



电荷媒介的磁电耦合：从铁电场效应到电荷序铁电体

安明 董帅

Charge-mediated magnetoelectricity: from ferroelectric field effect to charge-ordering ferroelectrics

An Ming Dong Shuai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217502 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201193

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201193>

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

多阶有序钙钛矿多铁性材料的高压制备与物性

High pressure synthesis and physical properties of multiferroic materials with multiply-ordered perovskite structure

物理学报. 2018, 67(15): 157505 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180878>

异常双钙钛矿 A₂BB'O₆氧化物的多铁性

Multiferroic properties of exotic double perovskite A₂BB' O₆

物理学报. 2018, 67(15): 157510 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180817>

Ruddlesden-Popper结构杂化非本征铁电体及其多铁性

Hybrid improper ferroelectricity and multiferroic in Ruddlesden-Popper structures

物理学报. 2018, 67(15): 157503 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180317>

多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

Oxygen vacancies induced tuning effect on physical properties of multiferroic perovskite oxide thin films

物理学报. 2018, 67(15): 156101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181028>

激发态电荷转移有机体的多铁性研究

Excited charge-transfer organics with multiferroicity

物理学报. 2018, 67(15): 157509 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180759>

复合多铁链的磁电耦合行为与外场调控

Magnetoelectric coupling and external field modulation of a composite multiferroic chain

物理学报. 2018, 67(24): 247501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181561>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

电荷媒介的磁电耦合: 从铁电场效应到电荷序铁电体*

安明 董帅†

(东南大学物理学院, 南京 211189)

(2020年7月24日收到; 2020年8月11日收到修改稿)

磁电耦合效应是百年铁电领域中新兴的科学话题和前沿难点. 包含两种及以上铁性序的多铁性材料则是追求本征强磁电耦合的理想体系, 其展现了丰富的物理性质, 蕴含着很高的应用潜力. 作为关联电子大家的一个分支, 多铁性材料体系也涉及电荷、自旋、轨道, 以及晶格多重自由度. 但过往的磁电耦合研究对自旋与晶格自由度关注最多, 却往往忽略了其中的电荷自由度. 实际上, 电荷自由度可以在磁电耦合中扮演重要的媒介作用. 本文将介绍异质结中的铁电场效应和单相多铁性材料中的电荷序所涉及的磁电耦合物理机制, 以及回顾作者近年来在此方向上的若干尝试, 希望能为本领域的研究者提供一些参考.

关键词: 多铁性, 磁电耦合, 场效应, 电荷序**PACS:** 75.85.+t, 77.84.-s**DOI:** 10.7498/aps.69.20201193

1 引言

铁磁体和铁电体作为重要的铁性功能材料, 在信息存储、传感器、换能器等功能器件领域应用广泛, 有着重要的地位, 并催生出“自旋电子学”、“铁电物理学”等新兴学科. 高集成度电子元件的飞速发展, 对器件小型化、多功能化、低功耗化的需求日益迫切, 人们希望能够研发出具有两种或多种功能性质的新材料, 并由此设计出一系列集多种功能特性于一身且能够交叉调控的新型器件.

多铁性材料同时具有两种或以上铁性有序 (通常是磁性和铁电性), 并有望通过晶格、电荷、自旋及轨道自由度实现相互耦合, 因而获得了研究者的重点关注, 极有可能在未来多功能器件应用中扮演重要角色. 例如, 目前磁存储技术中仍需要借助线圈电流产生磁场实现磁写入, 导致高能耗并占用较大体积. 如果能通过电场操控磁矩翻转实现电写

磁读, 则可以进一步提高存储密度, 提升读写速度, 并有效降低能耗.

但要实现这样的目标并不容易. 在长达半个多世纪的追求探索中, 研究者逐渐发现磁性和铁电性缺乏内禀联系, 甚至在量子层面上是互斥的^[1]. 即使在少数多铁性体系中勉强实现了磁性与铁电性的共存, 也并不意味着一定能够获得较强的磁电耦合效应. 因此, 在经历了初期 Cr_2O_3 开启的磁电效应研究热潮之后, 该领域的研究热情逐渐褪去. 经过不懈努力, 磁电材料及其物理性能的研究才在本世纪初迎来了希望的曙光. 2003年单相多铁性材料 BiFeO_3 ^[2] 和 TbMnO_3 ^[3] 的成功制备和其中展现出的突出性能极大地激发了多铁性材料和磁电物理领域的研究热情, 吹响了磁电耦合研究复兴的号角.

以 BiFeO_3 , TbMnO_3 为代表的单相多铁性材料具有本征铁性, 但其中磁电性能或者磁电耦合不甚理想, 很难实现室温强磁电耦合功能. 而由铁电

* 国家自然科学基金 (批准号:11834002, 11674055) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sdong@seu.edu.cn

和铁磁材料组成的多相复合材料则可以获得较好的磁性、铁电性, 并通过界面处的应力应变、磁交换、电极化等因素可实现磁电耦合功能, 这为磁电耦合研究提供了更加灵活多样的选择. 在过往十余年间, 全世界科研工作者取得了很大的进展, 在此不多赘述. 有兴趣的读者可参阅代表性综述^[4–10]及其中引用的文献.

过往对单相多铁性材料和磁电异质结的研究, 已经揭示了诸多不同机制的磁电耦合物理. 其中大多数情况, 要么是基于自旋序的磁致铁电体系, 要么是基于晶格畸变/应力的各种体系, 在其中自旋轨道耦合作用经常扮演着重要角色. 而电子最基本的电荷自由度却往往被忽略. 一个可能的原因是铁电体的绝缘性要求: 在绝缘体中电荷基本都是“束缚”的, 因此无从发挥. 但实际上, 在磁电耦合相关的铁电材料中, 电荷自由度也可以发挥关键性的作用, 提供有价值的功能调控特性. 尤其是在磁电异质结界面处, 借助电荷自由度进行磁电耦合调控可能是最强有力的途径. 本文将结合作者近年的相关工作, 介绍电荷媒介的磁电耦合物理.

2 铁电场效应

场效应在半导体器件中已经得到了广泛应用, 是其中最关键的物理效应之一. 简单地说, 就是通过施加栅极电压, 电场吸引电子或者空穴聚集在栅极附近, 从而改变半导体通道的载流子和导电性. 如果把栅极换成铁电体, 把半导体通道换成磁性材料, 则可以实现类似的铁电场效应调控的磁电耦合. 相比于栅极电压的场效应, 铁电场效应还具有非挥发性的优点.

某些磁性材料的局域磁矩、自旋极化状态, 甚至基态磁相, 都与载流子浓度密切相关. 而外电场抑或铁电极化场都可以改变局部电荷密度分布, 进而调控材料中的磁性. 因此, 通过构筑铁电体-磁体异质结, 借助电荷这一媒介, 可以实现铁电极化场效应调控的磁电耦合. 图 1 是磁电异质结中铁电场效应示意图^[11]. 当铁电极化背离异质结界面时, 界面处积聚空穴; 而当铁电极化指向界面时, 则会在界面处积聚电子.

实际上早在 2006 年, Duan 等^[12]就理论预言了 Fe/BaTiO₃ 磁电异质结界面处由铁电场效应导致的磁电耦合. BaTiO₃ 的铁电极化引起界面处电

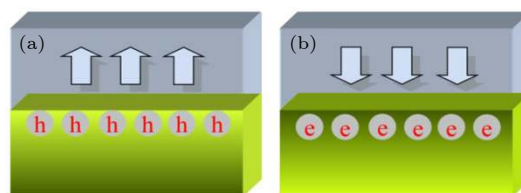


图 1 铁电场效应示意图(箭头表示铁电极化的方向) (a) 极化向上时, 界面处吸引空穴; (b) 极化向下时, 界面处吸引电子; 即极化翻转导致界面处局域电荷重新分布^[11]

Fig. 1. Sketch of ferroelectric-field effect: (a) When the ferroelectric polarization (as denoted by arrows) is upward, holes are attracted at the interface; (b) in contrast, electrons will gather at the interface when the polarization is reversed^[11].

荷的不对称分布, 使得 Fe 层上下界面处原子磁矩发生了变化. 2008 年 Duan 等^[13]又将上述研究推广至 Ni 和 Co 等磁性金属, 并预言铁电场效应不仅会改变薄膜表面磁性还会引起磁晶各向异性的变化. 同样在 2008 年, Rondinelli 等^[14]提出了载流子媒介的磁电效应 (carrier-mediated magnetoelectricity) 这个概念. 之后不久, 多个研究组实验制备并观测到了 Fe/BaTiO₃ 界面处的磁电耦合现象, 验证了上述预言^[15,16]. 但是由于磁性金属中存在大量载流子, 屏蔽铁电极化的电荷仅局域于一个原胞厚度内, 且调控所需电场很大 (如 1 V/Å), 磁电耦合总体效果相对较弱, 这些因素无疑对样品制备和测试提出了严苛的要求.

如果所选择的磁性材料是关联电子体系, 且基态正好位于磁性相界附近, 则铁电极化场调控的局域电荷重新分布有可能触发磁相变, 从而展现出更加显著的磁电耦合效应. 钙钛矿锰氧化物中存在着丰富的磁相, 是最早被用于构建磁电异质结的磁性材料. 通过铁电极化场调节界面附近锰氧化物载流子浓度, 起到等效掺杂的效果, 可以在接近磁相变临界点处诱导铁磁、反铁磁、亚铁磁序等多种磁序之间的相变调控^[17,18].

2009 年 Burton 和 Tsymbal^[19]通过第一性原理计算预言 La_{1-x}A_xMnO₃/BaTiO₃ (A 代表碱土元素) 体系中存在较强的磁电耦合. 计算采用的锰氧化物掺杂浓度为 $x = 0.5$, 接近 La_{1-x}A_xMnO₃ 体系的铁磁和反铁磁相界. 结果表明, BaTiO₃ 的铁电极化能够显著改变界面处 La_{1-x}A_xMnO₃ 的载流子浓度进而导致铁磁-反铁磁相变. 如图 2 所示, 当 BaTiO₃ 中的极化方向指向 La_{1-x}A_xMnO₃ 时, 场效应导致界面处电子积聚, 费米能位置显著上移, 层

内磁性呈现出铁磁态; 而当 BaTiO_3 极化反向背离 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 时, 界面处空穴积聚, 费米能位置下移, 层内磁性呈现出反铁磁态, 导致较大的磁矩变化和较强的磁电耦合效应.

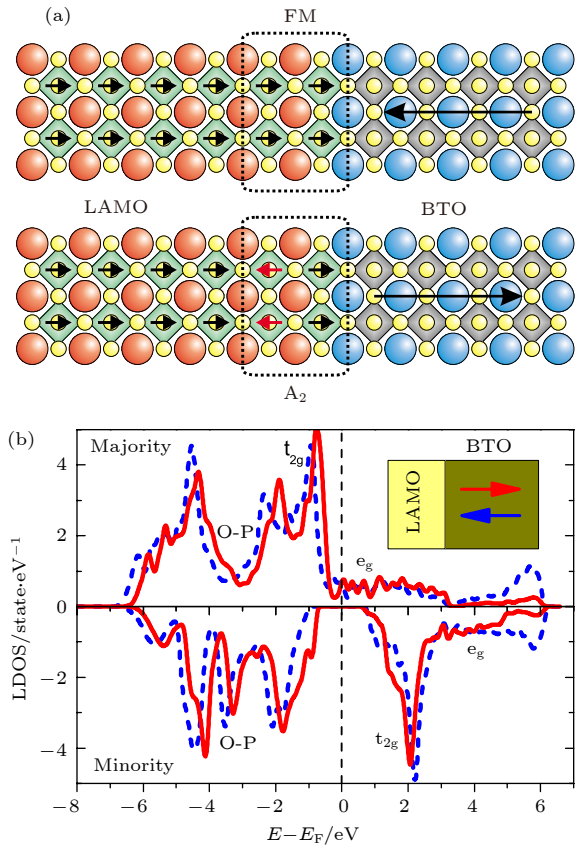


图 2 (a) $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ (001) 异质结构示意图, 界面处 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (LAMO)(虚线框区域) 随着 BaTiO_3 (BTO) 极化方向 (黑色箭头所示) 翻转, 从铁磁态转变为 A 型反铁磁态; (b) 界面处锰氧化物的局域态密度随着 BaTiO_3 极化方向翻转而变化 (极化指向界面时, 蓝色虚线表示; 极化背离界面时, 红色实线)^[19]

Fig. 2. (a) Interfacial magnetic transition induced by charge redistribution at the $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ interface. Specifically, the local moments of Mn (denoted by small arrows) close to the interface change from parallel to antiparallel as the polarization of BaTiO_3 (denoted by large arrows) is reversed; (b) the spin-resolved local density of states of the interfacial $\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ varies with the ferroelectric field direction of BaTiO_3 , shifting downwards (blue dashed line) or upwards (red solid line) as the polarization pointing to or away from the interface, respectively^[19].

实验上, Molegraaf 等^[20] 和 Vaz 等^[21,22] 在 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 异质结中先后分别观测到了由 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 极化诱导的磁相变, 如图 3(a)—(c) 所示. 该相变仅仅局限于界面处几个原子层厚的锰氧化物薄膜中, 其余部分磁性并未受到铁电极化翻转的影响^[22–24], 这一现象也与上述

理论预言相符. 2013 年 Yi 等^[25] 在 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 异质结界面处观测到了受 BiFeO_3 极化调控的磁电耦合效应, 界面处极化导致的电荷重组引发 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 层内反铁磁-铁磁相变, 并通过磁交换作用在 BiFeO_3 界面层中诱导磁矩倾斜, 最终导致界面处显著的磁矩变化. $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 异质结界面电荷密度及自旋结构如图 3(d) 所示.

为了更好地理解这种磁电耦合效应背后的物理机制, Dong 等^[26] 构建了基于双轨道双交换的铁电场效应微观模型, 用以分析铁电-锰氧化物异质结中铁电场效应在磁相变中的作用.

该模型模拟结果如图 4 所示, 电荷重新分布是界面处一至两个原子层内磁相变的主要诱因, 并由此导致了 (局部的) 较强的磁电耦合效应. 该结论不仅与上述基于第一性原理计算的结果一致, 还得到了实验验证^[27].

为了克服上述铁电场效应有效区域小的局限性, 增强整体的磁电耦合响应, 基于上述模型, Dong 和 Dagotto 等^[11] 设计了一种由双层锰氧化物和铁电材料 (如 BaTiO_3) 构成的磁电超晶格. 因为其磁性层仅有两层, 因此铁电场效应可以完全浸入. 并且其中 MnO_2 层上下界面被设计成非对称结构, 分别为 n 型和 p 型. 如图 5 所示, 该非对称界面使得两层 MnO_2 具有不同的静电势, 乃至不同的 e_g 电子浓度. 而铁电极化如果指向 n 型界面, 则在非对称界面导致的内建电场基础上进一步增大 MnO_2 层间静电势差, 进而加剧电荷分布的不均匀性. 反之, 当铁电极化指向 p 型界面时, 界面内建电场和铁电极化场部分或完全抵消, MnO_2 层电荷趋于均匀分布. 这种电荷浓度分布的调控可以实现完全的铁磁相与亚铁磁相的开关, 理论预测其电控磁化强度开关比可高达 90% 以上, 同时其工作温度有望提升至室温. 这些优势无疑为磁电功能器件的设计开发和实际应用带来了希望.

上述铁电场效应诱导电荷重新分布产生的磁电耦合效应, 能改变磁化强度甚至磁相, 但无法翻转磁化方向. 这是由磁性的基本对称性决定的: 磁性破坏时间反演对称, 但铁电的翻转并不牵涉时间反演, 因此无法和磁性方向联系起来. 针对这一问题, Weng 等^[28] 提出了一种新的物理机制, 通过铁电极化 P 、反铁磁序 L 、亚铁磁磁化 M 三项耦合 ($\nabla \cdot P)(L \cdot M)$, 实现铁电控制净磁化强度翻转的功能.

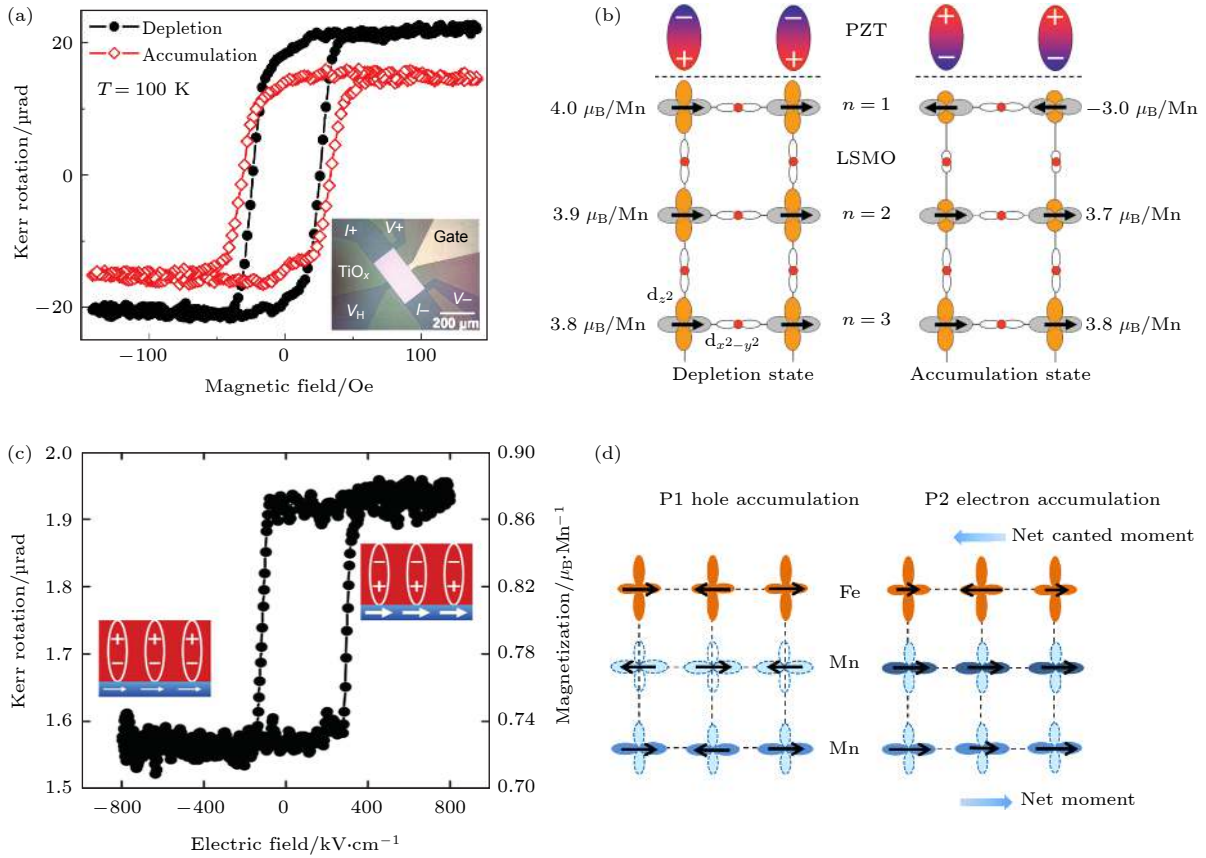


图 3 (a) 100 K 时 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 不同极化方向下 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 在面内 $[100]$ 方向上测得的磁滞回线; (b) 异质界面处受极化翻转调制的自旋结构示意图 (黑色箭头, Mn 离子自旋方向; n , 界面开始的 Mn 离子层数^[20]); (c) 100 K 时受外电场调控的磁响应曲线^[21]; (d) $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 界面电荷密度及自旋结构示意图^[25]

Fig. 3. (a) Magnetic hysteresis curves of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ along $[100]$ direction taken at 100 K as the $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ polarization points down into (black dots) or away from (red hollow diamonds) the interface; (b) sketch of the spin configurations of interfacial Mn for the two polarization states of $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$. The schematic change of Mn and O orbital states are shown along with the layer-resolved magnetic moment. The spin orientation of Mn are denoted by arrows^[20]; (c) magneto-electric hysteresis curve taken at 100 K which is obviously manipulated by the external electric field^[21]; (d) sketch of the interfacial charge distribution and spin structure of $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (denoted by arrows with different size)^[25].

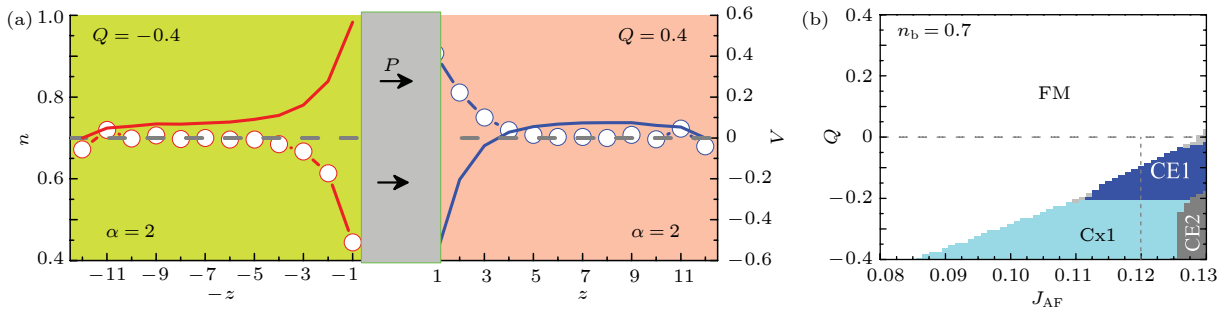


图 4 (a) 铁电-锰氧化物异质结模型模拟结果: 铁电极化 (灰色区域) 调节界面处静电势 (线) 和 Mn 上 e_g 电子密度分布 (点线); (b) 铁电调控磁性相图: 从铁磁基态出发, 加大铁电极化 (Q , 负值代表极化方向背离界面), 可以诱发界面反铁磁相 (如 CE1, Cx1)^[26]

Fig. 4. (a) Schematic of the interfacial electrostatic potential (lines without dots) and the corresponding curve of Mn's e_g charge density (line with dots), with the original density (dashed lines) for reference. The typical polarization cases (left: $Q = -0.4$, right: $Q = 0.4$) are shown for better illustration. The sandwiched ferroelectric gate and its polarization are also drafted. (b) Ferroelectric field dependent ground-state phase diagram for the interfacial layers. In addition to the intrinsic ferromagnetic phase, there are many antiferromagnetic orders (such as CE1 and Cx1)^[26].

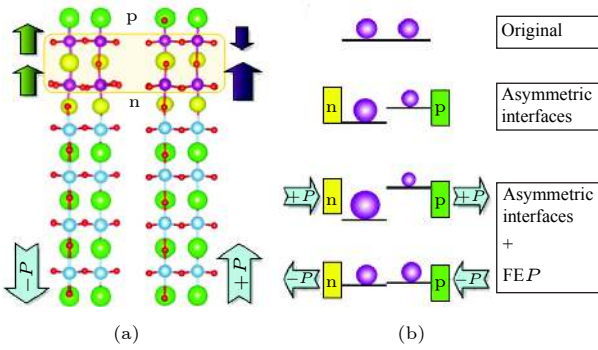


图 5 (a) 锰氧化物-铁电 BaTiO₃ 超晶格结构示意图 (黄色小球代表三价稀土金属元素和二价碱土金属元素的混合; Ba, Mn, Ti, O 分别用绿色、紫色、蓝绿色和红色表示; +P 和 -P 箭头代表铁电极化方向; 绿色箭头代表 (铁磁相) 自旋; 紫色箭头代表 (亚铁磁相) 自旋); (b) 不同 MnO₂ 层中 Mn 的 e_g 电荷密度 (用紫色球体大小区分) 以及相应静电势 (黑色横线) 示意图^[11]

Fig. 5. (a) The superlattice structure composed of manganese and ferroelectric titanate. The Ba, O, Ti, Mn, and the mixture of trivalent and divalent cations are denoted by green, red, cyan, purple, and yellow balls. The n/p-type interfaces have been marked. The magnetic order of manganese can be switched from ferromagnetic to ferrimagnetic as the polarization of titanate changes from -P (left) to +P (right); (b) the layer-resolved e_g density (spheres) and electrostatic potential (bars) modulated by n/p-type interfaces (bricks) and -P/+P polarizations (arrows)^[11].

为了实现这样的物理机制, 需要异质结同时具备铁电极化与亚铁磁性. 考虑到场效应的层状依赖性, 层状反铁磁 (如 A 型反铁磁) 会与场效应发生很好的耦合, 如上述的锰氧化物双层. 然而 A 型反铁磁序本身就比较稀少, 即使有, 一般也很脆弱, 很难在少层薄膜中稳定存在^[29-31]. 而赝立方钙钛矿材料中 G 型反铁磁序较为常见, 其不是层状结构, 无法与铁电场效应耦合. 但从赝立方的 [111] 方向观察, 则 G 型反铁磁呈层状排布, 如图 6(a) 和图 6(b) 所示. 因此 Weng 等^[28] 选用了沿 [111] 方向外延生长的双层 BiFeO₃ 来构建磁电异质结, 包裹 BiFeO₃ 的是 SrTiO₃ 绝缘层. BiFeO₃ 具有垂直于界面的室温大铁电极化, 并且反铁磁序也非常稳定. 如图 6(c) 所示, 异质结中包含三层 Bi 离子和两层 Fe 离子, 前者为 Fe 双分子层提供了一个多余的电子, 以便通过改变极化方向实现体系磁矩变化. 如图 6(d)–(f) 所示, 计算结果表明, 铁电场效应导致 Fe 双层的电子占据态发生了变化, 诱导出 Fe²⁺/Fe³⁺ 的电荷有序态, 从而使体系产生了 ±1 μ_B 的净磁矩. 铁电极化翻转将驱使该电荷序结构翻转, 进而实现净磁矩的翻转.

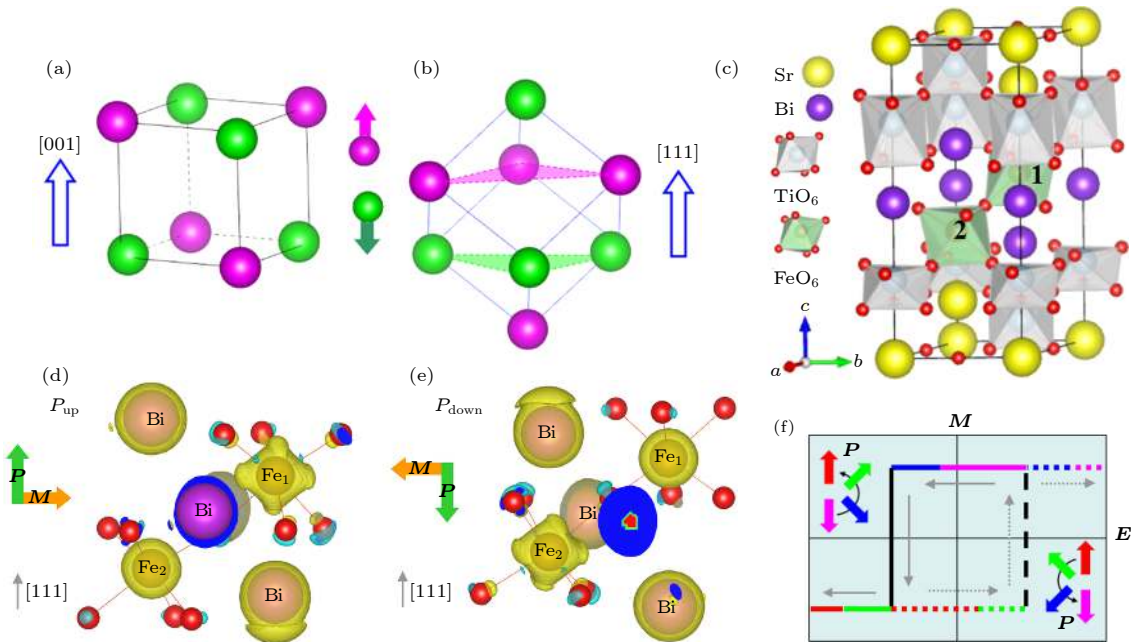


图 6 (a), (b) 沿不同方向观察的立方结构中 G 型反铁磁序示意图, 其中绿色和红色分别代表不同自旋方向; (c) 沿 [111] 方向构建的 BiFeO₃/SrTiO₃ 超晶格结构示意图; (d), (e) 超晶格中 BiFeO₃ 层中电子密度空间分布示意图, 箭头分别表示极化 P 的方向 (绿色) 和净磁矩 M 的方向 (橘色); (f) 电控制磁示意图: 随着极化方向的翻转, 体系净磁矩方向也相应发生翻转^[28]

Fig. 6. (a), (b) Schematic of G-type antiferromagnetic order in pseudocubic perovskite structure (as in BiFeO₃) viewed from different orientations. The antiparallel spins are distinguished by green and purple; (c) the superlattice structure of BiFeO₃/SrTiO₃ stacking along the pseudocubic [111] direction. The two Fe's in bilayer are labeled as 1 and 2; (d), (e) spatial charge distribution for the P_{up} and P_{down} cases. The orientations of M and P are also indicated; (f) the schematic process of the electric field switch of magnetism, forming an E-M hysteresis loop^[28].

3 电荷序铁电性

上述 $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格实际上是在双层 Fe 中“创造”了亚铁电性的电荷序, 理论实现了铁电极化和亚铁磁净磁矩的耦合. 但实验上要实现上述设计还是相当有技术难度. 如果能够在块材体系实现上述机制, 就可以避开制备原子尺度精准的异质结的技术壁垒. 实际上, 具有电荷有序的亚铁磁体很可能就是这样一类理想的替代材料.

在包含变价过渡金属元素的材料中: 如果同一种离子同时存在多种价态, 则有望形成电荷序. 某些电荷序如果可以破坏空间对称性, 就可能诱导出非本征铁电极化. 同时变价过渡金属又能够为体系提供局域磁矩, 从而能够实现铁电和磁性的共存^[32]. 不仅如此, 由于局域磁矩和非本征铁电极化都源自电荷序, 通过外场调控有望实现两者间的耦合. 之前, 有若干电荷序氧化物被预测或指认为铁电体, 即所谓的电子铁电体, 例如 LuFe_2O_4 ^[33,34], Fe_3O_4 ^[35], $\text{Pr}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ^[36,37]. 但由于这些材料带隙过小, 严重的漏电流现象阻碍了相关研究工作的深入开展, 无法真正的确认其铁电性. 其带隙过小有个原因是 O 的 2p 轨道与磁性金属的 3d 轨道间存在很强的杂化, 使得费米能附近的能带展宽比较大.

如果去氟化物中寻找电荷有序的磁性材料, 则有可能克服上述问题. 因为 F 的氧化性更强, 其 2p 轨道能量更低, 更远离费米能, 因此与 3d 轨道杂化较弱. 三金红石结构的 LiFe_2F_6 就是这样一类具有 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电荷序的电子铁电材料^[38]. Lin 等^[39] 通过第一性原理计算和蒙特卡罗数值模拟, 系统研究了该材料的磁性、电子结构及电荷序等物理性质. 研究发现 LiFe_2F_6 的带隙较大 (约为 1 eV), 并且层状的电荷序导致了适度的铁电极化 (约为 $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). 在外电场作用下, 电子可以在近邻 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 二聚体内跃迁, 实现快速的铁电极化翻转. 同时该材料的反铁磁基态容易受到应力调控, 在超过 -0.5% 的面内双轴压应力作用下由反铁磁转变成亚铁磁序, 从而成为具有铁电极化和非零净磁矩 ($0.5 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$) 的多铁材料. 通过电场调控铁电极化翻转, 改变电荷序结构, 能够有效调控净磁矩方向并实现同步翻转, 该强磁电耦合效应导致的磁电翻转过程如图 7 所示.

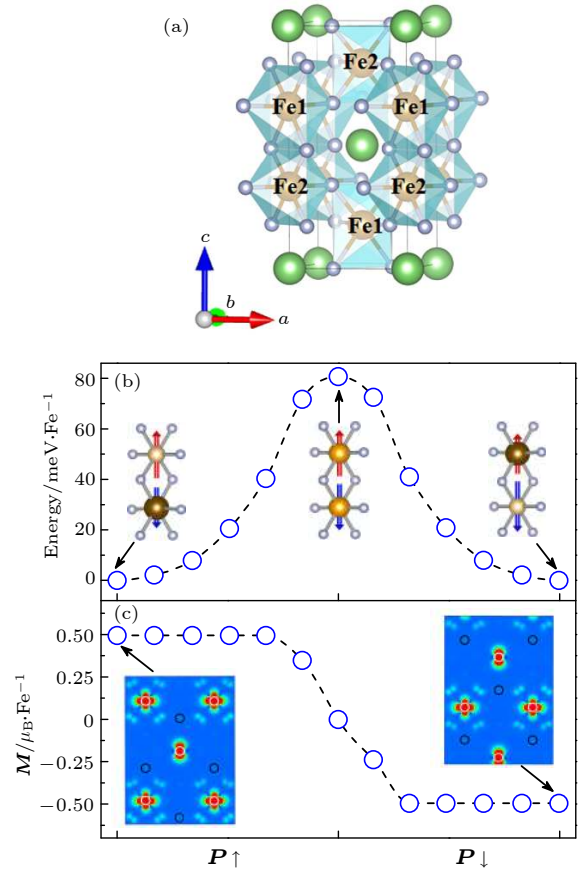


图 7 (a) 三金红石 LiFe_2F_6 的晶体结构 (棕色球, Fe; 绿色球, Li; 银色球, F); (b), (c) 在面内双轴应力 (-3%) 作用下 LiFe_2F_6 中以电荷序为媒介的磁电耦合示意图: (b) 模拟的材料铁电极化翻转过程示意图, 插图为初态、中间态和末态时 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 二聚体的示意图; (c) 随铁电极化变化的净磁矩翻转过程示意图, 插图为初末态对应的价带顶部电荷密度图 (沿 $[110]$ 方向)^[39]

Fig. 7. (a) Crystal structure of LiFe_2F_6 , in which the Fe, Li, and F are denoted by brown, green, and silver balls, respectively; (b), (c) the sketch of charge-ordering-mediated magnetoelectricity in LiFe_2F_6 with moderate compressive strain: (b) the switch of polarization. Insert: sketch of the charge redistribution within $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dimer; (c) the switch of local moment. Insert: the corresponding profile of partial charge density^[39].

4 结论与展望

上述以电荷为媒介实现的磁电耦合展现出了优异的性能, 这为后续的基础研究和实际应用拓宽了思路. 当然, 多铁性材料或者磁电异质结中的电荷媒介的磁电耦合效应并不局限于铁电极化调控磁矩, 还可以涉及电控磁交换偏置^[30,40,41]、磁晶各向异性^[42-44]、自旋输运^[45-47]等现象. 而且实际体系中可能有多种效应共同起作用. 关联电子材料体系中多重自由度之间的强耦合无疑为此类多铁性

材料的磁电耦合调控提供了可能,其中蕴藏的丰富物理内涵一直是凝聚态和功能材料领域的研究热点。

目前多铁复合材料研究中面临的问题主要集中在高质量薄膜样品的制备与表征方面。异质结界面和表面对于实现强耦合效应至关重要,而缺陷、空位、悬挂键等因素极大地影响着材料的性能,这些无疑对样品制备提出了新的技术挑战。此外,受到量子尺寸效应、退极化场及磁性死层等因素的影响,纳米尺度上材料性能受到严重抑制。近期兴起的二维范德瓦耳斯层状材料为磁电效应研究和结构设计注入了新的活力,其中具有本征铁磁、铁电性的层状材料极大地丰富了多铁研究的素材库,并且有望摆脱上述不利因素对传统薄膜的束缚,促进磁电耦合研究的进一步发展,最终实现功能器件实用化的技术突破。

参考文献

- [1] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [2] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. 2003 *Science* **299** 1719
- [3] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [4] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z F 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [5] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [6] Dong S, Xiang H J, Dagotto E 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 629
- [7] Xu M, Yan J M, Xu Z X, Guo L, Zheng R K, Li X G 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157506 (in Chinese) [徐萌, 晏建民, 徐志学, 郭磊, 郑仁奎, 李晓光 2018 *物理学报* **67** 157506]
- [8] Song X, Gao X S, Liu J M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157512 (in Chinese) [宋晓, 高兴森, 刘俊明 2018 *物理学报* **67** 157512]
- [9] Hu T, Kan E J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157701 (in Chinese) [胡婷, 阚二军 2018 *物理学报* **67** 157701]
- [10] Spaldin N A, Ramesh R 2019 *Nat. Mater.* **18** 203
- [11] Dong S, Dagotto E 2013 *Phys. Rev. B* **88** 140404(R)
- [12] Duan C G, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 047201
- [13] Duan C G, Velev J P, Sabirianov R F, Zhu Z Q, Chu J H, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 137201
- [14] Rondinelli J M, Stengel M, Spaldin N A 2008 *Nat. Nano.* **3** 46
- [15] Yang P, Zhu J S, Lee J Y, Lee H Y 2011 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21** s92
- [16] Radaelli G, Petti D, Plekhanov E, Fina I, Torelli P, Salles B R, Cantoni M, Rinaldi C, Gutiérrez D, Panaccione G, Varela M, Picozzi S, Fontcuberta J, Bertacco R 2014 *Nat. Commun.* **5** 3404
- [17] Chen H H, Ismail-Beigi S 2012 *Phys. Rev. B* **86** 024433
- [18] Vaz C A F, Walker F J, Ahn C H, Ismail-Beigi S 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 123001
- [19] Burton J D, Tsymbal E Y 2009 *Phys. Rev. B* **80** 174406
- [20] Molegraaf H J A, Hoffman J, Vaz C A F, Gariglio S, Marel D V D, Ahn C H, Triscone J M 2009 *Adv. Mater.* **21** 3470
- [21] Vaz C A F, Hoffman J, Segal Y, Reiner J W, Grober R D, Zhang Z, Ahn C H, Walker F J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 127202
- [22] Vaz C A F, Hoffman J, Segal Y, Marshall M S J, Reiner J W, Zhang Z, Grober R D, Walker F J, Ahn C H 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07D905
- [23] Lu H, George T A, Wang Y, Ketsman I, Burton J D, Bark C W, Ryu S, Kim D J, Wang J, Binek C, Dowben P A, Sokolov A, Eom C B, Tsymbal E Y, Gruverman A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 232904
- [24] Jiang L, Choi W S, Jeon H, Egami T, Lee H N 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 042902
- [25] Yi D, Liu J, Okamoto S, Jagannatha S, Chen Y C, Yu P, Chu Y H, Arenholz E, Ramesh R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 127601
- [26] Dong S, Zhang X T, Yu R, Liu J M, Dagotto E 2011 *Phys. Rev. B* **84** 155117
- [27] Ma X, Kumar A, Dussan S, Zhai H, Fang F, Zhao H B, Scott J F, Katiyar R S, Lüpke G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 132905
- [28] Weng Y K, Lin L F, Dagotto E, Dong S 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 037601
- [29] Bhattacharya A, May S J, Velthuis S G E, Warusawithana M, Zhai X, Jiang B, Zuo J M, Fitzsimmons M R, Bader S D, Eckstein J N 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 257203
- [30] Dong S, Yu R, Yunoki S, Alvarez G, Liu J M, Dagotto E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 201102(R)
- [31] Gibert M, Zubko P, Scherwitzl R, Íñiguez J, Triscone J M 2012 *Nature Mater.* **11** 195
- [32] Brink J V D, Khomskii D I 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 434217
- [33] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kakurai K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y, Kitô H 2005 *Nature* **436** 1136
- [34] Nagano A, Naka M, Nasu J, Ishihara S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 217202
- [35] Alexe M, Ziese M, Hesse D, Esquinazi P, Yamauchi K, Fukushima T, Picozzi S, Gösel U 2009 *Adv. Mater.* **21** 4452
- [36] Efremov D V, van den Brink J, Khomskii D I 2004 *Nat. Mater.* **3** 853
- [37] Giovannetti G, Kumar S, van den Brink J, Picozzi S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 037601
- [38] Portier J, Tressaud A, De Pape R, Hagenmuller P 1970 *J. Solid State Chem.* **2** 269
- [39] Lin L F, Xu Q R, Zhang Y, Zhang J J, Liang Y P, Dong S 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 071401(R)
- [40] Wu S W, Cybart S A, Yu P, Rossell M D, Zhang J X, Ramesh R, Dynes R C 2010 *Nat. Mater.* **9** 756
- [41] Yu P, Lee J S, Okamoto S, Rossell M D, Huijben M, Yang C H, He Q, Zhang J X, Yang S Y, Lee M J, Ramasse Q M, Erni R, Chu Y H, Arena D A, Kao C C, Martin L, Ramesh R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 027201
- [42] Weisheit M, Fähler S, Marty A, Souche Y, Poinssignon C, Givord D 2007 *Science* **315** 349
- [43] Eerenstein W, Wiora M, Prieto J L, Scott J F, Mathur N D 2007 *Nat. Mater.* **6** 348
- [44] Lebeugle D, Mouglin A, Viret M, Colson D, Ranno L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 257601
- [45] Tsymbal E Y, Kohlstedt H 2006 *Science* **313** 181
- [46] Garcia V, Bibes M 2014 *Nat. Commun.* **5** 4289
- [47] Chen A, Wen Y, Fang B, Zhao Y L, Zhang Q, Chang Y S, Li P S, Wu H, Huang H L, Lu Y L, Zeng Z M, Cai J W, Han X F, Wu T, Zhang X X, Zhao Y G 2019 *Nat. Commun.* **10** 243

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Charge-mediated magnetoelectricity: from ferroelectric field effect to charge-ordering ferroelectrics^{*}

An Ming Dong Shuai[†]

(*School of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China*)

(Received 24 July 2020; revised manuscript received 11 August 2020)

Abstract

Magnetoelectricity is an emerging topic and a frontier issue of the field of ferroelectricity. Multiferroics containing more than one ferroic order is an ideal system to pursuit intrinsic and robust magnetoelectric coupling, which holds rich physics and great potential applications. As a branch of the correlated electron family, multiferroic also has multiple degrees of freedom, including the charge, spin, orbital, and lattice. Among them, the charge degree of freedom has been mostly overlooked in the past researches and actually it may play an important role in magnetoelectricity. In this topical review, the charge-mediated magnetoelectricity is introduced, including the ferroelectric field effect in heterostructures and the charge ordering in single-phase multiferroics. The physical mechanisms will be revealed, together with several examples we given in recent years. We hope that this topical review can provide a reference for the researches in this vigorous filed.

Keywords: multiferroic, magnetoelectricity, field effect, charge ordering

PACS: 75.85.+t, 77.84.-s

DOI: [10.7498/aps.69.20201193](https://doi.org/10.7498/aps.69.20201193)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11834002, 11674055).

[†] Corresponding author. E-mail: sdong@seu.edu.cn