

高温单相多铁性材料与强磁电耦合效应*

孙 阳[†]

(中国科学院物理研究所 磁学国家重点实验室 北京 100190)

2013-11-15收到

[†] email: youngsun@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20140303

High-temperature multiferroics and strong magnetoelectric effects

SUN Yang[†]

(State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘 要 高温多铁性与强磁电耦合效应是多铁性材料研究领域的两个核心内容。文章首先介绍了已知单相多铁性材料的分类, 然后简要综述了一些具有高温多铁性与强磁电耦合效应的代表性材料体系, 包括螺旋磁结构六角铁氧体、电荷有序化合物、金属-有机骨架材料等。

关键词 多铁性, 磁电耦合, 六角铁氧体, 电荷有序, 金属-有机骨架

Abstract High-temperature multiferroics and strong magnetoelectric effects are two key aspects in the field of multiferroic materials. This article introduces the classification of single-phase multiferroics, and reviews briefly a number of representative systems that exhibit high-temperature multiferroics and strong magnetoelectric effects, such as hexaferrites, charge-ordered oxides, and metal-organic frameworks.

Keywords multiferroics, magnetoelectric effect, hexaferrite, charge order, metal-organic framework

1 引言

近十年来, 多铁性材料的研究受到了广泛关注, 但是迄今为止发现的单相多铁性材料仍比较稀少。这主要是由于多铁性的产生会受到诸多因素的限制^[1]。其一为对称性的限制。铁磁有序要求时间反演对称性破缺, 而铁电有序要求空间反演对称性破缺, 故同时具有铁电和铁磁有序的多铁性材料就要求同时打破时间反演和空间反演对称性。然而, 满足此要求的空间群非常少, 233

个点群中只有13种能够满足要求。其二为离子种类的排他性。传统的铁电材料多为过渡金属氧化物, 其中的过渡金属离子(如 Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} 等)具有全空的3d原子壳层; 而磁性材料需要有未配对的电子来产生磁矩, 即需要有未满的3d原子壳层, 这与传统铁电性互相矛盾。其三, 铁电性材料要求样品足够绝缘, 以保持电极化状态, 而大多数的铁磁材料为导体。甚至在一些绝缘体中, 也会存在由杂质或缺陷导致的漏电, 从而大大地限制了铁电性的出现。正是由于以上种种苛刻条件的限制, 传统材料难以表现出单相多铁性。特别是, 高温单相多铁性材料的磁有序和铁电有序相变温度能够接近或超过室温, 更是非

* 国家自然科学基金(批准号: 11074293)资助项目

常罕见。另一方面，人们对多铁性的研究不仅仅局限于磁有序与铁电有序的共存，更希望两者之间有较强的关联和耦合，即获得大的磁电耦合效应。因此，探索新型高温多铁性材料与强磁电耦合效应是多铁性研究领域的两个核心内容。

2 单相多铁性材料的分类

多铁性材料的磁性通常来源于过渡金属或稀土离子局域磁矩的交换作用，而电极化却有着多种多样的来源。按照电极化起源的不同，可以把已知的大多数单相多铁性材料划分为几大类，如表1所示。

人们曾经尝试在传统 d^0 铁电体如 BaTiO_3 中通过磁性离子掺杂来引入高温的磁性与铁电性共

存，如 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 体系。但是，实验发现这种掺杂材料的磁性很微弱，磁电耦合效应也很小^[2]。 $6s^2$ 孤对电子导致的铁电性可以产生室温多铁性材料，如 BiFeO_3 ，曾经是一个研究热点^[3]。但是，由于其磁性与铁电极化来源于不同的离子，因而磁电耦合效应较弱。几何铁电性和交换收缩导致的多铁性目前只在低温下被观察到^[4, 5]。由螺旋磁结构导致的多铁性具有内禀的磁电关联，有望表现出较强的磁电耦合效应。寻找具有室温下螺旋磁结构的材料是一种探索高温多铁性的有效途径。电荷有序与氢键有序在一定条件下都可以产生宏观的电极化，并且这种无序—有序相变可以发生在室温以上，从而产生高温的铁电性与多铁性。下面分别介绍几种具有高温多铁性及强磁电耦合效应的单相多铁性材料。

表1 已知的单相多铁性材料按铁电极化来源的分类

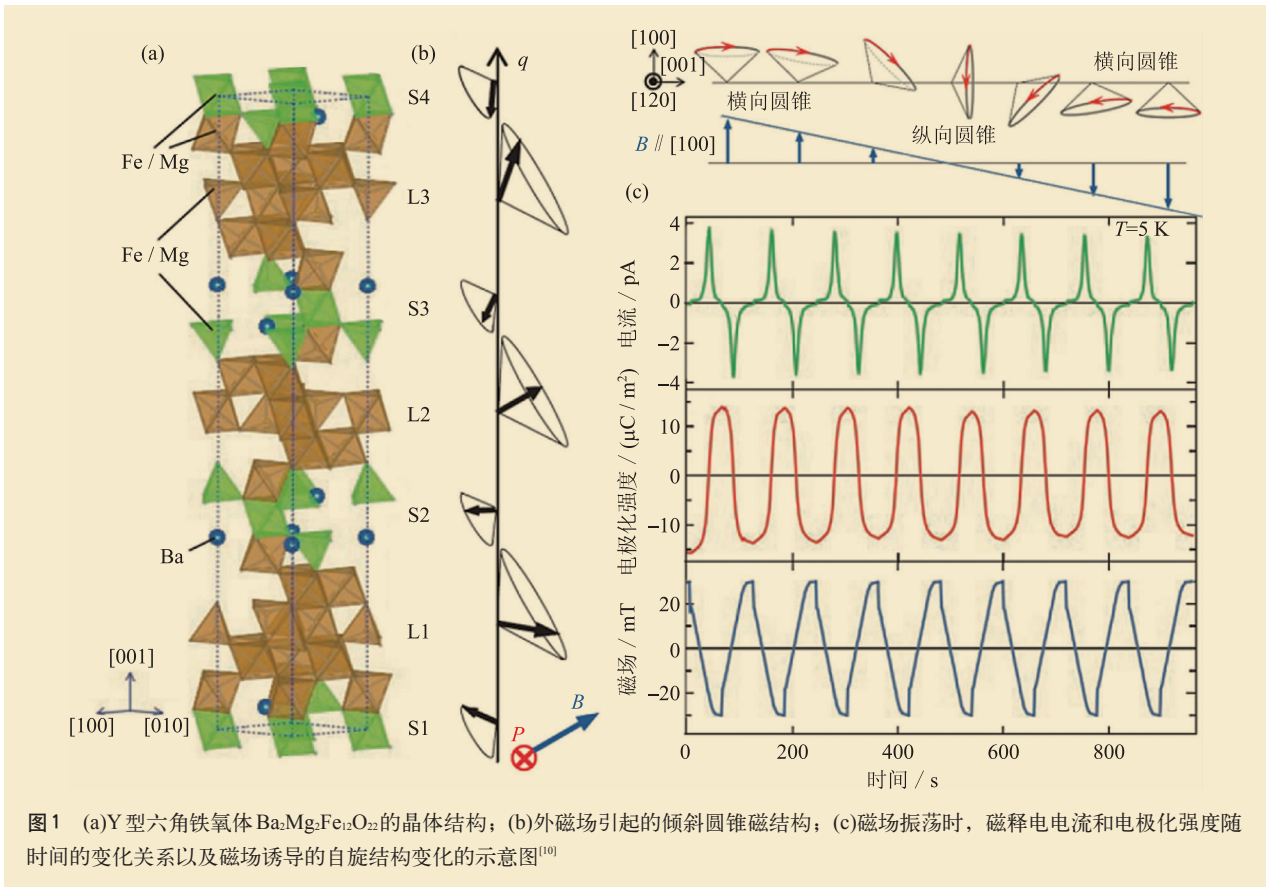
电极化来源	代表性材料
d^0 铁电性	$\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$
$6s^2$ 孤对电子铁电性	BiFeO_3 , BiMnO_3 , PbFeO_3 , PbMnO_3
几何铁电性	六角结构 RMnO_3 ($R=\text{Ho}-\text{Lu}$ 或 Y)
交换收缩	$\text{Ca}_2\text{CoMnO}_6$, RMn_2O_7 (R 为稀土离子及 Y 和 Bi)
螺旋磁有序	TbMnO_3 , MnWO_4 , CoCr_2O_4 , CuO , 六角铁氧体
电荷有序	Fe_3O_4 , LuFe_2O_4 , $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$
氢键有序	金属—有机骨架, 有机分子磁体

3 螺旋磁结构六角铁氧体

非共线螺旋磁有序可以同时满足时间反演和空间反演对称性的破缺，通过自旋流模型或者通过 Dzyaloshinskii—Moriya(DM) 相互作用机制，可以产生一个宏观电极化^[6, 7]。由于电极化是直接由磁有序产生，所以预期会有较大的磁电耦合效应。在过去的十年中，人们已经发现了一系列具有螺旋磁结构的材料表现出多铁性与磁电耦合效应^[8, 9]。但是，这些材料的磁有序温度都很低，磁电耦合效应所需外加磁场较大。最近，在螺旋磁结构六角铁氧体研究中取得了重大进展，

发现了室温多铁性和低场下强磁电耦合效应。

六角铁氧体(hexaferrites or hexagonal ferrites) 是一大类具有六角晶格的铁基氧化物的统称，包括 M 型 ($A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$)，W 型 ($A\text{Me}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$)，X 型 ($A_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$)，Y 型 ($A_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$)，Z 型 ($A_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$)，U 型 ($A_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$) 等，这里 A 是 Ba^{2+} ， Sr^{2+} ， La^{2+} ， Pb^{2+} 等， Me 是二价过渡族金属。以 Y 型六角铁氧体 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 为例，其晶体结构如图 1(a) 所示，可以看作是由自旋较大的 L 单元和自旋小的 S 单元交替堆垛而成。在 553 K 以下，这两个单元的自旋反平行排列，为亚铁磁态；在温度为 195 K 时，转变为正规螺旋结构；随着温度进一步降低，在 50 K 时，自旋结构变为纵向圆



锥结构，具有自发磁化^[10]。在 195 K 以下时，若施加一个方向(如图 1(b)所示)的小磁场，会使自旋结构变为倾斜的圆锥结构；若垂直于调制波矢 q 加磁场，则会出现横向圆锥结构。倾斜的或横向的圆锥磁结构均会导致净的电极化产生。如果磁场足够大，则圆锥磁结构会被破坏而变为亚铁磁结构，这时电极化便消失。当磁场在小范围 (± 30 mT) 内振荡时，电极化强度 P 也能随之周期振荡，表现出较强的磁电耦合效应。

由于 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的螺旋磁结构转变温度相对较低，只能在低温下表现出磁电耦合效应。人们又通过离子替代来进一步提高 Y 型六角铁氧体中的螺旋磁有序温度及其对外加磁场的敏感度，以获得高温多铁性和大的磁电耦合效应。例如，在 Al 掺杂的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 单晶样品中，观察到了巨大的低场磁电效应^[11]。在很小的磁场(约 10 mT)下，其低温磁电系数可以高达 2.0×10^4 ps/m，是已知单相多铁性材料中最大的。在另一种 Y 型六角铁氧体 $\text{BaSrCoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$ 中，发现了高温下

的强磁电耦合效应^[12]，其 200 K 的磁电耦合系数峰值达到 3×10^3 ps/m。该体系在 370 K 以下时具有螺旋磁有序诱导的铁电性，并且其磁结构对外加磁场非常敏感，可以用很低的磁场(8 mT)来控制并反转其电极化强度，如图 2(a)所示。除了 Y 型六角铁氧体以外，人们陆续在 M 型^[13]、Z 型^[14]和 U 型^[15]六角铁氧体中都发现了螺旋磁结构导致的多铁性和磁电耦合效应。由于这些材料的螺旋磁转变温度均在室温附近或以上，因而都是高温多铁性材料。除了发现低磁场对电极化强度的调控(即正磁电耦合效应)外，人们还在 Z 型六角铁氧体 $\text{Ba}_{0.52}\text{Sr}_{2.48}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ^[16]和 M 型六角铁氧体 $\text{SrCo}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ ^[17]中观察到室温下的逆磁电耦合效应(即电场对磁化强度的调控)，如图 2(b)所示。这些发现使得六角铁氧体材料真正成为室温单相多铁性材料。但是，从应用的角度来看，六角铁氧体还存在很大的不足。由螺旋磁结构导致的电极化强度通常比较微弱，比传统铁电体小几个数量级，难以满足实际应用的要求。并且，其电场

调控磁性的能力还很微弱。这些都是未来需要进一步解决的问题。

4 电荷有序化合物

电荷有序(charge order)通常发生在一些具有混合离子价态的化合物中。常规的电荷有序并不会打破空间反演对称,所以不能带来宏观电极化。只有一些特殊的电荷有序态才可能导致铁电

性。由电荷有序导致的铁电性被称为电子铁电性(electronic ferroelectricity)^[18]。Portengen等在1996年第一次提出了关于电子铁电性的理论^[19]。在2005年,第一个电子铁电体LuFe₂O₄被实验发现^[20]。

LuFe₂O₄属于RFe₂O₄(R = Lu, Yb, Tm等重稀土元素)家族。其晶体结构如图3(a)所示,可以看到,它是由稀土氧化层和铁氧双层交替堆垛而成。在该体系中,Fe离子的平均价态为2.5价,Fe²⁺和Fe³⁺的比例为1:1,共存于三角格子中。在

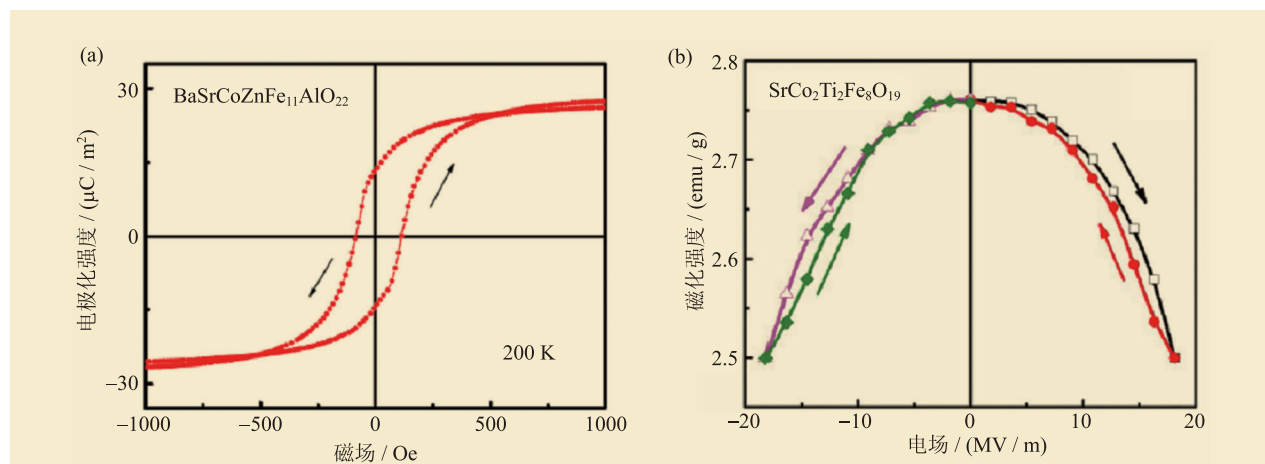


图2 (a)Y型六角铁氧体BaSrCoZnFe₁₁AlO₂₂中磁场反转电极化强度^[12]; (b)M型六角铁氧体SrCo₂Ti₂Fe₈O₁₉中电场调控磁化强度^[17]

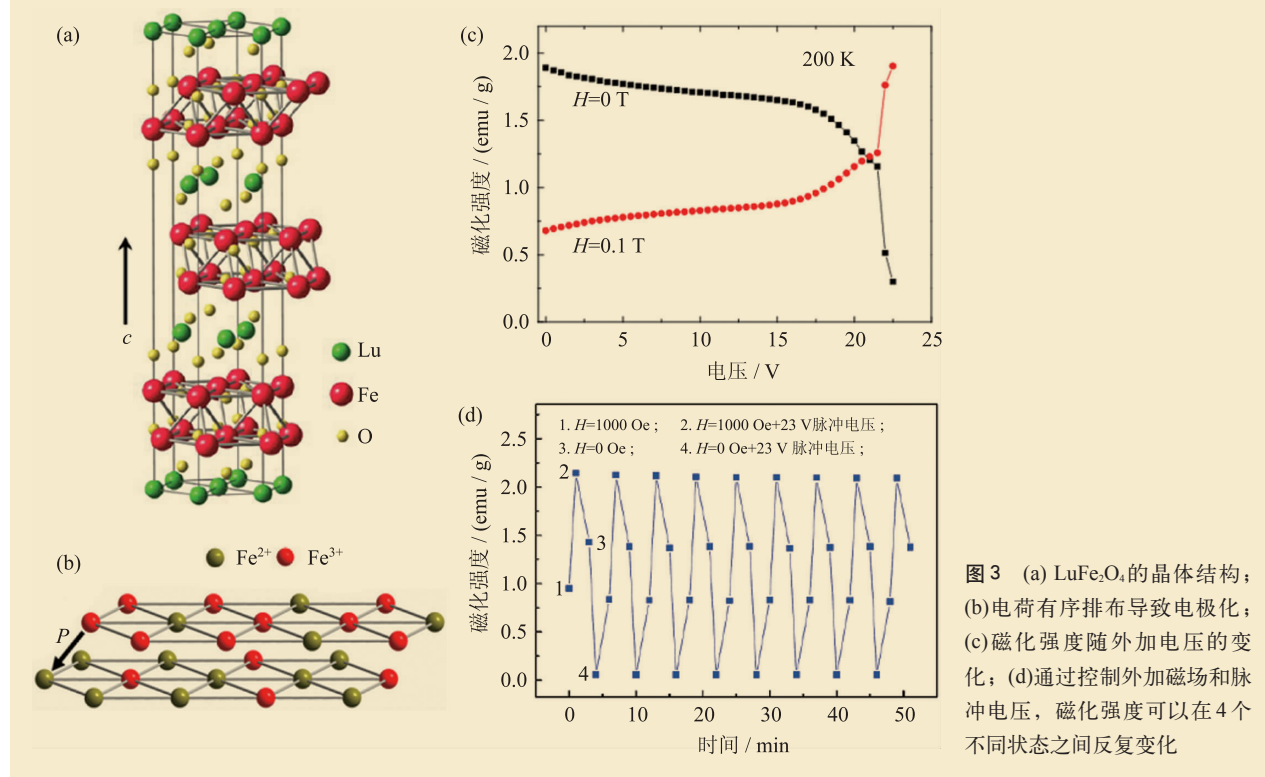


图3 (a) LuFe₂O₄的晶体结构; (b)电荷有序排布导致电极化; (c)磁化强度随外加电压的变化; (d)通过控制外加磁场和脉冲电压,磁化强度可以在4个不同状态之间反复变化

库仑相互作用的影响下, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子倾向于形成有序排列。由于三角格子的阻挫行为, 1:1棋盘结构的电荷有序并不是能量最低的, 从而使 FeO 双层中的 Fe 离子重新分布。在温度低于330 K时, FeO 双层中, 上层的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子数比为2:1, 而下层为1:2, 如图3(b)所示。因此, 在铁氧双层结构中, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的电荷中心将不再重合, 从而导致局域的电偶极矩及宏观电极化的产生。由于在245 K以下时, LuFe_2O_4 表现出亚铁磁结构, 故在245 K以下时为亚铁磁有序和电子铁电共存的高温多铁性。

LuFe_2O_4 中的电荷有序可以通过外加电场来调控, 产生如电致电阻、介电调谐等物理效应^[21, 22]。同时, 由于 LuFe_2O_4 中的电荷有序与磁有序都来源于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 离子, 电荷有序的破坏还会引起宏观磁化强度的改变, 导致了显著的磁电耦合效应^[23]。如图3(c), (d)所示, 在200 K下, 当外加电场足够大时, 其磁化强度会有明显的改变。通过控制外加磁场和脉冲电压, 可以使得磁化强度在四个不同的状态间转换, 并且具有很好的可重复性^[23]。这种多个磁化状态之间的可重复转换可以用来实现多态存储和多态开关。

除了 LuFe_2O_4 以外, 人们在其他电荷有序体系(如 Fe_3O_4 、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 等)中也观察到了多铁性的迹象^[24-26]。特别是在 Fe_3O_4 薄膜中, 测量到了铁电电滞回线。虽然 Fe_3O_4 的磁有序温度远高于室温, 但是其电荷有序温度却较低(~120 K), 所以无法成为高温多铁性材料。混合价态锰氧化物的磁有序和电荷有序温度可以接近室温, 但是由于其电阻率较低, 也无法实现高温的多铁性。进一步寻找同时具有高温电荷有序与磁有序的材料, 是有望实现室温多铁性的一种可能途径。

5 金属—有机骨架材料

金属—有机骨架(metal—organic frameworks, MOFs)是指金属离子与有机配位体通过共价键或离子—共价键相互连接, 共同构筑的具有规则孔

道或孔穴结构的晶态材料^[27]。其晶体结构中只存在中心金属离子和有机桥联配体的配位共价键作用, 至少在一个维度上具有无限延伸的特点。它们具有以下内在特征: (1)较强的键合作用为结构提供刚性; (2)连接金属中心或者金属簇的有机官能团可以通过有机合成过程进行调整; (3)骨架结构可以通过明确的几何构型进行定义。近年来, 金属—有机骨架材料因在催化剂、储氢和光学元件等方面的应用价值而受到各国研究者普遍关注, 是目前新功能材料研究领域的一个热点^[28]。

由于有机物化合物具有制备灵活性、骨架柔性、易裁剪性以及易形成高度各向异性和低晶格对称性结构等方面的优点, 人们近几年来尝试将铁电性有机物和磁性过渡金属离子相结合, 设计出具有多铁性的金属—有机骨架材料。2009年, Jain等人发现一种具有钙钛矿结构 ABX_3 的金属—有机骨架材料具有弱的铁磁性和反铁电有序, 是一种新型的有机多铁性材料^[29]。在此后的几年里, 研究者们陆续在其他的金属—有机骨架体系中发现了铁电性(或反铁电性)与铁磁性(或反铁磁性)的共存^[30, 31]。

图4所示为两种具有钙钛矿结构的金属—有机骨架材料, 其化学式分别为 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]M(\text{HCOO})_3$ 和 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]M(\text{HCOO})_3$, 其中 $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 等二价过渡金属离子。金属离子 M 与甲酸根(HCOO)构成钙钛矿框架, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 或 $\text{C}(\text{NH}_2)_3$ 有机团簇占据中间空隙位置, 并通过氢键与甲酸根上的氧连接。这些金属—有机骨架材料在高温表现出铁电或反铁电有序, 其介电常数出现一个跳跃或尖峰。这是由氢键的有序—无序转变导致的, 其转变温度与金属离子半径有关, 离子半径越大, 转变温度越高。对于 Cu -金属—有机骨架, 其转变温度已经接近室温。同时, 金属离子通过有机配位体发生远距离超交换作用, 在低温下出现磁有序。因此, 这些金属—有机骨架材料同时具有高温的铁电或反铁电有序与低温的反铁磁或弱铁磁有序。

除了具有多铁性, 金属—有机骨架材料也表

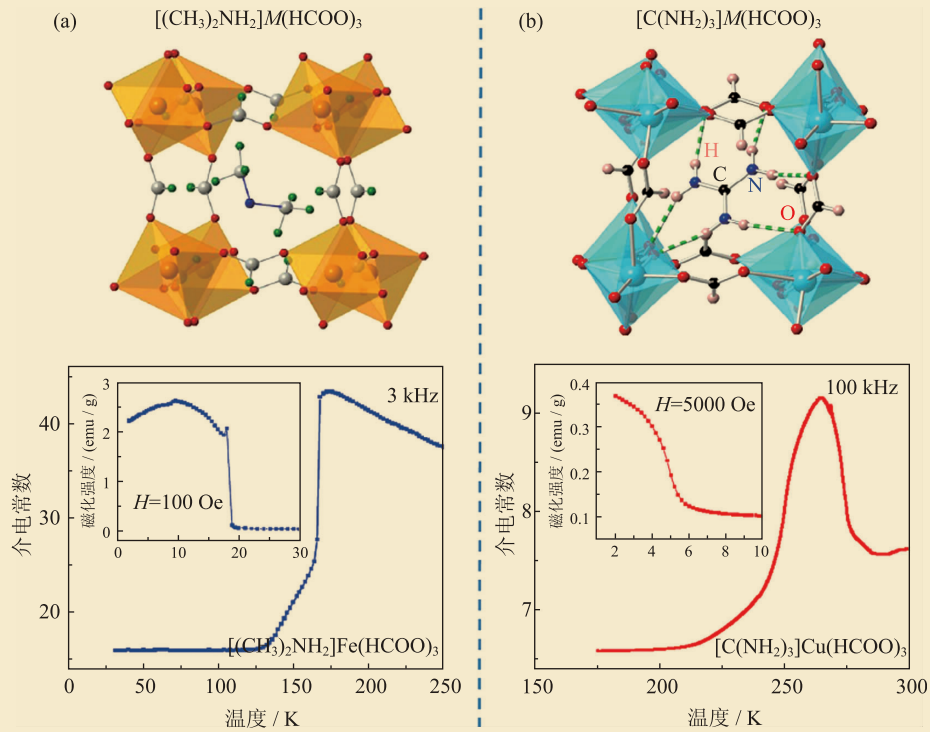


图4 两种金属—有机骨架材料的晶体结构、磁有序和介电有序

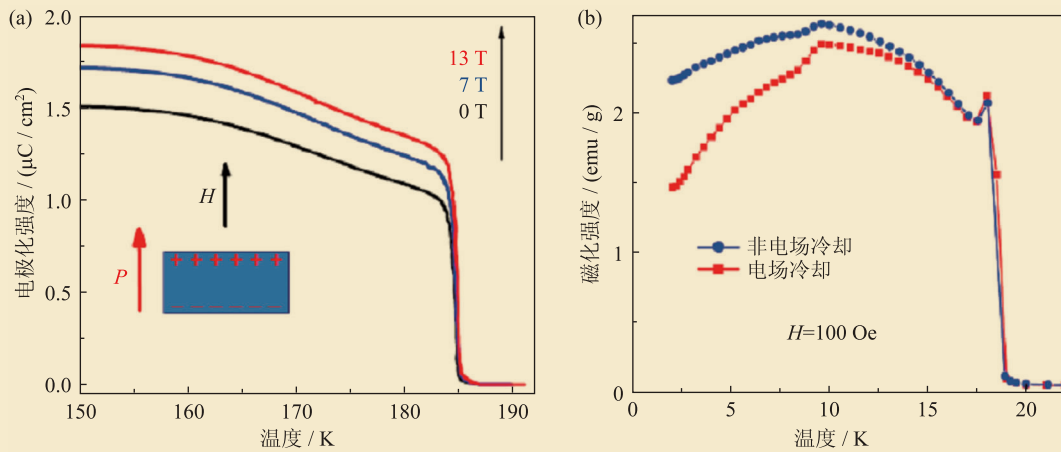


图5 (a) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ 中的磁场调控电极化；(b) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ 中电场调控磁化强度

现出一定的磁电耦合效应^[32]。如图 5(a) 所示, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ 的电极化强度可以通过外加强磁场来调控, 随着磁场增加, 电极化强度升高。这种高温顺磁态的磁电耦合效应可能来源于局部的磁弹性耦合。由于金属—有机骨架材料的晶格比较柔软, 在强磁场下容易发生形变, 进而影响电极化。此外, 一些金属—有机骨架在低温下的磁化状态可以通过外加电场来调控^[33]。如图

5(b) 所示, 多铁性金属—有机骨架材料 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ 在 18 K 以下出现磁有序。当在样品冷却过程中施加 3.3 kV/cm 的电场时, 其低温磁化强度明显减小, 变化幅度超过 40%, 表现出较强的电场控磁效应。其物理机制可能来源于电场对氢键无序—有序排列的调控, 进而影响金属—有机骨架体系中低温下的磁性相分离, 从而导致宏观磁化强度的变化。

6 结束语与展望

高温多铁性与强磁电耦合效应是多铁性材料研究领域的两个重要目标。经过近十年的努力,高温多铁性的研究已经取得了一些重要进展,在一些过渡族金属氧化物(特别是铁氧化物)中发现了一些高温单相多铁性材料,其磁有序和铁电有序温度可以达到甚至超过室温。但是,这些材料通常只具有单一方面的强铁性有序,即强磁性加强弱铁电,或者强铁电加强弱磁性。同时具有强磁性和强铁电性的单相材料还未见报道。另一方面,磁电耦合效应的研究也取得了长足的进步。人们已经在一些单相多铁性材料中实现了用较低磁场来控制电极化强度的大小,甚至可以反转电极化

的方向。然而,单相多铁性材料中的逆磁电耦合效应(电控磁)的研究还面临着重大挑战,目前仅有少数几例报道,并且效应也不明显,离室温下强磁电耦合的应用目标还有相当的距离。因此,继续探索具有高温多铁性与低场强磁电耦合的单相材料仍然是多铁性领域的核心研究内容之一。多铁性与磁电耦合效应的研究目前主要集中在无机氧化物材料方面。在未来的研究中,探索非氧化物的单相多铁性材料将有望获得意外的发现。同时,将有机铁电性与过渡族金属或稀土离子的磁性相结合,将会大大拓展单相多铁性材料的探索空间。随着人们对多铁性起源和磁电耦合效应的物理机制不断深入的理解,新原理和新方法的不断提出,相信未来十年里会在更多的单相材料中发现高温多铁性与强磁电耦合效应。

参考文献

- [1] Hill N A. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 6694
- [2] Wei X K, Zou T, Wang F *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2012, 111: 073904
- [3] Wang J, Neaton J B, Zheng H *et al.* *Science*, 2003, 299: 1719
- [4] Van Aken B B, Palstra T T M, Filippetti A *et al.* *Nature Mater.*, 2004, 3: 164
- [5] Choi Y J, Yi H T, Lee S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100: 047601
- [6] Katsura H, Nagaosa N, Balatsky A V. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95: 057205
- [7] Sergienko I A, Dagotto E. *Phys. Rev. B*, 2006, 73: 094434
- [8] Cheong S W, Mostovoy M. *Nature Mater.*, 2007, 6: 13
- [9] Kimura T. *Ann. Rev. Mater. Res.*, 2007, 37: 387
- [10] Ishiwata S, Taguchi Y, Murakawa H *et al.* *Science*, 2008, 319: 1643
- [11] Chun S H, Chai Y S, Oh Y S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104: 037204
- [12] Wang F, Zou T, Yan L Q *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100: 122901
- [13] Tokunaga Y, Kaneko Y, Okuyama D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 257201
- [14] Kitagawa Y, Hiraoka Y, Honda T *et al.* *Nature Mater.*, 2010, 9: 797
- [15] Okumura K, Ishikura T, Soda M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98: 212504
- [16] Chun S H, Chai Y S, Jeon B G *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 177201
- [17] Wang L Y, Wang D H, Cao Q Q *et al.* *Sci. Rep.*, 2012, 2: 223
- [18] Sun Y, Yan L Q, Cong J Z. *Sci. China-Phys. Mech. Astron.*, 2013, 56: 222
- [19] Portengen T, Ostreich T, Sham L J. *Phys. Rev. B*, 1996, 54: 17452
- [20] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K *et al.* *Nature*, 2005, 436: 1136
- [21] Li C H, Zhang X, Cheng Z *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93: 152103
- [22] Li C H, Zhang X, Cheng Z *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92: 182903
- [23] Li C H, Wang F, Liu Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2009, 79: 172412
- [24] Alexe M, Ziese M, Hesse D *et al.* *Adv. Mater.*, 2009, 21: 4452
- [25] Lopes A M L, Araujo J P, Amaral V S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100: 155702
- [26] Zou T, Wang F, Liu Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97: 092501
- [27] Cheetham A K, Rao C N R. *Science*, 2007, 318: 58
- [28] Wang C, Liu D, Lin W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135: 13222
- [29] Jain P, Ramachandran V, Clark R J *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 13625
- [30] Xu G C, Zhang W, Ma X M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 14948
- [31] Stroppa A, Barone P, Jain P *et al.* *Adv. Mater.*, 2013, 25: 2284
- [32] Wang W, Yan L Q, Cong J Z *et al.* *Sci. Rep.*, 2013, 3: 2024
- [33] Tian Y, Cong J, Shen S *et al.* *Phys. Status Solidi RRL*, 2014, 8: 91