机制模型示意图^[40],对称交换作用引起磁性离子位置的改变,产生沿键方向的电偶极矩 \mathbf{P}_{ij} , $\mathbf{P}_{ij} \propto \Pi_{ij}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$ 其中 \mathbf{S}_i 和 \mathbf{S}_j 表示相邻自旋矢量, Π_{ij} 表示磁致伸缩的方向。② 反 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用常见于非共线自旋序的多铁材料,其物理模型基于自旋轨道耦合,常见的材料有 TbMnO_3 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 和 MnWO_4 等^[45-47]。图 3d~3f 为反 DM 相互作用或自旋流模型示意图^[40], $\mathbf{P}_{ij} \propto \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, 其中 \mathbf{e}_{ij} 是连接这两个自旋位点的单位矢量,3 个矢量叉乘得到局部的电偶极矩 \mathbf{P}_{ij} 。③ 自旋相关 p-d 杂化机制 (spin-dependent p-d orbital hybridization mechanism) 的模型同样基于自旋轨道耦合,如 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ ^[48]。图 3g~3i 是该微观机制模型示意图^[40],受自旋轨道耦合作用的微扰,磁性离子(M)的 d 轨道与配位离子(X)的 p 轨道之间杂化,形成沿成键方向的局部电极化 \mathbf{P}_{ij} , $\mathbf{P}_{ij} \propto (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{e}_{il})^2 \mathbf{e}_{il}$, 其中 \mathbf{e}_{il} 为金属磁性离子(M)与配位离子(X)之间的单位矢量。

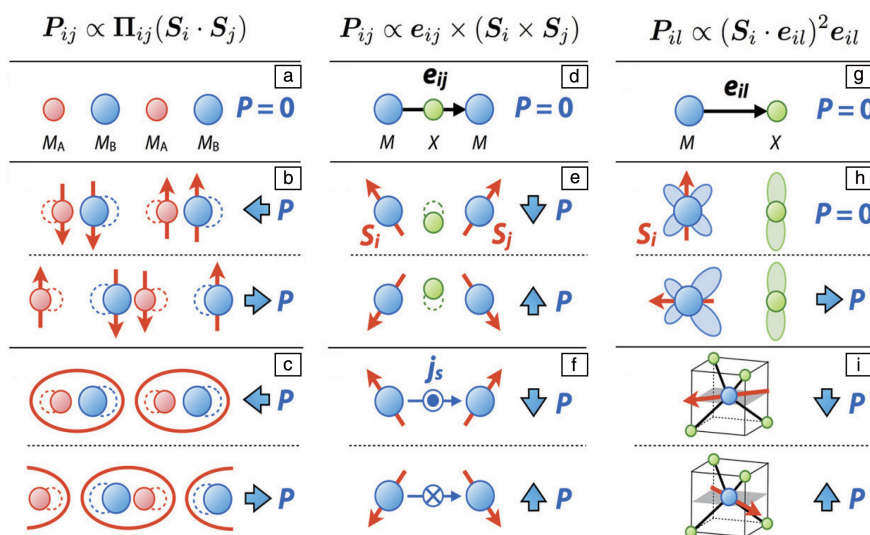


图 3 自旋序诱导铁电性起源的 3 种主要微观机制模型示意图^[40]: (a~c) 自旋交换伸缩机制模型, (d~f) 反 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用或自旋流模型, (g~i) 自旋相关 p-d 杂化机制模型

Fig. 3 Three major mechanisms of ferroelectricity of spin origin^[40]: (a~c) spin exchange-striction mechanism, (d~f) spin-current model or inverse DM model, (g~i) spin dependent p-d hybridization mechanism

3 种自旋序诱导铁电性的微观机制各有特色,彼此物理上没有必然联系。反 DM 相互作用机制所产生的铁电极化能够在磁场作用下发生 90° 翻转,磁电效应很强,但铁电极化数值往往很小,大多在 $\sim 100 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 量级。自旋相关 p-d 杂化机制所产生的铁电极化能够在磁场驱动下连续转动,行为非常独特,但同样的铁电极化数值很小。自旋交换伸缩机制往往能够产生很大的铁电极化,甚至能够和常规铁电材料相比拟,但是有效调控铁电极化的磁场往往很大,磁电效应相对不太显著。

总体上,第二类多铁材料与第一类多铁材料体系不

仅微观机制上明显不同,物理性质上也各有优劣。例如第二类多铁材料中的磁电耦合显著,而第一类多铁材料中的铁电居里温度可以很高。如果能够有机结合两类材料体系的优点,或许能够推动多铁材料向应用迈进一大步。可能是受这一驱动力的影响,具有第二类多铁微观机制的极性磁体材料在最近几年受到了很多关注。这类材料体系的一个重要特征是晶体中磁性离子基团是极性的,因此在很高温度即表现出热释电效应(属于热释电材料),产生电极化。与此同时,自旋序在某一温度下还能够产生磁致铁电极化,表现第二类多铁性。由于电极化

与磁化都源于相同的磁性离子基团, 因此可能产生高温磁电耦合。此外, 由于这类材料的非中心对称属性, 往往能够引起非互易效应, 如电子传输(类似于半导体中的 p-n 结)、光传输以及自旋波传输等。下面将以极性反铁磁体 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 系列为例, 简要描述这类材料中的基本物理特征。

3.1 钼铁矿的多铁性

钼铁矿(kamiokite)家族 $M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ 和 Ni) 具有非中心对称的六角结构, 属于极性对称群 $P6_3mc$ 。该体系的磁性主要来源于 M^{2+} 未成对的 3d 电子^[14, 49]。中子衍射研究结果^[50-52]表明 $M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 的 M^{2+} 磁性离子有两种不同的晶格位置($M1$ 和 $M2$ 分别代表位于氧四面体中心和氧八面体中心的磁性原子), 如图 4a 所示。 $M1$ 和 $M2$ 两种位点的原子磁矩反向平行, 且二者磁矩可以不相等。例如, $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 和 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 具有相似的互补反铁磁结构, 而 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 则表现出亚铁磁性, 源于两种磁性子晶格对温度的不同响应。前三者都是具有 c 轴指向的自旋序, 而 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 中的自旋序均位于 ab 面内, 但基态仍为反铁磁^[53]。这类化合物的一个新颖之

处是其存在很大的线性磁电效应, 且线性磁电系数高度可调, 甚至能发生正-负之间的转换, 但其中的物理机制仍有待发掘^[54, 55]。

调控系统不同相之间的竞争是增强磁电效应的有效方法。以 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 为例, 由于 Fe-O 层磁矩的不完全抵消而存在净磁矩, 但磁性层净磁矩的反向互补使得宏观磁性消失。通过施加磁场使 Fe-O 层隐藏的磁矩显现出来是调控磁结构的有效思路。当对 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 施加沿 c 轴方向的磁场(H)大于临界场(H_{cr})时, 系统由反铁磁态转变成亚铁磁态, 磁结构相变伴随着 c 轴方向极化强度(ΔP_c)的跳变, 如图 4b 和 4c 所示, 对亚铁磁相的极化强度进行拟合(图 4c 虚线所示), $\Delta P_c = P_0 + \alpha_3 H + \beta H^2$, 其中 P_0 是常数, α_3 是线性磁电系数, β 是二次项系数, H 是沿 c 轴方向的磁场, 线性相($\alpha_3 H$)表明该材料的亚铁磁相具有线性磁电耦合效应^[14, 54]。此外, 化学掺杂也是调控反铁磁结构的常用方式。对 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 进行非磁性 Zn^{2+} 的化学掺杂, 可以有效调控系统反铁磁相和亚铁磁相的竞争。 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 中的 Zn^{2+} 离子掺杂量(y)达到 0.25 时, 对铁磁相拟合(图 4d 虚线所示), $\Delta P_c = P_0 + \alpha_3 H$ 。

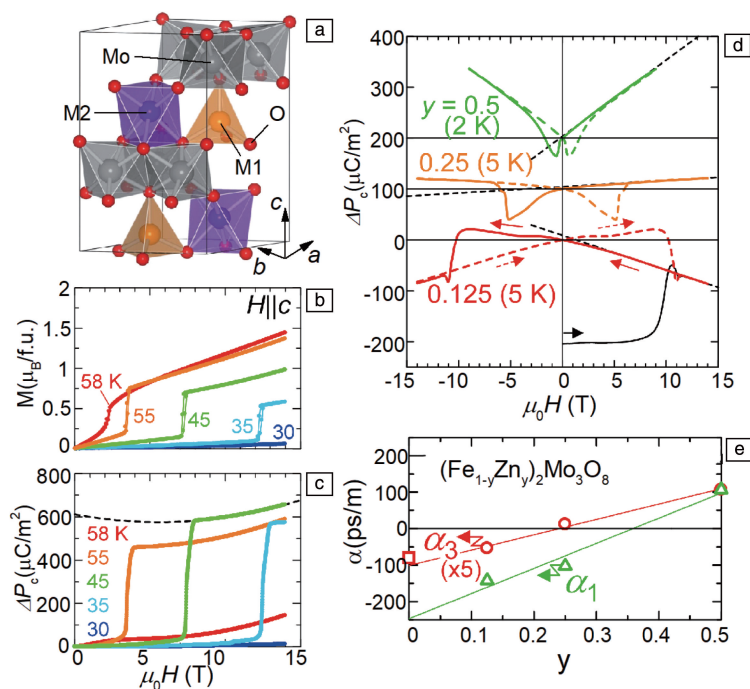


图 4 $M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 的晶格结构示意图(a); $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 在不同温度下磁化强度 M (b)和电极化强度 ΔP_c (c)随磁场的变化曲线(磁场沿 c 轴); 不同 Zn^{2+} 离子掺杂量的 ΔP 随磁场的变化关系(d); 磁电系数 α_1 和 α_3 随 Zn 含量 y 的变化关系(e)。Fig. 4c 的虚线是 45 K 时, 磁场 $H > H_{cr}$ 部分 $\Delta P_c = P_0 + \alpha_3 H + \beta H^2$ 拟合的结果; Fig. 4d 的虚线是 $\Delta P_c = P_0 + \alpha_3 H$ 拟合的结果^[54]

Fig. 4 Crystal structure of $M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (a); field dependence of M (b) and ΔP_c (c) at various T , the dashed curve is the fit to the P - H curve for $H > H_{cr}$ at 45 K with the function $\Delta P_c = P_0 + \alpha_3 H + \beta H^2$; field dependence of ΔP at various Zn^{2+} ion content (d), the dashed curve is the fit to the P - H curve with the function $\Delta P_c = P_0 + \alpha_3 H$; y dependence of ME coefficients α_1 and α_3 measured at 2 K (e)^[54]

线性磁电系数 α_1 和 α_3 随着 Zn^{2+} 离子量的增加发生从负值到正值的线性增大, 如图 4e 所示, α_1 和 α_3 代表磁场沿不同方向的线性磁电系数, 其中 α_3 是电极化沿 c 轴测量的拟合结果, α_1 是电极化沿 b' 轴测量的拟合结果, 取偏离 c 轴 60° 的方向为 b' 轴。非磁性 Zn 离子选择性取代特定位置的 Fe 离子(优先占据氧四面体中心位置的 Fe1), 稀释了磁性 Fe 离子之间的反铁磁相互作用, 且随着掺杂量的增大, 系统磁结构逐步从反铁磁过渡到亚铁磁。磁电系数符号的反转可能与系统这一磁有序状态的变化相关, 但相关物理起因仍不明确^[54]。不仅如此, $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 具有单极性畴, 因此可以省去极化过程, 有可能实现电场控制磁性。最近, 作者课题组的实验结果表明, 当 Zn^{2+} 的掺杂量仅有 5% 时, $(\text{Fe}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 在反铁磁态和亚铁磁态之间产生 3 个亚稳磁态, 并产生明显的铁电极化。与 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 相比, $(\text{Fe}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 同样存在逆磁电效应, 但激发磁场的磁感应强度从 5.1 T 减小到 0.8 T^[55]。

$\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 具有亚铁磁结构, 在奈尔温度以下仍表现出净磁矩, 不同于钼铁矿家族其他成员。对该体系进行 Fe^{2+} 掺杂可以调控反铁磁相与亚铁磁相的竞争, $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 中 Fe^{2+} 掺杂量(x)达到 0.75 时改变了系统磁基态, 如图 5a 所示。 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 在顺磁相具有热释电效应, 奈尔温度以下电极化出现明显增强, 如图 5b 和 5c 所示。进一步的实验研究表明, 在磁场作用下, $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 磁相变伴随着铁电相变, 在较低磁场

($|H| < 1$ T) 即表现出线性磁电耦合效应, 如图 5d 和 5e 所示, 对 ΔP_c - H 进行拟合(虚线所示), $\Delta P_c = \alpha H$, 其中 α 代表线性磁电系数。 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 中的线性磁电系数可以从低温下的正值突变到临界温度附近的负值(图 5f), 而 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 中则需要通过 Zn 掺杂来实现这一过程, 这可能与两者线性磁电耦合物理起源不同相关。图 5f 总结了各组分磁电系数随温度的变化关系, 通过 Fe^{2+} 掺杂, $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 中低温线性磁电系数可以显著提升^[56]。类似现象在 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 体系中也被观测到, 但两者掺杂离子的占位情况不同^[54]。

$\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 反铁磁结构与 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 相似, 但 Co 和 Fe 具有不同的磁性, 且 Co 的自旋态可变, 因此表现出和 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 完全不同的磁电性质。 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 在奈尔温度($T_N = 39$ K)时发生反铁磁转变, 并出现电极化和介电异常, 表明磁性和铁电性的密切关联。与 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 不同的是, 当外加磁场的磁感应强度达到 9 T 也没有实现 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 从反铁磁到亚铁磁的磁相变, 且电极化对磁场是二阶磁电响应, 而非线性磁电响应^[57]。

$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 具有面内条状和面外锯齿状的磁矩排列特征, 且这些磁矩之间非共线, 是 $M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 家族中少有的。 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 的极性轴仍然是 c 轴。实验研究表明, 分别沿 c 轴和 a 轴施加磁场时, 在奈尔温度($T_N = 5.5$ K)即出现明显的电极化响应, 表明其磁电强关联的特征^[53]。 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 磁结构明显不同于其它体系, 其多铁性和磁电耦合值得进一步深入研究。

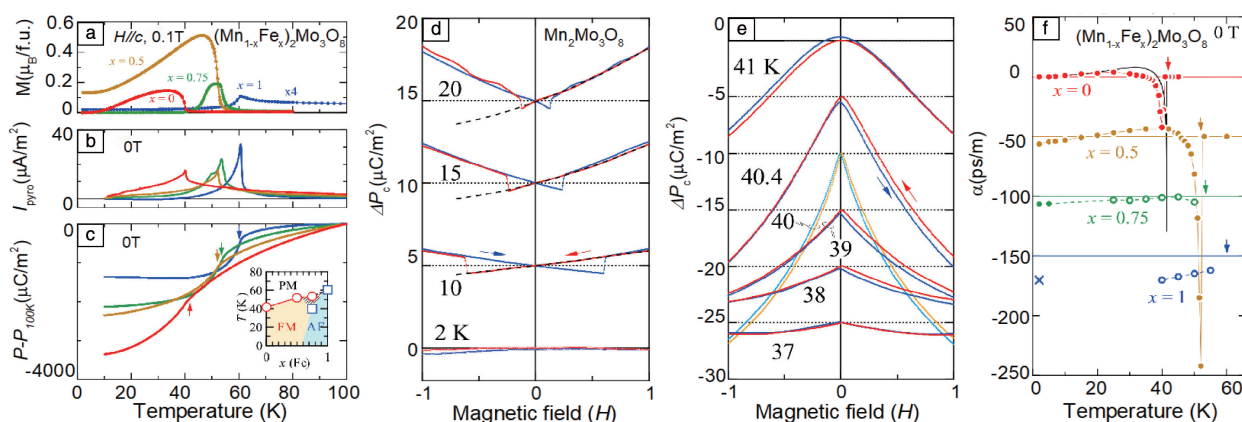


图 5 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 的磁化强度 M (a)、热释电流 I (b) 和电极化强度 ΔP_c (c) 随温度的变化曲线; 不同温度下 ΔP_c 随磁场的变化曲线, 虚线是 $\Delta P_c = \alpha H$ 拟合的结果 (d, e); 各掺杂组分磁电系数随温度的变化关系 (f)^[56]

Fig. 5 Temperature dependence of M (a), pyroelectric current obtained in a warming process (b) and time-integrated change of P from that at 100 K (c) for $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$; field dependence of ΔP_c for $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ at various T , dashed curves are fit with $\Delta P_c = \alpha H$ (d, e); temperature dependence of the longitudinal linear ME coefficient α obtained from various P - H scans for $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (f)^[56]

3.2 其他极性磁体的多铁性

具有三角形氧框架的过渡金属氧化物因几何阻挫而

表现出奇异磁性, 如“114”结构的辉钴矿 LBaCo_4O_7 ^[58, 59] ($L = \text{Ln}$, Y 和 Ca) 和铁氧体 LBaFe_4O_7 ^[60, 61] 等。

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ [62–64] 是具有极性空间群 ($Pbn2_1$) 的非共线亚铁磁体, 其磁性框架由 CoO_4 四面体在三角层和 Kagomé 层按 1 : 1 交替堆叠构成, 高自旋态 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 阳离子在 CoO_4 四面体中表现出明显的几何阻挫。与该体系的 $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$ 和 YBaCo_4O_7 相比, $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 的 Kagomé 层有很强的扭曲畸变, 因而具有最强的阻挫效应。 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 在居里温度以下产生很大的电极化 ($\sim 17000 \mu\text{C}/\text{m}^2$), 表现出很强的线性磁电效应, Tsuyoshi 等证明了这种较强电极化的产生发生在反铁磁到亚铁磁的跃迁过程 [64]。中子衍射结果 [62] 揭示了 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 在 T_c 附近发生结构相变, 并提出磁致伸缩机制的铁电起源, 这种铁电机理与系统的几何阻挫以及 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 离子的轨道不稳定性有关 [63]。类似磁电效应在 $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ [61] 中也有报道。

易解石 (aeschynite) 型 RFeWO_6 ($R = \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Tb}$ 和 Y) [66] 或 RCrWO_6 ($R = \text{Dy}$ 和 Ho) [67, 68] 中的 Fe^{3+} 和 W^{6+} 交替排列形成稳定的极性结构 ($Pna2_1$)。如 DyFeWO_6 , Fe^{3+} 在 T_N ($\sim 18 \text{ K}$) 下形成反铁磁序时, 伴随着电极化的改变和介电异常。 Dy^{3+} 也在 18 K 形成反铁磁序, 且 Fe 和 Dy 的磁矩形成了一种近乎垂直的非线性结构。 RFeWO_6 中的磁性离子 R^{3+} 和 Fe^{3+} 的磁性行为不一定相同, 如 Eu^{3+} 离子在 2 K 仍是顺磁结构, Tb^{3+} 离子在 2.4 K 形成反铁磁序。该体系与磁有序相关的铁电微观机制以及 R 和 Fe 自旋序之间耦合对电极化的影响仍需进一步研究 [66]。此外, 最近关于 NaYMW_6 ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) 和 NaHoCoWO_6 的报道也揭示了磁场作用下的磁电耦合效应 [69]。

简单刚玉结构的 Al_2O_3 (或双刚玉结构) 衍生出几种极性磁体, 如 ABO_3 模式的 LiNbO_3 , 这种 AB - AB 的磁有序模式打破反转对称, 呈现极性结构 ($R3c$)。 $A_3\text{BO}_6$ 模式的 $M_3\text{TeO}_6$ 家族 ($M = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Co}$ 和 Ni) 只有 Ni_3TeO_6 [60, 71] 是具有极性结构 ($R3$) 的极性磁体。 Ni_3TeO_6 顺磁相有热释电效应, 奈尔温度 ($\sim 52 \text{ K}$) 以下沿 c 轴呈现共线反铁磁序, 且伴随着电极化强度 (ΔP) 的改变。实验研究表明, 在外加电场或磁场的驱动下, 系统可以在多个状态之间转换, 从而产生很强的磁电响应 [72–74]。双刚玉极性磁体的物性特征很大程度上取决于阳离子的化学有序。 $A_2BB'\text{O}_6$ 系列的氧化物在高温高压条件下合成, 其中多个极性磁体的多铁性被相关实验证明, 且已有综述报道, 本文不再赘述 [14]。

$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ 是属于铁铝酸钙矿石 (brownmillerite) 家族的极性磁体 ($Ibm2$), 具有高于室温的反铁磁相变温度 ($\sim 350 \text{ K}$) [75]。奈尔温度以下, Fe^{3+} 的磁矩沿着 a 轴方向共线排列, 当沿着该磁易轴施加磁场时, 磁矩发生自旋翻转, 从而产生铁电极化的改变和介电异常。这种磁电效应可能源于 Fe^{3+} 占据的四面体位发生自旋相关金属配

体杂化或由邻近自旋序非共线排列引发的反 DM 相互作用 [76, 77]。具有自旋翻转变化特征的极性反铁磁体为实现高温磁电耦合提供了新的思路。

4 结 语

本文概述了近几年关于极性磁体多铁性研究的新进展。一方面, 极性磁体可能是获得高温磁电耦合以及非互易输运的很好的材料体系, 也展现出诸多新颖的效应和物性, 丰富了多铁性物理框架。另一方面, 极性磁体的研究也面临着许多挑战, 如这些新效应仍大多发生在低温区间。因此, 显著提升这些新效应的有效温度是一个重要的课题, 大量开发这类新材料也显得尤为紧迫。线性磁电效应是这类材料体系的一个独特之处, 然而其中的物理机制仍有待阐明, 其中的物理机制内涵也有待深入发掘。例如, 线性磁电效应意味着磁矩 (M) 与磁场 (E) 之间的简单对应, 但电场翻转磁化强度看起来似乎依然很难实现。非互易效应源于对称破缺, 是否能够利用磁电耦合实现这一新颖效应的有效控制, 也是值得深入研究的课题。多铁研究领域经历了约 20 年的快速发展, 人们对其中的物理机制和材料两个层面的理解也越发深入, 为设计高性能的新型多铁性材料提供了重要的科学依据。与此同时, 新的极性磁体材料以及一系列新颖效应的发现也预示多铁性材料有着更为丰富的内涵, 这或许可以成为实现高温甚至室温磁电耦合, 以及强磁电耦合的突破口, 在此方面更多的工作也有待取得突破性进展。

参考文献 References

- [1] KHOMSKII D. Physics[J], 2009, 2(20): 1–8.
- [2] ASTROV D N. Soviet Physics[J], 1960, 11: 708–709.
- [3] ASTROV D N. Soviet Physics[J], 1961, 13: 729–733.
- [4] FOLEN V J, RADO G T, STALDER E W. Physical Review Letters [J], 1961, 6(11): 607–608.
- [5] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, et al. Science[J], 2003, 299 (5613): 1719–1722.
- [6] KIMURA T, GOTO T, SHINTANI H, et al. Nature[J], 2003, 426 (6962): 55–58.
- [7] SPALDIN N A, FIEBIG M. Science[J], 2005, 309 (5733): 391–392.
- [8] SPALDIN N A, RAMESH R. Nature Materials[J], 2019, 18(3): 203–212.
- [9] WANG Y Z, PASCUT G L, GAO B, et al. Scientific Reports[J], 2015, 5: 12268.
- [10] KIDA N, KANEKO Y, HE J P, et al. Physical Review Letters[J], 2006, 96(16): 167202.
- [11] TOKURA Y, NAGAOSA N. Nature Communications[J], 2018,

- 9: 3740.
- [12] YU S K, GAO B, KIM J W, *et al.* Physical Review Letters[J], 2018, 120(3): 037601.
- [13] TAKASHIMA R, SHIOMI Y, MOTOME Y. Physical Review B[J], 2018, 98(2): 020401.
- [14] CAI G H, GREENBLATT M, LI M R. Chemistry of Materials[J], 2017, 29(13): 5447–5457.
- [15] SHANKAR P N R, MISHRA S, ATHINARAYANAN S, *et al.* APL Materials[J], 2020, 8(4): 040906.
- [16] NEATON J B, EDERER C, WAGHMARE U V, *et al.* Physical Review B[J], 2005, 71(1): 014113.
- [17] BELIK A A, IIKUBO S, KODAMA K, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2006, 18(3): 798–803.
- [18] BELIK A A. Journal of Solid State Chemistry[J], 2012, 195: 32–40.
- [19] IWATA N, KOHN K. Journal of the Physical Society of Japan[J], 1998, 67(9): 3318–3319.
- [20] FABREGES X, PETIT S, MIREBEAU I, *et al.* Physical Review Letters[J], 2009, 103(6): 067204.
- [21] LEE S, PIROGOV A, KANG M, *et al.* Nature[J], 2008, 451(7180): 805–809.
- [22] HUANG Z J, CAO Y, SUN Y Y, *et al.* Physical Review B[J], 1997, 56(5): 2623–2626.
- [23] CHO D Y, KIM J Y, PARK B G, *et al.* Physical Review Letters[J], 2007, 98(21): 217601.
- [24] KIM J Y, CHO K C, KOO Y M, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2009, 95(13): 132901.
- [25] FIEBIG M, LOTTERMOSER T, FROHLICH D, *et al.* Nature[J], 2002, 419(6909): 818–820.
- [26] LOTTERMOSER T, LONKAI T, AMANN U, *et al.* Nature[J], 2004, 430(6999): 541–544.
- [27] LORENZ B. Physical Sciences Reviews[J], 2019, 4(12): 20190014.
- [28] TOMUTA D G, RAMAKRISHNAN S, NIEUWENHUYNS G J, *et al.* Journal of Physics-Condensed Matter[J], 2001, 13(20): 4543–4552.
- [29] YU T, GAO P, WU T, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2013, 102(17): 172901.
- [30] TAKAHASHI T, YOSHIMURA T, FUJIMURA N. Japanese Journal of Applied Physics[J], 2006, 45: 7329–7331.
- [31] HARIKRISHNAN S, ROSSLER S, KUMAR C M N, *et al.* Journal of Physics-Condensed Matter[J], 2009, 21(9): 096002.
- [32] VAN AKEN B B, MEETSWMA A, PALSTRA T T. Acta Crystallographica Section E[J], 2001, 57: i101–i103.
- [33] XU X S, WANG W B. Modern Physics Letters B[J], 2014, 28(21): 1430008.
- [34] KAWAMOTO T, FUJITA K, YAMADA I, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2014, 136(43): 15291–15299.
- [35] FUJITA K, KAWAMOTO T, YAMADA I, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2016, 28(18): 6644–6655.
- [36] WANG W B, ZHAO J, WANG W B, *et al.* Physical Review Letters[J], 2013, 110(23): 237601.
- [37] ARIMA T, HIGASHIYAMA D, KANEKO Y, *et al.* Physical Review B[J], 2004, 70(6): 064426.
- [38] LEFEVRE C, ROULLAND F, THOMASSON A, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2013, 117(28): 14832–14839.
- [39] HUR N, PARK S, SHARMA P A, *et al.* Nature[J], 2004, 429(6990): 392–395.
- [40] TOKURA Y, SEKI S, NAGAOSA N. Reports of Progress in Physics[J], 2014, 77(7): 076501.
- [41] DONG S, LIU J M, CHEONG S W, *et al.* Advances in Physics[J], 2015, 64(5/6): 519–626.
- [42] TOKURA Y, SEKI S. Advanced Materials[J], 2010, 22(14): 1554–1565.
- [43] CHOI Y J, YI H T, LEE S, *et al.* Physical Review Letters[J], 2008, 100(4): 047601.
- [44] SERGIENKO I A, SEN C, DAGOTTO E. Physical Review Letters[J], 2006, 97(22): 227204.
- [45] KIMURA T, GOTO T, SHINTANI H, *et al.* Nature[J], 2003, 426(6962): 55–58.
- [46] LAWES G, HARRIS A B, KIMURA T, *et al.* Physical Review Letters[J], 2005, 95(8): 087205.
- [47] WANG J F, LIU W X, HE Z Z, *et al.* Physical Review B[J], 2021, 104(1): 014415.
- [48] MURAKAWA H, ONOSE Y, MIYAHARA S, *et al.* Physical Review Letters[J], 2010, 105(13): 137202.
- [49] COTTON F A. Inorganic Chemistry[J], 1964, 3(9): 1217–1220.
- [50] VAAEET F, CZESKLEBA H, HARTMANN-BOUTRON F, *et al.* Journal of Physics France[J], 1972, 33: 549–564.
- [51] BERTRAND D, KERNER-CZESKLEBA H. Journal of Physics France[J], 1975, 36: 379–390.
- [52] MCALISTER S P, STROBEL P. Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 1983, 30(3): 340–348.
- [53] MOREY J R, SCHEIE A, SHECKELTON J P, *et al.* Physical Review Materials[J], 2019, 3(1): 014410.
- [54] KURUMAJI T, ISHIWATA S, TOKURA Y. Physical Review X[J], 2015, 5(3): 031034.
- [55] WANG W, LI P Z, CHANG Y T, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2021, 118(11): 112901.
- [56] KURUMAJI T, ISHIWATA S, TOKURA Y. Physical Review B[J], 2017, 95(4): 045142.
- [57] TANG Y S, WANG S M, LIN L, *et al.* Physical Review B[J], 2019, 100(13): 134112.
- [58] HOLLMANN N, HU Z, VALLDOR M, *et al.* Physical Review B[J], 2009, 80(8): 085111.
- [59] SODA M, ITOH S, YOKOO T, *et al.* Physical Review B[J], 2020, 101(21): 214444.
- [60] KOCSIS V, TOKUNAGA Y, BORDACS S, *et al.* Physical Review B[J], 2016, 93(1): 014444.
- [61] PERRY R S, KUREBAYASHI H, GIBBS A, *et al.* Physical Review Materials[J], 2018, 2(5): 054403.

- [62] JOHNSON R, CAO K, GIUSTINO F, *et al.* Physical Review B[J], 2014, 90(4): 045129.
- [63] FISHMAN R S, BORDACS S, KOCSIS V, *et al.* Physical Review B [J], 2017, 95(2): 024423.
- [64] OMI T, WATANABE Y, ABE N, *et al.* Physical Review B [J], 2021, 103(18): 184412.
- [65] CHAI Y S, CONG J Z, HE J C, *et al.* Physical Review B [J], 2021, 103(17): 174433.
- [66] GHARA S, SUARD E, FAUTH F, *et al.* Physical Review B [J], 2017, 95(22): 224416.
- [67] GHARA S, FAUTH F, SUARD E, *et al.* Inorganic Chemistry [J], 2018, 57(20): 12827–12835.
- [68] DHITAL C, PHAM D, LAWAL T, *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials [J], 2020, 514: 167219.
- [69] DE C, SUNDARESAN A. Physical Review B [J], 2018, 97(21): 214418.
- [70] OH Y S, ARTYUKHIN S, YANG J J, *et al.* Nature Communications [J], 2014, 5: 3201.
- [71] KIM J W, ARTYUKHIN S, MUN E D, *et al.* Physical Review Letters [J], 2015, 115(13): 137201.
- [72] YOKOSUK M O, AL-WAHISH A, ARTYUKHIN S, *et al.* Physical Review Letters [J], 2016, 117(14): 147402.
- [73] GHOSH A, CHEN K H, QIU X S, *et al.* Scientific Reports [J], 2018, 8: 15779.
- [74] SKIADOPOULOU S, RETUERTO M, BORODAVKA F, *et al.* Physical Review B [J], 2020, 101(1): 014429.
- [75] ABE N, KHANH N D, SASAHI T, *et al.* Physical Review B [J], 2014, 89(5): 054437.
- [76] TIAN H, BELLAICHE L, YANG Y R. Physical Review B [J], 2019, 100(22): 220103.
- [77] TAO Y, ZHANG W Q, LI N, *et al.* Journal of the American Ceramic Society [J], 2019, 103(1): 635.

(编辑 吴 锐)