

# 磁电多铁性材料的宠儿： 铁酸铋( $\text{BiFeO}_3$ )研究进展的十年回顾\*

姚携菲 张金星<sup>†</sup>

(北京师范大学物理学系 北京 100875)

## Decade of advances in the most desired magnetoelectric multiferroic material—— $\text{BiFeO}_3$

YAO Xie-Fei ZHANG Jin-Xing<sup>†</sup>

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

2014-02-19收到

<sup>†</sup> email: jxzhang@bnu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20140402

**摘要** 近十几年来, 由于对新一代高性能(低能耗、高存储密度、高读写速度)电子功能器件的需求, 多铁性材料特别吸引人们的关注。在这些多铁性化合物中, 铁酸铋( $\text{BiFeO}_3$ , 简称为BFO)具有高的铁电居里温度和高的反铁磁转变温度, 是目前最有应用前景的多铁性材料之一。文章介绍了BFO的晶体结构、铁电极化结构以及反铁磁自旋结构, 探讨了在它的基态和高应变状态下, 极化与自旋是如何强耦合在一起的。在此基础上, 进一步探讨了利用铁电/反铁磁BFO基体系来实现强磁电耦合效应(特别是在低维系统如异质结界面、畴壁或相界中)。文章还对BFO基纳米复合自组装结构中的磁电耦合做了简单介绍。通过对BFO这一多铁性模型体系的研究, 可以帮助人们更好地认识铁性材料中衍生出的新奇量子现象, 从而利用高等外延生长技术开发和设计新型人造超结构来实现材料的电性、磁性和弹性之间的耦合。

**关键词** 多铁性, 铁酸铋, 磁电耦合, 纳米尺度, 异质结, 畴壁, 相界

**Abstract** Due to the upcoming demands of the next-generation electronic devices with low-energy consumption, high storage density and high write-read speed, multiferroics have attracted great interest for the last decades. Among the natural and artificial compounds,  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) is one of the most promising materials due to its high ferroelectric and antiferromagnetic transition temperature. In this article, we first give an introduction about crystalline, polar and spin structures of BFO, and how the spin and polar can couple with each other in the ground state and highly strained states. Based on this, we discuss the strong magnetoelectric coupling in BFO-related systems at reduced dimensions (e.g. heterointerfaces, domain walls, and phase boundaries). Finally, we briefly describe the magnetoelectric coupling in self-assembly BFO-based nanocomposites. With this multiferroic model system we are able to better understand the newly observed quantum phenomena in ferroic materials, and thus design and synthesize artificial superstructures by using advanced epitaxial techniques. The reversible control of the electric, magnetic and elastic order parameters is promising for possible applications in future electronic and magnetoelectronic devices.

**Keywords** multiferroic, BFO, magnetoelectric coupling, nanoscale, heterostructure, domain wall, phase boundary

\* 北京市自然科学基金(批准号: 2132023)、电子薄膜与集成器件国家重点实验室开放课题(批准号: KFJJ201308)、中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2012LYB07)资助项目

## 1 磁电多铁性材料宠儿铁酸铋的发展历史和研究意义

磁电多铁性材料通常是指在这种材料体系或其复合结构中,可以实现电与磁的共存与相互耦合。也就是说,在外界磁场的作用下,可以实现材料的电极化响应,或在外界电场作用下可以实现材料的磁自旋有序。在这样一个模型体系中,通常伴随着电荷、自旋、轨道以及晶格之间的相互作用,因此在磁电多铁材料或其复合结构中往往可以衍生出丰富多彩的奇特量子现象<sup>[1]</sup>。继高温超导以及庞磁阻材料之后,磁电多铁性材料进一步为人们在凝聚态物理现象的研究和调控机理的研究方面提供了一个全新的平台。另一方面,在宏观尺度上,电与磁的关系同样可以用麦克斯韦方程联系起来,这就为未来新型量子信息功能器件的开发和设计提供了新契机。比如,若能利用电场来调控磁性,就可以在未来高密度信息存储技术中解决目前由电流写入而造成的焦耳热能耗问题。另外,利用磁场对电极化的控制,也可使人们有更多的思维空间来设计传感、驱动、探测等功能器件(见图1)。得益于高质量材料和纳米结构制备方法的发展,人们可以在原子尺度上构建过渡金属氧化物低维纳米结构,例如多铁性氧化物材料

中的畴壁、相界以及异质界面,在诸如此类的量子受限的区域内,通常会伴随出现其母体材料中所不具备的新奇物理现象(见图2),例如由两种绝缘性氧化物材料而构造的异质界面处的导电特性,在多铁氧化物相界上存在着巨大压电效应,畴壁处电导,甚至有磁阻等行为。

其实,对于磁电效应的研究已经持续了一百多年。最早的磁电效应的探索性研究可以追溯到19世纪末期:1894年,P. Curie 先驱性地提出“磁电效应”这个概念;紧接着是在1926年,P. Debye 正式用“Magnetoelectric”来描述这一可能存在的物理现象;物理学家L. D. Landau和E. Lifshitz在1960年出版的*Electrodynamics of Continuous Media*一书中,详细地从理论上预测了电极化与磁矩之间的线性耦合关系。这些著名的理论为以后的磁电研究奠定了坚实的物理基础;紧接着,I. Dzyaloshinskii和D. Astrov又继续分别从理论上和实验上研究并观察到了 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中的磁电效应<sup>[2, 3]</sup>。这是人们在实验上发现的第一个磁电材料。接着,80余种线性磁电化合物晶体相继被人们发现和合成,包括钙钛矿材料、硼酸盐、锰氧化物以及氟化合物等等。

按照多铁性发生机理进行划分,我们可以将上述众多磁电多铁性材料分为四个主要的类别:第一类是钙钛矿结构材料,比如铁酸铋( $\text{BiFeO}_3$ ),

缩写为BFO),锰酸铋( $\text{BiMnO}_3$ )等,在这些材料中,钙钛矿A位Bi离子的孤对6s电子提供了铁电序,而B位3d过渡金属电子提供了自旋序,这类材料在通常情况下,其铁电性是一级序参量,从而使电场对自旋有强相互作用;第二类是结构错位材料,比如 $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{LuMnO}_3$ 等,在这类材料中,铁电极化温度通常高于室温,而在反铁磁奈尔温度( $\sim 70\text{ K}$ )下,可以形成电与磁的相互耦合;第三类是以 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 为代表的磁性电荷有序材料,这类材料中的离子非中心对称导致了铁电极

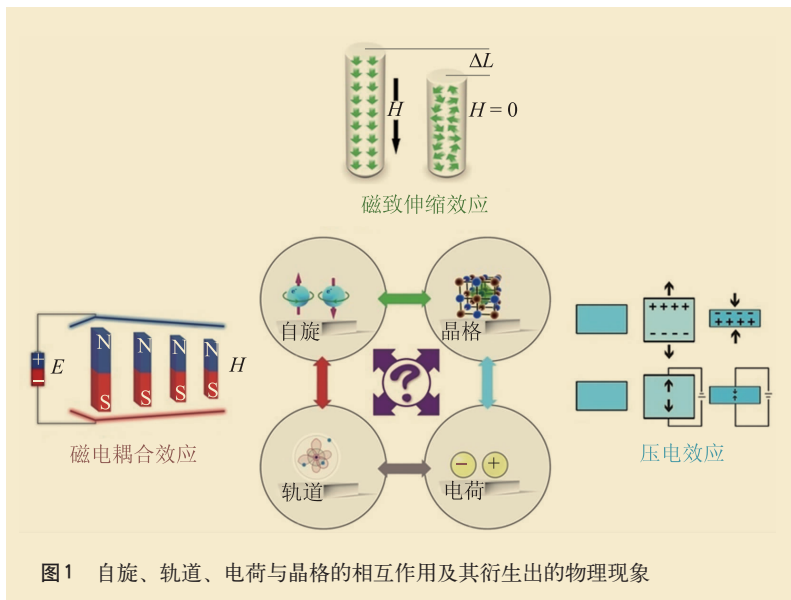


图1 自旋、轨道、电荷与晶格的相互作用及其衍生出的物理现象

化；第四类是多铁体材料，它是利用磁性材料中自旋的长程有序而导致铁电性，其代表性材料为  $\text{TbMnO}_3$  及  $\text{DyMnO}_3$  等。在上述众多磁电多铁性材料中，BFO是唯一的一个铁电居里温度和反铁磁奈尔转变温度远高于室温的材料(能够实现室温铁电，并与反铁磁共存)，同时又是伴随着磁/电偶极子强耦合特性的材料，可以实现用电场控制磁化。因此BFO为下一代新型多功能电子器件的设计提供了新的研究领域，在自旋电子器件、磁电传感器、转换器、制动器以及高密度铁电存储器等方面，成为目前公认的最有应用前景的材料体系之一。近10年来，BFO室温下铁电与反铁磁有序共存的这一特性激发了人们对这一材料体系研究的广泛兴趣。BFO也不负众望，在磁电耦合、电机机械耦合、光电效应等方面都有着过去研究的材料所不及的性质。下面我们将着重讨论在BFO和BFO基超结构中实现的磁电调控。

## 2 磁电多铁性材料BFO的结构和性能

在基态条件下，BFO晶体为菱形相结构，即单个晶胞沿 $\langle 111 \rangle$ 方向畸变<sup>[4]</sup>。在这个钙钛矿格子中，Fe原子位于O八面体中心，而Bi原子占据了8个

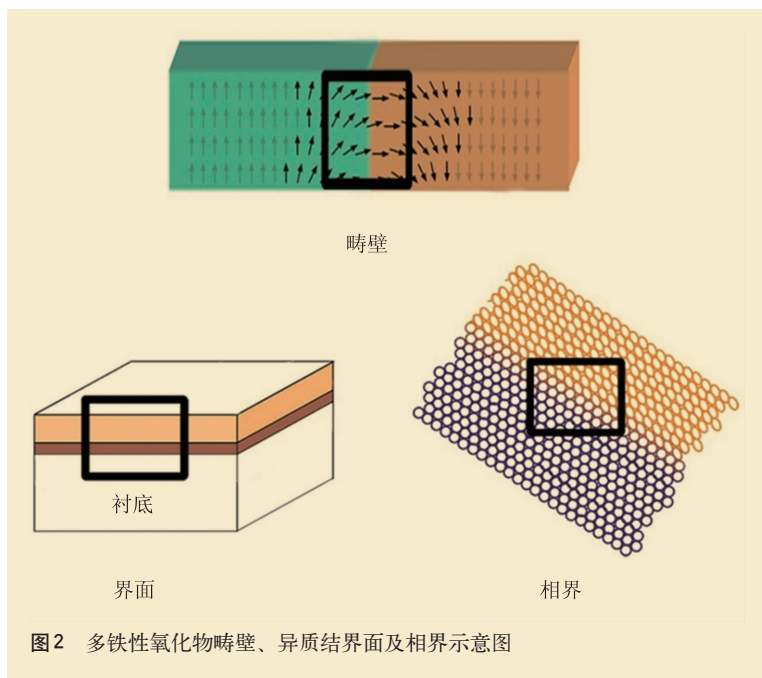


图2 多铁性氧化物畴壁、异质结界面及相界示意图

顶角位置，赝立方晶格常数为  $3.96 \text{ \AA}$ <sup>[5]</sup>(见图3(a))。与传统钙钛矿铁电晶体(如  $\text{BaTiO}_3$ )不同，BFO的铁电性主要来源于Bi原子6s孤对电子与O原子2p轨道之间的杂化作用，可以产生约  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  的大铁电极化。受晶体对称性限制，杂化电子沿体对角线发生畸变，造成铁电极化方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向，伴随着1103 K的高铁电居里温度<sup>[6, 7]</sup>。其实对BFO的晶体结构和铁电行为，人们早在20世纪70年代就已经进行过深入的实验和理论研究，尽管理论上预测了其大铁电极化的存在，但是在电学测量上却始终无法实现，一度被人们认为与高

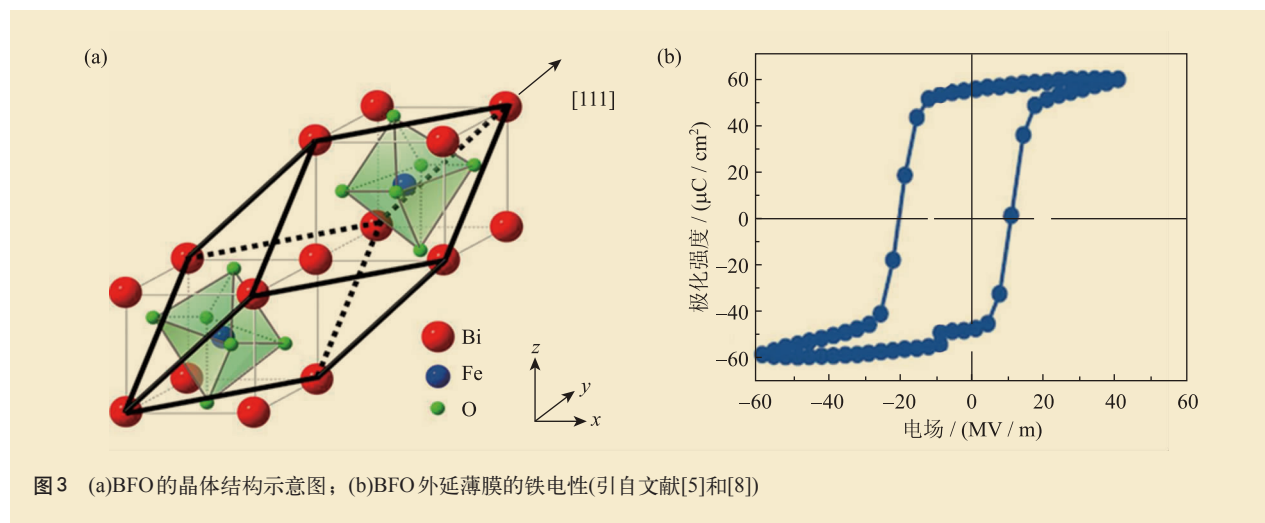


图3 (a)BFO的晶体结构示意图；(b)BFO外延薄膜的铁电性(引自文献[5]和[8])



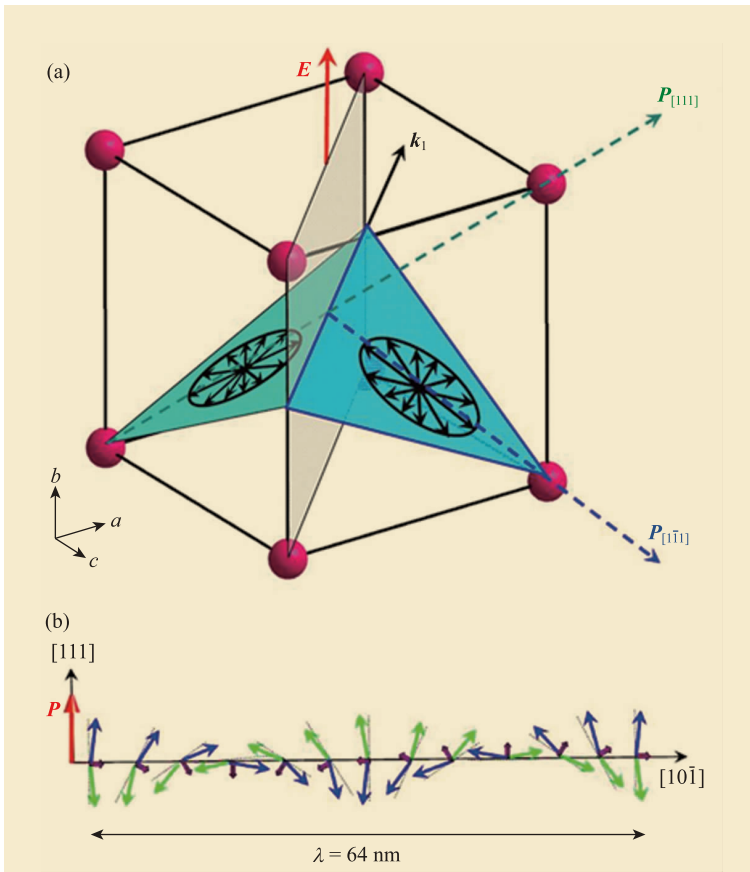


图4 (a)不同极化方向( $P_{[111]}$ 与 $P_{[1\bar{1}1]}$ )与反铁磁自旋摆线( $k_1$ )示意图,说明BFO外延薄膜反铁磁易面方向垂直于电极化方向;(b)周期为64 nm的反铁磁自旋螺旋摆线(蓝、绿、紫的箭头)的三种传播方向, $P$ 为极化方向(引自文献[9])

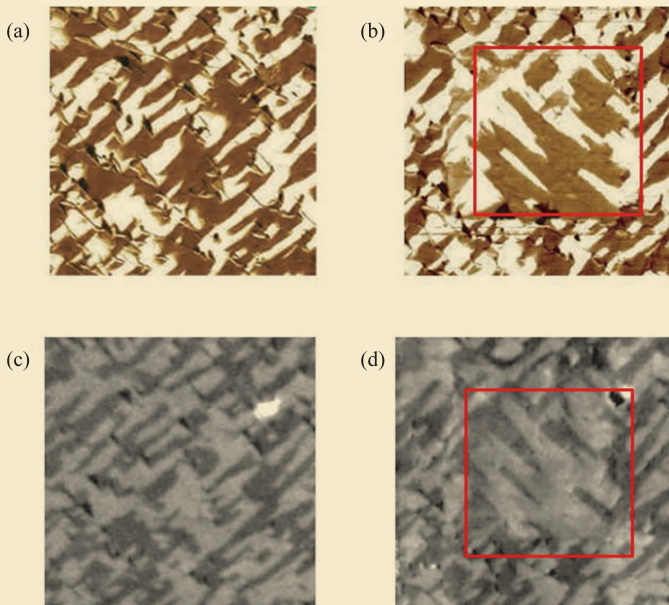


图5 BFO铁电畴结构翻转前的照片(a)和翻转后的照片(b)以及分别与(a)和(b)对应的反铁磁畴结构照片(c)和(d)(引自文献[20])

铁电居里温度相矛盾。直到2003年, Ramesh教授研究组利用脉冲激光沉积技术,在晶格失配度~2%左右的单晶衬底上,成功地外延生长出高质量BFO薄膜,使得大铁电极化(沿 $\langle 001 \rangle$ 方向具有 $\sim 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )才能得以实现(见图3(b)),结束了长期以来的争议<sup>[8]</sup>。除了优异的铁电性能外,块体BFO晶体本身具有螺旋型自旋结构,长程反铁磁序的奈尔温度为683 K,螺旋自旋的进动方向为 $[101]$ ,周期为64 nm<sup>[9]</sup>。然而在外延薄膜体系中(失配度 $< 2\%$ 时),螺旋结构的自旋序不再稳定,而形成G型反铁磁结构<sup>[10]</sup>。在 $\langle 001 \rangle$ 取向的薄膜中,存在着面内剩余自旋<sup>[11, 12]</sup>,而这将作为多铁性界面电磁耦合的基础。

更加有趣的是,若进一步对BFO施加外延应力(失配度达4.5%以上时),即当将BFO生长在 $\text{LaAlO}_3$ 衬底上时,BFO本身将不再保持菱形相对称性,而畸变成四方相结构,晶格常数为 $a = b = 3.8 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.7 \text{ \AA}$ <sup>[13]</sup>。在这个全新的结构中,随着晶格的极化和晶格与自旋之间的耦合,BFO的铁电和反铁磁特性将发生强烈变化。在四方相BFO中,相对于菱形相基态,沿 $c$ 方向有接近18%的晶胞发生畸变(相对于基态BFO)对其极化结构会产生巨大影响,氧八面体结构将不存在,Bi位原子中6s孤对电子不再是铁电性的唯一贡献来源,晶胞中Fe原子相对于O离子中心具有显著偏移,从而导致整体铁电极化的增强。在四方相BFO中,沿 $\langle 001 \rangle$ 方向产生 $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的铁电极化<sup>[14]</sup>。相对于菱形相晶体,四方相BFO的自旋结构研究还处于初级阶段,目前的实验和理论研究倾向于C型或G型反铁磁<sup>[15-17]</sup>。除菱形相与四方相结构外,在特定的外延应力作用

下, BFO还会形成两相共存的状态<sup>[18]</sup>。两相共存会导致巨大的电机械耦合作用<sup>[19]</sup>, 因此, 在纳米尺度相共存区域, 极化与自旋的结构将激发人们进一步全面认识BFO的兴趣。

### 3 BFO中电与磁之间的相互作用及可能的磁电效应研究

受铁电反铁磁特性所限, 菱形相多铁性BFO的铁电极化为一序参量, 进而影响反铁磁结构, 因此其本身不会产生可观的宏观磁电耦合作用。然而在局域微观尺度, 菱形相BFO的电与磁之间可以发生强相互作用。在外延薄膜中, 菱形相BFO的反铁磁矩所指向的面(反铁磁易面)垂直于铁电极化方向(见图4)<sup>[9]</sup>。当受电场作用发生特定的极化翻转时, 反铁磁自旋易面也会随之翻转。Zhao等人通过压电力显微镜以及磁圆二色谱—光发射电子显微镜(XMCD—PEEM)等工具成功地观测了BFO中铁电序与反铁磁序的一一对应关系以及相互耦合关系(见图5)<sup>[20]</sup>。在此基础上, 由于BFO晶体中可能的多重极化方向和铁电极化轴与反铁磁易面的相对应关系, 在 $180^\circ$ 、 $109^\circ$ 、 $71^\circ$ 极化翻转中<sup>[21]</sup>, 只有特定的极化翻转才会形成磁电耦合作用(如 $109^\circ$ 和 $71^\circ$ ), 而由于对称性关系,  $180^\circ$ 翻转无法改变反铁磁易磁化面, 从而无法实现磁电耦合。而在BFO中, 往往会伴随着多重翻转, 因此为了实现BFO晶体中的磁电耦合作用, Eom等人通过扫描探针电场, 在纳米尺度上实现了有选择性的极化翻转<sup>[22]</sup>, 从而在菱形相BFO中为未来电场控制反铁磁方向打下了基础。

由于菱形相BFO的磁电耦合作用受到人们的广泛关注, 因此, 从2009年四方相BFO外延晶体被合成以来, 其磁电效应也立即受到人们的普遍重视。Yang等人通过磁导率测量, 发现

四方相BFO中的铁电居里点与反铁磁奈尔温度同时发生在380 K左右, 这个温度在铁电相变温度以上, 在此温度下, 反铁磁结构也会被破坏, 这就意味着两个序参量具有强烈的相互作用<sup>[23]</sup>。除了菱形相与四方相本身之外, 由于具有不同的反铁磁自旋结构, 电场或温度引起的两相转变必然伴随着铁电极化及磁结构的畸变, 预示着相变过程中的强磁电耦合效应。然而由于衬底对相共存的束缚作用, 很难实现纯菱形相到纯四方相之间的相互弹性转化。在这样的前提下, Zhang等人通过纳米刻蚀技术, 在两相共存的BFO晶体中构造纳米岛状结构, 这样就大大降低了衬底对薄膜的束缚, 使其变成临界点附近的纯菱形相。在温度或电场等的作用下, 纯菱形相结构可完全转变为纯四方相, 同时可产生约14%的巨大弹性可逆应变(见图6)<sup>[24]</sup>, BFO的这一特性意味着巨大的磁电作用或外场对自旋的调控有可能通过纳米尺度结构相变来实现。

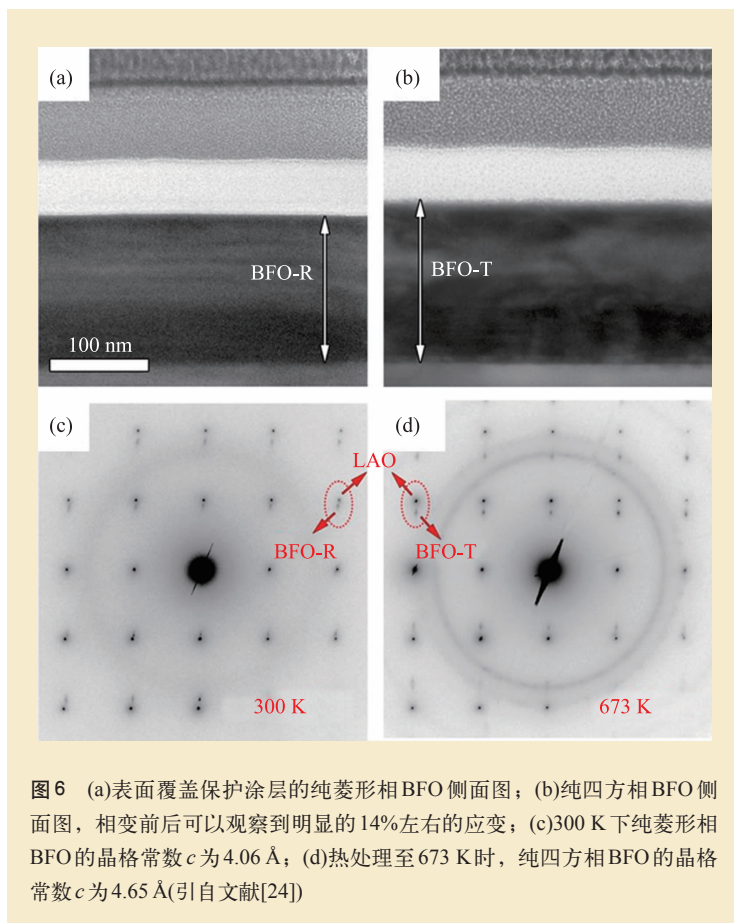


图6 (a)表面覆盖保护涂层的纯菱形相BFO侧面图; (b)纯四方相BFO侧面图, 相变前后可以观察到明显的14%左右的应变; (c)300 K下纯菱形相BFO的晶格常数 $c$ 为 $4.06 \text{ \AA}$ ; (d)热处理至673 K时, 纯四方相BFO的晶格常数 $c$ 为 $4.65 \text{ \AA}$ (引自文献[24])



## 4 磁电多铁性材料BFO中神奇的界面效应研究

如前所述,对于近年来被人们广泛关注的菱形相铁电、反铁磁BFO来说,若想利用其本身实现大磁电耦合效应十分困难。然而,极化可控的反铁磁自由度却为界面的自旋耦合作用提供了新的电场调控手段。上世纪50年代,GE公司的Meiklejohn和Bean发现铁磁与反铁磁材料的界面处可以形成磁翻转的各向异性,这一现象为当今自旋电子学的发展以及工业应用奠定了基础<sup>[25]</sup>。正是在这样一个理论模型的启发下,人们开始关注利用铁磁材料与反铁磁材料BFO所形成界面的自旋相互作用,其中具有代表性的界面磁电耦合现象可以分为两类:强关联过渡金属氧化物与BFO的界面耦合,以及磁性金属材料与BFO的界面耦合。

近20年来,得益于高端的外延生长技术(如激光分子束外延和磁控溅射等),人们可以在原子尺度构造氧化物异质结界面、多层结构,甚

至超晶格。这才能使人们得以研究由关联体系中电荷、轨道、自旋以及晶格序之间的相互作用而衍生出的许多新奇的量子现象。在充分优化界面生长的基础上,Yu等人发现利用强关联(La,Sr)MnO<sub>3</sub>(LSMO)作为磁性层时,不同的LSMO/BFO界面结构可以产生不同的磁交换作用<sup>[26]</sup>。X射线以及磁结构测量发现,当钙钛矿LSMO中A位以La/Sr截止时,Fe与Mn之间发生电子轨道重构,它们可以通过O而形成超交换作用,使界面层的BFO具有铁磁序,进而与其反铁磁母体之间形成磁交换偏置。研究结果发现,此磁交换偏置的发生温度为100 K左右,与界面铁磁BFO的磁转变温度一致。在此基础上,Wu等人继续利用这一模型体系,深入研究了界面极化等序参量对磁交换偏置的可逆调控,为未来原型器件的设计提出了新的理念<sup>[27]</sup>(如图7所示)。

强关联体系氧化物与BFO界面的研究可以帮助人们认识多铁性材料中全新的磁电耦合机理。然而目前所能发现的界面耦合体系中磁相互作用都发生在低温(<100 K),更不要说在10 K左右才

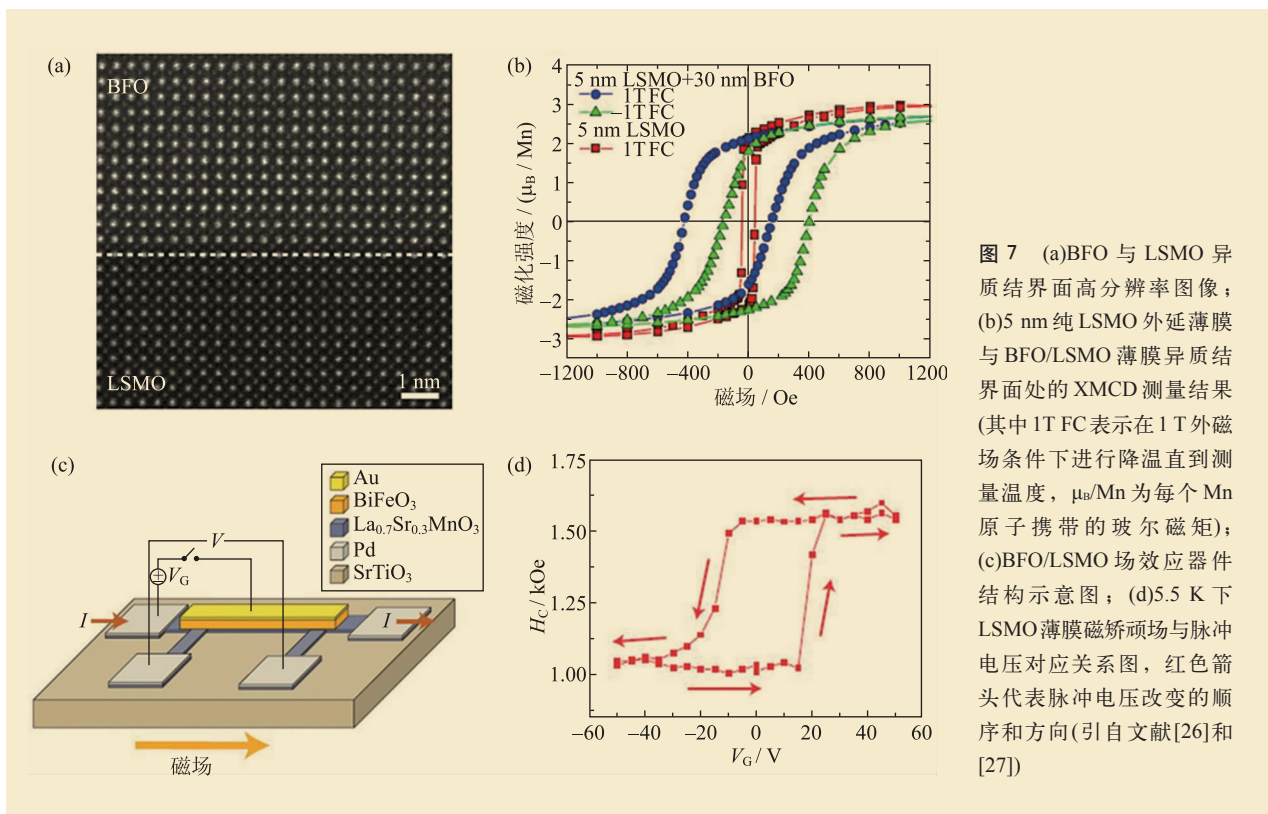
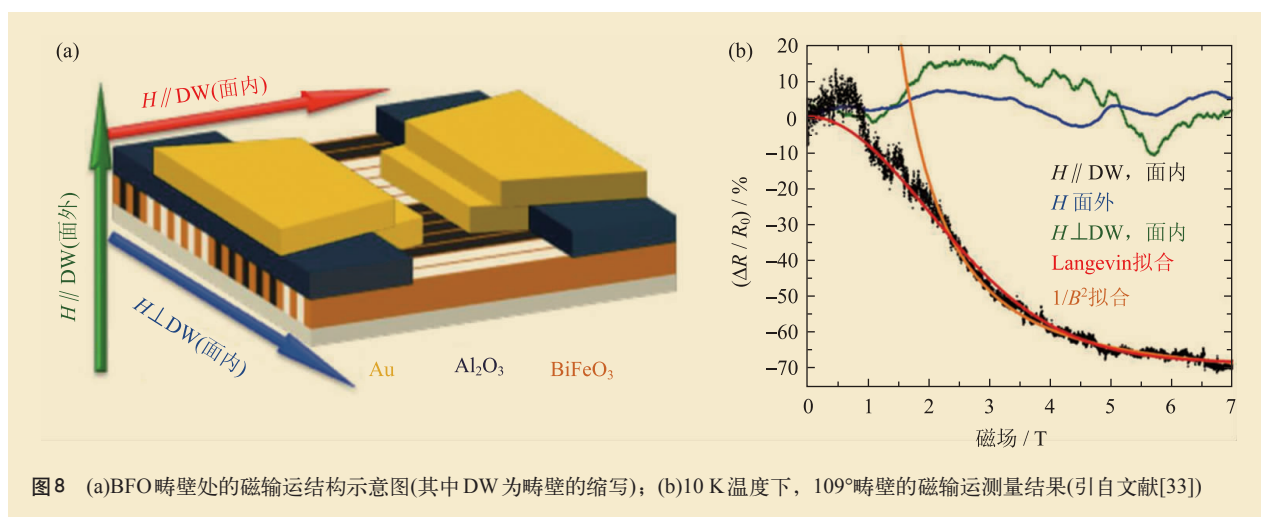


图7 (a)BFO与LSMO异质结界面高分辨率图像;(b)5 nm纯LSMO外延薄膜与BFO/LSMO薄膜异质界面处的XMCD测量结果(其中1T FC表示在1T外磁场条件下进行降温直到测量温度, $\mu_B/\text{Mn}$ 为每个Mn原子携带的玻尔磁矩);(c)BFO/LSMO场效应器件结构示意图;(d)5.5 K下LSMO薄膜磁矫顽场与脉冲电压对应关系图,红色箭头代表脉冲电压改变的顺序和方向(引自文献[26]和[27])



能实现的电场对界面自旋的调控，这必然阻碍了它在未来实际应用所能发挥的作用。为了实现室温磁电耦合，Chu 等人选择了 CoFe 合金作为铁磁层与反铁磁 BFO 形成异质结。利用 XMCD-PEEM 和压电力显微镜，他们发现 CoFe 层的磁畴结构完全对应着 BFO 中的铁电畴(反铁磁易面)，预示着室温下这一体系中具有很强的界面磁相互作用。更重要的是，当 BFO 的反铁磁易面翻转时，可以对 CoFe 中的铁磁畴进行可逆调控<sup>[28]</sup>，这一重要发现成为人们在室温下利用 BFO 实现磁电耦合效应的里程碑。为了进一步优化和理解铁磁金属与 BFO 界面的耦合行为，Heron 和 Trassin 等人在这—体系中构造了可测量运输的原型器件结构，并成功地实现了完全电场驱动 CoFe 磁性易轴的 180° 翻转<sup>[29]</sup>。这一发现也推动了一系列 BFO 基自旋电子学研究的进展，也帮助人们探索了 BFO 在未来低能耗自旋电子器件中的应用。

## 5 磁电多铁性材料 BFO 的畴壁与相界处的物理效应研究

在菱形相 BFO 中，其铁电极化指向赝立方 <111> 方向。在 BFO 中特定铁电极化区域被称之为铁电畴，而在铁电极化不连续的区域称之为畴壁<sup>[30]</sup>。在 <001> 取向的多畴外延薄膜中，BFO 具有三种不同畴壁类型，如 109°、180° 和 71°，分别由畴壁两侧的极化方向夹角所定义。对于铁性材料(铁

电、铁磁、铁弹)来说，畴壁处的新奇物理现象一直是人们关注的热点。如铁弹性的 WO<sub>3</sub> 畴壁具有的超导特性<sup>[31]</sup>，铁磁性畴壁具有的自旋输运特性，铁电畴壁的导电行为特性等。可想而知，在 BFO 这一多铁性体系中，铁电性、铁弹性以及反铁磁自旋在畴壁中的相互作用必然蕴含着更加丰富的物理现象。Martin 等人于 2008 年时就发现，当与磁性金属构成异质结时，具有 109° 畴壁的 BFO 与磁性金属形成的界面可以产生更强的磁交换偏置，而 71° 以及 180° 畴壁却无法观察到明显的交换作用<sup>[32]</sup>，尽管没有直接的实验证据和理论模型支持，但当时人们还是预感到 BFO 中 109° 畴壁具有奇异的磁特性以及磁电行为。紧接着，He 等人对 109° 畴壁进行系统的磁输运测量，发现当载流子沿着畴壁传输且与磁场方向平行时，会产生近 70% 的磁阻效应(如图 8 所示)，而当磁场垂直于畴壁运输方向测量时几乎没有任何磁电阻特性<sup>[33]</sup>。他们进一步拟合了这种显著的磁阻行为，并将其推测为传统的庞磁电阻模型中自旋依赖的散射过程。尽管他们还无法得到一个绝对清晰的物理图像，但畴壁中观察到的奇异的输运特性有可能只是冰山一角，下面还蕴含着无穷多的“宝藏”以待探索。

在 BFO 体系中，菱形相与四方相交界面存在着极化与反铁磁结构的不连续，此对称性破缺的区域(称为相界面)也是研究纳米尺度磁电耦合的理想模型体系。He 等人利用 XMCD-PEEM 测量发

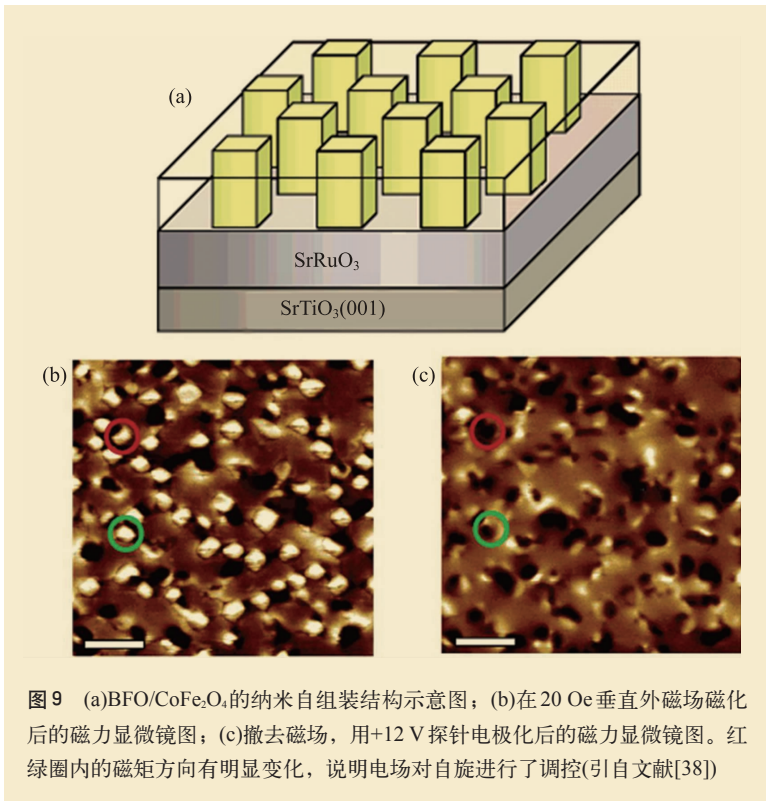


图9 (a)BFO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的纳米自组装结构示意图；(b)在20 Oe垂直外磁场磁化后的磁力显微镜图；(c)撤去磁场，用+12 V探针电极化后的磁力显微镜图。红绿圈内的磁矩方向有明显变化，说明电场对自旋进行了调控(引自文献[38])

现，在相界附近具有明显的铁磁性增强作用，而单纯的菱形相或纯四方相中无法观察到任何铁磁性信息<sup>[34]</sup>，他们将具有磁性增强的区域定义为“类菱形相”。更有意义的是，Zhang等人利用探针电场可以实现BFO相界的纳米尺度可逆移动<sup>[19]</sup>，这样也就意味着相界处的自发磁化完全具有电场可控性质。与多铁性畴壁类似，此电场可控的自旋结构具有很小的尺寸(< 10 nm)，因此有可能在未来高密度及低能耗存储、逻辑器件中得到应用。

## 6 磁电多铁性材料BFO中的自组装纳米结构研究

在磁电耦合多铁性体系中，除了上述利用氧化物界面和相界的自旋、轨道、电荷等相互作用而实现的磁电耦合效应外，另一种耦合效应——晶格的弹性耦合也早已被人们更广泛的研究。在块体材料中，若能将压电、磁致伸缩材料构造异质结等复合结构，则可以将磁场下大的

磁致伸缩效应机械地传递到压电材料中，进而实现电极化响应。受军事及工业需求的驱动，早在上世纪60年代，人们就已经能开发出此类磁电复合结构(BaTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)，所达到的磁电耦合系数约为130 mV/cm·Oe<sup>[35]</sup>，远高于单相多铁材料所能观察到的磁电耦合。后来人们进一步优化材料与结构，可以实现非常巨大的磁电系数(如在PMNPT/Terfenol-D中观察到的磁电耦合系数为100 V/cm·Oe)<sup>[36]</sup>。尽管在近几十年的研究中已经可以实现块体复合材料中的巨大磁电响应，但由于衬底对机械弹性耦合的强烈束缚，在薄膜和纳米结构中始终无法达到预期的理想耦合强度，这就必然不利于此物理效应在未来高密度、低能耗薄膜电子器件中应用。人们对此作出各种尝试，例如在纳米复合薄膜、

多层膜结构，甚至在超晶格等结构中进行尝试，但始终无法在纳米尺度下实现大磁电耦合效应。2004年，Zheng等人巧妙地利用自组装的方式将CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>复合材料以一维/三维结构(即1-3结构)相互外延地生长在单晶衬底上，在弹性形变过程中降低了衬底的束缚，实现了纳米薄膜复合材料中磁与电序参量耦合的直接观测<sup>[37]</sup>。此研究首次实现了磁电材料的纳米尺度1-3结构，从而拉开了此类材料生长(如PbTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等)研究的序幕。为了进一步提高复合结构中的压电性能，从而提高磁电耦合响应，Zavaliche等人成功利用高压电常数的BFO来取代BaTiO<sub>3</sub>(如图9所示)，能够在纳米尺度实现巨大的磁—电—电之间的作用，并利用扫描探针显微镜调控并探测纳米尺度磁电耦合行为<sup>[38]</sup>。在此1-3结构的启发下，Zhang等人利用薄膜生长过程中高界面能作用，从而形成自由站立的磁电多层纳米柱状结构。在此Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合纳米柱中，压电相与磁相的外延应力完全释放，与块体的弹性状态微观地复合在一起。在磁场



作用下, 此纳米柱可以完全摆脱衬底束缚, 首次得到了由磁场引起的 11.5% 的极化率变化的定量证据<sup>[39]</sup>。

## 7 结束语与展望

如何利用电场控制磁性以及利用磁场控制电极化是近几十年来人们关注的热点。不仅具有丰富的科学意义, 同时对微电子学领域、能源转化和传感驱动等领域的工业需求具有潜在的应用前景。本文通过对 BFO 及其衍生结构的详细介绍, 利用其作为理想的模型体系, 来研究复杂氧化物中铁电、铁弹、磁性之间的相互作用, 期待它对未来磁电子器件具有应用的潜力。

通过近几年对 BFO 的研究, 同时也带动了实验技术的广泛应用和大幅度发展, 比如压电力显微镜、高分辨透射电镜、XMCD-PEEM 及高等外

延生长系统(基于氧化物激光分子束外延、磁控溅射、金属有机化学气相沉积等)。利用这些有力的工具, 可以进一步开发和研究新型磁电功能材料, 构造人工超结构(界面、纳米复合、相界等), 以实现室温电场对自旋的非易失性调控。另一方面, 对多铁性材料中的纳米尺度畴壁和相界的研究, 可以更加丰富人们对小尺度关联体系中物理现象的认识。在这些量子受限区域(1—10 nm), 必然伴随着极化、自旋和晶格的不连续, 从而衍生出奇异的物理现象。更重要的是, 这些功能体系中的序参量往往可以受外界刺激而进行调控(电场、磁场、应力), 这就为开发高密度多功能器件提供了条件。在 BFO 等多铁性材料中, 如何更加深入地认识畴壁和相界处的铁电和反铁磁自旋结构, 以及如何对以它们为基础而实现的异质界面进行研究, 将有助于探索全新概念的纳米尺度的磁电耦合行为。

## 参考文献

- [1] Ohtomo A, Hwang H Y. *Nature*, 2004, 427:423
- [2] Dzyaloshinskii I. *Zh. Exp. Teor. Fiz.*, 1960, 37:881
- [3] Astrov D. *Sov. Phys. JETP*, 1960, 11:708
- [4] Michel C *et al.* *Solid State Commun.*, 1969, 7:701
- [5] Naganuma H. *Multifunctional Characteristics of B-site Substituted BFO Films*. New York: Intech, 2011. Chapter 16:373
- [6] Ederer C, Waghmare U V *et al.* *Phys. Rev. B*, 2005, 71:014113
- [7] Kaczmarek W, Pajak Z, Polomska M. *Solid State Commun.*, 1975, 17:8
- [8] Wang J *et al.* *Science*, 2003, 299:1719
- [9] Lebeugle D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100:227602
- [10] Fischer P *et al.* *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1980, 13:1931
- [11] Ederer C, Spaldin N A. *Phys. Rev. B*, 2005, 71:060401
- [12] Albrecht D *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 81:140401
- [13] Béa H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:217603
- [14] Zhang J X, He Q *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107:147602
- [15] Hatt A J, Spaldin N A, Ederer C. *Phys. Rev. B*, 2010, 81:054109
- [16] Dieguez O *et al.* *Phys. Rev. B*, 2011, 83:094105
- [17] MacDougall G J *et al.* *Phys. Rev. B*, 2012, 85:1004
- [18] Zeches R J, Rossell M D, Zhang J X *et al.* *Science*, 2009, 326:977
- [19] Zhang J X, Xiang B *et al.* *Nature Nanotech.*, 2011, 6:98
- [20] Zhao T *et al.* *Nature Mater.*, 2006, 5:823
- [21] Zavaliche F *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 87:252902
- [22] Baek S H, Jang H W, Folkman C M *et al.* *Nature Mater.*, 2010, 9:309
- [23] Ko K T, Jung M H, He Q *et al.* *Nature Commun.*, 2011, 2:567
- [24] Zhang J X *et al.* *Nature Commun.*, 2013, 4:2768
- [25] Meiklejohn W H, Bean C P. *Physical Review*, 1957, 105:904
- [26] Yu P, Lee J S, Okamoto S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105:027201
- [27] Wu S M, Cybart S A, Yu P *et al.* *Nature materials*, 2010, 9:756
- [28] Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B *et al.* *Nature Mater.*, 2008, 7:478
- [29] Heron J T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107:217202
- [30] Weinberg S. *The Quantum Theory of Fields*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. Chap 23:2
- [31] Aird A, Salje E K H. *J. Phys.: Condensed Matter*, 1998, 10:L377
- [32] Martin L W *et al.* *Nano Lett.*, 2008, 8:2050
- [33] He Q *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108:067203
- [34] He Q *et al.* *Nature Commun.*, 2011, 2:225
- [35] Van Den Boomgaard J *et al.* *Ferroelectrics*, 1976, 14:727
- [36] Ryu J, Priya S, Uchino K *et al.* *J. Electroceram.*, 2002, 8:107
- [37] Zheng H, Wang J, Lofland S E *et al.* *Science*, 2004, 303:30
- [38] Zavaliche F, Zheng H, Mohaddes-Ardabili L *et al.* *Nano Lett.*, 2005, 5:1793
- [39] Zhang J X *et al.* *Nanoscale*, 2013, 5:6747