

专题: 应用磁学

MnBi 单晶的自旋重取向与高压调控研究*

董航^{1)2)#} 王正琪^{2)#} 赵凌霄^{3)#} 马玉哲²⁾孙文²⁾ 齐彦鹏^{3)4)5)†} 李国伟^{2)‡}

1) (宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

2) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 全省磁性材料及应用重点实验室, 宁波 315200)

3) (上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

4) (上海科技大学, 量子功能材料全国重点实验室, 上海 201210)

5) (上海科技大学, 拓扑物理实验室, 上海 201210)

(2025 年 11 月 19 日收到; 2025 年 12 月 27 日收到修改稿)

磁各向异性与自旋重取向是决定永磁体及自旋电子器件中性能的重要物理基础。然而, 在 MnBi 永磁材料体系中, Mn 3d-Bi 6p 杂化与 Bi 强自旋-轨道耦合主导的磁各向异性贡献长期竞争, 使其自旋重取向机制备受争议。本研究通过助熔剂法成功生长毫米级高质量 MnBi 单晶, 并结合变温磁性表征、电输运、变温 X 射线衍射及高压调控系统研究了其磁各向异性演化规律。结果显示, MnBi 在约 90 K 发生由面内至 c 轴的自旋重取向过程, 同时在 140 K 附近观察到晶格 c/a 比值的突变, 这一结构异常先于磁相变发生, 揭示了 MnBi 存在显著的结构前驱态与晶格-磁性的强耦合行为。高压研究 (0.9—3 GPa) 表明, 随着压力升高, 自旋重取向转变温度持续下降, 而 c 轴方向磁化强度显著增强。这表明压力通过调节晶格压缩与 Mn-Bi 轨道杂化强度, 打破 Mn-Mn 直接交换与自旋-轨道耦合驱动的磁各向异性竞争, 最终稳定 c 轴取向的磁状态。本研究明确揭示了 MnBi 中结构演化、电子杂化与磁各向异性的耦合机制, 提出了通过外场调控磁各向异性的有效策略, 为设计高性能永磁体及自旋电子材料提供了重要启示。

关键词: MnBi, 饱和磁化强度, 磁各向异性, 自旋重取向**DOI:** 10.7498/aps.75.20251578**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251578

1 引言

永磁材料作为能源转换、信息存储、交通运输等现代工业领域的核心功能材料, 其磁性直接决定相关器件的能量效率与长期稳定性^[1,2]。在稀土资源稀缺与价格波动的背景下, 开发高性能非稀土永磁材料成为学术界与工业界的研究热点^[3,4]。其中, 六方结构^[5]的 MnBi 化合物因其独特优势而备

受关注: 其低温相 (low-temperature phase, LTP) MnBi 具有高达 1.6 MJ/m^3 的磁晶各向异性常数^[3], 正矫顽力温度系数, 在 392 K 时矫顽力仍保持在 2064 kA/m ^[6,7], 有效地弥补了传统稀土永磁体高温性能衰退的缺陷^[8], 在高温自旋电子器件中展现出广阔的应用潜力^[9,10]。

尽管 MnBi 的磁学性能早在 20 世纪 50 年代就已被初步报道, 但其磁各向异性的物理起源与自旋重取向机制至今仍存争议, 这严重制约了其性能

* 国家自然科学基金 (批准号: 52471214, 52272265) 和甬江引才工程创新人才项目 (批准号: 2022A-090-G) 资助的课题。

同等贡献作者。

† 通信作者. E-mail: qiyp@shanghaitech.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liguowei@nimte.ac.cn

优化与器件化应用^[11]. 早期研究以宏观现象关联为核心, Heikes^[12]首次发现 MnBi 在 633 K 发生磁相变时, 晶格参数呈现显著各向异性变化, 并据此率先提出晶格常数变化与磁转变存在内在关联的科学假说. 该研究虽首次在宏观层面确立了结构与磁性的关联性, 但其结论仅基于现象观测, 未涉及二者关联的物理本质. 21 世纪初, 相关研究逐步从宏观结构层面延伸至电子轨道作用层面, 同时自旋重取向现象的观测与解析成为新的研究焦点. Roberts^[13]通过中子衍射实验, 首次明确 LTP MnBi 在约 90 K 以下会发生磁矩从 c 轴向基面的旋转, 为自旋重取向现象提供了直接实验证据; 而 Yang 等^[14]则结合中子衍射实验与能带计算, 首次将磁各向异性的起源与电子轨道作用相关联, 强调 Mn 3d 与 Bi 6p 轨道杂化对磁各向异性的关键调控作用. 上述两项研究共同突破了此前单纯聚焦宏观结构关联的认知局限, 初步建立了磁各向异性与自旋重取向的关联, 但理论与实际适配存在显著缺陷, 无法解释磁各向异性方向为何会随条件变化进而引发自旋重取向; 且磁各向异性对自旋重取向的调控路径模糊、缺乏多条件验证. 随着研究的深入, Li 等^[15]明确指出 MnBi 的强磁各向异性源于 Bi 原子引入的巨大自旋-轨道耦合效应 (spin-orbit coupling, SOC), 将磁各向异性的微观起源聚焦于关键电子相互作用; Kharel 等^[16]通过 Fe 掺杂实验为该理论提供了重要实验支撑, 发现掺杂引入的竞争性磁交换作用可显著调控磁各向异性, 侧面印证了 SOC 的主导作用. 与此同时, Koyama 等^[17]通过强磁场实验发现, MnBi 的磁相变温度随磁场以约 2 K/T 的速率线性升高, 证实强磁场可稳定 LTP 铁磁相, 进一步确立了磁性结构与结构相变的强耦合关系; Antropov 等^[18]则引入电子强关联效应修正, 成功地解决了此前理论计算中 Mn 磁矩低估的问题, 并提出 Bi 的强 SOC 与 p-d 杂化共同调控 Bi 原子间各向异性交换作用, 且该作用随晶格参数变化会发生符号反转. 这一结论形成了当前磁各向异性起源的主流解释框架, 同时初步建立了磁各向异性与晶格参数的直接关联. Fang 等^[19]利用原位同步辐射 X 射线衍射技术, 进一步揭示了 LTP 与高温相之间的相变具有可逆性, 且相变过程伴随晶格参数的突变 (a 轴扩张、 c 轴收缩), 这一发现为自旋重取向的晶格驱动机制提供了关键实验线索; Xiang 等^[20]则从相互作用竞争视角提出新见

解, 认为 Mn-Mn 原子间直接铁磁 (ferromagnetic, FM) 交换与 Mn-Bi 介导的超交换反铁磁 (antiferromagnetic, AF) 作用存在竞争关系, 且该竞争效应在自旋重取向温度附近尤为显著.

然而, 当前对 MnBi 磁各向异性的理解仍存在两个关键缺失: 第一, 晶格参数作为连接微观电子结构与宏观磁性的桥梁, 其如何响应外场 (如压力) 并进而调控自旋重取向的路径尚不明确; 第二, Bi 原子间各向异性交换作用与 Mn-Mn/Mn-Bi 交换竞争, 何者在自旋重取向过程中起主导作用, 仍缺乏直接的实验判据^[21]. 针对上述争议, 本文通过助熔剂法制备高质量 MnBi 单晶^[19], 综合运用磁性测量、输运表征、变温 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 与高压实验, 系统地探究了磁各向异性与晶格参数的耦合关系, 旨在揭示温度与压力对自旋重取向的调控机制. 研究发现, MnBi 在约 90 K 发生由面内至 c 轴的自旋重取向转变 (spin reorientation transition, SRT), 且 c/a 比在 40 K 附近出现斜率突变, 表明磁-晶格耦合效应增强; 在 0.9—2.2 GPa 高压下, 自旋重取向温度降低, 而 c 轴磁化强度增强. 本研究明确了 Mn-Bi 杂化与 Mn-Mn 交换竞争在驱动 SRT 中的核心作用, 为未来设计可调谐磁性器件提供了坚实的实验与理论基础.

2 MnBi 单晶的生长工艺及性能表征方法

本研究采用助熔剂法生长 MnBi 单晶, 原料为锰粉 (Mn, 纯度 99.95%) 和铋颗粒 (Bi, 纯度 99.99%). 将 Mn 和 Bi 按照 1:14 的原子比放入氧化铝坩埚中, 随后将氧化铝坩埚密封在充满氩气的石英管中, 最后将该石英管放置在马弗炉中进行晶体生长. 温控程序如下: 首先升温至 1000 °C, 在该温度下保温 20 h 得到均一的熔体, 2 h 迅速降温至 450 °C, 恒温 10 h, 然后以 2 °C/h 的速率缓慢降温至 300 °C, 最后通过离心将多余的助熔剂与晶体分离.

本文采用多种表征手段系统研究所得样品的结构与性能. 物相分析采用德国 BRUKER 公司 D8 ADVANCE DaVinci 型 XRD, 使用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$) 采集 MnBi 单晶的衍射图谱. 微观形貌观测使用美国 FEI Quanta FEG250 型

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), 并利用其配备的能量色散 X 射线光谱仪 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 进行成分分析. 使用 Quantum Design 公司生产的磁性测量系统 (magnetic property measurement system, MPMS), 对样品进行磁化测量. 本文使用 Almax Easylab 公司生产的适用于 MPMS 的磁学金刚石对顶砧压机来进行高压原位的磁化率测量, 其中使用的金刚石对顶砧的台面大小为 500 μm .

3 结果与讨论

图 1(a) 展示了 MnBi 的 NiAs 型六方晶体结构 (空间群 $P6_3/mmc$)^[22], 其中 Mn 原子存在两类不等价位点: 占据金属层 Wyckoff 2a 位的 Mn1 (图 1(a) 蓝色原子) 与少量占据 2d 间隙位的 Mn2 (图 1(a) 白色原子), Bi 原子则位于层间空隙的 Wyckoff 2c 位点, Mn-Bi 层沿 c 轴方向交替堆叠, 形成典型的层状磁金属结构^[23,24]. Mn 3d 轨道提供主要磁矩, 而 Bi 原子通过其 6p 轨道的强 SOC, 经 Mn-Bi 轨道杂化将各向异性能传递至 Mn 的 3d 轨道, 此机制与在 MnBi_2Te_4 拓扑绝缘体中观察到的现象类似. MnBi 中两类 Mn 原子差异化的交换耦合是调控磁各向异性与自旋重取向相变的关键, 其相互作用主要包括 Mn-Mn 直接交换和 Mn-Bi-Mn 超交换. Mn-Mn 直接交换对原子间距高度敏感, 当间距大于 2.9 \AA 时呈铁磁耦合, 是高居里温度的主要来源; 而最近邻 Mn-Mn (2.7–2.9 \AA) 则表现为反铁磁耦合, 其中 Mn1 位点更易形成短程反铁磁作用, 在整体铁磁背景中引入局域竞争,

而 Mn2 位点更倾向于服从长程铁磁有序. 除层内直接交换外, 层间还存在由 Bi 介导的超交换作用, 其与层内铁磁耦合竞争, 共同构成自旋重取向相变的物理基础. Bi 的 6p 与 Mn 的 3d 轨道强杂化, 不仅诱导 Bi 产生反平行磁矩, 也引入各向异性交换, 其中 Mn2-Bi 网络因几何条件更优, 成为主要各向异性交换通道. 温度变化会调制两类交换作用的相对强度: 低温下 Mn1 贡献的 c 轴各向异性占优, 而高温区 Mn2-Bi 超交换主导的面内各向异性增强, 二者竞争导致磁矩由 c 轴转向 ab 平面, 形成 MnBi 特有的自旋重取向相变, 并决定其矫顽力的复杂温度依赖性两类^[25].

图 1(b) 为 MnBi 单晶的 XRD 图谱, 显示衍射峰仅对应于 MnBi 的 (001) 晶面, 无杂峰, 表明所制备单晶具有较高的晶体质量, 且晶体沿 c 轴方向生长具备单畴特性^[26]. 图 1(c) 的 SEM 元素 mapping 结果显示, Mn 与 Bi 元素在样品中分布均匀, 原子比接近 1:1, 排除了 Bi 偏析或 Mn/Bi 杂质相对后续磁行为表征的干扰^[27].

图 2(a) 为磁场平行于 c ($H//c$) 轴方向的等温磁化曲线. 实验发现, 在 300 K 时, 磁化强度迅速饱和, 表明 c 轴为易磁化方向; 而在 5 K 时, 饱和所需场强增大, 且曲线略呈“摆动”, 说明低温下 c 轴转为难磁化方向, 需外场克服磁各向异性以翻转自旋. 这种温度诱导的磁化行为转变, 正对应 MnBi 的自旋重取向相变. 理论与中子衍射研究表明, 在 90 K 以下 Mn 磁矩倾角约 120° , 产生“倾斜面内”磁构. 当温度升高时, Mn-Bi 杂化减弱、Bi 6p-SOC 贡献相对增强, 磁各向异性能 K_1 由负转正, 磁矩重新沿 c 轴排列^[28]. 图 2(b) 为磁场垂直

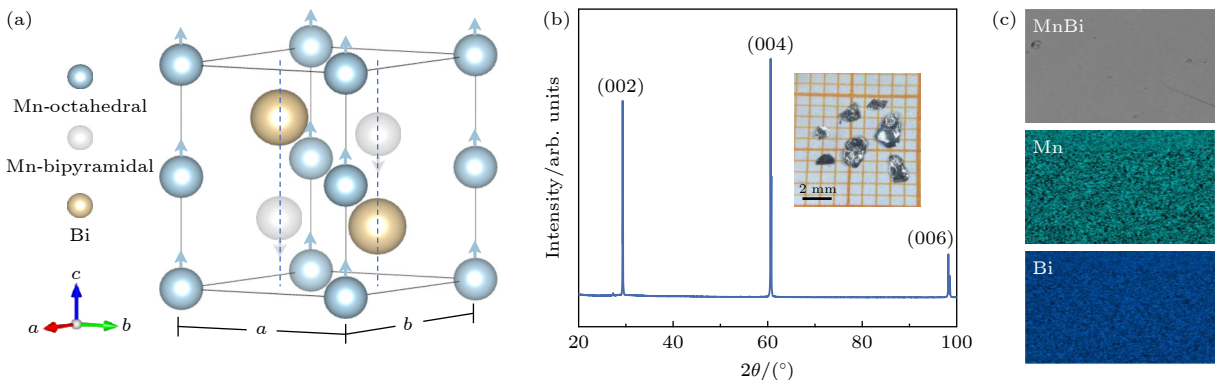


图 1 (a) MnBi 的晶体结构^[22]; (b) MnBi 单晶的 XRD 谱, 插图为单晶的光学照片; (c) MnBi 单晶的 SEM 和 EDS 图

Fig. 1. (a) Crystal structure of MnBi^[22]; (b) XRD spectrum of MnBi single crystal, with an inset showing the optical photo of the single crystal; (c) SEM and EDS images of the MnBi single crystal.

于 c 轴 ($H \perp c$) 的等温磁化曲线. 300 K 时曲线呈现典型的“蜂腰型 (wasp-waisted)”特征, 这一现象表明体系中共存 FM 与 AF 组分或局域磁畴耦合失配. Xie 等^[29] 通过研究交换作用能计算指出, 该特征源于 Mn-Mn 层内 FM 交换能与 Mn-Bi 层间 AF 交换能数值接近, 外场作用下部分 AF 耦合区域逐步翻转至 FM 态, 形成双分量磁化响应. 低温 5 K 时, 曲线无矫顽力且在 0.5 T 以内快速饱和, 说明面内 FM 性主导, 与 SRT 后易磁化方向转向 ab 面的结论一致. 尽管 MnBi 单晶沿 c 轴生长并具备单畴特性, 但 $H \perp c$ 方向的磁化过程需克服层间磁相互作用的各向异性束缚. MnBi 中 Mn-Mn 层内 FM 交换与 Mn-Bi 层间超交换 AF 成分的竞争效应, 导致晶体内部存在局域磁畴组态的微小差异: 部分区域因晶格轻微畸变 (如层间原子排列偏差) 形成磁畴壁钉扎位点, 外场作用下, 磁畴壁需逐步突破不同强度的钉扎能垒, 导致磁矩翻转并非连续完成, 而是呈现“分步饱和”特征, 最终在磁化曲线上表现为类台阶结构^[30]. 在 300 K 时, 层间超

交换作用与层内直接交换作用的能量势垒接近, 磁畴壁运动的阻力呈现阶段性变化, 使得该特征更为显著. 此外, 高温下 Mn 3d 与 Bi 6p 轨道的杂化能隙减小, 局域电子态密度分布不均, 也会导致磁矩翻转的能量势垒呈现微小差异, 加剧磁化曲线的非连续性. MnBi 单晶 $H \perp c$ 方向磁化曲线的类台阶特征源于其本征磁行为, 是磁畴壁运动的多级特性与自旋倾斜效应共同作用的结果. 该现象的存在进一步印证了 MnBi 中层内 FM 交换与层间 AF 超交换的竞争复杂性, 为理解其磁各向异性演化机制提供了实验基础.

图 2(c) 展示了 0.5 kOe 外场下的零场冷-场冷 (zero field cooling-field cooling, ZFC-FC) 磁化曲线. 当 $T = 300$ K 时, $H // c$ 方向的磁化强度显著大于 $H \perp c$ 方向, 进一步证实 c 轴为高温易磁化方向; 随着温度的降低, $H // c$ 轴的磁化强度逐渐减弱, $H \perp c$ 轴的磁化强度逐渐增强, 表明易磁化方向逐渐从高温下的 c 轴转变为低温下的 ab 面, 与之前的中子衍射数据基本一致^[14]; 当磁场垂直于 c 轴时,

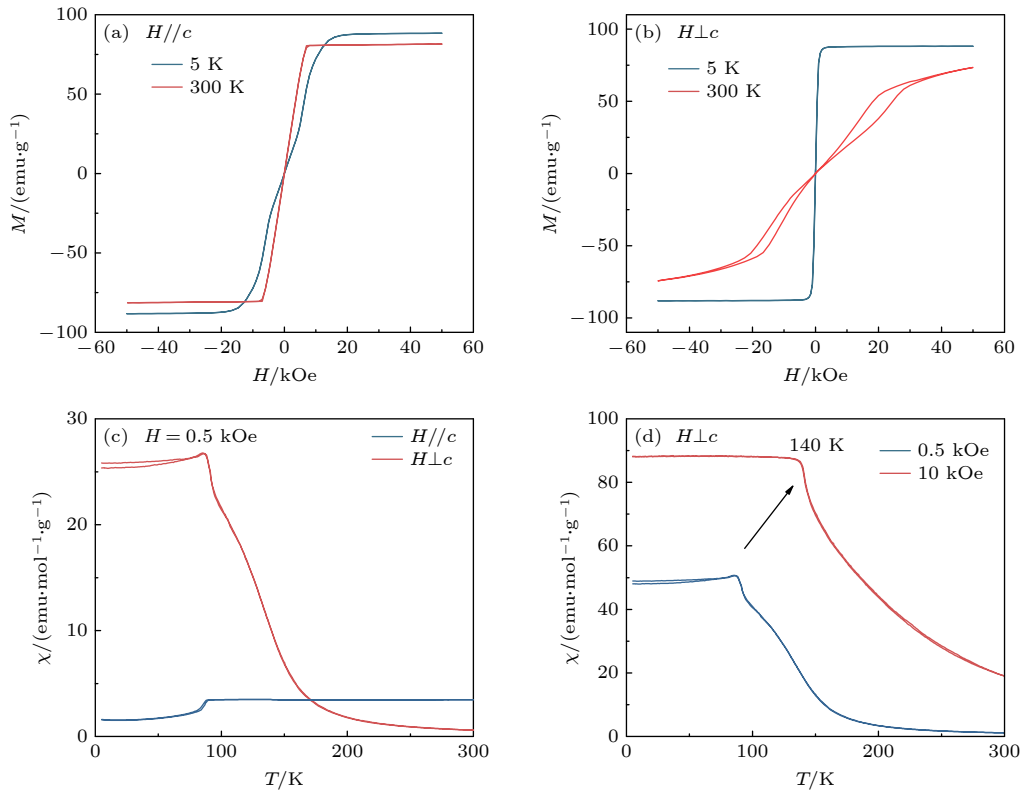


图 2 (a) $H // c$ 等温磁化曲线; (b) $H \perp c$ 等温磁化曲线; (c) 0.5 kOe 磁场下, $H \perp c$ 和 $H // c$ 磁化强度的温度依赖性; (d) $H \perp c$ 时, 0.5 和 10 kOe 磁场下磁化强度的温度依赖性

Fig. 2. (a) Isothermal magnetization curve with $H // c$; (b) isothermal magnetization curve with $H \perp c$; (c) temperature dependence of magnetization under a 0.5 kOe magnetic field for $H \perp c$ and $H // c$; (d) temperature dependence of magnetization under 0.5 and 10 kOe magnetic fields for $H \perp c$.

在 $T=90$ K, 曲线显著上升, 对应 SRT. 在 $T<90$ K 时, $H\perp c$ 轴时, ZFC 与 FC 曲线在低场下略有分离 (差值 $<5\%$), 表明存在轻度畴壁钉扎或局域无序. 当外场增至 1 T 后两曲线完全重合 (图 2(d) 中的红色曲线), 表明体系进入单畴铁磁态. 上述特征表明 MnBi 的磁有序在低场下受局域畴壁能垒影响, 但本征铁磁性极为稳定. 而由于 MnBi 中 Mn-Mn 层内 FM 交换与 Mn-Bi 层间 AF 交换存在竞争, 随着磁场的增加, 部分 AF 耦合区域将被翻转至 FM 态, 增强整体铁磁耦合强度, 进而有效抵御热扰动对磁有序的破坏, 从而使得铁磁-顺磁转变温度随磁场增强从 90 K 提升至 140 K.

为探究温度对 MnBi 晶体结构稳定性及磁-晶格相互作用的影响, 对粉末样品进行了变温 XRD 测试 (图 3(a)). 为确保观察到的结构变化来源于 MnBi 的本征效应, 在样品测试前已对 MnBi 材料进行了预处理, 通过解离有效地去除了表明可能存在的 Bi 相. 结果表明, 在 294 至 84 K 的宽温度范围内, MnBi 主相始终保持 NiAs 型六方结构 [4],

衍射峰位置无明显偏移, 且未出现新的衍射峰, 表明自旋重取向相变不伴随晶体结构相变, 材料具备优异的低温结构稳定性 [24]; 图谱中仅出现微弱的残余 Bi 峰, 证实样品主相纯净, 无明显杂相污染 [26]. 通过 Rietveld 精修对衍射数据进行全谱拟合, 获得了不同温度下的晶格参数 (a , c) 及晶胞体积 (V). 室温下晶格常数精修值为 $a = 4.29$ Å, $c = 6.12$ Å, c/a 约 1.426. 与此前报道的高质量 MnBi 单晶晶格参数一致 [27]. 图 3(c) 所示的 c/a 比值随温度变化曲线中, 整体呈线性降低趋势, 但在约 140 K 处出现明显的斜率突变, 形成两个线性区间, 这一现象与磁性材料原子间相互作用模型的核心观点高度契合 [31]. 该现象表明, 晶格热膨胀行为在该温区发生改变, 表明 MnBi 中存在明显的磁-晶格耦合作用. 当温度进一步降至 90 K 以下, 晶格参数的收缩趋于饱和并基本保持不变, 标志着晶体结构进入新的稳定状态. 理论计算与实验研究均表明, MnBi 的磁晶各向异性 (magnetocrystalline anisotropy energy, MAE) 主要来源于 Mn 3d-Bi 6p 轨道杂化

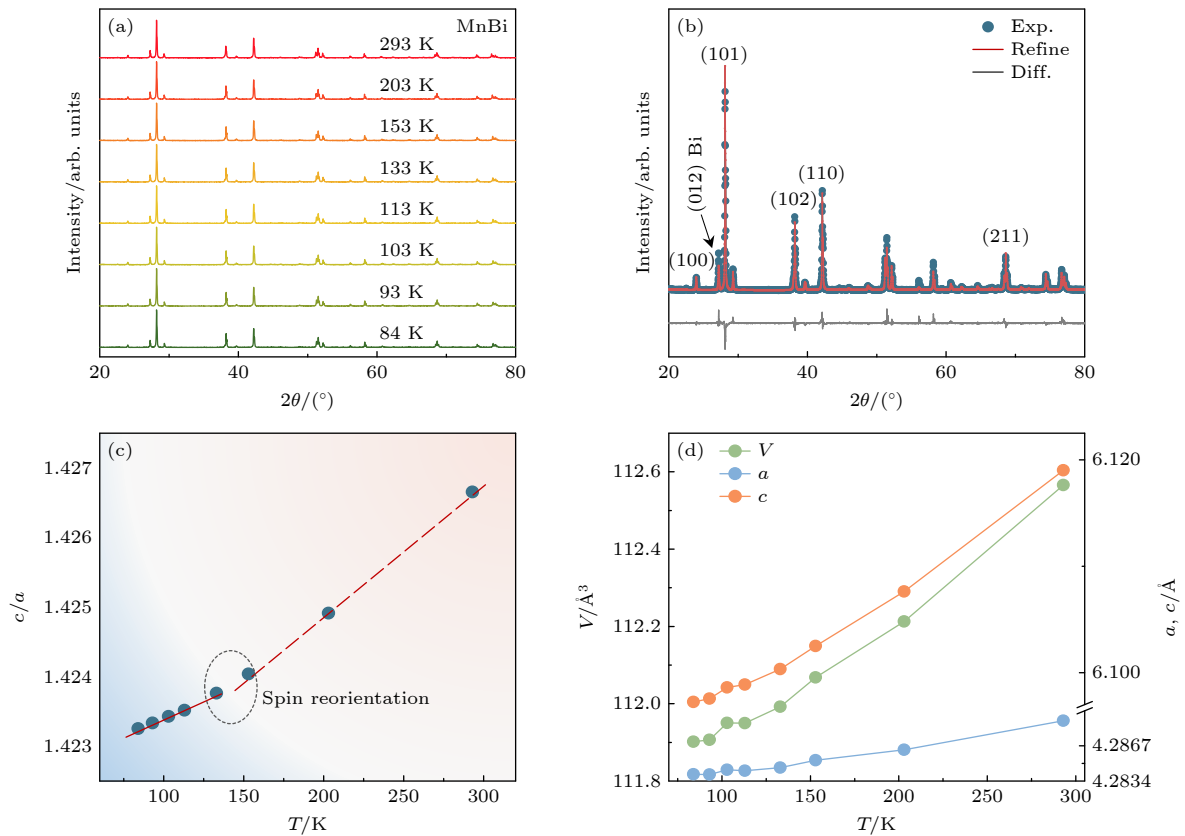


图 3 (a) 不同温度下 MnBi 晶体的 XRD 图; (b) 84 K 时 XRD 的精修图; (c) c/a 比值随温度变化曲线; (d) MnBi 晶胞参数 a , c 晶胞体积 V 的温度依赖性曲线

Fig. 3. (a) XRD patterns of MnBi crystals at different temperatures; (b) XRD refinement at 84 K; (c) temperature dependence of the c/a ratio; (d) temperature dependence of the MnBi lattice parameters a and c , and the unit cell volume V .

与 Bi 6p 轨道的强 SOC, 且 MAE 对晶格体积及 c/a 比值极为敏感: 晶格体积收缩时, 原子键长缩短, 直接改变 c/a 轴比. 该轴比调控 3d-6p 轨道杂化方向——其微小增大可使杂化主导方向从 c 轴向 a 轴转变, 经 SOC 调控 MAE 核心项 K_1 , 引发 K_1 剧烈波动 [22]. 当 c/a 比值减小时, Mn-Bi 层间距缩短, p-d 杂化作用增强, 提升了 Bi 6p-SOC 的有效传递效率, 促使磁矩趋向 c 轴; 而在更低温度区, Mn-Mn 层内的直接 d-d 交换作用增强, 主导磁序并使磁矩倾向 $a-b$ 面. 因此, 140 K 附近 c/a 斜率变化反映了 Mn-Bi 杂化主导到 Mn-Mn 交换主导的竞争过渡, 是 SRT 前驱效应的结构表现. 此外, 局域电子态密度计算指出, 随着晶格体积减小, Mn 的 3d 能级相对 Bi 的 6p 能级上移 [32], 杂化能隙减小, 导致 MAE 的温度导数 dK_1/dT 在某一临界体积下反号, 这解释了为何 XRD 未显示晶体结构相变, 但 MnBi 在冷却过程中仍出现显著的磁矩取向翻转. 图 3(d) 中晶格参数表现出明显的温度依赖性: 从 300 K 降至 203 K 的过程中, 晶格参数均急剧减小; 在 203 K 至 90 K 的温区内, 晶格参数和晶胞体积变化趋于平缓, 呈近似线性下降, 值得注意的是, 在 103 K 附近观察到一个轻微的极大值, 表明晶格与磁序在此处存在强烈耦合. 当温度降至 90 K 以下, 晶格参数的收缩趋于饱和, 基本保持不变, 标志着晶体结构进入新的稳定状态 [33], 与该温度区间内磁矩取向固定的特征相匹配, 进一步佐证了自旋重取向完成后磁-晶格耦合达到平衡.

图 4(a) 展示了 MnBi 单晶的面内电阻率随温度的变化. 2 K 时电阻率约为 $0.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 剩余电阻率比高达 144, 表明样品具有优异的结晶质量, 与文献报道的高迁移率特征相符 [34]. 电阻率随温

度降低而单调下降, 表现出典型的金属输运行为, 电阻率在约 83 K 处出现一阶导数异常, 与 SRT 温度精准吻合, 说明电子输运受磁取向变化直接调控. 在 SRT 过程中, Mn-Bi 杂化态发生重新分布, SOC 作用改变了能带简并与电子散射截面, 最终导致电阻率出现明显拐点. 为进一步研究其磁输运性质, 在不同温度下对 MnBi 单晶进行了等温磁电阻测量 ($H//c, I//ab$ plane). 结果显示: 随着温度降低, MnBi 的磁阻逐渐增强, 在 2 K 时可达约 400% (图 4(b)), 表明 MnBi 具有显著的自旋极化特性 [35,36]; 值得注意的是, 磁阻在 90 K 时出现由正向负的转变 (图 4(c)), 与 c 轴自旋重取向发生的温度一致, 进一步印证了磁结构演化与电输运行为具有较强的关联 [37].

更为关键的是, 低温正磁阻与高温负磁阻之间的符号反转, 反映了其磁输运机制具有显著的温度依赖性: 在低温区间, 磁阻呈现巨大的正响应且不饱和, 随磁场呈准线性增长, 可归因于拓扑能带结构导致的高迁移率载流子及电子-空穴补偿效应, 克服了传统铁磁体中常见的负磁阻趋势 [38]; 而在高温区间, 磁阻转为负值, 其行为符合典型铁磁材料特征, 即外场通过抑制自旋无序散射导致电阻下降 [39]. 这一现象与 MnBi 中温度调控磁易方向的可逆性相一致, 进一步证明 SRT 同时调控了磁与电子两部分自由度.

图 5(a) 展示了 MnBi 在高压下的磁化曲线. 随着压力从 0.9 GPa 增至 2.2 GPa, SRT 温度由 83 K 降至约 66 K, 而室温磁化强度显著增强. 这一现象揭示了压力对磁各向异性的三重调制效应. 1) 晶格几何效应. 压力引起晶格沿 c/a 方向压缩, 从而调控 MAE 的大小与符号变化. 第一性原理计

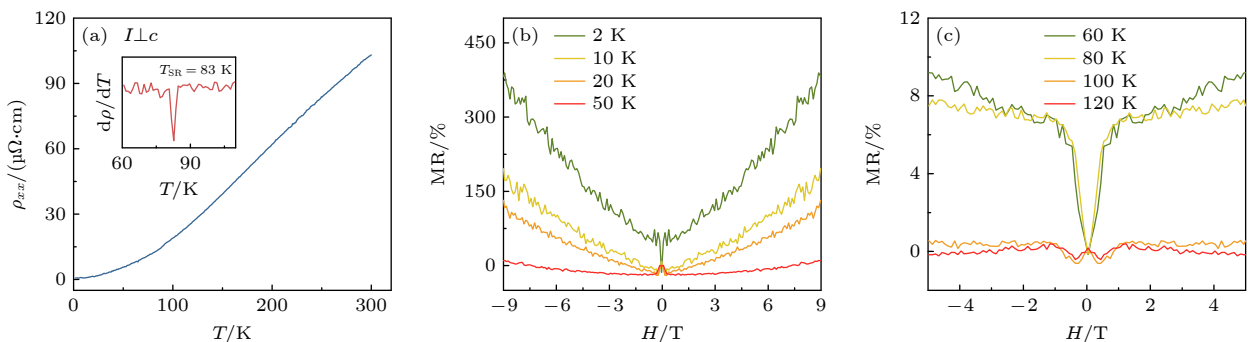


图 4 (a) MnBi 晶体面内电阻率 ρ_{xx} 随温度的变化; (b), (c) 沿 c 轴方向施加磁场时, 不同温度下 MnBi 单晶的磁阻随磁场变化
Fig. 4. (a) Temperature dependence of the in-plane resistivity ρ_{xx} of MnBi crystals; (b), (c) magnetoresistance of MnBi single crystals at different temperatures as a function of magnetic field applied along the c -axis.

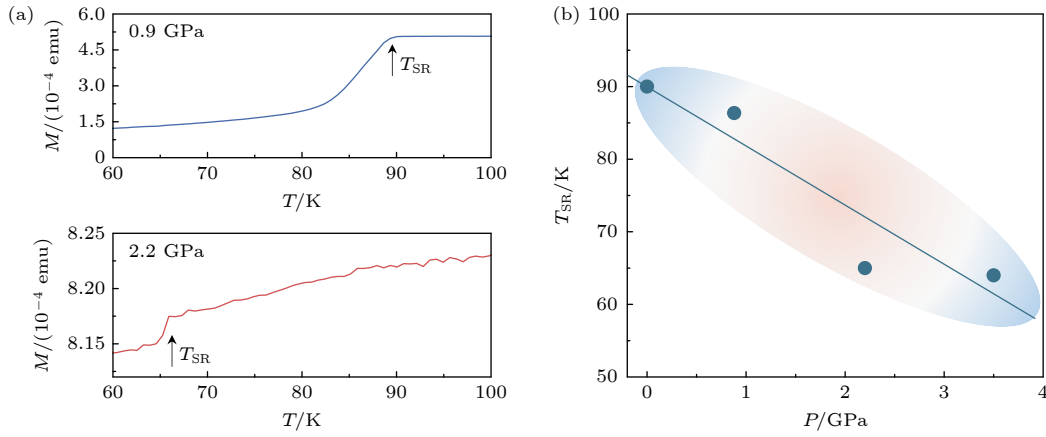

 图 5 (a) 施加不同压力的 $M-T$ 曲线; (b) 磁转变温度与压力的关系

Fig. 5. (a) $M-T$ curves with different pressures applied; (b) the relationship between magnetic transition temperature and pressure.

算^[18,40]表明, MnBi 的磁晶各向异性常数在晶格体积收缩过程中呈现先增大后减小的非单调行为. 在 1—2 GPa 的压力区间, 体系处于该变化的临界区域: 轻微晶格压缩可增强 Mn-Bi 轨道杂化, 强化 Bi 原子 SOC 对 MAE 的贡献, 有利于 c 轴方向的磁化; 然而, 压力同时引起 Bi 6p 能级上移, 削弱 p-d 能带重叠, 使得 MAE 符号发生转变的临界点向低温移动, 最终导致 SRT 温度降低. 2) 交换竞争效应. 压力有效调节了不同磁交换作用的能量平衡. 晶格压缩缩短了 Mn-Mn 层内距离, 增强其直接 d-d FM 交换作用; 与此同时, 由 Mn-Bi-Mn 路径介导的超交换作用 (具有 AF 倾向) 也有所增强, 但二者随压力的增强速率存在差异. 若 d-d FM 交换的增强占主导, 将显著提升体系的整体铁磁有序强度, 表现为宏观磁化强度上升; 而 AF 分量的相对减弱则会降低实现自旋重取向所需的能量势垒, 从而进一步降低 SRT 温度^[41]. 3) 电子能带重排效应. 高压条件引起 Mn 3d-Bi 6p 轨道杂化带宽增加, 同时费米面附近的电子态密度略有降低, 使得 MAE 对温度涨落的敏感性提高^[42]. 这一变化导致 SOC 所诱导的能量差异减小, MAE 随温度升高而衰减的速率加快. 其宏观表现为: 体系在高温下更倾向于维持 c 轴为易磁化方向, 而相应的 SRT 温度则被压制到更低区间.

综上, 压力通过协同调控晶格几何结构、磁交换作用竞争及电子能带结构^[43], 实现了对 MnBi 磁各向异性和 SRT 的有效调制, 在增强铁磁稳定性的同时, 有效地削弱了温度驱动的磁矩取向翻转. 该结果也表明 MnBi 处于“磁各向异性临界”状态, 其磁易轴方向对微小的晶格应变或化学应力表现

出高度敏感性. 因此, 可通过化学压力、应变调控等策略模拟高压效应, 优化其永磁性能. 化学压力策略通过元素掺杂引发晶格收缩, 引入原位压力, 进而模拟物理高压对磁性能的调控作用^[44]. Yang 等^[45]研究表明, Fe 质量分数增至 15% 时, MnBi 矫顽力从 1.11 T 提升至 1.47 T, 球磨样品更达 1.76 T, 居里温度从 635 K 升至 652 K. 在 $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_3$ 体系中, Ni 掺杂使铁磁转变温度从 115 K 大幅提升至约 200 K^[46]. 热压烧结技术通过高温高压条件下对 MnBi 粉末进行致密化处理, 不仅可以提高材料的致密度, 还能通过直接的机械压力实现对晶格的压缩, 从而模拟高压效应. 热压烧结过程中的压力作用可促进粉末颗粒间的塑性变形与界面融合, 降低孔隙率, 同时通过晶格压缩增强 Mn-Bi 轨道杂化作用, 通过磁场退火进一步强化了 c 轴择优取向, 使材料矫顽力在 540 K 时可达 2.5 T, 磁能积提升至 7.1 MGOe^[47]. 未来, 通过多策略协同优化及工艺参数精准调控, 有望进一步挖掘 MnBi 的磁性能潜力, 推动其在高温、高功率永磁器件领域实现产业化应用, 为稀土永磁材料的替代研究提供重要支撑.

4 结 论

高质量 MnBi 单晶表现出显著的自旋重取向相变, 并展现出与晶格参数和外部压力的强耦合特性. 变温磁化与输运测量结果表明, 体系的磁各向异性主要由 Mn 3d-Bi 6p 轨道杂化与 Bi 6p 轨道的强自旋-轨道耦合共同主导. 随着温度降低, Mn-Mn 直接交换作用增强, 而 Bi-SOC 的相对贡献减弱,

导致易磁化方向由 c 轴转变为面内. 变温 XRD 实验中观测到的 c/a 比值斜率突变, 为磁-晶格强耦合提供了直接的结构证据. 输运测量在 SRT 温度附近出现的电阻率导数异常与磁阻符号反转, 证实了自旋重构过程伴随显著的电子能带演化. 高压实验进一步表明, 沿 c 轴的轻微晶格压缩能够在增强 c 轴磁化强度的同时降低自旋重取向温度, 揭示了磁各向异性对晶格参数的临界依赖性以及不同交换作用之间的微妙竞争关系. 总体而言, MnBi 是少见的可通过温度与压力协同调控磁易方向的金属磁体, 为可控自旋电子器件研究提供了新的物理基础.

参考文献

- [1] Di X T, Ji H R, Gao W S, Tian M L, Wang H, Wang J 2024 *Quantum Front.* **3** 18
- [2] Jones N 2011 *Nature* **472** 22
- [3] Song S C, He Y L 2025 *J. Magn. Magn. Mater.* **628** 173187
- [4] Chen Y C, Gregori G, Leineweber A, Qu F, Chen C C, Tietze T, Kronmüller H, Schütz G, Goering E 2015 *Scr. Mater.* **107** 131
- [5] Zhang S Y, Miyazaki Y, Yokouchi T, Shiomi Y 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 262402
- [6] Li S Q, Wu C Y, Sassa K, Asai S 2006 *Mater. Sci. Eng., A* **422** 227
- [7] Saha S, Obermyer R T, Zande B J, Chandhok V K, Simizu S, Sankar S G, Horton J A 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 10 8525
- [8] Liu D, Li Y, Sun R X, Qi X, Shen B G 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 137102 (in Chinese) [刘丹, 李渊, 孙若璋, 漆星, 沈保根 2025 物理学报 **74** 137102]
- [9] Sun M Y, Xu X W, Liang X A, Sun X W, Zheng Y J 2016 *J. Alloys Compd.* **672** 59
- [10] Chinnasamy C, Jasinski M M, Ulmer A, Li W F, Hadjipanayis G, Liu J F 2012 *IEEE Trans. Magn.* **48** 3641
- [11] Koyama K, Mitsui Y, Watanabe K 2008 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** 024204
- [12] Heikes R R 1955 *Phys. Rev.* **99** 446
- [13] Roberts B W 1956 *Phys. Rev.* **104** 607
- [14] Yang J B, Yelon W B, James W J, Cai Q, Kornecki M, Roy S, Ali N, Heritier P I 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 6509
- [15] Li M F, Ariizumi T, Koyanagi K, Suzuki S 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 3455
- [16] Kharel P, Li X Z, Shah V R, Al-Aqtash N, Tarawneh K, Sabirianov R F, Skomski R, Sellmyer D J 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07E326
- [17] Koyama K, Onogi T, Mitsui Y, Nakamori Y, Orimo S, Watanabe K 2007 *Mater. Trans.* **48** 2414
- [18] Antropov V P, Antonov V N, Bekenov L V, Kutepov A, Kotliar G 2014 *Phys. Rev. B* **90** 054404
- [19] Fang H L, Li J H, Shafeie S, Hedlund D, Cedervall J, Ekström F, Gomez C P, Bednarcik J, Svedlindh P, Gunnarsson K, Sahlberg M 2019 *J. Alloys Compd.* **781** 308
- [20] Xiang Z, Wang T L, Ma S J, Qian L W, Luo Z Y, Song Y M, Yang H W, Lu W 2018 *J. Alloys Compd.* **741** 951
- [21] Liu C S, Xu W J, Wei P, Ke S Q, Cui W J, Li L Z, Liang D, Ye X F, Chen T T, Nie X L, Zhu W T, Zhao W Y, Zhang Q J 2024 *Energy Environ. Mater.* **7** e12710
- [22] Bandaru P R, Sands T D, Weller D, Marinero E E 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 1596
- [23] Nguyen T X, Nguyen K V, Nguyen V V 2018 *Physica B* **532** 130
- [24] Gibson Q D, Robertson C M, Dyer M S, Zanella M, Surta T W, Daniels L M, Claridge J B, Alaria J, Rosseinsky M J 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 114405
- [25] Liu Y S, Zhang J C, Cao S X, Jia G Q, Zhang X Y, Ren Z, Li X, Jing C, Deng K 2006 *Solid State Commun.* **138** 104
- [26] Tang M, Wang Q L, Zhou S M, Fan W J, Qiu X P 2020 *J. Alloys Compd.* **820** 153080
- [27] Cao J, Huang Y L, Hou Y H, Shi Z Q, Yan X T, Zhong Z C, Wang G P 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **473** 505
- [28] McGuire M A, Cao H, Chakoumakos B C, Sales B C 2014 *Phys. Rev. B* **90** 174425
- [29] Xie W, Polikarpov E, Choi J P, Bowden M E, Sun K, Cui J 2016 *J. Alloys Compd.* **680** 1
- [30] Hardy V, Hebert S, Maignan A, Martin C, Hervieu M, Raveau B 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **264** 183
- [31] Kostuchenko T S, Shapeev A V, Novikov I S 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 66101
- [32] Barker J, Mryasov O 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 484002
- [33] Kharel P, Thapa P, Lukashov P, Sabirianov R F, Tsymbal E Y, Sellmyer D J, Nadgorny B 2011 *Phys. Rev. B* **83** 024415
- [34] He Y K, Gayles J, Yao M, Helm T, Reimann T, Strocov V N, Schnelle W, Nicklas M, Sun Y, Fecher G H, Felser C 2021 *Nat. Commun.* **12** 4576
- [35] Sun S B, Ma D D, Ma J F, Lei L, Wang D G, Zhan J, Sun Y, Wang L, Li G H, Yan J H, Felser C, Li G W, Li W 2025 *Rare Met.* **44** 5633
- [36] Yang W H, Xia J M, Shang F F, Yang G G, Wang B, Cai H R, Jing L Y, Zhu H, Yang S C, Liang C, Shao G S 2024 *Energy Environ. Mater.* **7** e12701
- [37] Yuan Z L, Xu Z M, Li H, Cheng X L, Tao H G, Tang Z C, Zhou Z Y, Duan W H, Xu Y 2024 *Quantum Front.* **3** 8
- [38] Shekhar C, Nayak A K, Sun Y, Schmidt M, Nicklas M, Leermakers I, Zeitler U, Skourski Y, Wosnitza J, Liu Z K, Chen Y L, Schnelle W, Borrmann H, Grin Y, Felser C, Yan B H 2015 *Nat. Phys.* **11** 645
- [39] Kataoka M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 134435
- [40] Daalderop G H O, Kelly P J, Schuurmans M F H 1991 *Phys. Rev. B* **44** 12054
- [41] Bluschke M, Frano A, Schierle E, Minola M, Hepting M, Christiani G, Logvenov G, Weschke E, Benckiser E, Keimer B 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 207203
- [42] Lian B, Liu Z C, Zhang Y B, Wang J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 126402
- [43] Hou J, Ma H M, Yin Q W, Deng X T, Shan P F, Yang Z R, Uwatoko Y, Yu X H, Ma X L, Shi Y G, Dong X L, Lei H C, Sun J P, Cheng J G 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 57403
- [44] Ren Y Y, Li Y N, Liu H S, Xu N, Guo K, Xu Z H, Chen X, Gao J F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 066104 [任延英, 李雅宁, 柳洪盛, 徐楠, 郭坤, 徐朝辉, 陈鑫, 高峻峰 2024 物理学报 **73** 066104]
- [45] Yang Y, Lim J T, Qian H D, Park J, Kim J W, Li O L, Choi C J 2021 *J. Alloys Compd.* **855** 157312
- [46] Kundu A K, Motin Seikh Md, Srivastava A, Mahajan S, Chatterjee R, Pralong V, Raveau B 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 73904
- [47] Xi Z Y, Wu Q, Yan J H, Liang J L, Ge H L 2023 *Int. J. Electrochem. Sci.* **18** 100343

SPECIAL TOPIC — Applied magnetism

Spin reorientation behavior and pressure-driven tuning of magnetic anisotropy in MnBi single crystals*

DONG Hang^{1)2)#} WANG Zhengqi^{2)#} ZHAO Lingxiao^{3)#} MA Yuzhe²⁾
 SUN Wen²⁾ QI Yanpeng^{3)4)5)†} LI Guowei^{2)‡}

1) (School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

2) (Zhejiang Key Laboratory of Magnetic Materials and Application, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315200, China)

3) (School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

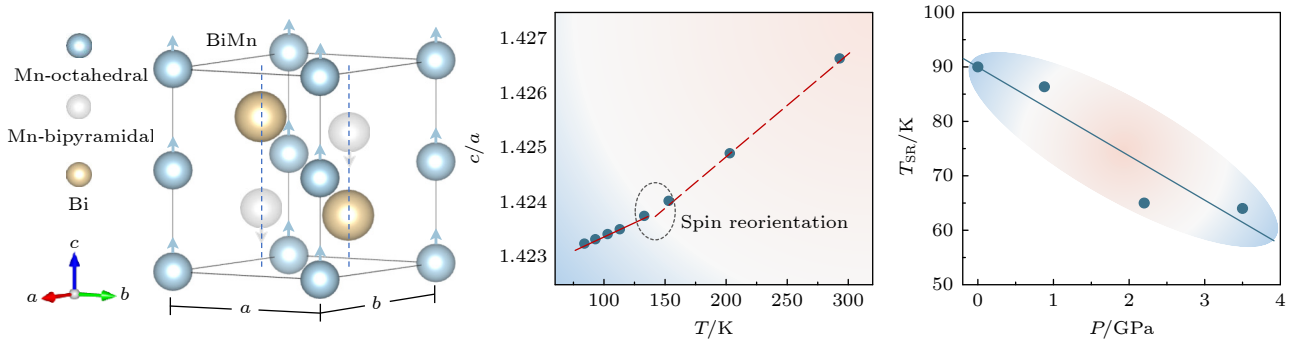
4) (State Key Laboratory of Quantum Functional Materials, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

5) (ShanghaiTech Laboratory for Topological Physics, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

(Received 19 November 2025; revised manuscript received 27 December 2025)

Abstract

Magnetic anisotropy and spin reorientation transition (SRT) are fundamental physical factors governing magnetic performance and tunability in spintronic applications. By manipulating magnetic anisotropy, one can achieve the controlled switching of magnetization orientation, tuning of coercivity, and optimization of magnetic response behavior. However, in layered MnBi, the competition between Mn 3d-Bi 6p hybridization and the strong spin-orbit coupling (SOC) related to Bi leads to a competition for anisotropy contributions, which causes widespread debate on the microscopic origin of its SRT. In this work, we successfully synthesize millimeter-sized high-quality MnBi single crystals by using a flux method and systematically investigate the evolution of magnetic anisotropy through temperature-dependent magnetometry, transport measurements, variable-temperature X-ray diffraction, and high-pressure experiments. The results reveal that MnBi undergoes a spin reorientation from the in-plane direction to the c -axis at approximately 90 K. At the same time, an abrupt anomaly in the lattice c/a ratio emerges near 140 K prior to the magnetic transition, which indicates the presence of a structural precursor state and a strong coupling between lattice and magnetic degree of freedom.



* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52471214, 52272265) and the Ningbo Yongjiang Talent Introduction Programme, China (Grant No. 2022A-090-G).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: qiyp@shanghaitech.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liguowei@nimte.ac.cn

Transport measurements further demonstrate that when the magnetic field is applied parallel to the *ab*-plane, the magnetoresistance (MR) switches from positive to negative near the SRT, confirming that magnetic reconstruction directly modulates carrier scattering mechanism. Under external pressures ranging from 0.9 to 3 GPa, the SRT temperature progressively decreases whereas the magnetization along the *c*-axis is markedly enhanced. This behavior indicates that pressure modifies the competition between Mn-Bi electronic hybridization and Mn-Mn direct exchange interaction by tuning lattice contraction, ultimately stabilizing the *c*-axis magnetic orientation. Overall, this study clarifies the coupling effect of structural evolution, electronic hybridization, and magnetic anisotropy in MnBi, and demonstrates that external-field engineering provides an effective route for modulating anisotropy. These findings provide valuable insights for designing high-anisotropy permanent magnets and tunable spintronic materials

Keywords: MnBi, saturation magnetization, magnetic anisotropy, spin reorientation

DOI: [10.7498/aps.75.20251578](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251578)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251578](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251578)



MnBi单晶的自旋重取向与高压调控研究

董航 王正琪 赵凌霄 马玉哲 孙文 齐彦鹏 李国伟

Spin reorientation behavior and pressure-driven tuning of magnetic anisotropy in MnBi single crystals

DONG Hang WANG Zhengqi ZHAO Lingxiao MA Yuzhe SUN Wen QI Yanpeng LI Guowei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 060708 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251578

CSTR: 32037.14.aps.75.20251578

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251578>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

过渡金属元素掺杂对磁铁矿磁矩及磁各向异性的调控

Regulation of magnetic moment and magnetic anisotropy of magnetite by doping transition metal elements

物理学报. 2024, 73(6): 066104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231744>

磁场诱导的TmFeO₃单晶自旋重取向

Magnetic-field-induced spin reorientation in TmFeO₃ single crystals

物理学报. 2024, 73(1): 017801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231322>

基于磁场和温度变化的太赫兹光谱研究a-cut YbFeO₃中的自旋重取向

Terahertz spectroscopy study of the magnetic field- and temperature-induced spin-reorientation in a-cut YbFeO₃

物理学报. 2026, 75(4): 017801 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251446>

具有不同交换偏置方向的外延FeGa/IrMn双层膜的磁各向异性与磁化翻转

Magnetic anisotropy and reversal in epitaxial FeGa/IrMn bilayers with different orientations of exchange bias

物理学报. 2022, 71(12): 127501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220166>

二维磁性半导体笼目晶格Nb₃Cl₈单层的磁性及自旋电子输运性质

Magnetism and spin transport properties of two-dimensional magnetic semiconductor kagome lattice Nb₃Cl₈ monolayer

物理学报. 2023, 72(24): 247503 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231163>

自旋为1的双层平方晶格阻挫模型的相变

Phase transition of spin-1 frustrated model on square-lattice bilayer

物理学报. 2022, 71(4): 047501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211685>