

专题: 量子磁性

高熵氧化物磁性的研究进展*

李裕程¹⁾ 曾令勇¹⁾ 罗惠霞^{1)2)3)4)†}

1) (中山大学材料科学与工程学院, 广州 510275)

2) (中山大学, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

3) (中山大学, 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广州 510275)

4) (广东省磁电物性分析与器件重点实验室, 广州 510275)

(2026 年 4 月 23 日收到; 2026 年 5 月 24 日收到修改稿)

高熵氧化物作为多主元材料体系的重要分支, 凭借其极大的构型熵为晶体结构稳定化与磁性功能定制提供了广阔的自由度. 自 2015 年首次报道以来, 高熵氧化物内部极度的化学无序与复杂的金属-氧-金属复杂的多组元磁交换相互作用, 诱导出长程反铁磁序、亚铁磁性及低温自旋玻璃态等丰富的磁有序行为, 展现出迥异于传统单一氧化物的磁学特征. 本文系统综述了岩盐、萤石、尖晶石、钙钛矿及系列衍生结构高熵氧化物在磁性研究领域的最新进展, 深入探讨了组分多样性、局部点阵畸变及元素占位对磁转变温度、饱和磁化强度及各向异性等核心物理指标的调控规律. 同时, 重点分析了应变场、磁离子学及电化学手段在磁性动态改性中的关键作用. 最后, 本文对高熵体系中局域短程有序的精确定表征、量子自旋液体态的探索以及高性能磁致冷应用等前沿挑战进行了展望, 旨在为新型磁性高熵功能材料的设计提供理论支撑.

关键词: 高熵氧化物, 磁学性质, 晶体结构, 构型熵**DOI:** 10.7498/aps.75.20260580**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260580

1 引言

高熵材料作为近年来材料科学与凝聚态物理领域研究的一类新型多主元材料, 其核心设计理念是通过极大化构型熵来稳定单相固溶体结构, 从而打破了传统材料以少数元素为主元的成分局限, 为性能定制提供了巨大的自由度^[1-3]. 高熵氧化物 (high-entropy oxides, HEOs) 作为该领域的重要分支, 自 2015 年首个岩盐结构体系被报道以来, 因其在单一晶体结构下蕴含的极端化学复杂性, 迅速成为磁学研究的热点^[4].

HEOs 的磁性起源于其复杂的阳离子亚晶格中多种磁性离子的共存与相互作用, 由于在氧化物中金属阳离子间的直接磁相互作用较为罕见, 其磁性主要受控于通过配位氧阴离子介导的间接交换作用. 这种相互作用可由海森伯哈密顿量表示:

$$\mathcal{H} = -2\mathcal{T}_{ab}S_aS_b, \quad (1)$$

其中, $\mathcal{H}$ 表示系统的磁相互作用哈密顿算符, 用于描述磁性系统中自旋排布的能量状态. $\mathcal{T}_{ab}$ 代表相邻磁性阳离子 a 与 b 之间的交换参数, 其正负直接决定了磁耦合的性质: 当 $\mathcal{T}_{ab} > 0$ 时, 系统倾向于铁磁 (ferromagnetic, FM) 耦合, 即相邻自旋平行排

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274471, 12404165)、广东省国际合作 (批准号: 2025A0505020045)、广东省基础与应用基础研究重大项目 (基石) (批准号: 2025B0303000004)、广东省基础与应用基础研究面上项目 (批准号: 2025A1515010311)、广州市科技计划领航项目 (批准号: 2024A04J6415)、量子功能材料国家重点实验室开放课题 (批准号: QFM2025KF004)、光电材料与技术国家重点实验室 (批准号: OEMT-2024-ZRC-02)、广东省磁电物性基础学科研究中心 (物理学) (批准号: 2024B0303390001) 和广东省磁电物性分析与器件重点实验室 (批准号: 2022B1212010008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luohx7@mail.sysu.edu.cn

列. 当 $\tau_{ab} < 0$ 时, 系统倾向于反铁磁 (antiferromagnetic, AFM) 耦合, 自旋呈反平行排列. S_a 与 S_b 分别代表位于晶格位点 a 和 b 上的磁性离子的自旋量子数^[5]. 在绝缘型 HEOs 中, 遵循 Goodenough-Kanamori 规则的超交换作用占据主导, 其耦合类型取决于金属—氧—金属 (M—O—M) 的键角及轨道的占据情况, 通常表现为反铁磁性, 但在接近 90° 的特定角度或特定轨道重叠下可表现为铁磁性^[6]. 而在例如具有混合价态阳离子 Mn^{3+}/Mn^{4+} 的体系中, 双交换作用则通过传导电子的跳跃促进铁磁耦合及金属性电导^[7]. 此外, 不可忽视的是, HEOs 内部剧烈的晶格畸变往往会导致局部反演对称性破缺, 从而诱发由自旋-轨道耦合驱动的反对称交换作用, 这种作用力倾向于使自旋垂直排列, 是导致体系展现出磁倾斜、非共线磁结构以及复杂自旋玻璃行为的关键因素^[8]. 这些竞争性交换相互作用在原子尺度上的随机分布与强烈的磁挫折效应交织在一起, 共同构成了高熵氧化物磁性设计的物理基础.

目前, 国内外学者已在多种 HEO 体系中观察到了丰富的磁有序行为, 例如在岩盐结构中发现的长程反铁磁序^[9], 以及在尖晶石和钙钛矿结构通过组分调控实现的亚铁磁性与磁各向异性增强, 这些成果证明了 HEOs 在宽范围内连续调控磁转变温度和磁化强度的潜力. 然而, 高熵氧化物磁性的研究仍处于起步阶段, 仍存在许多未知, 虽然高熵

效应在热力学上稳定了全局结构, 但微观尺度上阳离子的位点偏好、局部环境的紊乱如何具体影响磁能级景观, 以及如何建立精确的成分-结构-磁性关联模型, 依然是当前该领域面临的核心科学问题.

为此, 本文旨在系统综述高熵氧化物在磁性领域的研究进展, 通过对比岩盐、尖晶石及钙钛矿等不同结构体系的磁学特征, 重点探讨构型熵、元素组成及局部结构对磁有序行为的调控规律. 本综述不仅有助于深入理解复杂体系下的磁相互作用机制, 也为开发适应极端条件的新型磁性功能材料提供了重要的理论支撑, 对推动高熵材料在自旋电子学等前沿领域的应用具有重要意义.

2 高熵氧化物的分类

图 1 展示了高熵氧化物中典型的几种母体晶体结构. 在高熵体系中, 单一颜色阳离子位点实际上被 5 种或更多种金属离子以近等原子比随机占据. 尽管局部存在点阵畸变, 但整体仍保持了如岩盐、钙钛矿等长程对称性.

2.1 岩盐结构高熵氧化物

岩盐结构高熵氧化物是其中最早被发现和广泛研究的一类, 其通式为 $(A_1A_2A_3A_4A_5)O$, 其中 A 位由 5 种或更多金属阳离子随机占据. 岩盐结构高熵氧化物的独特之处在于其极端的化学复杂性

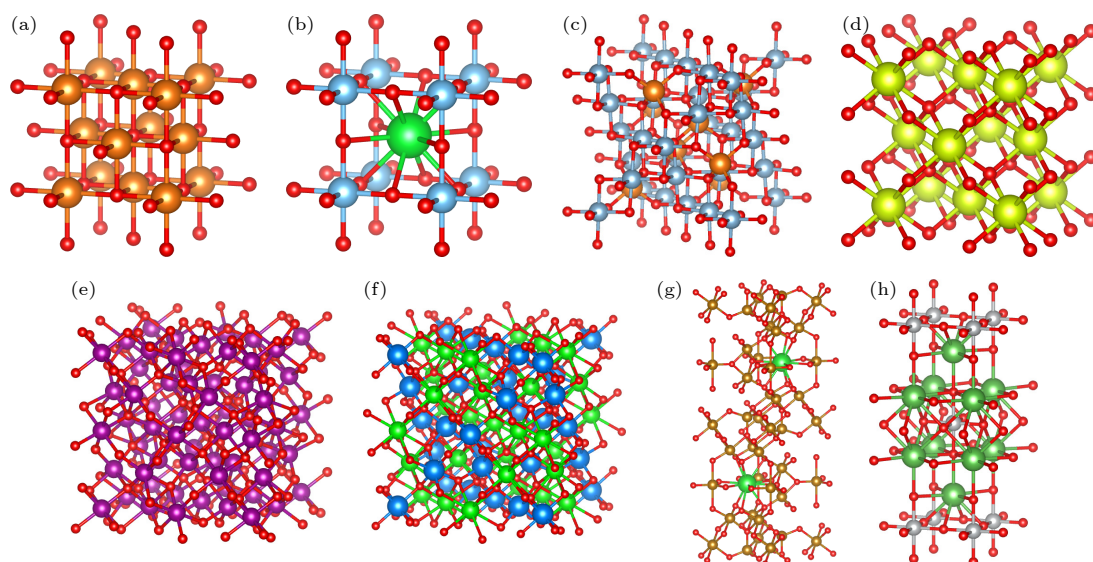


图 1 典型 HEOs 母体的晶体结构示意图 (a) 岩盐型; (b) 钙钛矿型; (c) 尖晶石型; (d) 萤石型; (e) 方铁锰矿型; (f) 烧绿石型; (g) 磁铅石型; (h) Ruddlesden-Popper 结构型 ($N = 1$)

Fig. 1. Schematic illustration of the prototypical crystal structures of HEOs: (a) Rocksalt; (b) perovskite; (c) spinel; (d) fluorite; (e) bixbyite; (f) pyrochlore; (g) M-type hexaferrite; (h) Ruddlesden-Popper structure ($N = 1$).

被包裹在一个单一的晶体学结构中. 从局域结构的角度来看, 这些氧化物包含了异常大量的不同金属-氧-金属耦合对. 由于磁相关性本质上取决于与桥接氧杂化的金属阳离子的配位几何、价态、自旋状态和类型, 因此它们天然地受到邻近离子构型极端多样性的影响. 在这种条件下, 可以预期岩盐结构高熵氧化物中会出现复杂的磁电子自由能景观, 可能导致非常规自旋电子态的稳定.

以 $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ 为代表的五元体系是早期文献的核心^[4]. 图 2(a) 展示了 $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ 以及分别移除单一金属组分后的各 4 组元组合物在 900 °C 下退火并淬火至室温后的 X 射线衍射图谱. 由图 2 可知, 只有包含全部 5 种元素的母体组分能够形成并维持单一岩盐结构; 而当移除其中任意一种成分导致系统构型熵降低时, 在相同的 900 °C 热处理条件下, 体系均表现出明显的衍射峰分裂或次生相析出, 无法保持单相固溶体, 证实了该岩盐结构的形成与稳定是由熵驱动的. 此外, 该

体系在约 113—120 K 处发生反铁磁转变, 其 T_N 与磁性阳离子的浓度密切相关. 该体系中, Co^{2+} 和 Ni^{2+} 是维持长程磁有序的核心骨架, 而 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 作为非磁性离子起到了稀释作用. 近年来的研究进一步通过中子散射和自旋动力学模拟发现, 该体系的磁相转变具有准连续特征, 其磁有序在极端紊乱下展现出极强的鲁棒性, 甚至在室温下仍存在短程磁相关性^[10]. 此外, 由于 Cu^{2+} 引起的局部 Jahn-Teller 畸变, 系统内部的对称性在局部尺度上会有所降低, 这种局部的晶格畸变直接调控了超交换作用的角度和强度, 从而对整体的磁矩贡献产生微扰. 2023 年, Pu 等^[11] 成功挑战了此前被认为不稳定的含锰和铁的岩盐结构, 合成了新型的 $(\text{MgMnFeCoNi})\text{O}$ 材料. 这一发现打破了 2021 年前关于二价铁和锰难以稳定存在于单相岩盐结构的定论. 实验证明, 该体系表现出显著提高的反铁磁转变温度, 其 T_N 提升至约 218 K, 远高于传统的 $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ 体系. 这表明通过引入具有更高

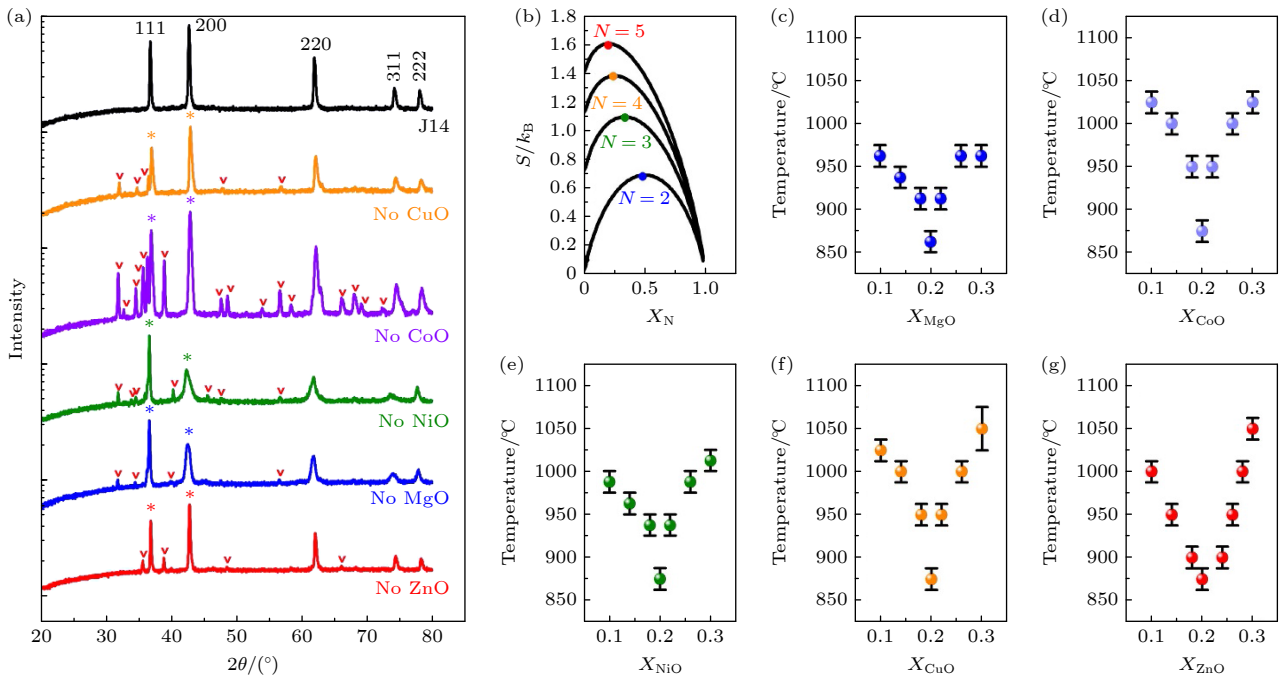


图 2 (a) X 射线衍射分析, 从母体组分中依次移除各单独组分后得到一系列组合物, 并在原本能够形成完全固溶体的条件下对其进行热处理, 星号标记来自岩盐结构的衍射峰, (V) 标记来自其他晶体结构的衍射峰; (b) 计算得到的 N 组分固溶体中构型熵随第 N 组分物质的量百分比的变化关系; (c)–(g) 局部相图, 展示了在预期具有最大构型熵的等摩尔组成附近, 单相转变温度随组成的变化关系 (即固溶线), 误差条反映了温度区间之间的不确定性, 每个相图均系统性地改变其中一种元素的浓度

Fig. 2. (a) X-ray diffraction analysis for a composition series where individual components are removed from the parent composition and heat treated to the conditions that would otherwise produce full solid solution, asterisks identify peaks from rocksalt while carrots identify peaks from other crystal structures; (b) calculated configurational entropy in an N -component solid solutions as a function of mol% of the N th component; (c)–(g) partial phase diagrams showing the transition temperature to single phase as a function of composition (solvus) in the vicinity of the equimolar composition where maximum configurational entropy is expected, error bars account for uncertainty between temperature intervals, each phase diagram varies systematically the concentration of one element.

磁矩的阳离子及优化电子构型, 可以显著增强高熵体系内的交换作用强度. Jimenez-Segura 等^[9]详细报道了 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 及其化学取代体系的磁性, 发现根据磁性离子含量的不同, 体系可以呈现反铁磁有序或自旋玻璃态. 2025 年, Guo 等^[12]通过原子尺度定量表征技术, 在反铁磁岩盐型高熵氧化物 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 中发现了原子尺度的晶格波动和成分波动可协同诱导局域短程有序行为, 并显著影响材料的磁学性能. 同年, Kirakosyan 等^[13]报道了 $(\text{CoFeMnNiZn})_x\text{O}_y$ 体系中从岩盐结构到尖晶石结构的热致相变, 发现富含尖晶石的样品表现出更高的硬度和磁化强度, 而完全相变的样品则具有更高的矫顽力. 此外, Oliveira-Filho 等^[14]通过空气加热溶液吹丝法制备了 $(\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2-x}\text{Co}_{0.2+x})\text{O}$ 纳米纤维, 发现随着磁性 Co 逐渐取代非磁性 Cu, 尼尔温度从 117 K 正向移动至 155 K.

岩盐结构高熵氧化物的磁性研究已从最初的物相确认转向对局域环境调控和高磁转变温度体系的开发. 从最初的 $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ 到如今具有更高 T_N 且包含更多磁性元素的 HEOs, 研究重点正聚焦于如何利用组分熵来诱导前所未有的电子相. 这些持续涌现的新成果, 不断揭示着化学无序与磁有序之间复杂而深刻的相互作用, 为通过组分设计探索非常规磁性材料和功能提供了广阔的平台.

2.2 钙钛矿高熵氧化物

钙钛矿结构 HEOs 是一类通式为 ABO_3 的材料, 其中 A 位和/或 B 位由多种阳离子无序占据. 这类材料的磁性行为主要源于 B 位过渡金属阳离

子之间的超交换相互作用, 而 A 位稀土阳离子的贡献通常较弱. B 位过渡金属离子之间的超交换是磁有序的主要驱动力, A 位稀土离子则通过 4f-3d 耦合对低温磁性提供额外调制.

早期对钙钛矿结构 HEOs 的磁性研究主要集中在几个典型体系上. 首先是正交钙钛矿 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, 其 B 位由 5 种过渡金属离子等摩尔占据. 该材料在约 185 K 处表现出反铁磁转变, 奈尔温度与母体钙钛矿氧化物的磁有序温度相近. 尽管 A 位仅由非磁性 La^{3+} 离子占据, B 位的高度化学无序并未显著改变磁有序温度, 但磁结构可能因局域化学环境的差异而呈现复杂特征, 低温下还存在自旋玻璃行为^[15-17]. 图 3 展示了 $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, $\text{Nd}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 和 $[\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}](\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 三个样品的 ZFC-FC 磁化强度随温度的变化曲线. 从图 3 可以清晰地看到 ZFC 和 FC 曲线在低温区出现明显分叉, 这是典型磁阻挫和自旋玻璃态的特征. 图 4 展示了 $\text{Nd}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 样品的低温磁结构. 由于 Nd^{3+} 离子的 f-d 交换作用, 其磁自旋亚晶格与 B 位阳离子的自旋亚晶格呈反平行排列, 这种竞争相互作用加剧了磁阻挫效应. 此外, 在约 168 K 处还观察到一个磁补偿温度, 这是稀土-过渡金属耦合体系中的一个独特现象. 另一类具有相同 B 位组成的 $\text{Gd}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 和 $\text{Nd}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, 其 A 位分别由 Gd^{3+} 和 Nd^{3+} 占据^[17]. Gd 基体系的奈尔温度约为 120 K, Nd 基体系约为 145 K. 这些钙钛矿 HEOs 的磁性特征与母体正交钴酸盐、铬酸盐和铁酸盐高度相似, 尽管

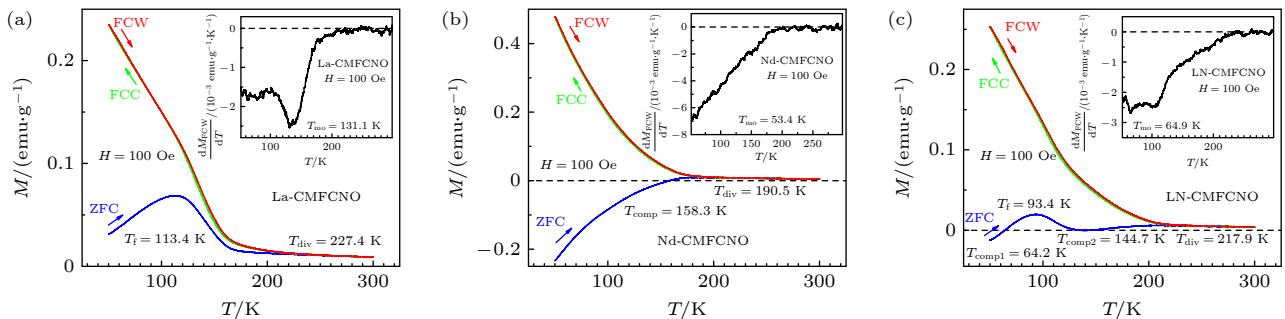


图 3 100 Oe 外场下, 不同样品在 ZFC 和 FC 模式下的比磁化强度随温度的变化关系; 插图为相应 FC 曲线的温度导数^[16] (a) $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$; (b) $\text{Nd}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$; (c) $[\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}](\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$

Fig. 3. Temperature dependences of the specific magnetization in ZFC and FC regimes for the different samples at 100 Oe; inset demonstrates the temperature derivative of the corresponding FC curve^[16]: (a) $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$; (b) $\text{Nd}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$; (c) $[\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}](\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$.

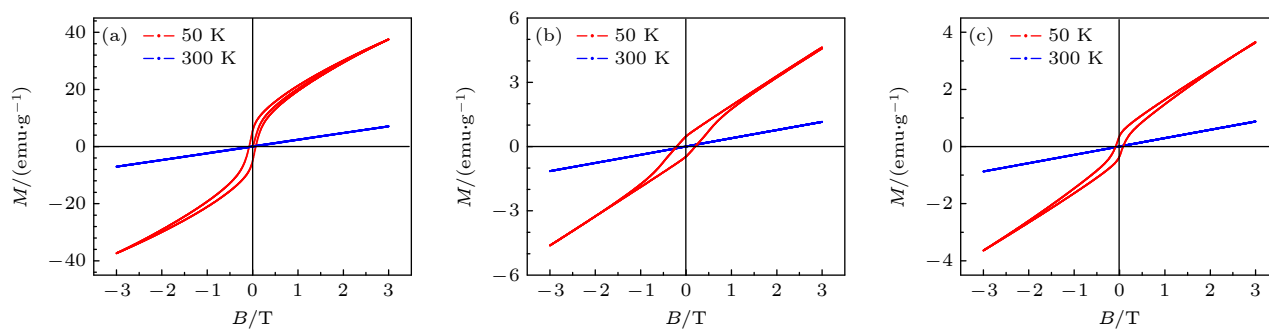


图 4 (a) $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, (b) $\text{Nd}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, (c) $[\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}](\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 样品在 50 K (红线) 和 300 K (蓝线) 下的比磁化强度随磁场的变化关系^[16]

Fig. 4. Field dependences of the specific magnetization for the (a) $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, (b) $\text{Nd}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$; (c) $[\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}](\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ samples at 50 K (red line) and 300 K (blue line)^[16].

稀土位存在极端的化学无序. 稀土离子的存在确实可以通过 4f-3d 耦合对低温磁性产生调制作用, 但与母体稀土钴酸盐中 Co^{3+} 常表现出从低自旋到高自旋或中间自旋态的转变不同, 该高熵体系中 Co^{3+} 的自旋态不稳定性被抑制, 呈现出稳定的低自旋态. 此外, $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{BO}_3$ ($B = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}$) 这类 A 位由 5 种稀土元素无序占据、B 位由单一过渡金属离子占据的体系, 其磁性质与相应母体正交钴酸盐、铬酸盐和铁酸盐也表现出明显相似性^[18,19]. 对于 $B = \text{Co}$ 的体系, Co^{3+} 同样呈现稳定的低自旋态, 磁有序温度与母体氧化物接近, 进一步说明磁相互作用主要源于 B 位过渡金属离子之间的超交换, 而非 A 位化学无序的直接影响.

在此基础上, 近年来研究者进一步通过空穴掺杂、离子替代和元素特异性表征等手段, 揭示了许多新颖的磁行为. 2021 年, Mazza 等^[20] 通过空穴掺杂手段系统研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 单晶薄膜的磁性质. 他们发现 A 位异价替代可有效调控 B 位过渡金属离子晶格的磁性, 随着 Sr 浓度增大, 铁磁响应逐渐增强且磁各向异性发生变化. 在中等掺杂浓度下, 体系表现出局域不均匀的磁相竞争, 铁磁和反铁磁区域共存于一个包含未补偿自旋的受阻基质中. 此外, Qin 等^[21] 制备了 A 位短程无序的 $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{MnO}_3$ 高熵钙钛矿陶瓷, 系统研究了其微观结构和磁性质, 发现该材料在低温下具有较低的居里温度 (约 61 K), 但表现出良好的磁性, 并经历了二阶磁相变. 2023 年, Farhan 等^[22] 采用同步辐射 X 射线吸收光谱和 X 射线磁圆二色性技术研究了 $\text{Lu}(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 外延薄膜, 发现该材料以反铁磁有序为主导, 转变温度约为 100 K. 同年, 一项

关于 $(\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{CrO}_3$ 高熵钙钛矿氧化物的研究报道了该材料在约 210 K 处发生反铁磁转变, 并在低温下表现出磁化反转和交换偏置效应^[19].

2024—2025 年的研究则进一步探索了薄膜 HEOs 的磁性. Coconcelli 等^[23] 报道了 $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 高熵钙钛矿薄膜中在约 18 K 处发生的自旋重取向行为, 其饱和磁化强度比此前报道的高熵钙钛矿氧化物高出一个数量级, 自旋重取向很可能由 Dy 与 Mn 及 Fe 离子的相互作用驱动. Regmi 等^[24] 研究了 $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2})\text{O}_3$ 薄膜, 发现其中 Co^{2+} 呈现高自旋态且磁响应与 Fe, Mn 相反, 整体表现为亚铁磁基态. 次年, Regmi 等^[25] 又发表了关于 $\text{Ho}(\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})\text{O}_3$ 正交钙钛矿薄膜的全面研究, 通过元素特异性 X 射线吸收光谱结合 X 射线磁圆二色性和 X 射线磁圆二色性系统分析了该薄膜的磁性, 结果表明该体系以亚铁磁有序为主导, 转变温度低于 150 K, 并在 50 K 以下形成反铁磁团簇.

钙钛矿结构 HEOs 凭借其极端化学无序与单一晶体结构的独特组合, 展现出丰富且可调控的磁性行为. B 位过渡金属离子之间的超交换相互作用是磁有序的主要驱动力, A 位稀土离子通过 4f-3d 耦合对低温磁性提供额外调制. 化学无序带来的局域环境多样性使竞争交换相互作用和磁阻挫成为普遍现象, 自旋玻璃行为和交换偏置效应已在多个体系中得到证实.

2.3 尖晶石高熵氧化物

尖晶石结构高熵氧化物作为一类重要的高熵氧化物体系, 其通式可表示为 AB_2O_4 , 其中 A 和 B

位点分别占据四面体和八面体配位位置. 这类材料在阳离子亚晶格中通常包含 5 种或更多种金属元素以等物质的量或近等物质的量比例混合, 形成单一相固溶体. 由于阳离子种类繁多且在不同晶格位点上的占据具有统计随机性, 尖晶石高熵氧化物呈现出极为复杂的局域化学环境. 磁性相互作用本质上依赖于金属阳离子与桥连氧之间的配位几何、价态、自旋态以及阳离子类型, 而尖晶石高熵氧化物中极端多样的近邻离子构型自然会对磁性关联产生深远影响. 在这种条件下, 可以预期该类材料具有复杂的磁电子自由能景观, 可能导致非常规自旋电子态的稳定化.

尖晶石高熵氧化物的独特磁性特征已通过多个体系得到证实. 最早报道的典型例子之一是 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 尖晶石高熵氧化物, 其居里温度约为 425 K, 表现为铁磁性^[26]. 另外的代表性体系是 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$, 它们的铁磁转变温度分别为高达约 735 K 和 715 K, 显示出优异的高温磁性特征^[27]. 这些例子表明, 在尖晶石高熵氧化物中, 即使阳离子种类繁多且分布随机, 长程磁有序仍然能够建立并维持在较高温度. 值得注意的是, 同一研究中也报道了 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 等铬酸盐尖晶石高熵氧化物, 其表现出的却是反铁磁性, 奈尔温度较低 (约 36 K). 这充分体现了尖晶石高熵氧化物中磁性能的高度可调性, 通过改变 B 位阳离子的组合, 可以系统地调控磁基态和转变温度. 在早期研究的基础上, 近年来的新报道进一步拓展了该体系的磁性边界. 2024 年, Min 等^[28] 研究成功合成了高质量单晶高熵尖晶石铁氧体 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{FeO}_4$. 尽管存在广泛的键长变化, 该材料仍表现出亚铁磁性, 其居里温度高达约 748 K, 且磁性转变几乎没有展宽, 这归因于元素在八面体和四面体位点上的随机分布有效抑制了局域簇和短程有序的形成. 同年, Das 等^[29] 报道了等物质的量比尖晶石高熵氧化物 $(\text{Cr}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.6})\text{O}_4$, 该材料在室温以上即建立长程磁有序, 表明即使偏离等摩尔设计仍可保持强磁交换作用. 2025 年, Manivannan 等^[30] 又报道了高熵尖晶石铁氧体 $\text{CaCuMgNiZnFe}_2\text{O}_4$. 该材料的饱和磁化强度约为 42 emu/g, 显著高于其各单一组分铁氧体 CaFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 , 揭示了熵驱动交换相互作用

对磁性能的增强效果.

综上所述, 尖晶石高熵氧化物为探索构型熵、阳离子位点选择性与磁性之间的复杂关联提供了理想的研究平台. 极端化学无序在带来复杂磁电子自由能景观的同时, 也为开发具有非常规自旋电子态的新型磁性材料开辟了广阔前景. 未来的研究可进一步聚焦于通过成分工程和熵工程手段, 精细调控尖晶石高熵氧化物的磁性能, 并探索其在自旋电子器件、磁制冷及高频磁性元件等领域的潜在应用.

2.4 萤石结构高熵氧化物

萤石结构的通式可表示为 $(\text{A}_1\text{A}_2\text{A}_3\text{A}_4\text{A}_5)\text{O}_{2-\delta}$, 结构属于面心立方晶系, 阳离子构成面心立方排列, 氧离子占据全部四面体间隙位置, 形成经典的八配位阳离子与四配位阴离子的配位构型. 当多种离子半径、价态和电子构型迥异的阳离子共同填充同一阳离子亚晶格时, 体系中不仅出现了强烈的化学成分无序, 还诱导了复杂的局域晶格畸变、氧空位有序倾向以及多价态离子间的电子交互作用. 从磁学角度看, 萤石结构的阳离子亚晶格本身是一个几何阻挫的四面体格点网络, 加之高熵引入的随机占位进一步破坏了长程磁有序形成的可能性, 因而这一结构平台天然地有利于衍生自旋玻璃、短程磁关联以及受挫磁性等非常规磁基态.

萤石结构高熵氧化物的磁性研究近年来从初步的顺磁观测逐步深入到多价态调控与磁交换机制探索, 其核心在于多主元化学无序与局域电子结构对磁响应的协同影响. 早期研究发现, 在萤石结构中引入磁性离子是赋予宏观磁性的关键, 但不同组分表现出差异显著的磁基态. Kumar 等^[31] 系统研究了多个熵稳定萤石结构高熵氧化物的磁性能, 发现含锰的组分在 2—350 K 宽温区内均呈现顺磁行为, 并且拟合得到负的居里-外斯温度, 表明体系内存在主导的反铁磁相互作用. 同一研究还指出, 含 Sn 的萤石组分在块体内部呈现萤石与正交相共存的多相结构, 而表面则为单相萤石, 这种表体结构差异与 Ce 离子价态的局域波动密切相关, 并可能进一步影响宏观磁响应的均匀性. 随后, Guo 等^[32] 首次在 $(\text{HfZrTiCeLa})\text{O}_{2-x}$ 萤石结构高熵氧化物中观测到完整的低温磁滞回线, 证实该类材料在铁磁或亚铁磁有序态下可呈现非零的剩余磁化强度和矫顽力, 且磁性能对组分选择高度敏感. 当用 Y 替代 La 时, 磁有序温度和饱和磁化强度均发

生显著变化,表明稀土离子的局域磁矩与过渡金属子晶格之间存在复杂的竞争交换作用. Fang 等^[33]通过调控多价态阳离子的共存,揭示了锰离子以+2, +3, +4 多种价态同时存在于萤石晶格中,且 Ce 也呈现+4 与+3 的混合价态. 这种多价态共存直接改变了阳离子的平均离子半径和局域晶体场环境,从而调制 Mn^{2+} , Mn^{3+} 之间的双交换相互作用以及 Mn-O-Ce 超交换相互作用的强度与符号,为磁交换相互作用的工程化调控提供了前所未有的自由度. 近期综述进一步强调,萤石结构高熵氧化物中的氧空位浓度与分布是连接化学无序与磁响应的关键中间环节. Liu 等^[34]系统梳理了高熵氧化物中磁性能与氧空位、晶格畸变之间的关联规律,指出高熵效应可通过降低氧空位形成能来提升缺陷浓度,而氧空位则直接打断超交换路径并诱导局域磁矩的无序分布,从而导致自旋玻璃行为或磁阻挫态. Barber 等^[35]则从局域结构表征的角度出发,强调萤石体系中短程阳离子有序与磁性能之间的关联仍是当前理解最为薄弱的环节. 即使宏观 X 射线衍射显示单一萤石相,中子全散射和扩展 X 射线吸收精细结构谱仍可探测到显著的局域键长失配和氧亚晶格扭曲,这些局域畸变与 Mn—O—Mn 键角的统计分布共同决定了有效磁交换积分的平均值和涨落幅度,进而影响奈尔温度、居里-外斯常数以及磁化率的频率依赖特性.

根据已有研究,萤石结构高熵氧化物的磁性行为可归纳出若干观察结果. 过渡金属离子的局域磁矩及其超交换相互作用通常被认为是磁性的重要来源之一,其中 Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 等具有未满 3d 壳层的离子往往能够赋予材料宏观磁性. 与此同时,化学无序可通过调节阳离子的平均离子半径、离子半径标准差以及价态分布,对磁有序温度、有效磁矩和磁各向异性产生明显影响. 此外,多价态阳离子与氧空位的共存为磁交换相互作用的调控提供了更多可能,但也可能伴随出现复杂的磁无序或磁阻挫现象. 另一方面,表-体结构差异与局域价态波动可能导致宏观磁响应与微观局域环境之间的不一致,这给定量构效关系的建立带来了一定困难.

2.5 其他衍生结构高熵氧化物

除上述主流结构外,高熵氧化物的家族已扩张至烧绿石、层状结构,以及磁铅石等更为复杂的衍

生晶体结构中. 这些材料的共同特点在于其晶格内存在多个不同的几何配位点位,能够容纳从过渡金属到稀土元素的广泛阳离子组合,从而诱导出高度定制化的磁有序态.

烧绿石化合物的化学通式为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, 其中 A 位通常为稀土离子, B 位通常为过渡金属离子. 这种结构由角共享的 BO_6 八面体和交错排列的 A—O 多面体构成,天然具有几何阻挫的磁性网络. Silva 等^[36]报道了一种具有立方烧绿石结构的磁性氧化物 $\text{Gd}_2\text{CrSbO}_7$, 发现该材料在低温下展现出显著的亚铁磁有序性. 研究指出,由于铬离子之间的短程相互作用与钇离子的晶体场效应存在竞争,导致体系中出现了独特的格里菲斯相和肖特基异常. 通过光谱分析证实,这种复杂的磁性行为源于内部强烈的超交换相互作用. 二维蜂窝状层结构的通式为 $\text{A}_3\text{M}_2\text{XO}_6$ ($\text{A} = \text{Li}$ 或 Na ; M 表示二价过渡金属; $\text{X} = \text{Sb}$ 或 Bi)^[37]. 这类材料的磁性表现为强各向异性,磁相互作用被限制在二维平面内. 化学无序的引入不仅打乱了长程平移对称性,还改变了层间与层内的磁耦合强度,从而能够诱导出独特的磁性基态. 例如,在 $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{Tl}_2\text{SbO}_6$ ($T = \text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$) 蜂窝层状复杂氧化物体系中,通过调整 Li/Na 比例和阳离子占位无序,可以实现长程反铁磁有序 ($T_N = 10.2 \text{ K}$) 和自旋簇玻璃态之间的连续转变. 磁铅石结构的通式为 $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{A} = \text{Ba}$, Sr 等; $\text{B} = \text{Fe}$ 等). 该结构阴离子呈紧密堆积,由六方密堆和立方密堆交替重叠而成. 该类材料通常作为永磁材料使用,具有较高矫顽力. 在磁铅石铁氧体 Fe 位同时引入 Ti/Mn/Ga/In 等多种过渡金属元素之后,磁性测量显示其饱和磁化强度和矫顽力强烈依赖于温度和成分,并且由于多种磁性离子的共存,体系中出现了明显的磁结构阻挫效应^[38]. 此外,Angelo 等^[39]首次报道了具有三金红石结构的高熵氧化物 ($\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$) $\text{Ta}_{1.92}\text{O}_{6.8}$. 结构分析确认了该化合物的三金红石单相性, X 射线光电子能谱表明 Mn, Co, Ni, Cu 为+2 价, Fe 为+3 价. 磁性测量显示该体系表现出反铁磁耦合行为,在约 4 K 以下可能存在短程磁有序. 然而,零场和高场下的比热数据证实该体系不存在长程磁有序,其低能激发主要来自声子. Bhattacharya 等^[40]通过脉冲激光沉积技术在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 衬底上成功外延生长了 $(\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Sm}_{0.4}\text{Gd}_{0.4}\text{Y}_{0.4})\text{NiMnO}_6$ 双钙钛矿结构 HEO 薄膜.

尽管在稀土 A 位引入了 5 种离子的高浓度构型无序, 该薄膜仍然表现出稳健的铁磁有序, 居里温度约为 150 K. 这一居里温度与基于平均离子半径的预期值高度吻合, 表明在高度化学无序的背景下, 平均场理论对长程磁有序温度的预测依然有效.

总体来看, 这些衍生结构高熵氧化物与常规结构的磁性行为存在显著差异. 常规结构体系在化学无序程度极高时仍倾向于保持与二元氧化物类似的长程磁有序, 而烧绿石和层状结构中的几何阻挫

则抑制了长程有序的形成, 使体系倾向于短程关联或玻璃态. 金红石结构和双钙钛矿结构则分别展现了完全不同的行为, 前者在低温下仅存在短程磁关联, 后者尽管存在高浓度化学无序仍能维持稳健的铁磁有序. 这些多样性表明, 高熵氧化物的磁性并不仅取决于化学无序本身, 更与承载该无序的晶体框架密切相关. 因此, 将这些少见结构纳入高熵氧化物磁性研究的版图, 对于构建更普适的无序磁学理论框架具有重要的意义. 不同结构高熵氧化物的磁学性质对比如表 1 所示.

表 1 不同结构高熵氧化物的磁学性质对比

Table 1. Comparison of magnetic properties of HEOs with different crystal structures.

结构	材料	T_{mag}/K	Ref.
岩盐型	(MgCoNiCuZn)O	113—120	[4,9,10,12]
	(MgMnFeCoNi)O	218	[11]
	(Ni _{0.2} Mg _{0.2} Zn _{0.2} Cu _{0.2-x} Co _{0.2+x})O	117—155	[14]
钙钛矿型	La(Co _{0.2} Cr _{0.2} Fe _{0.2} Mn _{0.2} Ni _{0.2})O ₃	185	[15–17]
	Gd(Co _{0.2} Cr _{0.2} Fe _{0.2} Mn _{0.2} Ni _{0.2})O ₃	120	[17]
	Nd(Co _{0.2} Cr _{0.2} Fe _{0.2} Mn _{0.2} Ni _{0.2})O ₃	145	
	(Gd _{0.2} La _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Y _{0.2})BO ₃ ($B = \text{Co, Cr, Fe}$)	—	[18,19]
	La _{1-x} Sr _{x} (Cr _{0.2} Mn _{0.2} Fe _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2})O ₃	—	[20]
	(Gd _{0.2} La _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Y _{0.2})MnO ₃	61	[21]
	Lu(Fe _{0.2} Mn _{0.2} Co _{0.2} Cr _{0.2} Ni _{0.2})O ₃	100	[22]
	(La _{0.2} Y _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2})CrO ₃	210	[19]
	Dy(Fe _{0.2} Mn _{0.2} Co _{0.2} Cr _{0.2} Ni _{0.2})O ₃	—	[23]
	Sr(Fe _{0.2} Mn _{0.2} Co _{0.2} Ti _{0.2} V _{0.2})O ₃	—	[24]
	Ho(Ni _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.2} Mn _{0.2} Cr _{0.2})O ₃	—	[25]
尖晶石型	(Co _{0.2} Cr _{0.2} Fe _{0.2} Mn _{0.2} Ni _{0.2}) ₃ O ₄	425	[26]
	(Co _{0.2} Cu _{0.2} Mg _{0.2} Mn _{0.2} Ni _{0.2})Fe ₂ O ₄	735	[27]
	(Co _{0.2} Cu _{0.2} Fe _{0.2} Mn _{0.2} Ni _{0.2})Fe ₂ O ₄	715	
	(Co _{0.2} Cu _{0.2} Mg _{0.2} Ni _{0.2} Zn _{0.2})Cr ₂ O ₄	36	
	(Mg _{0.2} Mn _{0.2} Fe _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2})FeO ₄	748	[28]
	(Cr _{0.6} Mn _{0.6} Fe _{0.6} Co _{0.6} Ni _{0.6})O ₄	—	[29]
	CaCuMgNiZnFe ₂ O ₄	—	[30]
萤石型	Zr _{0.2} Hf _{0.2} Ce _{0.2} Sn _{0.2} Mn _{0.2} O _{2-δ}	—	[31]
	Zr _{0.2} Hf _{0.2} Ti _{0.2} Mn _{0.2} Ce _{0.2} O _{2-δ}	—	
	Zr _{0.225} Hf _{0.225} Ti _{0.225} Mn _{0.225} Ce _{0.1} O _{2-δ}	—	
	Zr _{0.2} Hf _{0.2} Ti _{0.2} Mn _{0.2} Ce _{0.1} Ta _{0.05} Fe _{0.05} O _{2-δ}	—	[32]
	(HfZrTiCeLa)O _{2-x}	—	
	(Zr _{0.2} Ti _{0.2} Ce _{0.2} Mn _{0.2} Mg _{0.2})O _{2-δ}	—	[33]
其他衍生结构	(Zr _{0.2} Ti _{0.2} Ce _{0.2} Mn _{0.2} Ca _{0.2})O _{2-δ}	—	[36]
	Gd ₂ CrSbO ₇	—	
	BaFe _{12-x} (Ti/Mn/Ga/In) _{x} O ₁₉ ($x = 1-7$)	—	[38]
	Na _{3-x} Li _{x} T ₂ SbO ₆ ($T = \text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$)	10.2	[37]
	(Mn _{0.2} Fe _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Cu _{0.2})Ta _{1.92} O _{6-δ}	—	[39]
	(La _{0.4} Nd _{0.4} Sm _{0.4} Gd _{0.4} Y _{0.4})NiMnO ₆	150	[40]

3 磁性能的调控因素

3.1 基于成分的磁性调控

基于成分的调控是调节磁性能的核心手段之一. 这种调控主要通过改变晶体结构中特定位置的阳离子种类、价态或浓度来实现, 从而直接影响磁交换相互作用、磁基态以及磁各向异性等关键参数. 这些成分调控规律在本质上受到其所依附的晶体结构框架的严格约束, 不同结构体系在超交换路径、空间配置及磁阻挫效应上存在显著的物理机制差异.

对于面心立方阳离子亚晶格构筑的岩盐结构体系 (如图 1(a) 所示), 磁性离子间主要的磁交换路径是跨越桥连氧阴离子的接近 180° 的强 $M-O-M$ 超交换作用. 根据 Goodenough-Kanamori 规则, 这种各向同性的单路径网络通常倾向于产生长程反铁磁耦合. 然而, 多主元阳离子的随机占据和局域畸变会显著加剧局域的自旋阻挫. Zinouyeva 等^[41] 采用多种 X 射线技术系统解析了原型岩盐型高熵氧化物 $Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$ 中每种化学物种对结构、电子和磁性能的贡献, 明确识别了 Cu 位点的显著 Jahn-Teller 畸变, 并检测了不同磁性元素对之间的磁激发与相互作用强度. 正是这种局域畸变破坏了单一 180° 反铁磁超交换路径的连续性, 导致 $M-O-M$ 键角发生微观扰动与局部波动, 进而加剧了系统的局域磁阻挫并抑制了长程反铁磁序. 同样基于岩盐体系, Guo 等^[12] 利用球差校正扫描透射电子显微学定量表征技术, 揭示了反铁磁岩盐型高熵氧化物 ($Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}$)O 的原子尺度结构与成分波动可协同诱导产生局域短程有序行为, 从而显著影响材料的磁学性能, 并通过调节退火温度实现了磁性能的有效调控. 在钙钛矿型高熵氧化物中, A 位和 B 位分别容纳大量稀土元素和过渡金属阳离子, 其中 BO_6 八面体的倾斜程度以及正交扭曲的程度与 Goldschmidt 容差因子存在关联. Ruan 等^[42] 采用熵工程策略制备了超薄镧基高熵钙钛矿氧化物纳米片, 通过对 B 位多种 3d 过渡金属阳离子进行精准取代与价态调控, 在低熵、中熵、高熵系列样品中实现了磁性能的系统调控.

相比于岩盐和钙钛矿体系, 尖晶石结构 (如图 1(c) 所示) 则承载着由四面体 (A 位) 和八面体

(B 位) 两种不等价配位点构成的高维多路径交换网络. 由于内并存在着强烈的 $A-O-B$, $B-O-B$ 等化学无序占位竞争, 各子晶格磁矩的不等价共线排布使其更容易表现出高温强亚铁磁或铁磁有序. Johnstone 等^[43] 系统研究了尖晶石 (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) $_3O_4$ 的磁性随非磁性 Ga 取代的变化规律, 如图 5(a)—(f) 所示. 此外, 该研究发现铁磁序高度可调, 转变温度、饱和与子晶格磁矩以及磁硬度均随 Ga 浓度发生显著变化, 并通过 X 射线吸收与磁圆二色光谱将这种磁可调性与阳离子在四面体和八面体位点上的强占位选择性关联起来. Chen 等^[44] 则合成了一系列富钴尖晶石高熵氧化物, 通过调整元素组成, 饱和磁化强度的最大调节范围从 23.5 emu/g 提升至 34.8 emu/g, 矫顽力的最大调节范围从 11 Oe 增至 60 Oe.

总体来看, 高熵氧化物的磁性能可通过精细的成分设计实现有效调控. 值得注意的是, 即使在成分固定的情况下, 合成方法的差异也会显著影响磁性能, 这是由于微观结构和化学均匀性的不同所致^[45]. 随着对高熵氧化物中原子尺度局域结构与成分波动的理解不断深入, 基于成分的磁性调控策略将持续拓展该材料在磁功能领域的应用前景.

3.2 基于应变的磁性调控

基于应变的磁性调控主要利用高熵晶格内部固有的局域点阵畸变以及外部薄膜生长过程中产生的晶格失配. 在高熵氧化物中, 由于多种半径各异的阳离子共存, 晶格会产生显著的原子位移, 这种局域应变直接改变了磁性离子间的轨道重叠程度和超交换角度. 对于薄膜材料而言, 通过选择合适的衬底进行外延生长, 可以利用界面应变场来调控磁各向异性和磁致伸缩系数. 应变调控不仅能移动磁转变温度, 还能在某些体系中诱导出母体材料所不具备的铁性特征, 实现多场耦合效应.

Zhao 等^[46] 通过在不同衬底上生长 ($Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}$) $_3O_4$ 高熵氧化物薄膜, 系统研究了 3 种应变状态对磁性的影响. 当薄膜处于弛豫状态时, 磁化行为表现为各向同性, 与块体材料相似. 在张应变作用下, 面外磁化的难度显著增加, 表现为面内易磁化. 而在压应变作用下, 薄膜则呈现出面外易磁化和迷宫状磁畴结构, 表明产生了垂直磁各向异性. 透射电子显微镜表征揭示, 该薄膜体系中存在岩盐相和尖晶石相的双相共存, 两相完全共

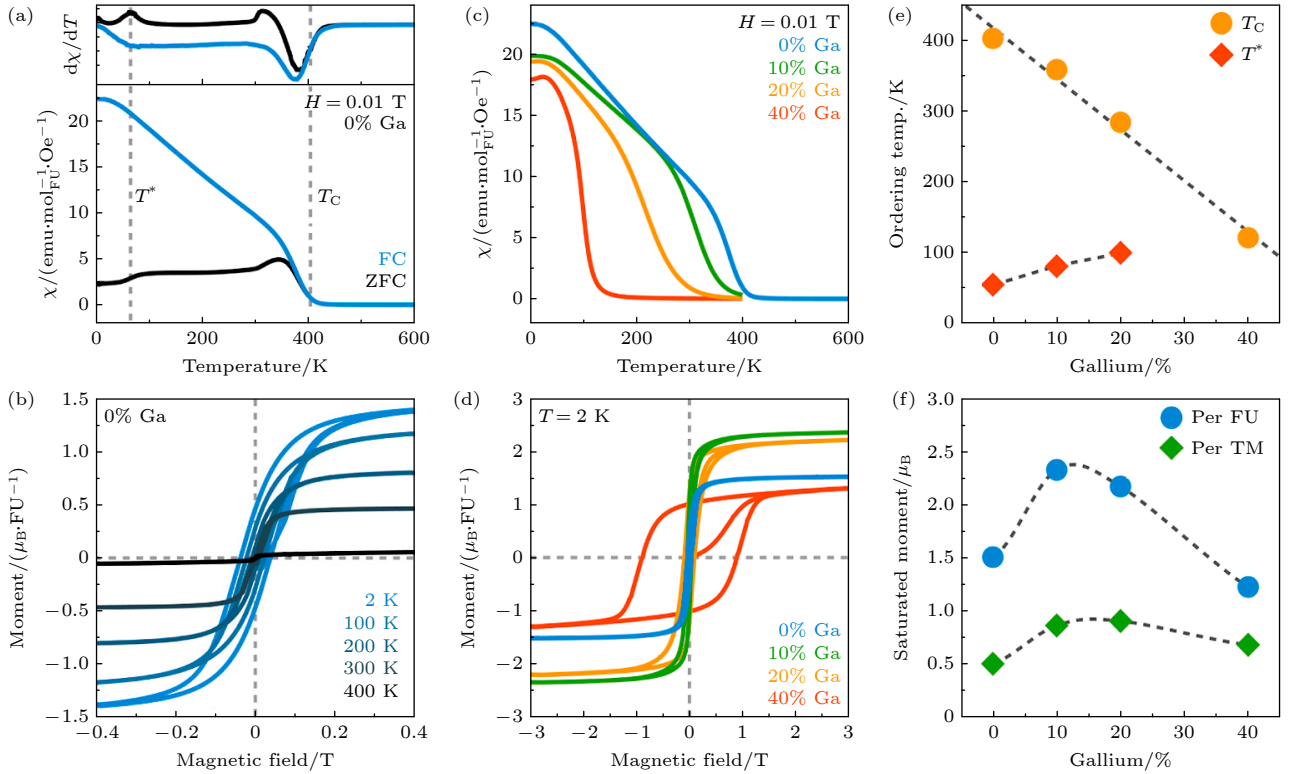


图 5 高熵尖晶石氧化物磁性能测试结果汇总^[44] (a) $(\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni})_3\text{O}_4$ 的磁化率与 (b) 磁化强度曲线, 结果显示体系在 $T_c = 403 \text{ K}$ 处进入亚铁磁序, 随后在 $T^* = 55 \text{ K}$ 处出现第 2 处异常反常峰, 且在磁有序态下表现出较小的磁滞回线, 其每化学式单元的饱和磁矩为 $1.52\mu_B$; (c) Ga 取代的高熵尖晶石氧化物的 FC 磁化率曲线与 (d) 在 $T = 2 \text{ K}$ 下的磁化强度曲线, 结果表明随着 Ga 浓度的增大, 系统的磁有序温度受到抑制, 且磁滞回线逐渐变宽; Ga 浓度对 (e) T_c 与 T^* 以及 (f) 每化学式单元和每磁性过渡金属离子饱和磁矩的调控规律交流趋势

Fig. 5. Summary of magnetic property measurements performed on the HEO spinels^[44]: (a) Magnetic susceptibility and (b) magnetization of $(\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni})_3\text{O}_4$ revealing the onset of ferrimagnetic order at $T_c = 403 \text{ K}$, followed by a second anomaly at $T^* = 55 \text{ K}$ and a small hysteresis within the ordered state with a saturated moment of $1.52\mu_B$ per FU; (c) field-cooled magnetic susceptibility and (d) $T = 2 \text{ K}$ magnetization for the Ga-substituted HEO spinels showing the suppression of the magnetic ordering temperature and a widening hysteresis with increasing Ga concentration; variation of (e) T_c and T^* and (f) saturated moment per FU and per magnetic TM with Ga concentration.

格且无明显化学偏析, 这一现象被认为是 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 外延薄膜中的普遍现象. 应变对磁性的影响还体现在具体电子结构层面. 研究发现在 $(\text{Fe, Co, Ni, Cr, Mn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物薄膜中, 衬底诱导的外延应变使得 Mn^{3+} 离子的 e_g 轨道形成不同的能级, 导致电子择优占据行为发生变化, 进而产生晶体磁各向异性效应^[47]. 此外, 对于钙钛矿型高熵氧化物锰酸盐薄膜, 衬底选择也会显著影响磁性. 沉积在 LaAlO_3 衬底上的 $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ 薄膜由于面内晶格参数沿膜厚方向发生强烈变化导致 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键几何结构改变, 其居里温度出现显著降低.

外延应变作为一种有效的外部激励, 能够在保持高熵氧化物化学复杂性的前提下选择性地稳定特定磁电子态, 通过改变晶体场分裂和局域结构实

现了磁各向异性、居里温度等磁性能的双向调控.

3.3 磁离子学和电化学调控

磁离子学和电化学调控代表了高熵氧化物研究中最具动态特征的方向, 其通过外部电压驱动氧离子或其他离子的迁移来改变材料的局部化学计量比.

在尖晶石结构的高熵氧化物 $(\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni})_3\text{O}_4$ 中, 当以非磁性的 Ga 离子部分替代原有的磁性阳离子时, 材料的铁磁有序温度、饱和磁化强度及磁硬度均会发生显著且连续的变化^[44]. 这背后的机制在于, 不同离子对特定晶格位置的选择性占据, 以及由此引发的晶格畸变, 共同决定了最终的长程磁有序状态. 此外, 通过电化学手段将高熵氧化物用作锂离子电池负极材料时, 其自身的磁响

应就实现了电极材料的便捷磁回收, 这表明了磁性与电化学功能可以协同工作^[48]. 已有研究报道岩盐 HEOs 和尖晶石型 HEOs 能够耐受可逆的锂化与脱锂过程, 而层状 HEOs 则可实现锂离子与钠离子的可逆嵌入^[49-53]. 因此, 通过电化学驱动的离子嵌入/脱出来实现磁性的稳定可逆调控具有可行性. 此外, 化学无序性可能具备独特优势, 使系统更容易抵达传统材料中难以触及的磁电自由能极小值点.

高熵氧化物磁性能的调控是一个从内在离子属性与排布出发, 并能够通过外部电化学手段加以干预的复杂系统工程. 这种多功能性不仅体现在其固有的磁性能上, 更体现在它能够与电化学储能等应用相结合.

4 总结与展望

高熵氧化物磁学的核心价值在于实现了单一晶体结构与极端化学无序的深度融合. 从岩盐到尖晶石与钙钛矿结构, 高熵效应通过构型熵驱动, 成功抑制了多组分体系的相分离, 从而在单一相中构建出极其复杂的磁性子系统. 其磁性特征表现为长程磁有序与局域随机性的独特共存, 衍生出诸如自旋倾斜、非共线自旋排布及重入式自旋玻璃等丰富物理现象. 研究证明, 通过对成分比例的精确微调、利用晶格应变场调控轨道重叠, 以及引入磁离子学手段进行电化学控制, 能够打破传统氧化物的性能极限, 实现对磁矩、各向异性及相变温度的维度化定制. 此外, Zhou 等^[54]提出的机器学习预测, 已能够根据能量凸包阈值将高熵氧化物的晶体结构高效划分为稳定、亚稳定和不稳定区域, 整体预测准确率超过 84%. 该研究不仅验证了高构型熵与低阳离子半径失配对单相结构稳定的关键作用, 还通过 SHAP 分析揭示了原子热导率差异及有限磁性原子对磁矩的调控同样影响体系稳定性, 为磁性高熵氧化物的高通量筛选与实验设计提供了重要的理论预筛选依据.

展望未来, 该领域的研究重点正由宏观物性测定转向原子尺度的局域环境调控与量子功能开发. 利用先进表征技术揭示局域化学短程有序对磁交换路径的影响, 将使材料设计从经验试错转向基于构效关系的理性预测. 特别是通过增强自旋-轨道耦合与高熵无序的协同作用, 开发具有高热稳定性

的拓扑磁结构, 已成为自旋电子学的前沿方向. 同时, 结合机器学习辅助的组分筛选, 高熵氧化物有望在低成本硬磁材料、室温磁致冷及智能传感器器件领域实现工业化突破, 引领功能材料进入由熵驱动的多维调控新时代.

参考文献

- [1] Zeng L Y, Li L F, Li K, Chen R, Luo H X 2024 *NPG Asia Mater.* **16** 60
- [2] Zhang W T, Wang X Q, Zhang F Q, Cui X Y, Fan B B, Guo J M, Guo Z M, Huang R, Huang W, Li X B, Li M R, Ma Y, Shen Z H, Sun Y G, Wang D Z, Wang F Y, Wang L Q, Wang N, Wang T L, Wang W, Wang X Y, Wang Y H, Yu F J, Yin Y Z, Zhang L K, Zhang Y, Zhang J Y, Zhao Q, Zhao Y P, Zhu X D, Sohail Y, Chen Y N, Feng T, Gao Q L, He H Y, Huang Y J, Jiao Z B, Ji H, Jiang Y, Li Q, Li X M, Liao W B, Lin H J, Liu H, Liu Q, Liu Q F, Liu W D, Liu X J, Lu Y, Lu Y P, Ma W, Miao X F, Pan J, Wang Q, Wu H H, Wu Y, Yang T, Yang W M, Yu Q, Zhang J Y, Chen Z G, Mao L, Ren Y, Shen B L, Wang X L, Jia Z, Zhu H, Wu Z D, Lan S 2024 *Rare Met.* **43** 4639
- [3] Ying T, Yu T, Qi Y, Chen X, Hosono H 2022 *Adv. Sci.* **9** 2203219
- [4] Rost C M, Sachet E, Borman T, Moballeghe A, Dickey E C, Hou D, Jones J L, Curtarolo S, Maria J P 2015 *Nat. Commun.* **6** 8485
- [5] S E C 1932 *Nature* **130** 490
- [6] Goodenough J B 1955 *Phys. Rev.* **100** 564
- [7] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [8] Sarkar A, Kruk R, Hahn H 2021 *Dalton Trans.* **50** 1973
- [9] Jimenez-Segura M P, Takayama T, Bérardan D, Hoser A, Reehuis M, Takagi H, Dragoe N 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 122401
- [10] Frandsen B A, Petersen K A, Ducharme N A, Shaw A G, Gibson E J, Winn B, Yan J, Zhang J, Manley M E, Hermann R P 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 074405
- [11] Pu Y, Moseley D, He Z, Pitike K C, Manley M E, Yan J, Cooper V R, Mitchell V, Peterson V K, Johannessen B, Hermann R P, Cao P 2023 *Sci. Adv.* **9** eadi8809
- [12] Guo N, Gao H, Fu Q Q, Gong Y, Wang D, Zheng Q 2025 *ACS Nano* **19** 20923
- [13] Kirakosyan H, Sargsyan A, Grigoryan Y, Sheardy A T, Manukyan K, Zakaryan M, Gyulasaryan H, Quesada A, Granados-Miralles C, Aydinian S, Kharatyan S 2025 *Chem. Eng. J.* **524** 168976
- [14] Oliveira-Filho R M, Alves R F, Raimundo R A, da S. Hortêncio J, Lopes C M S, Nascimento E P, Araújo A J M, Loureiro F J A, Gomes U U, Medeiros E S, Morales M A, Macedo D A, Menezes R R 2025 *Appl. Surf. Sci.* **682** 161593
- [15] Witte R, Sarkar A, Velasco L, Kruk R, Brand R A, Eggert B, Ollefs K, Weschke E, Wende H, Hahn H 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 185109
- [16] Zhivulin V E, Trofimov E A, Gudkova S A, Pashkeev I Y, Punda A Y, Gavriljak M, Zaitseva O V, Taskaev S V, Podgornov F V, Darwish M A, Almessiere M A, Slimani Y, Baykal A, Trukhanov S V, Trukhanov A V, Vinnik D A 2021 *Nanomaterials* **11** 1014
- [17] Witte R, Sarkar A, Kruk R, Eggert B, Brand R A, Wende H, Hahn H 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 034406

- [18] Krawczyk P A, Jurczyszyn M, Pawlak J, Salamon W, Baran P, Kmita A, Gondek L, Sikora M, Kapusta C, Strączek T, Wyrwa J, Żywczak A **2020** *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 3211
- [19] Li W, Cui Y, Zhao Y, Chen Y **2023** *J. Supercond. Novel Magn.* **36** 1413
- [20] Mazza A R, Skoropata E, Lapano J, Zhang J, Sharma Y, Musico B L, Keppens V, Gai Z, Brahlek M J, Moreo A, Gilbert D A, Dagotto E, Ward T Z **2021** *Phys. Rev. B* **104** 094204
- [21] Qin J, Wen Z, Ma B, Wu Z, Lv Y, Yu J, Zhao Y **2024** *J. Magn. Magn. Mater.* **597** 172010
- [22] Farhan A, Cocconcelli M, Stramaglia F, Kuznetsov N, Flajšman L, Wyss M, Yao L, Piamonteze C, van Dijken S **2023** *Phys. Rev. Mater.* **7** 044402
- [23] Cocconcelli M, Miertschin D, Regmi B, Crater D, Stramaglia F, Yao L, Bertacco R, Piamonteze C, van Dijken S, Farhan A **2024** *Phys. Rev. B* **109** 134422
- [24] Regmi B, Miertschin D, Cocconcelli M, Stramaglia F, Crater D, Yao L, Piamonteze C, van Dijken S, Farhan A **2024** *AIP Adv.* **14** 025023
- [25] Regmi B, Cocconcelli M, Miertschin D, Salinas D P, Panchal G, Kandel P, Pandey K, Ogunniranye I, Mueller R, Yao L, Valvidares M, van Dijken S, Farhan A **2025** *J. Magn. Magn. Mater.* **613** 172673
- [26] Dąbrowa J, Stygar M, Mięka A, Knapik A, Mroccka K, Tejchman W, Danielewski M, Martin M **2018** *Mater. Lett.* **216** 32
- [27] Musicó B, Wright Q, Ward T Z, Grutter A, Arenholz E, Gilbert D, Mandrus D, Keppens V **2019** *Phys. Rev. Mater.* **3** 104416
- [28] Min L, Barber J P, Wang Y, Gayathri Ayyagari S V, Niculescu G E, Krysko E, Bejger G R, Miao L, Lee S H, Zhang Q, Alem N, Rost C M, Mao Z **2024** *J. Am. Chem. Soc.* **146** 24320
- [29] Das R, Ghosh D, Bhattacharya S, Chowdhury S, M V, Singh A P, Ghosh S, Gayen A, Seikh M M **2024** *J. Phys. Chem. C* **128** 14168
- [30] Manivannan E, Kanagaraj M, Kalaivani S, Arumugam H, Kannan S **2025** *Inorg. Chem.* **64** 24143
- [31] Kumar A, Bérardan D, Brisset F, Dragoe D, Dragoe N **2023** *J. Mater. Chem. A* **11** 14320
- [32] Guo F, Hu Y, Zhang W, Zhang X, Zhang R, Liu T **2024** *Mater. Charact.* **217** 114337
- [33] Fang S, Luo H, Li C, Yang T, Yu L, Li D, Wu J, Ju T, Liao C, He W **2025** *Ceram. Int.* **51** 55613
- [34] Liu C, Li S, Zheng Y, Xu M, Su H, Miao X, Liu Y, Zhou Z, Qi J, Yang B, Chen D, Nan C W, Lin Y H **2025** *Prog. Mater. Sci.* **148** 101385
- [35] Barber J P, Deary W J, Titus A N, Bejger G R, Almishal S S I, Rost C M **2025** *Mater. Horiz.* **12** 10453
- [36] Silva R S, Rodrigues J E, Santos C, Sahle C, Serrano-Sánchez F, Andersen H L, Gainza J, Skorynina A, Biskup N, Nemes N M, Passamani E C, Martínez J L, Ferreira N S, Alonso J A **2025** *Commun. Mater.* **7** 6
- [37] Nalbandyan V B, Vasilchikova T M, Evstigneeva M A, Vasiliev A N, Shukaev I L **2024** *Inorg. Chem.* **63** 5012
- [38] Yao Y, Zhivulin V E, Zykova A R, Cherkasova N A, Vinnik D A, Trofimov E A, Gudkova S A, Zaitseva O V, Taskaev S V, Alyabyeva L N, Gorshunov B P, Gurchenko A A, Lu S, Trukhanov S V, Trukhanov A V **2023** *Ceram. Int.* **49** 31549
- [39] Angelo G, Klivansky L, Philbrick J G, Kong T, Zhang J, Gui X **2025** *Inorg. Chem.* **64** 3196
- [40] Bhattacharya N, Dokala R K, Chowdhury S, Joshi S C, Dey S, Dey J K, Nandy S, Pérez-Salinas D, Valvidares M, Hoesch M, Mathieu R, Middey S **2026** *Commun. Mater.* **7** 130
- [41] Zinouyeva M, Fracchia M, Maranini G, Coduri M, Impelluso D, Brookes N B, Grilli L, Kummer K, Rosa F, Aramini M, Ghiringhelli G, Ghigna P, Moretti Sala M **2026** *J. Mater. Chem. A* **14** 1221
- [42] Ruan M, Wu Y, Liu B, Fan Y, Li C, Wang C, Cai Z X, Sun H, Wan J **2026** *Appl. Phys. Lett.* **128** 111910
- [43] Johnstone G H J, González-Rivas M U, Taddei K M, Sutarto R, Sawatzky G A, Green R J, Oudah M, Hallas A M **2022** *J. Am. Chem. Soc.* **144** 20590
- [44] Chen C, Yang Y, Zhang Y, Chen D, Li H, Meng Y, Zhang Z **2023** *Mater. Today Commun.* **37** 107497
- [45] González-Rivas M U, Aamlid S S, Rutherford M R, Freese J, Sutarto R, Chen N, Villalobos-Portillo E E, Castillo-Michel H, Kim M, Takagi H, Green R J, Hallas A M **2024** *J. Am. Chem. Soc.* **146** 26048
- [46] Zhao Z, Jaiswal A K, Wang D, Wollersen V, Xiao Z, Pradhan G, Celegato F, Tiberto P, Szymczak M, Dabrowa J, Waqar M, Fuchs D, Pan X, Hahn H, Kruk R, Sarkar A **2023** *Adv. Sci.* **10** 2304038
- [47] Ke W E, Chen J W, Liu C E, Ku Y C, Chang C F, Shafer P, Lin S J, Chu M W, Chen Y C, Yeh J W, Kuo C Y, Chu Y H **2024** *Adv. Funct. Mater.* **34** 2312856
- [48] Zhao S, Rezaei A, Fray D J, Kamali A R **2024** *Chem. Eng. J.* **499** 156230
- [49] Wang J, Cui Y, Wang Q, Wang K, Huang X, Stenzel D, Sarkar A, Azmi R, Bergfeldt T, Bhattacharya S S, Kruk R, Hahn H, Schweidler S, Brezesinski T, Breitung B **2020** *Sci. Rep.* **10** 18430
- [50] Zhao C, Ding F, Lu Y, Chen L, Hu Y S **2020** *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 264
- [51] Wang D, Jiang S, Duan C, Mao J, Dong Y, Dong K, Wang Z, Luo S, Liu Y, Qi X **2020** *J. Alloys Compd.* **844** 156158
- [52] Sarkar A, Velasco L, Wang D, Wang Q, Talasila G, de Biasi L, Kübel C, Brezesinski T, Bhattacharya S S, Hahn H, Breitung B **2018** *Nat. Commun.* **9** 3400
- [53] Lun Z, Ouyang B, Kwon D H, Ha Y, Foley E E, Huang T Y, Cai Z, Kim H, Balasubramanian M, Sun Y, Huang J, Tian Y, Kim H, McCloskey B D, Yang W, Clément R J, Ji H, Ceder G **2021** *Nat. Mater.* **20** 214
- [54] Zhou Q C, Wang C C, Wang L Y, Wang Z Z, Qiu M, Dong M D, Yu Y **2026** *Chin. Phys. Lett.* **43** 050801

SPECIAL TOPIC—Quantum magnetism

Research progress in the magnetic properties of high-entropy oxides^{*}LI Yucheng¹⁾ ZENG Lingyong¹⁾ LUO Huixia^{1)2)3)4)†}¹⁾ (School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)²⁾ (State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)³⁾ (Key Laboratory of Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)⁴⁾ (Guangdong Provincial Key Laboratory of Magnetoelectric Physics and Devices, Guangzhou 510275, China)

(Received 23 April 2026; revised manuscript received 24 May 2026)

Abstract

High entropy oxides (HEOs) have emerged as a unique platform in magnetism research, where maximized configurational entropy stabilizes single phase solid solutions despite extreme chemical disorder. This review systematically summarizes recent advances in the magnetic properties of HEOs across various crystal structures, including rocksalt, fluorite, spinel, perovskite, and several derivative structures. We first discuss the fundamental magnetic interactions in HEOs, emphasizing the competition among superexchange, double exchange, and antisymmetric exchange, all of which are strongly modulated by local lattice distortions and cation randomness. Then, we present a structure dependent analysis of magnetic behaviors. Rocksalt HEOs exhibit robust long-range antiferromagnetic order. Spinel HEOs show high temperature ferrimagnetism with strong tunability. Perovskite HEOs display complex spin glass behavior, exchange bias effects, and rare earth transition metal coupling. Fluorite HEOs host geometrically frustrated magnetism and short-range magnetic correlations. Key modulation strategies are evaluated, including composition engineering, epitaxial strain, magnetoionics, and electrochemical ion insertion. These approaches enable continuous control of magnetic transition temperature, saturation magnetization, and anisotropy. A central finding is that long range magnetic order can robustly coexist with local chemical randomness in HEOs, leading to unconventional states such as spin canting, non collinear spin textures, and reentrant spin glass behavior. The core innovation lies in decoupling key magnetic parameters from the constraints of conventional binary oxides, allowing property by design in a single-phase lattice. Future challenges include atomic scale characterization of short-range order, exploration of quantum spin liquid states in frustrated HEO lattices, and development of high performance magnetocaloric materials. This review provides valuable insights for entropy driven magnetic functional materials.

Keywords: high entropy oxides, magnetic properties, crystal structure, configurational entropy**DOI:** 10.7498/aps.75.20260580**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260580

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274471, 12404165), the Science and Technology Program-International Science and Technology Cooperation Field of Guangdong Province, China (Grant No. 2025A0505020045), the Major Program of Basic Research of Guangdong Province, China (Grant No. 2025B0303000004), the Basic and Applied Basic Research Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2025A1515010311), the Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2024A04J6415), the Open Research Fund of State Key Laboratory of Quantum Functional Materials, China (Grant No. QFM2025KF004), the State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies of Sun Yat-Sen University, China (Grant No. OEMT-2024-ZRC-02), the Research Center for Magnetoelectric Physics of Guangdong Province, China (Grant No. 2024B0303390001), and the Key Laboratory of Magnetoelectric Physics and Devices of Guangdong Province, China (Grant No. 2022B1212010008).

[†] Corresponding author. E-mail: luohx7@mail.sysu.edu.cn

高熵氧化物磁性的研究进展

李裕程 曾令勇 罗惠霞

Research progress in the magnetic properties of high-entropy oxides

LI Yucheng ZENG Lingyong LUO Huixia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 190709 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260580

CSTR: 32037.14.aps.75.20260580

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260580>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

关联氧化物电输运特性和磁学性质的设计与调控

Design and manipulation of electrical transport and magnetic properties in correlated oxides

物理学报. 2026, 75(15): 190709 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260319>

含重稀土元素的 $(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{MnO}_3$ (Ln = Dy, Ho, Er)高熵钙钛矿陶瓷的制备及磁学性能

Preparation and magnetic properties of $(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{MnO}_3$ (Ln = Dy, Ho, Er) high-entropy perovskite ceramics containing heavy rare earth elements

物理学报. 2025, 74(13): 138101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250256>

三层镍氧化物高温超导研究进展

Research progress of high-temperature superconductivity in trilayer nickelate

物理学报. 2025, 74(22): 227402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251258>

熵调控的 $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$ 金属间化合物的结构与室温磁性能

Structures and room-temperature magnetic properties of entropy-modulated $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$ based intermetallic compounds

物理学报. 2023, 72(10): 107501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221995>

外场对拓扑相变氧化物薄膜物性的调控研究进展

Research progress of control of physical properties of topological phase change oxide films by external field

物理学报. 2023, 72(9): 096801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222266>

紫精金属配合物 $[\text{Co}(\text{BPYBDC})(\text{H}_2\text{O})_5](\text{BDC})\text{H}_2\text{O}$ 的高压结构稳定性和光电性能

High-pressure structural stability and photoelectric properties of viologen metal complex $[\text{Co}(\text{BPYBDC})(\text{H}_2\text{O})_5](\text{BDC})\text{H}_2\text{O}$

物理学报. 2026, 75(3): 096801 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251347>