

多铁性材料研究进展及发展方向

南策文*

清华大学材料学院新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084

* E-mail: cwnan@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2014-10-19; 接受日期: 2014-11-25

中国科学院学部学科发展战略研究项目资助

摘要 多铁性材料同时具有铁电、(反)铁磁、铁弹等两种或两种以上铁性有序，并且由于多种序参量之间的相互耦合作用而产生新的效应。这类功能材料在新型磁电器件、自旋电子器件、高性能信息存储与处理等领域展现出巨大的应用前景。同时，多铁性耦合的物理内涵涉及到电荷、自旋、轨道、晶格等凝聚态物理多个范畴，已成为国际上一个新的前沿研究领域。本文回顾了多铁性材料的研究历史，分别就单相多铁性和复合多铁性材料的主要研究趋势做了系统性总结，尤其就目前有待解决的关键科学问题、未来发展方向等进行了讨论和展望。

关键词
磁电耦合
单相多铁性
复合多铁性
异质结构
磁电子器件

1 多铁性材料简介与研究历史

1.1 多铁性材料与磁电效应

铁电/压电材料是一类电介质功能材料，在传感、驱动、信息存储等领域占据重要地位，形成“铁电物理学”等学科。磁性材料更是涉及面广，特别是在信息存储中仍占主导地位，磁存储技术的发展产生了“自旋电子学”等新兴学科。通常，铁电/压电材料是电绝缘的，而磁性材料是导电的，因而两类材料通常是不兼容的，分属两个不同的独立领域。多铁性材料则是将这两类不同的特性集于一身，呈现铁电、(反)铁磁、铁弹等两种或两种以上铁性有序共存，更为重要的是，由于多种序参量之间的相互耦合作用会产生新的效应，例如，铁电/压电与磁性耦合产生磁电效应，即：材料在外磁场作用下产生电极化，或者外电场调控磁性能。

在铁电材料中，电荷有序产生铁电性，自发电极化 P 可由电场 E 来调控；在铁磁材料中，自旋有序产

生铁磁性，磁化 M 可由磁场 H 来调控。而在多铁性材料中，不仅同时具备 $P-E$ 和 $M-H$ 特性，而且还存在磁电交叉调控效应，即可以通过磁场 H 调控电极化 P 或者电场 E 调控磁化 M (图 1)。

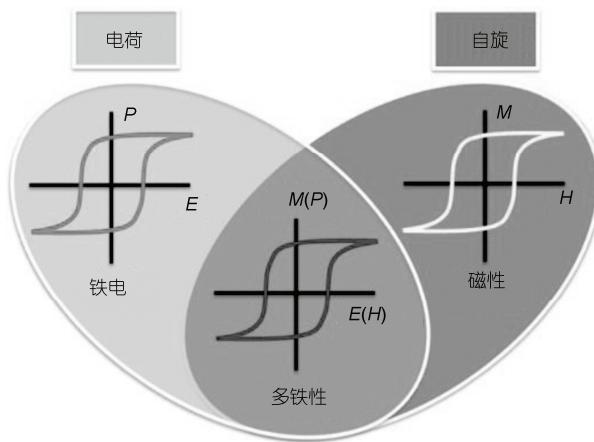


图 1 多铁性材料磁电效应示意图

引用格式: 南策文. 多铁性材料研究进展及发展方向. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 339~357

Nan C W. Research progress and future directions of multiferroic materials (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 339~357, doi: 10.1360/N092014-00413

多铁性(磁电)材料是一种新型多功能材料，不但能用于单一铁性材料的应用领域，更在新型磁-电传感器件、自旋电子器件、新型信息存储器件等领域展现出巨大的应用前景；另一方面，多铁性磁电耦合的物理内涵涉及到电荷、自旋、轨道、晶格等凝聚态物理多个范畴；因而，已成为国际上一个新的前沿研究领域^[1,2]。从学科内涵看，多铁性材料将传统上缺乏内禀联系的铁电与磁性两大类材料与电子、信息和能源产业密切联系的学科领域有机结合起来，并赋予其新的学科内容。

1.2 研究历史

1894年，居里(Curie)通过对称性分析指出，在一些晶体中可能存在本征的磁电耦合效应。1961年，美国科学家首先报道在 Cr_2O_3 中低温下观测到本征磁电效应，使早期磁电效应的研究在20世纪70年代达到一个小高潮，在一些硼酸盐、磷酸盐和锰酸盐晶体中观察到低温磁电效应。同时期，复合磁电的概念与材料也首次出现。但由于实际应用驱动缺乏、低温条件限制、所涉及的耦合机制复杂等缘故，所有相关研究随后步入近30年的低谷“冰期”。直到21世纪初，多铁性磁电材料的研究才开始复兴(图2)。

从材料组成的角度，多铁性材料可以分为单相化合物和复合材料两类。在两类材料中，磁电效应具

有不同的起源。

对于单相多铁性化合物，铁电与磁性共存的机制目前可归结为顺磁离子掺杂、结构各向异性、非对称孤对电子、几何和静电力驱动的铁电性、微观磁电相互作用等。迄今已在十余种不同体系化合物中发现了磁电效应，包括被广泛研究的铁酸铋(BiFeO_3)和稀土锰氧化物等。尽管单相多铁性化合物具有本征磁电效应，但多数材料的居里温度(T_c)或奈尔温度(T_n)很低，很难在室温下实现强磁电耦合效应。 BiFeO_3 是目前单相多铁性磁电材料中唯一具有高于室温的居里温度和奈尔温度的材料，因此受到了广泛的研究。但 BiFeO_3 为G型反铁磁或弱铁磁性，磁电耦合效应较弱，在一定程度上限制了这类多铁性化合物的实际应用。然而，单相多铁性化合物的本征磁电效应以其丰富的物理内涵以及在自旋电子学、多态存储等领域的应用前景，近年来仍在材料和物理学领域引起了研究热潮，寻找在室温具有强磁电耦合效应的单相多铁性化合物，并探索其物理机制成为多铁性研究领域的一个重要方向。

复合多铁性磁电材料则完全不同。构成磁电复合材料的铁电相和磁性相本身都不具有磁电效应，但二者之间的耦合可使铁电-铁磁共存体系在室温下产生显著的磁电效应。在经典块体磁电复合材料中，磁电效应为磁性相磁致伸缩效应(或压磁效应)与铁

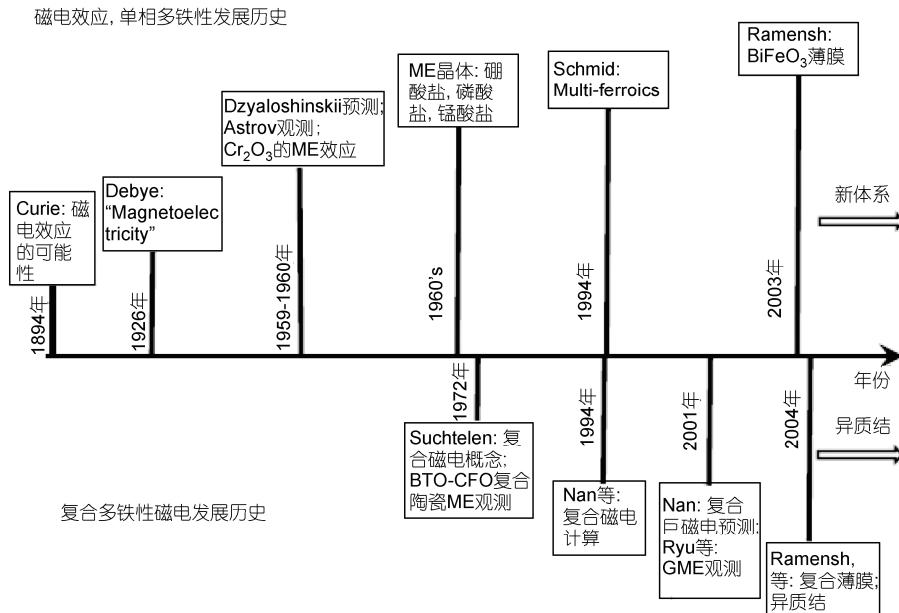


图2 磁电效应、单相多铁性、复合多铁性磁电材料及理论的发展历史

电相压电效应(或逆压电效应)的“乘积”,表明磁电复合材料中两相之间通过力学应变/应力传递实现电与磁的耦合。当磁电复合材料置于磁场中时,磁性相因磁致伸缩效应产生应变,应变传递到压电相上,由压电效应产生电极化。这即是正磁电效应,它的大小一般用磁电系数 α (或磁电电压系数 α_E)表示, α_E 一般以V/cmOe为单位。对多铁性磁电复合材料,组成相材料自身的性能、复合后形成的显微结构、以及界面耦合系数是影响磁电复合材料性能的重要因素。通过调控相组成和显微结构,可以实现磁电效应的优化,并为磁电复合材料的设计提供了灵活性。

下面分别对单相和复合多铁性材料以及相关元器件的发展现状及趋势进行简单总结,以提出对多铁性磁电材料的发展重点及未来发展战略的预计。

2 发展现状与主要趋势

近十年以来,随着材料制备技术、表征手段和理论计算的进步,以及现代信息社会对新型信息功能器件的迫切需求,多铁性材料及其器件的研究迎来了前所未有的快速发展。国际著名的Nature, Science等期刊相继报道了多铁性材料中丰富的物理内涵和新颖的实验现象,在世界范围内掀起对多铁性的极大关注,以论文形式发表的研究成果呈指数性增长。2005年以来,在素有材料研究领域“风向标”之称的美国材料研究学会(MRS)系列会议上,每年大会都将“多铁性与磁电”列为大会的分会之一,吸引了众多研究者参与和关注。2007年底,Science“Areas To Watch”更是将多铁性材料列为未来世界范围内最值得关注的七大前沿热点研究领域之一(欧洲大型强子对撞机、微RNA、人造微生物、古基因组学、多铁性、人类微生物组、大脑神经回路),这是近十多年来整个材料领域的唯一入选项。目前,美国、德国、法国、日本等国家纷纷投入大量资源开展有关多铁性材料的研究,我国的多铁性材料研究也在蓬勃发展,在部分研究领域处于国际领先地位。

多铁性磁电材料的研究范围主要包括:1)电/磁功能材料科学(铁电材料、磁性材料、多铁性磁电材料);2)凝聚态物理学(强关联凝聚态体系、自旋-轨道-电荷-晶格相互作用);3)自旋电子学(自旋电子学、磁电子学、多铁性磁电子学);4)电子器件物理与技术。

2.1 单相多铁性

2000年,美国科学家Hill^[3]从理论上讨论了氧化物中铁电和铁磁共存所需的条件。与此同时,薄膜制备技术和先进表征手段的发展(如对电畴和磁畴的同时观测)推动了单相多铁性材料的实验研究。近几年来,已有多篇综述评论文章总结讨论单相多铁性材料的研究^[1~7]。其中,2009年南京大学Liu研究小组^[5]在Adv Phys发表的评述文章第一个较全面详细地总结了该领域的研究进展等。

研究最多、用途最广的铁电材料是ABO₃钙钛矿结构氧化物。在具有这种结构的铁电材料中,铁电性多数来源于位于氧八面体中心的B位离子,在居里温度以下偏离了氧八面体中心,降低了晶体结构的对称性,使正负电荷中心分离形成电偶极矩。ABO₃钙钛矿结构的铁电体通常需要B位离子的d轨道上没有电子占据而呈d⁰态。但是,如果d轨道上没有电子,则无法形成局域磁矩,也就无法产生任何种类的磁有序结构(包括铁磁、亚铁磁和反铁磁)。在绝大多数情况下,一旦B位离子d轨道被电子部分占据,其偏离对称中心的倾向就被排除了。可见,在原子尺度上常规的铁电性和磁有序产生的机制是相互排斥的,大部分磁性钙钛矿是中心对称的立方或正交结构,而钙钛矿结构的铁电体必须是非中心对称的。因此,要使铁电性和磁性同时共存于一种单相材料中,必须有一个既能满足铁电性的晶体结构对称性条件,又能满足磁性的电子壳层结构条件的额外驱动力。

目前,通过第一性原理计算与精细实验观测,已有许多单相多铁性体系被不断提出。研究较多的体系包括:钙钛矿类化合物,化学式形如ABO₃或A₂B'B''O₆,如BiFeO₃, BiMnO₃, PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃;稀土锰氧化物,如六方RMnO₃(R=Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu),以及正交结构的RMn₂O₅(R=Y, Tb, Dy, Ho);方硼石,化学式为M₃B₇O₁₃X(M=Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, X=Cl, Br);BaMF₄化合物(M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Z)等。

在这些多铁性化合物中,铁电性与磁性共存的机制可能有:

1)顺磁离子掺杂。用顺磁离子部分取代外层电子排布如惰性气体的过渡金属离子,可能产生“传统”的铁电性和磁性。例如,在固溶体PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃和[PbFe_{2/3}W_{1/3}O₃]_{1-x}[PbMg_{1/2}W_{1/2}O₃]_x中观测到的多铁性。

2) 结构各向异性. 利用导致结构各向异性的因素可在顺磁离子中实现静电双势阱, 如八面体对角顶点处由不同离子占据, $M_3B_7O_{13}X$ 类方硼石便是这种机制.

3) 非对称孤对电子. s 孤对电子与空的 p 轨道杂化形成局域化的电子云而导致结构畸变引发铁电性, 化合物 $BiRO_3$ (R=Fe, Mn, Cr)的铁电性即来源于此, B 位磁性离子贡献磁性.

4) 几何和静电力驱动的铁电性. 在六方亚锰酸盐中由几何和静电力驱动产生铁电性.

5) 微观磁电相互作用. 轨道有序、几何的磁性受抑、Jahn-Teller 形变、超交换和双交换作用可产生显著的电、磁、应力调制的微观磁电效应, 如在 $TbMnO_3$ 和 $TbMn_2O_5$ 中的多铁性.

6) 失挫磁体体系. 在实验中, 研究者陆续在多种化合物中观察到低温下铁电与磁性共存的性质. 例如, 在 $YMnO_3$ 单晶中, 德国 Fiebig 小组用二次谐波法首次观测到反铁磁畴和铁电畴的畴壁相互作用形成的由磁、电序参量乘积决定的畴结构, 从而揭示了其中磁电耦合的机制. 而 $DyMnO_3$ 单晶在低温下由强磁场可诱导产生高达 500% 的介电常数变化, 称之为“庞磁介电效应”. 在 $TbMn_2O_5$ 单晶中同样观测到低温下磁场对介电、铁电性能的调控, 在磁场作用下电极化方向出现 180° 翻转, 且这种翻转可多次重复. 这种来源于磁诱导相变的现象, 极可能与磁诱导 Tb 磁性变化相关. 我国南京大学小组从锰氧化物相图出发, 预言了具有强反铁磁交互作用和弱 Jahn-Teller 畸变模式的体系中可能存在巨大铁电性, 在此基础上合成了性能优异的新型 $CaMn_7O_{12}$ 多铁性体系.

在单相多铁性材料研究中, 最引人瞩目的是 $BiFeO_3$ ^[7]. $BiFeO_3$ 研究热潮的突发点起源于 2003 年美国 Ramesh 小组^[8]在 Science 上报道用 PLD 在 (001) $SrTiO_3$ 单晶基片上外延生长 $BiFeO_3$ 薄膜的研究, 他们第一次观察到了显著的铁电性能, 饱和电极化强度 $P_s=50\sim60 \mu C/cm^2$, 同时测得磁化强度 $M_s=150 emu/cm^3$ (但磁化强度的结果有疑问), 由此掀起了 $BiFeO_3$ 薄膜研究的热潮. 此后, 国内外许多研究小组对 $BiFeO_3$ 薄膜的生长控制、掺杂改性、 $BiFeO_3$ 陶瓷与单晶的各个方面展开了广泛的研究, 对 $BiFeO_3$ 的晶体结构、电畴结构、磁结构, 以及宏观本征磁、电性能有了较为全面的认识.

尽管 $BiFeO_3$ 的带隙不宽($\sim 2.5 eV$), 同时也易于

出现氧空位及 Fe 离子变价而导致漏电/半导体化, 但通过严格控制材料质量, 目前已能够在 $BiFeO_3$ 薄膜、陶瓷与单晶中获得优异铁电性能, 也使之成为一种无铅铁电材料. 另一方面, 尽管已有许多工作试图打破 $BiFeO_3$ 中的反铁磁序使之变成铁磁, 例如, 通过调节 $BiFeO_3$ 薄膜中的应力状态调整薄膜的磁结构, 但至今仍未取得成功, $BiFeO_3$ 仍呈现室温反铁磁序或微弱的铁磁性. 已有结果表明, 只有在很薄的 $BiFeO_3$ 薄膜中才观察到增强的磁性, 但是薄膜厚度的减小又会使铁电性能因其电绝缘性降低、退极化场等因素的影响而变差, 无法同时保持优良的铁电性能和增强的磁性能.

$BiFeO_3$ 中铁电有序和磁有序分别来源于不同离子的贡献, 即 Bi 离子和 Fe 离子, 这导致两者之间的本征耦合会很弱, 因此, 关于 $BiFeO_3$ 的磁电耦合观察鲜有报道. 自美国 Ramesh 小组 2003 年在 Science 上发表的结果以来, 直至 2007 年, 清华大学 Jiang 等人^[9]在 La,Tb 共掺的 $BiFeO_3$ 陶瓷中直接观测到几十 $\mu V/cmOe$ 量级的微小磁电耦合效应; 2008 年, 韩国 Jang 等人^[10]通过测试高频下的磁介电效应推算出 La 掺杂 $BiFeO_3$ 薄膜的磁电系数约为 $10 mV/cmOe$, 这仍然是一个较小的磁电耦合效应.

由于打破 $BiFeO_3$ 中的反铁磁序以增强其铁磁性及磁电耦合显得十分困难, 因此, 关于 $BiFeO_3$ 中磁电耦合的研究更主要集中在如何发挥 $BiFeO_3$ 中固有铁电序与反铁磁序之间的耦合. 法国 Lebeugle 等人^[11]通过中子衍射分析高质量 $BiFeO_3$ 单晶样品, 发现单晶中倾斜的反铁磁亚晶格存在一种独特的摆线排列结构, 在电场极化作用下, 电极化反向会引起自旋排列由反平行变成垂直. 美国 Ramesh 小组^[12]则对 $BiFeO_3$ 外延薄膜施加不同方向的电压使电畴翻转, 然后通过光发射电子显微镜(PEEM)观测到电畴翻转影响到薄膜中反铁磁畴的变化, 其中 109° 铁电畴翻转时伴随着铁弹畴的变化, 进而改变了磁畴的变化, 建立了 $BiFeO_3$ 薄膜中的铁电序与反铁磁序之间的耦合机制. 目前, Ramesh 小组^[13,14]对多铁性 $BiFeO_3$ 外延薄膜的研究仍处于领先地位, 他们已利用 $BiFeO_3$ 薄膜中的铁电序与反铁磁序之间的耦合, 进一步将 $BiFeO_3$ 薄膜与铁磁薄膜复合构成叠层异质结构, $BiFeO_3$ 在电场作用下产生铁电极化翻转, 并通过 $BiFeO_3$ 中铁电—反铁磁耦合改变其中的反铁磁序, 再由量子力学交换偏置作用使邻近铁磁薄膜中的磁

化发生翻转, 从而实现电场调控磁极化, 这为新型“电场写”磁存储器提供了新的思路。

近几年来, 单相多铁性新体系的研究现状和发展趋势可归纳分为如下几个方面。

1) 单相多铁性材料的合成、磁电耦合机理与应用。主要目标是探寻具有铁电、磁性与显著磁电耦合的新材料体系。主要包括第 I 类与第 II 类多铁性材料: 第 I 类多铁性材料主要归类于钙钛矿氧化物(例如 BiFeO_3 等), 也包含一些氟化物和硫化物, 通常具有较高的铁电居里温度和极化强度、较高的磁性居里温度。第 II 类多铁性材料主要归类于自旋失挫氧化物体系, 其优点在于铁电性源于特定自旋构型及与自旋关联的自旋-轨道和自旋-晶格耦合, 因此具有内禀而显著的磁电交叉调控效应。但自旋失挫的本质决定了其磁矩较小, 且铁电居里温度较低、电极化小。

2) 多铁性材料的关联电子新效应研究。多铁性材料属于典型的强关联电子系统, 探索与挖掘多铁性材料中源于关联电子物理的相关新效应也是多铁性研究的重要内容。首先, 多铁性材料综合了铁电体和磁性材料的特性, 其能隙介于典型铁电体的宽带隙(2.5~5.0 eV)与自旋系统的窄带隙(~1.0 eV)之间, 因此对外部激励表现出巨大响应。典型的效应包括磁致电阻、电致电阻和阻变效应。这些效应是关联电子物理内涵的重要结果。其次, 多铁性材料复杂的能带结构使得其对光子激发有很强的响应。由于多铁体系能带带隙更接近可见光和红外光光子能量, 同时可以通过自旋和极化来调控能带, 而反过来, 自旋和极化序参量也可以通过光子激发来调控, 因此对研制新的光电功能材料有巨大价值。再次, 多铁性材料与半导体材料的界面也值得关注。

3) 在多铁性新材料研发中, 除了大规模的实验探索之外, 多尺度模拟计算与第一性原理计算已扮演着不可或缺的角色, 为多铁性新材料电子结构设计与合成提供了有利的分析指导工具: (1) 理论计算为多铁性新材料的实验现象做出合理解释, 例如, 对 BiFeO_3 的电极化, 理论计算、特别是第一性原理计算已经做到定量与实测吻合, 这是难能可贵的。(2) 理论计算为实验研究提供参考数据, 例如, 第一性原理计算对 HoMn_2O_5 铁电极化双重起源的计算, 以及对 TbMnO_3 中极化产生的微观机制的模拟。(3) 跨尺度相场计算为新型多铁性异质结器件设计提供了理论基础。

4) 从科学兴趣的角度上讲, 未来越来越多的研究将着重于关注电子关联体系中新材料、新结构、及纳米尺度新奇量子效应的探测等几个方面。而针对未来电子器件的应用, 如何面对高密度、低能耗、高读写速度等几个方面的挑战是目前的核心问题。随着更高等材料制备设备的诞生, 人们开始越来越多的关注极端条件下高质量晶体的制备(超高压单晶生长等), 以及从原子层面上对薄膜材料的生长控制(激光分子束外延等)。只有这样才能够为研究关联体系尤其是多铁性材料中可能出现的电荷、轨道、晶格等自由度的相互耦合作用提供良好的模型体系, 进而探索小尺度畴壁、异质结界面处衍生的奇异物理特性。同时, 越来越多更先进的测试手段的出现, 也丰富了多铁性体系的研究。尤其是过去几十年应用于凝聚态领域中强关联电子体系的高等实验手段。在特定条件下对材料原位生长测量也将成为未来科研的发展趋势之一。比如与激光分子束外延或分子束外延结合使用的角分辨光电子谱、同步辐射 X 射线等。除了对根本科学问题的探索, 器件的微纳加工技术也将成为研究以 BiFeO_3 为基础的多铁性材料的必要手段。目前国外的很多研究组在充分获得高质量晶体以及材料结构的基础上, 已经开始着眼于将微加工技术应用于多铁性体系, 并研究其潜在的器件应用。

2.2 宏观复合多铁性

目前, 在单相多铁性材料中, 仍然不能实现在室温的明显铁电—铁磁共存与强耦合。实际上, 实现这种室温共存与耦合的一个直接途径是通过构造铁电材料与铁磁材料的复合。

1972 年, 荷兰 Philips 实验室的 Suchtelaan^[15]率先提出复合材料磁电耦合效应, 并与同事很快就在实验中实现了这种磁电效应。他们采用定向凝固方法制备了 $\text{BaTiO}_3\text{-CoFeO}_4$ 复合陶瓷, 室温下观测到磁电电压系数达 130 mV/cmOe, 远大于单相多铁性化合物的耦合效应。但由于定向凝固方法非常复杂, 需要严格控制成分和工艺参数, 并且难以避免高温下的杂相, 因此并没有受到广泛关注。此后, 受实验技术以及人们对磁电效应的认识的限制, 磁电复合材料的研究陷入了 20 年的停滞。到 20 世纪 90 年代, 俄罗斯和美国科学家又利用传统的固相烧结方法制备了磁电复合陶瓷。相比于定向凝固方法, 陶瓷烧结技术更加简单和有效, 并为选择多种相成分进行复合提

供了可能。但是，也由于陶瓷高温共烧固有的问题：两陶瓷相之间共烧失配、原子互扩散与反应等，使得高温共烧复合陶瓷的磁电系数并没有定向凝固体系高，致使磁电复合材料的实验研究一直未取得进展。

磁电复合陶瓷的实验研究受制，使人们转而深入思考复合材料中磁电耦合机制的基础问题。在磁电复合材料中，宏观上体现为磁-电之间的相互转换，微观上则体现为磁有序与电有序状态的改变，是一个复杂的物理过程，包括磁学、力学、电学以及它们之间的交叉耦合作用。对磁电复合材料这种复杂多场耦合现象的理论研究，有助于理解磁电效应的实验现象和物理基础，并对磁电复合材料及器件的设计提供预测和指导。1994年，Nan^[16]提出了第一个描述复合材料磁电耦合效应的物理方法：格林函数方法或称为有效介质理论方法，给出了复合材料显微结构因素对其磁电效应的定量影响。同时，细观力学方法、针对叠层复合材料的弹性力学方法也被提出定量理解磁电复合材料中两相间耦合作用和磁电效应。理论研究为随后的实验研究的发展奠定了基础。

磁电复合材料研究的高潮开始于2001年，具有里程碑意义的工作是将巨磁致伸缩稀土合金 $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ (Terfenol-D)作为磁性相引入到磁电复合材料中。清华大学研究小组^[17]利用有效介质方法计算预测了Terfenol-D与铁电高分子聚四氟乙烯偏氟乙烯P(VDF-TrFE)，或与PZT陶瓷的复合材料中会产生巨大的磁电效应，并率先提出了复合巨磁电(GME)效应。紧接着，美国研究者就在Terfenol-D/PZT，Terfenol-D/PVDF体系中观察到了这种预测的磁电电压系数大于1 V/cmOe的巨磁电效应。特别是2003年以来，美国弗吉尼亚理工大学研究小组^[18]在实验中制备了多种结构的Terfenol-D/PZT叠层复合材料。室温巨磁电效应为磁电复合材料的实用化研究带来强大的吸引力。自此，磁电复合材料及其应用研究得到了迅速发展。至今，研究者们已报道了多种组成成分(如陶瓷基复合材料、铁磁金属/合金基复合材料、高分子基复合材料等)、多种连通型结构(如0-3型颗粒复合材料、2-2型叠层复合材料、1-3型纤维复合材料等)的磁电复合材料，获得了显著的室温磁电效应，并推动了应用研究的发展。2008年，J Appl Phys发表了多铁性磁电复合材料的第一篇专题评述文章^[19]，较全面详细地总结了该领域的发展历史、研究进展等。

2.2.1 复合陶瓷材料

目前，通过高温共烧方法可以制备出多种铁电氧化物与磁性氧化物共存的复相陶瓷材料，但迄今通过高温共烧方法得到的复合陶瓷的磁电系数低于理论计算值，这主要是由于前面提到的高温共烧过程中固有的问题所致。

降低陶瓷烧结温度是缓解这一问题的途径之一，但较低的烧结温度又会带来烧结不完全、致密度低的缺点，也会影响材料的性能。近来，为了在避免元素互扩散的同时提高烧结密度，新的烧结技术(如放电等离子烧结SPS、微波烧结等)被用来制备复合陶瓷。其中，放电等离子烧结具有烧结时间短、温度低、烧结过程中可施加压力等优点，可避免第三相的产生，在一定程度上抑制铁电、铁磁两相之间的互扩散，实现比较致密的烧结，使复相陶瓷的磁-电耦合效应得到一定程度的提高。清华大学研究小组^[19]率先采用SPS方法制备了颗粒复合陶瓷，通过调节烧结工艺使两相之间不发生反应和明显的互扩散，使其磁电电压系数较常规烧结的复合陶瓷提高了约25%。

对0-3型颗粒复合陶瓷，由于铁氧体颗粒一般为导体或半导体，高含量填充的铁氧体颗粒会由于渗流效应使复合陶瓷难以极化，使得该体系的压电、铁电性不高，并产生漏电流降低材料的磁电效应。因此，将铁氧体颗粒在压电陶瓷基体中均匀分散并保持相互绝缘就成为这类简单复合陶瓷研究的关键性问题。一个有效的方法是通过化学方法，在铁氧体颗粒外包覆铁电层形成核-壳结构，以避免导电颗粒在烧结过程中的直接接触。然而，由于制备过程难以控制，目前仍不易得到具有较完美微结构的(铁磁)核-(铁电)壳复合陶瓷。

相比于颗粒复合陶瓷，2-2型叠层复合陶瓷中将压电层与铁氧体叠层共烧，避免了铁氧体高电导率带来的漏电流，使复合材料能够显示出更大的磁电效应。但是，在2-2叠层复合陶瓷中铁氧体作为电极层，其导电率又不足够高，使磁电信号产生衰减。为了降低信号的衰减，可以在压电层和铁氧体层之间引入内电极(如Ag, Ni, Ag-Pd)直接收集磁电信号。美国弗吉尼亚理工大学研究小组^[20]报道了在镍铁氧体/PZT/镍铁氧体三层复合陶瓷中引入Ag-Pd内电极，使陶瓷的磁电电压输出得到显著提高。事实上，在电子工业中广泛使用的多层陶瓷电容器(MLCC)本身就是一种设计精巧的多层磁电复合材料，其中BaTiO₃电介质

作为铁电相, Ni 金属内电极具有铁磁性, 多层结构增大了界面面积, 使 MLCC 在室温下显示出磁电效应。这种已商品化的元件成本非常低廉, 而且具有良好的耐疲劳性和温度稳定性, 英国剑桥大学研究小组的研究^[21]显示 MLCC 有望在多个领域中作为磁场传感器使用。

然而, 2-2 型叠层复合陶瓷也同样存在高温共烧带来的问题。为了解决陶瓷高温共烧带来的系列问题, 同时又保持两种陶瓷相之间的良好生长结合界面, 近来, 清华大学研究小组^[22]提出在一种致密的陶瓷基片上直接低温生长另一种陶瓷膜以制备叠层陶瓷磁电复合材料的思路, 例如, 利用溶胶—凝胶方法于 650℃ 快速退火, 在铁氧体陶瓷片上直接生长了 PZT 陶瓷膜, 从而实现了叠层复合陶瓷的低温(远低于传统在 1200℃ 以上的共烧温度)制备。

2.2.2 铁磁合金基巨磁电复合材料

2001 年提出的 Terfenol-D 基巨磁电复合材料完全突破了自 1972 年提出的经典磁电复合陶瓷体系, 并迅速引发了磁电复合材料领域的研究高潮。合金基磁电复合材料的制备是将合金与铁电材料直接粘接而成, 制备非常简单。为了优化 Terfenol-D/铁电体叠层复合材料的磁电性能, 弗吉尼亚理工大学研究小组^[19]根据 Terfenol-D 和铁电体的不同极化方向对叠层复合材料进行组合, 并按照等效电路方法模拟设计了不同的叠层复合结构, 系统地研究了 Terfenol-D 基叠层复合体系的磁电性能。我国多家单位, 如中国科学院上海硅酸盐研究所、香港理工大学、南京大学、南京师范大学、陕西师范大学、重庆大学等, 也对 Terfenol-D 基叠层磁电复合体系开展了卓有成效的研究工作。

由于 Terfenol-D 材料的起始磁导率相对较低, 而饱和场较高, 使 Terfenol-D 基磁电复合材料不适合在低磁场中使用。选用一些软磁合金, 如 Ni(Mn-Ga), Ni, 非晶态合金, 波明德合金等, 可以显著改善复合材料在低磁场下的性能。例如, 将具有高起始磁导率、高压磁系数的非晶态合金与 PZT 纤维驱动器层复合, 复合材料在 5 Oe 偏置磁场中, 磁电电压系数在低频下可达 10 V/cmOe, 谐振频率下达到数百 V/cmOe^[19]。进一步优化材料结构和几何参数(如非晶带形状、尺寸、与压电层的厚度比等), 还可以提高材料的磁电系数。例如, 利用非晶态合金高磁导率对磁

力线的汇聚作用, 采用平面内长径比更大的非晶带可以增强材料中心的磁通密度, 将 PVDF/非晶合金叠层材料中的低频磁电电压系数由 7.2 提高到 21.5 V/cmOe, 进而提高材料的磁场灵敏度。

近来, 为了避免两相之间有机粘接层对材料性能的影响, 可以将磁性金属通过磁控溅射或电化学方法直接沉积在压电材料表面, 以消除两相之间的额外的粘接层。例如, 北京科技大学研究小组^[23]采用电镀方法, 将 Ni 沉积在 PZT 陶瓷表面, 两相之间的直接接触耦合可有效改善叠层复合材料的磁电性能。德国科学家^[24]则采用磁控溅射方法, 将微米级厚的压电 AlN 和 FeCoSiB 直接沉积在 Si 表面, 制备成尺寸为 20 mm×2 mm×140 μm 的悬臂梁结构, 在低频下磁电电压系数约为 3 V/cmOe, 谐振频率下的系数则高于 700 V/cmOe, 这是一个非常巨大磁电效应。

2.2.3 高分子基复合材料

在金属合金基叠层复合材料中, 导电金属合金在高频下具有较大的涡流损耗。以绝缘高分子作为基体可降低复合材料的高频涡流损耗, 同时高分子既作为基体又作为黏结剂。尽管高分子相作为基体会降低压电和/或铁磁相的含量而影响复合材料磁电性能, 但相比于陶瓷复合材料和金属合金基复合材料, 高分子基磁电复合材料仍具有独特的优势。采用高分子作为基体固化, 避免了陶瓷材料的高温烧结, 其低温制备工艺简单, 成本较低; 同时具有出色的工艺性能, 能够根据需要方便地加工成各种特定形状。

清华大学、南京大学和香港理工大学的研究组^[19]率先提出了这种高分子基三相磁电复合材料。例如, 以 PVDF 作为基体, 通过热压方法在实验中制备了 0-3 型、2-2 型高分子基磁电复合材料。随后, 又以树脂为基体, 采用简单的切割—室温固化方法制备了具有更优磁电性能的 1-3 型三相磁电复合材料。在高分子基磁电复合材料中也获得了高于复合陶瓷体系的显著磁电响应^[19]。

2.3 复合多铁性薄膜/异质结构

元器件的微型化、集成化、低功耗的需求也促使多铁性磁电复合材料的研究从块体材料向薄膜发展。同时, 由于现代薄膜制备技术(如激光脉冲沉积 PLD, 分子束外延 MBE, 磁控溅射等)的发展使生长高质量的薄膜成为可能, 多铁性磁电复合薄膜的研究近来

迅速成为众多研究者关注的热点.

多铁性磁电复合薄膜的研究主要开始于由美国伯克利 Ramesh 研究组^[25]于 2004 年在 Science 上报道的利用 PLD 方法在 SrTiO₃ 单晶基片外延生长 1-3 型 BaTiO₃-CoFe₂O₄ 复合薄膜, CoFe₂O₄ 纳米柱镶嵌在 BaTiO₃ 薄膜基体中. 在 BaTiO₃ 铁电居里温度附近, 由铁电-顺电相变产生的应力通过弹性相互作用影响到 CoFe₂O₄ 的磁性, 使其磁化-温度曲线中出现明显的转折, 从而间接、定性地显示了复合薄膜中存在磁电耦合效应. 随后, 在该结构中, 利用磁力显微镜观察到了通过施加电场可以辅助磁畴翻转的现象, 给出了复合薄膜中磁电耦合效应的直接证据. 尽管只有短短几年的时间, 但关于多铁性磁电薄膜的研究已有大量的报道. 最近, 也已有数篇关于多铁性磁电复合薄膜的专题评述文章^[26~29].

2.3.1 正磁电效应

迄今, 已在多种铁电相(如 BaTiO₃, PZT, BiFeO₃, PbTiO₃ 等)和铁磁相(如 CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, Fe₃O₄, La_{1-x}Sr_xMnO₃ 等)组成的多种结构(如 0-3 型颗粒复合、2-2 型叠层异质结构、1-3 型垂直异质结构等)复合薄膜中观察到了铁电与磁性共存的多铁性, 在部分体系中得到了铁电与磁性耦合的磁电效应, 并基于此提出了微型磁传感器、读取磁头等全新的器件概念^[29].

为了更深入理解复合薄膜材料中的正磁电效应, 研究中考虑了晶格不匹配或热膨胀导致的薄膜中残余应力, 以及基片钳制、自发极化等材料性能的影响. 在理论上, 若仍以应力/应变为耦合方式, 可以通过有效介质理论方法计算出薄膜复合材料中的磁电耦合效应, 计算结果还显示了 1-3 型异质结构比 2-2 型叠层异质结构具有更大的磁电响应. 采用朗道-金斯伯格唯象热动力学理论和相场模拟方法可以得到相似的结论. 同时, 理论研究还指出薄膜厚度、取向、基片约束、界面状态等都会影响复合薄膜的磁电耦合性能. 这为多铁性磁电复合薄膜的研究提供了灵活度.

1-3 型垂直异质结构复合薄膜体系是指磁、电两相中的一相以一维柱状结构的形式镶嵌在另一相的基体中. 该结构的两相间具有较大的界面密度, 有利于产生强的磁电耦合. 但由于铁磁相漏电流限制, 在 1-3 型复合薄膜中难以直接观察到正磁电效应. 直到 2009 年美国弗吉尼亚理工研究小组^[30]通过增加薄膜厚度以减小漏电流, 克服了 1-3 型柱状结构电性能测

试的困难, 直接测得了样品的磁电耦合系数, 但磁电系数较小. 另一方面, 1-3 型柱状结构复合薄膜的生长条件比较苛刻(如对基片的种类、取向有要求, 以及高的生长温度等), 难以调节和控制, 这都限制了对其进一步的深入研究.

0-3 型磁电复合薄膜体系是指磁、电两相中的一相以颗粒形式镶嵌在另一相的基体中. 2005 年南京大学研究小组^[31]报道了用溶胶-凝胶法制备的 CoFe₂O₄/PZT 颗粒复合薄膜; 2006 年, 韩国一个小组^[32]用 PLD 方法制备出了 NiFe₂O₄/PZT 颗粒复合薄膜; 复合薄膜中, 铁氧体形成纳米颗粒分散在 PZT 薄膜基体中. 但二者报道了完全不同的磁电行为, 使薄膜的磁电表征变得不确定.

2-2 型磁电复合薄膜体系是指磁、电两相以叠层形式堆积在一起的薄膜结构体系或异质结构, 这与目前半导体工业中多层膜制备工艺相同, 因而引起了众多研究者的注意, 已成为多铁性磁电薄膜的主要研究方向^[29]. 通常, 2-2 型磁电复合薄膜有 2 种类型: 1) 磁、电两相中的一相直接作为基片, 再生长另一有序相的薄膜, 形成铁性薄膜-铁性基片复合结构; 2) 在基片上交替生长磁、电两相.

2-2 型磁电复合薄膜的耦合在很大程度上取决于基片对薄膜钳制作用的大小. 倘若把磁、电两相中的一相直接作为基片使用, 则可消除这一问题, 这类结构一般称为“准 2-2 型”结构. 美国阿贡国家实验室研究小组^[33]在 LSMO 铁磁单晶基片上直接生长 PZT 薄膜, 并观察到明显的正磁电响应, 他们报道了不同温度和偏置磁场下该准 2-2 结构磁电电压的响应, 其低温磁电耦合系数最大可以达到约 600 mV/cmOe. 由于这种结构具有良好的界面结合, 并且没有基片约束的问题, 实验结果和理论预测结果接近, 达到了理论值的 87%. 但这种铁磁单晶昂贵, 同时铁磁单晶基片选择很有限.

在单晶基片上交替生长铁磁、铁电层是目前研究中最为常见的 2-2 型磁电复合薄膜结构, 近年来, 国际上已有许多研究小组相继介入了该方向. 其中, 清华大学研究小组的工作最为系统, 研究报道了不同钙钛矿结构铁电体(PZT, BTO)与不同铁氧体复合的多铁性复合薄膜, 并提出利用磁场诱导复合薄膜 Raman 光谱变化来寻求磁电耦合机制的直接证据. 以溶胶-凝胶方法制备的 PZT/CoFe₂O₄ 复合薄膜为例, 利用 Raman 光谱方法对复合薄膜和相应单相薄膜的

声子振动模式进行比较, 利用相同模式的振动频率随外磁场变化来直接反映复合薄膜中的应变/应力调制的磁电耦合机制。为了提高正磁电耦合效应, 不仅从材料结构本身进行改进(例如生长外延薄膜、控制薄膜取向、控制两相膜层、改变叠层顺序), 同样也从改进界面应力、减小基片的钳制作用等多个方面入手。在改进界面应力、减小基片钳制作用方面, 目前主要有两种思路: 1) 引入缓冲层, 从而释放基片钳制作用并同时可诱导磁、电两相薄膜的取向生长; 2) 减薄基片本身的厚度, 可最有效地降低基片对薄膜的约束作用, 增强了磁电耦合输出^[29]。

目前, 多铁性复合薄膜正磁电效应的研究很有限, 特别是在硅衬底上集成复合薄膜, 其中复合薄膜的可控制备、弹性应变在界面传递的机制和效率以及在薄膜中的分布、界面特性(如结晶性能、厚度、取向、界面氧化、界面原子扩散情况、界面原子缺陷、界面原子无序等)对铁磁性能以及“磁-力-电”耦合性能的影响规律、磁电耦合系数对温度/频率/偏置磁场/失配应变/薄膜取向和厚度的依赖性等都尚不清楚。这些是未来研究的重点, 特别是基于微型传感器的应用导向研究。

2.3.2 逆磁电效应

与正磁电效应相对应, 磁电复合材料的逆磁电效应(即电场诱导磁极化变化)同样具有丰富的物理内涵和重要的技术应用价值。相比于通过施加外磁场或以电流产生磁场来改变铁磁材料磁化状态的传统方法, 在多铁性磁电材料中通过电场调控材料的磁极化状态避免了因焦耳热产生的能量损失, 具有超低损耗, 同时具有方便可控、低噪声、易集成等优点。近年来, 随着信息产业中对于更加快速、节能的“电写磁读”方式的需求越来越强烈, 以电场直接控制磁化方向、磁各向异性能成为了多铁性材料研究的一个主要目标。

逆磁电效应的实验研究起步较晚, 最初主要集中在已有的磁电复合材料体系中。近来, 在多种磁电薄膜异质结构中, 也观测到了电场调控磁性能的现象。一般认为, 块体磁电复合材料中的逆磁电效应同样来源于铁电与磁性两相间的应变/应力耦合, 即压电相在电场下由逆压电效应产生的应变传递到磁性相上, 磁性相因逆磁致伸缩效应(压磁效应)导致磁性能的改变, 包括材料的磁导率、磁感应强度、饱和/

剩余磁化强度、矫顽场、饱和场等。与块体磁电复合材料中确定的应力/应变耦合机制不同, 在复合薄膜体系中, 多铁性耦合的机制仍存在争议, 除了经典的应变/应力调制机理外, 还提出了界面电荷调制、磁交换偏置作用等^[29]。

2.3.3 电荷调制机制

在含有超薄铁磁层的 2-2 型异质结构中, 电场会导致电荷(自旋极化电子或空穴)在界面处的积累, 从而导致界面磁化的改变。对单独的超薄铁磁层, 德国和法国的研究小组^[34]在 2 nm 的 FePt 合金膜中观察到施加电压时磁矫顽场出现 4.5% 的变化, 他们将这种磁晶各向性的变化归结为未成对 d 电子数量的改变。但是, 在这个系统中需要液态电解质和很高的电场。随后, 2009 年日本大阪大学 Maruyama 等人^[35]在全固态超薄 Fe(001)/MgO(001) 中, 当在 MgO 层上施加 100 mV/nm 电场时, 观察到 Fe 超薄膜磁各向异性 40% 的变化, 他们也将其归结为靠近 MgO 层的 Fe 原子中 3d 轨道占据情况的改变。

对铁电-铁磁异质结构, 理论上, 华东师范大学 Duan 等人^[36]利用第一性原理研究了由电场影响超薄磁性膜的界面磁电效应。计算显示电场引起了界面处多余电荷的自旋不平衡, 从而导致界面磁性能和磁晶各向性的改变。例如, 在 Fe/BaTiO₃/Fe 异质结中, 界面处的耦合以及电荷交换导致界面 Fe 原子磁矩的增加, 同时 Ti 和 O 原子也由于电荷交换产生诱导磁矩。在外加电场下, BaTiO₃ 被极化而出现铁电位移, 特别是 Ti 原子的位移, 打破了上下 2 个界面以中间 TiO₂ 层为参考面的对称状态, 使得上下 2 个界面处的原子磁矩发生了变化, 从而改变了界面处的磁化, 使这种结构实现了电性能和磁性能之间的耦合。实验上, 美国耶鲁大学研究小组^[37]在 PZT(250 nm)/LSMO(4 nm) 异质结构中观察到了明显的电场调控磁极化的现象(温度为 100 K), 并通过近边 X 光吸收谱显示了界面处 Mn 元素价态随外加电场的变化, 且变化趋势与 PZT 的极化状态相同, 表明静电场产生的电荷积聚使 LSMO 的界面磁状态发生了改变。

2014 年, 欧洲科学家在 Fe/BTO 界面处通过 XMCD 观察到, 不同的极化状态下的 BTO 会导致与其近邻的 Fe 原子层出现铁磁和反铁磁两种状态, 这与第一性原理的计算吻合, 表明静电场产生的电荷积聚使 Fe 原子之间的交换作用发生变化, 其磁化状

态也相应发生了改变^[38].

2.3.4 交换偏置作用

反铁磁与铁磁性层之间的交换偏置作用也可以用来在多铁性复合薄膜中产生磁电耦合效应。美国 Ramesh 小组^[13]将多铁性薄膜 BiFeO₃ 与铁磁金属(例如, Co_{0.9}Fe_{0.1}, CoFeB)复合构成叠层异质结构, 在电场作用下, 通过 BiFeO₃ 中的铁电-反铁磁耦合改变其反铁磁序, 再由量子力学交换作用使邻近的铁磁层中的磁化发生转动。另外, 由 BiFeO₃ 的铁弹性也会产生应变, 并传递到邻近的铁磁层中, 因此, 在这种异质结构中也不能排除应变耦合机制的共同作用。

最近, Ramesh 小组^[14]又在 BiFeO₃/LSMO 外延异质结构中通过控制 BiFeO₃ 的极化方向, 也实现了电压可逆调控的交换偏置作用。他们认为在这种结构中, 交换偏置作用起源于 BiFO₃/LSMO 界面处由于电子轨道重构而导致的在 BiFeO₃ 层几个纳米厚度内的界面磁化。由于半金属 LSMO 的磁性受到界面自旋极化载流子的影响, 因此电场可以引起磁性能的改变。在 BiFeO₃/LSMO 外延异质结构中, LSMO 的磁矫顽场随电压呈滞回变化。

最后, 器件应用始终是多铁性研究的重要导向, 在 BiFeO₃ 基薄膜体系中尤为如此。在多铁性体系中实现纳米尺度室温电场对磁性的调控是开发高密度、低能耗数据存储的有效手段。BiFeO₃ 是目前为数不多的铁电、磁序参量远高于室温的多铁性材料, 在磁电耦合领域具有重要的的应用价值。针对以 BiFeO₃ 为代表的单相多铁性材料研究的重点之一在于如何构筑新型结构, 并通过微纳加工来实现模型器件的探索性制备, 进而摸索出室温电场调控磁性的有效途径。目前比较流行的思想是通过 BiFeO₃ 与铁磁性金属或氧化物形成异质结界面, 制备成模型器件, 通过输运、磁性等测量手段来决定电场对界面磁交换偏置的调控。然而尚待解决的科学问题是: 全氧化物界面调控温度发生较低, 而氧化物与金属界面耦合机制尚未弄清楚。通过微加工手段将多铁性 BiFeO₃ 与磁自旋输运体系结合构筑多自由度调控器件也是相对重要的科学问题。

2.3.5 应力/应变耦合机制

同块体磁电复合材料一样, 在多铁性复合薄膜体系中, 由于铁电相都具有压电性, 在电场作用下不

可避免地会产生应力/应变, 进而影响到邻近的铁磁层。目前, 更多的研究仍是展示了这种应力/应变调制的耦合效应, 已有来自包括中国(清华大学、南京大学、中国科技大学、香港理工大学等)、美国、德国、英国、日本、韩国、新加坡等的许多研究小组的研究报道。其多数研究都是将铁磁薄膜(如 Fe₃O₄, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, LSMO, 磁性金属或合金)直接生长在铁电单晶或陶瓷上(如 BaTiO₃, PMN-PT, PZN-PT 单晶, PZT 陶瓷等), 观测到在电压加载条件下磁性能的变化、不同电压加载下磁易轴的变化、不同电压加载条件下磁性薄膜磁光效应的变化以及铁磁共振谱峰位的移动等^[29]。

清华大学研究小组提出了一个基于 Landau 铁磁自由能和磁-力-电耦合的唯象模型, 模拟了这种铁磁-铁电异质结中的电场调控磁性能的机制, 给出了规律性的定量结果。以生长在不同铁电氧化物(如 PZN-PT, PZT, BTO)层上的(001)外延或多晶的 Fe, Ni, CoFe₂O₄, Fe₃O₄ 薄膜为例, 考虑到残余应变等的影响, 利用该模型计算了在这些铁磁-铁电异质结构中, 在铁电层上外加纵向和横向两种方式电场的情况下导致的磁性薄膜中磁易轴的转动。这种唯象模型及计算为铁电-铁磁异质结构的优化设计提供了理论参考^[29]。

2.4 新型多铁性磁电子器件

多铁性磁电复合材料在室温下的显著磁电效应推动了其在技术领域中的应用研究, 目前已提出并演示了磁电复合材料在传感器、换能器、滤波器、振荡器、移相器、存储器等方面潜在的应用可能。

特别引人注意的是, 利用多铁性材料中各种序的竞争和共存, 对材料的行为进行调控是一种不同于传统半导体微电子学的全新方案, 是后摩尔时代新型电子技术的发展方向之一。例如, 在信息存储领域, 磁存储技术仍是目前大容量数据存储(如个人电脑、超级计算机)的主导技术, 但磁写速度慢、能耗高是其突出的瓶颈问题。此外, 自上世纪九十年代中期提出的基于磁存储技术的磁随机存储器(MRAM), 更被认为有希望取代目前其他所有随机存储器件, 成为可适应所有电子设备中信息存储需要的“通用存储器”, 具有巨大的商业应用潜力。然而, MRAM 迄今仍未得到大规模应用, 其主要瓶颈也在于数据写入过程中电流产生的大量焦耳热耗散。多铁性磁电耦合材料使用电压而非电流来调控磁化方向的特性,

将焦耳热耗散量降至最低, 可从根本上解决高能耗问题, 实现新一代超低功耗、快速的磁信息存储、处理等, 与目前基于电流驱动的磁存储技术相比, 将具有重大突破甚至颠覆性意义。

下面列举其中几个代表性正在被研究的磁电元器件。

1) 磁传感器

将磁电复合材料用于磁场探测的原理简单而直接。由于在磁电系数测试中需要施加直流偏置磁场 H_{dc} 和交流微扰磁场 H_{ac} , 这样, 对磁电系数确定的磁电复合材料, 已知 H_{dc} 或 H_{ac} 时即可探测出另外一个磁场分量。因此, 磁电复合材料可以用作磁传感器的探头, 以探测交流或直流磁场, 或其他改变磁场的变化量, 如电流、速度等。

在交流磁场探测方面, 弗吉尼亚理工大学研究小组^[39]以高品质因数的 PMN-PT 单晶与 Terfenol-D 粘接制得三层磁电复合材料, 在一定偏置磁场下对样品施加微弱的交变磁场, 使用锁相放大器测试样品两端产生的磁电电压。材料磁电电压响应与交流磁场幅值基本成线性关系, 经良好的屏蔽处理, 材料在谐振频率下可以探测到 1.2×10^{-10} T 的交流磁场, 仅次于目前最好的超导量子干涉器件的灵敏度。若提高磁电复合材料的电容量, 从而增加测试回路的时间常数, 则可以降低最低测试频率。Terfenol-D/PMN-PT 多层结构磁电复合材料在频率为 5 mHz~100 Hz 范围内对 1 Oe 交流磁场的响应随频率变化非常平坦, 在 5 mHz 的极低频下, 磁电电压仍高于测试电路和环境带来的干扰信号。这种磁电复合材料对极低频交流微弱磁场的稳定响应, 可以用于探测磁场异常变化的磁传感器中。

在直流磁场探测方面, 由于磁电复合材料的磁电响应会随着直流磁场的变化而发生改变, 当给材料施加固定频率和幅值的交流磁场时, 即可探测出直流磁场沿材料测试方向的大小。若将三个相同的磁电复合材料正交排列, 还可以标定出空间磁场的方向。以 Terfenol-D/PZT 叠层复合材料为例, 通过绕在复合材料外的线圈对复合材料施加 0.1 Oe 的交流磁场, 从而测试了其对直流磁场的响应。在低频下复合材料对直流磁场的灵敏度为 10^{-7} T, 而在谐振频率下, 灵敏度达到 10^{-8} T。进一步, 采用非晶合金/PZT 纤维阵列叠层复合材料, 利用非晶层的高磁导率和强磁性各向异性, 仅在样品外线圈中通入 10 mA 的

交流驱动电流, 即可使复合材料对直流磁场大小具有 10^{-9} T 的灵敏度, 及高达 10^{-5} 度的角度灵敏度, 展示了将磁电复合材料用于地球磁场探测的可行性^[19]。

对于基于磁电复合材料的磁传感器, 一般来说, 材料的磁电系数越大, 器件的灵敏度就越高。但是, 仅具有较大的磁电系数并不足以满足实际应用的需要, 这是因为无处不在的噪音信号会显著降低器件的灵敏度, 因此提高器件的信噪比(SNR)就显得更为重要。

对于多铁性磁电复合薄膜, 材料尺度的减小使其更有可能应用于集成或微小磁传感元件^[40], 例如用作磁硬盘中的读取磁头。传统的磁阻效应磁头在工作时需要通入一个恒定电流, 通过探测磁头电阻的变化表征磁盘上的数据状态。而基于磁电效应的读取磁头不需要额外通入电流, 即可感知磁盘上不同位置的磁化状态, 输出响应电信号, 从而避免了电流通过磁头时产生的热效应, 以及磁头工作时所需要的外加电源, 是一种无源磁头。除降低功耗外, 以多铁性复合薄膜材料作为读取磁头还减小了磁头体积, 从而可增大存储密度。但是, 提高复合薄膜的磁电系数及信噪比, 是多铁性磁电复合薄膜应用发展的关键。

由此可见, 磁电复合材料用于磁场探测具有灵敏度高、成本低、功耗小的优点, 在航海航空、医学检测、地质勘探、信息处理等方面具有应用前景。但是, 尽管目前已提出了基于多种磁电复合材料的磁传感器原型, 并演示了探测磁场的可行性, 但将磁电传感器推向实用化仍有很多工作, 如优化器件结构设计与系统集成、提高器件整体性能和信噪比等, 这需要材料研究者与电子器件技术等其他领域研究者的共同努力。

2) 能量收集转换器件

磁电复合材料也可以用作能量收集和转换器件, 将环境中通常被忽视的微弱能量收集转换为可以利用的电能。对于能量收集器件, 无处不在的机械振动、生物运动, 以及环境中充斥的大量电磁波等都可作为能量源。压电效应作为一种将机械能转换为电能的有效方式, 已经作为电源被设计集成在需要自供电的微系统中使用。磁致伸缩效应也为将磁场能转换为电场能提供了可行的途径。由压电相和磁致伸缩相组成的磁电复合材料具有两相各自的性能, 可以通过压电效应将机械振动转换为电能; 同时, 又

由于磁电耦合作用，可以将磁场能直接转换为电场能。因此，理论上磁电复合材料能够同时对机械振动和杂散电磁场敏感，在能量收集转换器件方面具有集成化的优势。

近来，已有学者开始关注磁电复合材料在能量收集转换方面的研究。例如，将非晶合金/PZT 叠层磁电复合材料固定在悬臂梁上，另一端放置一个 50 mg 的重物产生频率为 20 Hz 的机械振动，同时对材料施加相同频率幅值为 2 Oe 的交流磁场。系统在机械振动和交流磁场的共同作用下会产生 8 V 的开路输出电压；而如果二者单独作用，都只能产生约 4 V 的输出电压。由此证明磁电复合材料可以同时对机械振动和磁场产生响应。

除了环境能量收集，磁电复合材料对磁-电能量的转换还有望应用于医疗领域。例如，对植入体内的心脏起搏器等器件配以磁电复合材料作为电源，当能量耗尽的时候，可以通过体外螺线管产生的磁场对磁电复合材料进行无线能量传输，磁电材料将收集到的磁场能转换为电能供给医疗器件持续工作，从而避免开创手术，减小病人的痛苦。美国 MIT 研究者的初步研究表明，距离磁电复合材料 3 cm 处的 20 Oe 磁场源可以使材料收集到 160 mW 能量，演示了这种利用磁电复合材料进行无线能量传输的可能^[41]。

相比于传统的能量收集转换机理(如压电、静电、电磁等)，利用磁电效应进行能量收集转换的研究还处于初级阶段。目前，磁电复合材料产生的能量密度较低，也很少有报道磁-电能量之间的转换效率。同时，作为能量收集转换器件，需要材料具有对各种环境良好的耐久性，并具有宽频带灵敏度以收集利用更宽频率范围内的能量。

3) 可调微波器件

在微波频段，电场诱导铁磁谐振峰的改变可以用来表征材料的逆磁电效应，这也使磁电复合材料具有用于电可调微波器件的可能。传统微波器件的铁磁谐振峰一般通过外加磁场来调节，而磁电复合材料则可以通过静电场来方便地控制铁磁共振行为，由此产生了基于磁电复合材料的电控可调微波器件，如滤波器、谐振器、移相器等。美国、俄罗斯的多个研究小组在多个铁磁-铁电复合系统中，都观测到施加电场可使铁磁共振峰的发现显著的位移，演示了磁电复合体系作为电场可调微波器件的应用可能性^[19,29]。

4) 信息存储器件和逻辑器件

多铁性磁电材料的一个特别吸引人的潜在应用是在高密度信息存储和处理、自旋电子学领域的应用，利用其电场调控磁极化的特性，即使用电压而非电流来调控磁化方向的特性，将焦耳热耗散量降至最低，可从根本上解决高能耗问题，可实现全新的超低功耗、快速磁信息存储、处理等。这与目前基于电流驱动的磁存储技术相比，将具有重大突破甚至颠覆性意义。近几年，已有多种基于多铁性磁电复合异质结的概念器件被提出，包括四态存储、磁电随机存储器、磁电逻辑门等。

(1) 多态存储器。对于铁电或铁磁材料，由于存在两种电极化或磁化状态，可以分别被用来作为铁电存储器和磁存储器储存二进制信息。集铁电性与铁磁性于一身的多铁性磁电材料就使在同一元件中实现四态存储成为可能。2007 年法国 Bibes 研究小组^[42]将同时具有铁磁性和铁电性的 La_{0.1}Bi_{0.9}MnO₃ (LBMO) 超薄(2 nm)多铁性薄膜作为自旋隧道结的阻挡层，LSMO 和 Au 分别作为底电极和顶电极，在该隧道结观测到铁电性，以及因 LBMO 电极化状态改变而产生的可调电阻构成一种四阻态，但这只是在 3~4 K 低温下才观察到。2009 年美国 Tsymbal 与国内 Duan 等人^[43]利用第一性原理计算研究了复合多铁性隧道结(SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃)，发现隧穿电阻在不同的铁电和铁磁组态下存在四个显著不同的值，在理论上展示了四态性质。由于 SrRuO₃ 的铁磁居里温度在 160 K 左右，该复合隧道结的工作温度比 LBMO 隧道结高出近 70 K。2010 年，法、德、英一个联合研究小组^[44]在 Science 上报道了 LSMO/BaTiO₃/Fe 复合多铁性隧道结，在 4.2 K 低温下观察到四阻态现象。目前，这些四阻态都是在远低于室温下才观察到的。2011 年，Yin 等人首次在 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃(LSMO/BST/LSMO) 多铁隧道结中获得了室温下的电阻四重态行为，向多铁隧道结在多态存储器中的应用迈出一大步。这些理论和实验进展为设计基于磁电复合薄膜材料的多态存储器打下了基础。

多铁性磁电复合薄膜中存在多种序参量的共存与耦合，研究多铁性磁电复合薄膜的电阻转换(resistive switching)效应有利于制备多阻态高密度存储器和电阻转换器。2012 年，中国科技大学 Li 小组^[45]研究了三明治结构的多铁性复合薄膜 Au/BiFe_{0.95}-Mn_{0.05}O₃/La_{0.62}Ca_{0.38}MnO₃ (Au/BFMO/LCMO) 中的单极性和双极性电阻转变行为。发现 BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O₃

薄膜的极化态处于向上和向下时可出现第三种电阻态，实现了具有三重阻态的电阻转换行为，有助于提高相关器件的存储密度。他们设计了具有“电子水印”功能的信息保密存储原型器件。遵循这一设计思路，如能进一步引入磁有关序参量或合理的结构优化，可以实现四重态乃至更多的存储态以进一步提升单位面积上的存储密度。例如，可以进一步利用反铁磁层 BFMO 与铁磁层 LCMO 之间界面处存在的交换偏置效应，通过磁场来调控器件的电阻。

厦门大学和清华大学联合小组则报道了基于层状磁电复合材料的另一种类型的四态存储器概念原型，他们利用磁电输出信号随外磁场变化存在明显的滞回现象，提出了施加偏置磁场的读取原理，实际测试结果给出了差别明显的 4 种电信号，从另一方面演示了磁电复合材料用作四态存储器的可行性。

(2) 电场辅助磁写存储器。近来国内外多个小组报道了在多铁性复合异质结构中观察到室温下电场调控磁矫顽场可逆变化的现象。基于该现象，清华大学研究小组^[29]设计了一种电场辅助磁写存储器件，即采用铁磁记录介质薄膜-铁电层复合薄膜作为磁存储器件的主要部分，通过电场控制铁电氧化物层与铁磁记录层之间的磁电耦合效应对磁性进行调制，采用加电场(电压)的方式来降低磁性记录层的磁矫顽场 H_c ，从而达到弱磁场写入信息的目的，即降低写入磁头的写入磁场，实现电场辅助数据磁写入，而数据的读出则仍采用现有的磁读写技术，从而实现低功耗、高密度、高速读写的电写磁读硬盘存技术。

(3) “电写磁读”磁存储器。继电场辅助磁写存储器之后，清华大学研究组^[29]在一种多铁性复合异质结构中，又发现铁磁薄膜磁矫顽场随电场变化呈现出具有双稳态的回线关系，当所加电压与铁电层的预极化方向相同(正电压)时，铁磁薄膜磁矫顽场发生可逆的增加；而当加载反平行于预极化方向的负电压(但略小于铁电层的矫顽电压)时，则铁磁薄膜磁矫顽场会出现持久性不可逆减小，继续施加一个正电压，又可使铁磁薄膜回复到初始态。基于该电场控制的双稳态磁矫顽场现象，进一步设计了一种新型、高安全性的“电写磁读”存储器原型^[46]，即利用正、负电场作用后产生的双稳态磁矫顽场的不同进行“0”，“1”存储，从而实现信息的电写磁性存储。这样的磁硬盘仍采用磁阻方法来读取信息。该电压写磁性存储器保持磁矫顽场大小的信息存储特征，特点在于不受

外界磁场干扰，不需高矫顽场磁性材料用作纪录介质，使磁性存储器件数据存储整体性能和安全性能提高，利用电压进行信息写入可以降低能耗，同时也提高了信息写入的速度。

(4) 磁电随机存储器(ME-RAM)或多铁性内存^[27,29]。近年来，基于磁隧道结(magnetic tunnel junction, MTJ)的磁电阻随机存储器(MRAM)取得了飞速的发展，并被认为是未来内存发展的主要方向之一，它读数据很快，但其写入过程相对较慢且耗能。基于铁电-反铁磁的与铁磁薄膜之间的电场控制交换偏置作用，美国和法国研究组提出将 BiFeO₃ 与 MTJ 相结合，设计了一种 MTJ/BiFeO₃ 多铁性内存原型，信息可以存储在 MTJ 的底铁磁层的磁极化方向上，在 BiFeO₃ 上施加电压改变其铁电极化状态，通过 BiFeO₃ 中的磁电耦合作用改变其反铁磁序，进而通过交换偏置作用改变与之近邻的信息记录层磁性材料的磁化方向，即实现“写入”过程；而信息的读取则可以简单地通过测 MTJ 隧穿电阻的方式实现。

清华大学研究小组提出将 MTJ 直接与铁电层相结合，设计了一种应变调制的 MTJ/铁电内存原型。在铁电层上施加电压，通过磁电耦合作用改变与之相连的 MTJ 中自由磁性层的磁极化不可逆转动，从而产生 MTJ 的 2 种非易失的电阻态，使得这种 MTJ/FE 异质结构可作为磁电随机存储器。进一步，该小组又设计了一种简单的铁电-铁磁异质结磁电随机存储器：具有斑纹状磁畴结构的铁磁薄膜外延生长在铁电层上，在铁电层上施加电压通过耦合作用，使铁磁薄膜中斑纹状磁畴结构转变为单畴结构，这种转变是非易失的，产生双稳态的非易失电阻态，使得这种简单异质结也可作为磁电随机存储器。

在磁电内存中，由于是利用电压直接对磁性层磁化方向进行调控进而实现数据写入，因此与传统的 MRAM 相比，这种新型磁电随机存储器具有功耗低、数据写入快的特点，它在计算机内存和小型数字内存器件(如媒体播放器、数码相机、智能卡、便携存储器)上将具有得天独厚的优势。

(5) 磁电逻辑门(ME-logic)^[29]。以磁电随机存储器为基本组成单元，通过与外电路结合，可设计新型磁电逻辑门(ME-logic)器件。通过适当的设计，这种磁电逻辑门不仅可以单独被用来实现与非(NAND)、或非(NOR)等各种运算功能，还可以通过电压使其功能在与非和或非之间切换，实现运算功能的实时调

控，因此可以被用于可编程逻辑器件(FPGA)中。与常规的 CMOS 逻辑门相比，这种磁电逻辑门器件具有功耗低、非易失的优点。

3 未来发展战略方向

多铁性磁电材料的未来发展战略方向主要有 3 个：新体系(包括室温多铁性新化合物、异质结构)发现，不同尺度上磁电耦合作用机制(如图3所示，包括不同先进表征手段和方法的运用)，新磁电器件的开发与应用。下面，仍从单相多铁性、复合多铁性二方面来阐述。

3.1 单相多铁性

单相多铁性材料的研究目前主要集中在 Bi 基钙钛矿氧化物(如 BiFeO_3 , BiMnO_3)，稀土锰氧化物(如 YMnO_3 , TbMnO_3 , TbMn_2O_5)，以及失措磁体体系等^[5]。但是，目前仍然没有找到具有显著铁电-铁磁共存及耦合的本征室温多铁性材料，这阻碍了单相多铁性材料的实际应用。

目前，已发现的室温多铁性化合物种类极其有限，而且磁电耦合弱、损耗大。第 II 类多铁性材料虽被认为具有较大的本征磁电耦合效应，但其铁电居里温度远低于室温且电极化太小(往往比第 I 类多铁性材料小几个数量级)，如何获得具有强磁电耦合的

室温多铁性新化合物是一个重大挑战。

基于“材料基因组”的基本理念及基因设计开展新材料探索，以发现室温多铁性新化合物是其战略发展方向。目前，还没有一套严格统一的算法，往往同一个体系会算出不同的结果，而基于密度泛函理论的第一性原理计算在应用到多铁性材料的电子结构与性能预测上也有很多不足。其重点问题包括：

1) 基于材料基因组设计(即，化学元素选择与结构单元构建)建立多铁性材料的高通量计算模型和方法。这些结构单元包括：部分填充的 3d/4d/5d 磁性过渡金属氧八面体、五面体、四面体、三角晶格、Kagome 晶格、自旋冰单元等。针对这些结构单元，重点研究工作包括：(1) 基于多重铁性机制协同作用的理论，发展计算多铁性耦合与畴动力学的计算理论，指导合成具有磁性阳离子位移诱发大铁电性的新材料；建立类多铁性微观机制的定量理论模型，预言提高铁电、铁磁性能并增强磁电耦合的有效方法。(2) 建立从大量铁磁、亚铁磁化合物材料中发展诱导铁电性的新理论、新思路。同时关注掺杂、界面态、微结构、晶格失配、应力及外场(电、磁、光等)等相关因素对量子层面上自旋、轨道、电荷有序-无序的影响，探索多重量子序共存和磁电耦合的物理根源。(3) 从纳米、原子、电子等不同层次上循序渐进地研究影响材料磁电耦合效应的关键物理因素，并由此建立材料的成分-结构-性能关系。

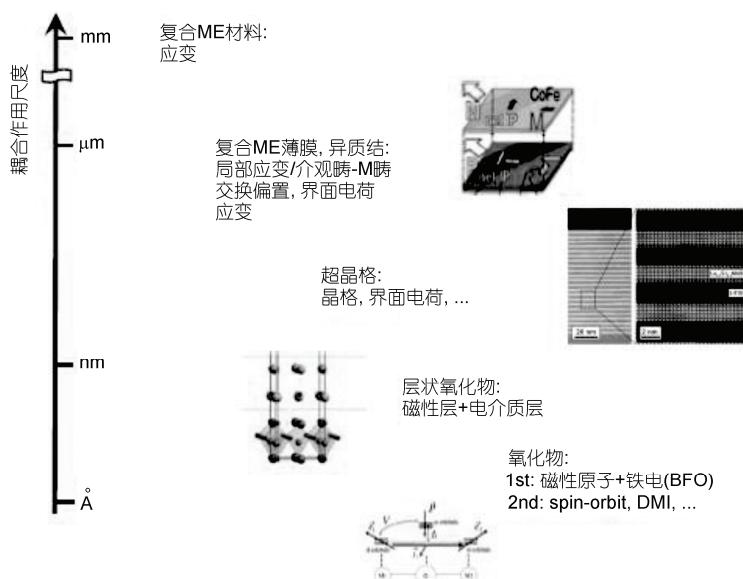


图 3 不同尺度上多铁性磁电耦合作用

2) 发展介观结构(包括电畴、磁畴结构)的相场模拟软件, 包括多铁性材料对磁场、电场、光场、热场与应变场响应的相场计算方法; 通过与高通量结构和物性表征、热力学/动力学计算、第一原理计算相结合, 建立相应的多铁性材料数据库.

3) 注重先进表征设备的运用, 如具备空间分辨率的扫描探针显微镜以及 X 射线磁圆二色谱(伴随着电子发射谱)等测量手段. 这些设备可以从微观尺度上研究多铁性材料的电畴、磁畴、畴壁、磁电耦合等物理现象与机制, 成为多铁性与磁电耦合领域发展必不可少的有力工具. 同时, 超高分辨透射电子显微镜在多铁性微观结构以及宏观物性潜在机制方面, 是目前不可或缺的手段. 若能结合力、热、光、电等参量对晶体微观结构的原位影响进行研究, 从某种程度上说, 就能够给出多铁性材料中许多新奇物理特性起源的直接证据.

对单相多铁性, 图 4 显示了预计的一个发展路线图. 近期(5~10 年)内, 预计将来发展将着重在: (1) 本征磁电耦合微观机制的深入定量理解, 及其微观过程的实时观察; (2) 新材料体系探索; (3) BiFeO_3 基体系的不断改进完善.

中长期(10~20 年): (1) 发展出室温本征多铁性材料体系: 具有显著的室温铁电性(例如, 剩余电极化在 $10\sim10^2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 量级)和室温铁磁性(例如, 剩余磁极化在 $10^2 \text{ emu}/\text{cm}^3$ 数量级上), 及其强耦合效应; (2) 发展多铁性材料集成元器件的设计与技术; (3) BiFeO_3 基体系的实际应用.

3.2 复合多铁性

复合多铁性包括宏观尺度的经典块体磁电复合

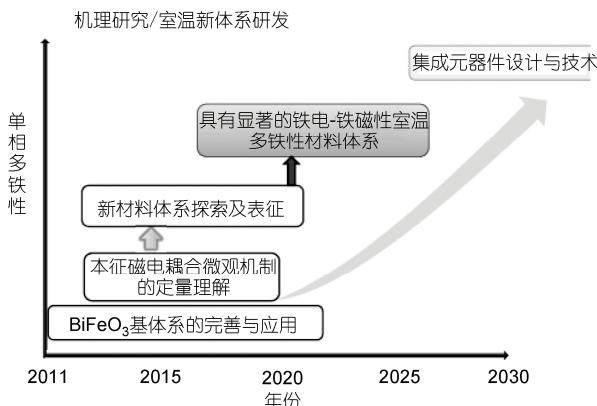


图 4 单相多铁性的一个发展路线图

材料、微尺度的复合薄膜、以及纳米尺度的异质结构. 对经典块体复合多铁性的研究取得了很多重要成果, 迄今已有许多块体磁电复合材料体系表现出了室温巨磁电效应, 使得巨磁电复合材料已具备实用化的潜力. 但在元器件应用研究方面仍处于初期阶段, 还有很多基础和技术问题没有解决, 距广泛实用化还有一段距离. 同时, 元器件的发展又对材料提出了新的更高的要求和新问题. 例如: (1) 磁电复合材料与元器件的耐久性、温度稳定性等, 对于器件的设计、使用和可靠性至关重要, 但是目前对这方面知之甚少; (2) 将基于巨磁电复合材料的器件推向实用化仍需大量工作, 需要优化元器件结构设计与系统集成、提高元器件整体性能和信噪比等. 这也需要在优化提高材料性能基础上, 与电子等其他领域研究者的密切合作.

微纳复合多铁性薄膜的硅基集成技术是目前的一个重要方向. 现代微电子工业以硅材料为基础, 如何将微纳复合多铁性薄膜集成在硅衬底上, 并将其薄膜器件制备工艺与现在发展成熟的半导体工艺整合, 制备出基于硅衬底的小型化、阵列化和多功能化的新型磁电子器件是微纳复合多铁性走向应用面临的问题之一.

相对经典的块体多铁性磁电复合材料而言, 对于近几年得到迅猛发展的复合多铁性薄膜/异质结构的研究仍处于初级阶段, 其本身有更多的问题需要解决. 例如: (1) 高质量的磁电复合薄膜/异质结构的控制生长仍是基础和关键. 特别是, 由于磁电耦合是一个界面效应, 精确控制界面处的结构十分关键, 但目前这仍是未知的. 这也急需对复合多铁性异质结构的精细表征. (2) 畴结构的控制. 基于畴结构(包括畴壁)的控制将有可能引领磁电应用和自旋电子器件领域的新发展, 然而迄今为止, 畴结构的形成、相互作用机理、与磁电效应的关系等还不甚明了. (3) 复合薄膜/异质结构中磁电耦合效应的机制, 特别是逆磁电效应的机制仍不明确. 另一方面, 薄膜体系中磁电耦合的尺寸效应, 目前尚不确定是否存在某个临界尺寸使低于该尺寸的异质结构失去磁电耦合效应, 是否不同耦合机制作用的尺寸范围不同, 以及不同耦合机制是否会共同作用等等. 电极化和磁极化对异质结构中电阻四重态行为的影响, 以及动态磁电效应同样也是非常重要的. (4) 磁电子元器件实用化. 微纳复合多铁性薄膜/异质结构不仅具有块体体系在

传感器、移相器等方面的特性，更是由于微纳化的特征使得其在高度集成的电子元器件领域存在着潜在应用前景，如何不断提出并改进器件原型设计，最终将成熟的体系推向工业生产等都需要大量的工艺改进、技术开发和成本控制体系等。

图 5 显示了对复合多铁性预计的一个发展路线图。近期(5~10 年)，预计将发展将着重在：(1) 基于块体磁电复合材料的元器件应用及技术；(2) 微纳复合多铁性薄膜/异质结构生长控制、精细表征及耦合机制；(3) 存储器、可调微波器件等原型器件演示及技术基础研究。

中长期(10~20 年)：(1) 巨磁电复合材料基磁电器件系统的实际应用；(2) 集成元器件及技术开发及应用。

4 国内研究存在的主要问题与建议

近年来，多铁性材料研究在我国蓬勃发展，在国家自然科学基金委员会、科技部、教育部、中国科学院的广泛支持下，已具备一定的研究条件。清华大学、中国科技大学、南京大学、浙江大学、中国科学院物理研究所与上海硅酸盐研究所、北京大学、华东师范大学、复旦大学、电子科技大学、四川大学、山东大学、北京师范大学、北京科技大学等许多单位已具有较强的实力和特色。

在块体多铁性磁电复合材料方面，清华大学、北京大学和南京大学等研究组在多种结构复合材料的磁电耦合响应理论与实验方面成绩卓著，特别是清华大学研究组在这一方向上享有国际声誉，引领复

合多铁性复合材料的国际研究。北京大学研究组在动态磁电耦合探测器件研发上已获得初步成果。

在单相多铁性研究方面，中国科学院物理研究所在多铁性锰氧化物、铁基电子铁电体和 BiFeO_3 的光电性质研究上有很多建树，特别是在铁基电子铁电体微结构与相变研究上具有国际先进水平。南京大学在锰氧化物多铁性新材料和相共存机制方面有突出进展。中国科技大学在单相多铁性材料及其低温热输运行为的研究独具特色。浙江大学在铁磁体中诱导铁电性与钨青铜室温多铁性新体系探索方面开展了独特的工作。与此同时，中国科技大学、复旦大学和南京大学在磁电调控理论方面也取得了同行瞩目的成果。

在复合多铁性薄膜/异质结构方面，清华大学、中国科学院物理研究所、中国科技大学和华东师范大学在过去几年均取得重要进展，包括电控磁性机理、界面磁电激发、异质结光电新效应等领域有重要进展，引起国内外同行瞩目。

国内对多铁性材料的支持主要源于国家自然科学基金委员会和科技部的相关学科与主题领域。早期侧重支持块体磁电复合材料，近几年开始大规模支持单相多铁性化合物、多铁性薄膜/异质结的研究探索。这些支持显著推动了国内在多铁性新材料研究中的进展，并诞生了一批突出的研究成果，但仍相对零散并未形成整体效应，且有部分重复/重叠。目前，我国在多铁性材料领域的自主创新方面还面临着很多问题，部分研究仍处于初级阶段，与国际先进水平存在相当的差距。主要体现在以下几个方面。

1) 除少数研究方向外，整体而言国内多铁性磁电材料研究基础与发达国家相比差距显著。其中，研究队伍偏少、分散，表征技术欠缺和持续性较高强度支持不够是其中主要原因。特别是，较缺乏理论与实验研究之间、以及不同小组之间的协同合作。这是与美国等国家之间的最大差距，国际上几个先进研究组(理论小组与实验小组)之间协同合作很密切，各自发挥之所长，创新成果不断。

为了更进一步协同合作，美国国家科学基金会(NSF)于 2012 年 9 月 10 日宣布在加州大学洛杉矶分校(UCLA)建立“纳米尺度多铁性系统的转移应用(translational applications of nanoscale multiferroic systems, TANMS)”工程研究中心，NSF 资助中心 1.85 千万美元/5 年(2012/9~2017/9)，中心成员还包括

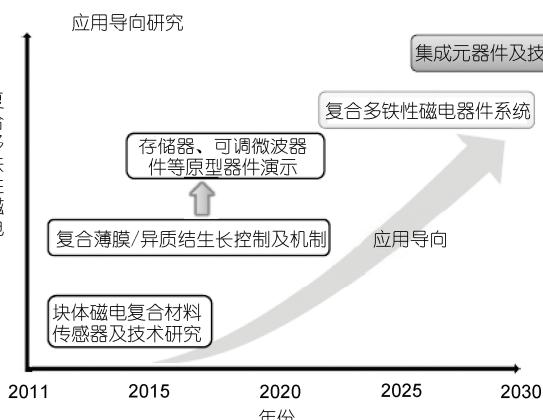


图 5 复合多铁性的一个发展路线图

加州大学伯克利分校、康奈尔大学等国际多铁性材料优势单位，目标是研发多铁性复合薄膜，并将具有显著磁电效应的薄膜集成到电磁器件，以简单施加电压就能调控纳米尺度的磁性能。这对我国多铁性的研究与发展又会形成巨大竞争压力。

2) 在多铁性材料新体系方面，主要是跟踪研究，原创性较少。在单相多铁性单晶、高质量外延薄膜生长等方面差距较显著。例如，以 BiFeO_3 异质结构为基础的界面耦合特性的研究(如界面铁磁性、界面磁电耦合特性、界面电荷引起的极化调控等)，以及超晶格等超结构的磁电耦合研究等都是当前的热点话题。然而由于 BiFeO_3 薄膜生长窗口相对较窄，高质量 BiFeO_3 薄膜的外延生长几乎被国际上少数几个研究组所垄断，大量原创性的研究工作也出自于那些组。相比而言，我们对原创性的、根本的科学问题的探讨就相对缺乏。

3) 多铁性畴动力学的相场计算、第一性原理计算和唯像理论研究方面已经有很好的积累，但没有针对性的大规模计算研究平台。单相化合物合成、磁电响应与电控磁性实验方面侧重新材料探索与微结构表征研究，但在高水平微观机制研究方面十分缺乏。因此，可以依托当前积累，建立高水平硬件计算条件、材料制备、特别是单晶生长与高质量外延薄膜制备合作团队平台十分关键。同时，与高端光源、强磁场和中子源基地合作，建立专门化测试平台也很关键。但我们在电子自旋极化的表征设备上明显地落后于国际，从而影响我国多铁性向深层次方向发展。

4) 国际上已开始在推进新型多铁性磁电的应用研发，但我国尚无相关计划。

正如上面所分析的，预计在未来 10~20 年内多铁性新材料及其新一代磁电子器件将会取得重大突破，这将对目前的信息等技术带来重要的变革，但也存在一定的风险。针对其发展战略，提出以下几点建议。

第一，从国家发展的战略高度，关注、支持、加速我国多铁性磁电子学的发展，加大科研投资力度、重点发展、稳定支持、有选择突破、增强多铁性磁电子学材料及器件的自主创新和研发能力，实现科技创新和知识产权储备，加快科技成果转化。

第二，强化硬件建设。随着多铁性新材料复杂程度的不断增加和国际竞争的愈演愈烈，有必要在我国建立并实施多铁性新材料的高通量计算设计、制备与表征以及器件制作的研发计划，建立起高水平的技术储备。

第三，注重学科交叉。应增加跨学科的交流计划，建立更活跃的跨学科交流网络。应制定相应的政策，保证研究人员的流动和互通性，以便充分利用国内深厚的技术基础和多样性的文化背景来产生新的想法。

第四，构建协同发展。研究计划应该强调合作，避免国内单位不同研究小组的重复工作，提高资源利用效率，实现协同发展。应该用一种更加有效的组织结构代替原有分立零散的研究小组，对国内的研究工作进行整体协调。应鼓励当前国内多铁性领域中的众多优秀实验、理论小组之间的合作交流；集中研究力量攻克具有重要物理意义的研究课题。因为高端实验手段以及科学仪器的相对贫乏，应充分整合当前各个单位的仪器资源，对于国内的研究手段进行科学布局，建立资源共享平台等。

致谢 本文内容主要是基于 2011~2013 年 9 月我国该领域近 20 位专家研讨形成的中国科学院“多铁性磁电材料”学科发展战略研究报告。感谢李晓光、刘俊明、陈湘明、段纯刚、李建奇、张金星、于浦、赵永刚、董蜀湘等同仁提供了宝贵材料。特别感谢朱静、都有为、梅良模等先生的指导。感谢课题组成员的协作。

参考文献

- 1 Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. *J Phys D Appl Phys*, 2005, 38: R123–R152
- 2 Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006, 442: 759–765
- 3 Hill N A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *J Phys Chem B*, 2000, 104: 6694–6709
- 4 Cheong S W, Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nat Mater*, 2007, 6: 13–20
- 5 Wang K F, Liu J M, Ren Z F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Adv Phys*, 2009, 58: 321–448

- 6 Tokura Y, Seki S. Multiferroics with spiral spin orders. *Adv Mater*, 2010, 22: 1554–1565
- 7 Catalan G, Scott J F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Adv Mater*, 2009, 21: 2463–2485
- 8 Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, 299: 1719–1722
- 9 Jiang Q H, Ma J, Lin Y H, et al. Multiferroic properties of Bi_{0.87}La_{0.05}Tb_{0.08}FeO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 022914
- 10 Jang H M, Park J H, Ryu S W, et al. Magnetoelectric coupling susceptibility from magnetodielectric effect. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 252904
- 11 Lebeugle D, Colson D, Forget A, et al. Electric-field-induced spin flop in BiFeO₃ single crystals at room temperature. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 227602
- 12 Zhao T, Scholl A, Zavaliche F, et al. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature. *Nat Mater*, 2006, 5: 823–829
- 13 Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, et al. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat Mater*, 2008, 7: 478–482
- 14 Wu S M, Cybart S A, Yu P, et al. Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device. *Nat Mater*, 2010, 9: 756–761
- 15 Suchtelen J V. Product properties-New application of composite materials. *Philips Res Rep*, 1972, 27: 28
- 16 Nan C W. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases. *Phys Rev B*, 1994, 50: 6082–6088
- 17 Nan C W, Li M, Huang J H. Calculations of giant magnetoelectric effects in ferroic composites of rare-earth-iron alloys and ferroelectric polymers. *Phys Rev B*, 2001, 63: 144415
- 18 Dong S X, Li J F, Viehland D. Longitudinal and transverse magnetoelectric voltage coefficients of magnetostrictive/piezoelectric laminate composite: Experiments. *IEEE T Ultrason Ferr*, 2004, 51: 794–799
- 19 Nan C W, Bichurin M I, Dong S X, et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *J Appl Phys*, 2008, 103: 031101
- 20 Islam R A, Ni Y, Khachaturyan A G, et al. Giant magnetoelectric effect in sintered multilayered composite structures. *J Appl Phys*, 2008, 104: 044103
- 21 Israel C, Mathur N D, Scott J F. A one-cent room-temperature magnetoelectric sensor. *Nat Mater*, 2008, 7: 93–94
- 22 Wang J, Wang L J, Liu G H, et al. Substrate effect on the magnetoelectric behavior of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ film-on-CoFe₂O₄ bulk ceramic composites prepared by direct solution spin coating. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 2654–2660
- 23 Pan D A, Bai Y, Chu W Y, et al. Ni-PZT-Ni trilayered magnetoelectric composites synthesized by electro-deposition. *J Phys Condens Mat*, 2008, 20: 025203
- 24 Greve H, Woltermann E, Quenzer H J, et al. Giant magnetoelectric coefficients in (Fe₉₀Co₁₀)₇₈Si₁₂B₁₀-AlN thin film composites. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 182501
- 25 Zheng H, Wang J, Lofland S E, et al. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures. *Science*, 2004, 303: 661–663
- 26 Ramesh R, Spaldin N A. Multiferroics: Progress and prospects in thin films. *Nat Mater*, 2007, 6: 21–29
- 27 Wang Y, Hu J M, Lin Y H, et al. Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures. *NPG Asia Mater*, 2010, 2: 61–68
- 28 Vaz C A F, Hoffman J, Anh C H, et al. Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures. *Adv Mater*, 2010, 22: 2900–2918
- 29 Ma J, Hu J M, Li Z, et al. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films. *Advanced Materials*, 2011, 23: 1062
- 30 Yan L, Xing Z P, Wang Z G, et al. Direct measurement of magnetoelectric exchange in self-assembled epitaxial BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposite thin films. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 192902
- 31 Wan J G, Wang X W, Wu Y J, et al. Magnetoelectric CoFe₂O₄-Pb(Zr,Ti)O₃ composite thin films derived by a sol-gel process. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 122501
- 32 Ryu H, Murugavel P, Lee J H, et al. Magnetoelectric effects of nanoparticulate Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃-NiFe₂O₄ composite films. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 102907
- 33 Zurbuchen M A, Wu T, Saha S, et al. Multiferroic composite ferroelectric-ferromagnetic films. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 232908
- 34 Weisheit M, Fahler S, Marty A, et al. Electric field-induced modification of magnetism in thin-film ferromagnets. *Science*, 2007, 315: 349–351
- 35 Maruyama T, Shiota Y, Nozaki T, et al. Large voltage-induced magnetic anisotropy change in a few atomic layers of iron. *Nat Nanotechnol*,

- 2009, 4: 158–161
- 36 Duan C G, Velev J P, Sabirianov R F, et al. Surface magnetoelectric effect in ferromagnetic metal films. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 137201
- 37 Molegraaf H J A, Hoffman J, Vaz C A F, et al. Magnetoelectric effects in complex oxides with competing ground states. *Adv Mater*, 2009, 21: 3470–3474
- 38 Eadaelli G, Petti D, Plekhanov E, et al. Electric control of magnetism at the Fe/BaTiO₃ interface. *Nature Communications*, 2014, 5, 3404
- 39 Dong S, Zhai J, Bai F, et al. Push-pull mode magnetostrictive/piezoelectric laminate composite with an enhanced magnetoelectric voltage coefficient. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 062502
- 40 Nan T, Hui Y, Rinaldi M, et al. Self-biased 215 MHz magnetoelectric NEMS resonator for ultra-sensitive DC magnetic field detection, *Sci Rep-UK*, 2013, 3: 1985
- 41 O'Handley R C, Huang J K, Bono D C, et al. Improved wireless, transcutaneous power transmission for in vivo applications. *IEEE Sens J*, 2008, 8: 57–62
- 42 Gajek M, Bibes M, Fusil S, et al. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nat Mater*, 2007, 6: 296–302
- 43 Velev J P, Duan C G, Burton J D, et al. Magnetic tunnel junctions with ferroelectric barriers: Prediction of four resistance states from first-principles. *Nano Lett*, 2009, 9, 427
- 44 Garcia V, Bibes M, Bocher L, et al. Ferroelectric control of spin polarization. *Science*, 2010, 327: 1106–1110
- 45 Yao Y P, Liu Y K, Dong S N, et al. Multi-state resistive switching memory with secure information storage in Au/BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O₃/La_{5/8}-Ca_{3/8}MnO₃ heterostructure. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 193504
- 46 Li Z, Wang J, Lin Y H, et al. A magnetoelectric memory cell with coercivity state as writing data bit. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 162505

Research progress and future directions of multiferroic materials

NAN CeWen

School of Materials Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Multiferroic magnetoelectric (ME) materials can not only consist of ferroelectric, magnetic or ferroelastic orders, but also novel effects produced by the coupling interaction between multi-order parameters. This kind of functional materials exhibit significant potential applications in the fields of novel multifunctional magnetic-electric devices, spintronics devices, and high performance information storage and processing, etc. Besides, multiferroic has become a hot topic due to its rich connotation in condensed matter physics concerning charge, spin, orbital, and lattice. In this paper, we review the history and the progress in the recent development of multiferroic compounds and composites, with the attention focused on the discussion of the key scientific challenges and the prospects of the future directions.

magnetoelectric coupling, multiferroic compound, composites, heterostructures, magnetic-electric devices

doi: 10.1360/N092014-00413