科学通报 2021 年 第 66 卷 第 16 期: 2042 ~ 2060
山东大学百廿校庆物理学专辑 评 述
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

电场调控磁性的研究进展: 材料、机制与器件

崔彬*, 成彬, 胡季帆*

山东大学物理学院, 济南 250100

* 联系人, E-mail: bincui@sdu.edu.cn; hujf@sdu.edu.cn

2021-01-08 收稿, 2021-03-10 修回, 2021-03-11 接受, 2021-03-12 网络版发表
国家自然科学基金(12074221, 52002222, 11904204, 51472150)和中国博士后科学基金(2019M652355)资助

摘要 电控磁效应利用电场作用实现对材料磁学特性的调控, 对推动低能耗、高速度、高密度自旋电子学器件的发展具有重要意义. 本文将以电控磁的机制为主线展开, 按照载流子调控、应变、交换耦合、轨道重构和离子迁移5种机制, 从材料、性能和器件应用的角度对电场调控磁性领域的研究进展进行系统总结和归纳, 以期尽量全面地为读者呈现出该领域的发展现状, 并展望领域内的挑战和未来的发展方向.

关键词 电控磁效应, 自旋电子学, 磁电耦合, 磁性材料与器件, 强关联电子系统

数据存储和读出器件的发展是推动信息工业进步的关键. 随着相关产业的发展和需求提高, 材料的磁学性能越来越多地被用于存储器中(硬盘和磁随机存储器). 通常来说, 磁性材料一旦制备完成, 其磁学性能就很难发生本质的改变. 虽然磁性材料可以在外磁场作用下实现磁化, 但是其本征特性并没有发生变化, 并且磁场条件下能耗很高. 即使在基于自旋转移力矩的磁随机存储器(spin transfer torque-magnetoresistive random access memory, STT-MRAM)中, 实验上获得的自旋极化电流诱导磁化翻转的临界电流密度一直居高不下, 为10^6~10^7 A/cm^{2}量级, 距相应半导体工艺水平的晶体管所能承受的最大电流密度(10^5 A/cm^2)还有一定的差距[1,2]. 因此, 发展能耗更低的技术来实现基于磁性材料的信息存储、处理和读出具有重要应用价值. 2000年, Ohno研究组[3]最先在稀磁半导体(In,Mn)As中观察到电控磁效应. 电控磁效应利用外界电场的作用来调控材料的磁学特性, 从而达到数据存储的目的. 整个过程中, 磁性的改变不需要外磁场, 也几乎没有电流通过, 可以很大程度上降低能量消耗. 而且, 这种技术与半导体集成电路兼容, 有望极大地推动高速度、低能耗和非易失性存储器的发展. 通过使用介电和铁电材料作为施加电压的栅极, 在单层金属和氧化物材料体系中实现了电场的基本磁学性能, 如磁各向异性、磁电阻、矫顽场和居里温度(Cuire temperature, T_C)的可逆控制[4].

在关注电场对材料磁学性能调控的同时, 研究者也在不断深入发掘这些调控现象背后的物理机制. 在大量磁性半导体与超薄金属体系中, 电场效应对载流子浓度的调制作用被认为是磁性变化的主要原因[5,6]. 对生长在压电衬底如$BaTiO_3$或$Pb(Mg_xNb_{1-x})O_3$-$PbTiO_3$ (PMN-PT)上的磁性材料, 磁各向异性的改变与电场导致的基片应力变化密切相关[7,8]. 一旦施加电场的媒介是同时具有铁电性和反铁磁性的多铁性材料(如$BiFeO_3$、$YMnO_3$或Cr_2O_3), 电场对反铁磁结构的调控作用将通过交换耦合作用影响材料的磁化翻转[9,10]. 在部分铁磁和介(铁)电材料组成的异质结中(如MgO/Fe、$BaTiO_3/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$), 电场效应可以显著改变界面处的面内/外轨道占据状态(轨道重构), 从而对磁各向

引用格式: 崔彬, 成彬, 胡季帆. 电场调控磁性的研究进展: 材料、机制与器件. 科学通报, 2021, 66: 2042–2060
Cui B, Cheng B, Hu J F. Progress in electric field control of magnetism: Materials, mechanisms, and devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2042–2060, doi: 10.1360/TB-2021-0034

© 2021《中国科学》杂志社

异性和磁电阻产生调制[11,12]. 此外, 利用离子液体或者具有储氢、储氧功能的介电层(如GdO_x)作为电场施加媒介, 电场可控的离子注入与抽取可以对磁性产生明显的调节[13]. 以上5种机制的物理本源分别对应着材料电荷(载流子调制)、晶格(应变调控)、自旋(交换耦合)、轨道(轨道重构)和离子(离子迁移)5种自由度的变化. 这些机制并非完全独立存在, 在部分体系中相互耦合竞争, 实现了电场对材料磁学行为的有效控制[4].

随着电控磁领域的不断发展, 研究者已经不再满足于单纯对薄膜磁性能的调制, 越来越多的工作关注到电场在实际自旋电子学器件中的作用. 首先, 在多种隧道结器件中, 如基于自旋转移力矩的磁隧道结(magnetic tunnel junction, MTJ)[14]、生长在铁电基片上的MTJ[15,16]和利用铁电材料作为隧穿层的多铁隧道结(multi-ferroic tunnel junction, MFTJ)[17,18], 电场作用对器件的翻转临界电流、磁电阻特性等产生了显著调控. 其次, 自旋轨道矩的出现提供了一种潜在的低能耗磁化翻转形式和新的磁存储器件设计思路, 电场对器件中自旋轨道矩及自旋轨道耦合相关现象的调控获得了研究者的广泛重视[19,20]. 再者, 在磁畴运动器件中, 电场对微观磁结构(如磁畴和斯格明子)的运动特性调控也是自旋电子学研究的重要方向[21~23]. 此外, 在基于磁性材料的逻辑器件、神经模拟器件中, 探索电场调控的影响也越发成为研究者关注的课题[23,24].

本文将从材料、机制和器件应用的角度对电场调控磁性领域的进展进行系统总结和归纳, 以期尽量全面地为读者呈现出该领域的发展现状、面临的挑战, 并展望领域内未来的发展方向. 需要指出的是, 由于电控磁领域目前处于快速发展时期, 近年来取得了大量的研究成果, 本文很难完全涵盖国内外所有的研究工作, 不足之处还望见谅.

1 基于载流子调制的电控磁

载流子浓度是影响材料磁性的重要因素. 一般来讲, 电场的存在必然改变材料的载流子浓度, 从而对材料的磁性进行调控, 这在半导体材料中体现得尤为明显. 稀磁半导体是一类重要的磁性材料体系, 其铁磁性与空穴相关的磁相互作用密不可分, 为研究基于载流子浓度调控材料磁性提供了优良载体. 电控磁效应在稀磁半导体(In,Mn)As中率先被发现, 研究表明, 正、负电压分别降低和提高了(In,Mn)As薄膜中的空穴浓度和Mn离子间的铁磁相互作用, 使得磁矩和居里温度相应地减小和增加[3]. 在(Ga,Mn)As薄膜中, 电场作用通过改变材料的空穴浓度, 可以实现对材料单轴磁各向异性场的显著调控[25]. 基于薄膜中空穴浓度的变化, 电场对(Ga,Mn)As的居里温度、磁矩、反常霍尔系数的大小和符号都可以产生调节作用[26,27]. (In,Mn)As和(Ga,Mn)As的T_C均低于室温, 而Co掺杂ZnO和TiO_2等稀磁半导体具有室温以上的磁性, 在这些体系中, 电场也可以对磁化强度和矫顽力等性能实现可逆调控, 展现出了更强的实际应用价值[28,29]. Yamada等人[28]利用离子液体双电层在Co掺杂TiO_2中获得了高于$10^{14}/cm^2$的高密度电荷积累, 在室温下将低载流子浓度的原始顺磁状态转变为高载流子浓度的铁磁态(图1(a)).

除了掺杂的稀磁半导体, 很多钙钛矿型氧化物也同时具有磁性和半导体特性(或金属-半导体转变). 在$La_{1-x}A_xMnO_3$(A可以是Ca、Sr、Ba等正二价离子)一类锰氧化物中, A离子的掺杂浓度x可以直接改变材料的载流子状态以及材料中Mn-O-Mn链上的超交换和双交换作用. 随着锰氧化物中载流子状态和Mn-O-Mn交换作用的改变, 材料能够呈现出顺磁、铁磁或反铁磁等不同状态, 铁磁状态下的磁化强度与居里温度也可以发生变化, 为电场调控载流子进而影响磁性能提供了基础[33]. 在$Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$异质结中, 铁磁层的Kerr旋转角随着电场的扫描呈现一条滞回曲线, 磁性变化对电场的依赖关系与电场控制的铁电极化翻转趋势近似(图1(b))[30]. 值得注意的是, 通过铁电极化翻转控制界面载流子累积或耗散的方法, 能够实现电场对磁性的非易失性调控. 这样的一种非易失特征也使得研究者可以通过X射线吸收近边谱和电子能量损失谱等手段, 直接证明电场所带来的电子结构与元素价态变化[6,34]. 通过对3种不同Sr掺杂浓度的$La_{1-x}Sr_xMnO_3$进行铁电场调控(x=0.2, 0.33和0.5), 研究发现, 电场对位于铁磁-反铁磁相变点附近的$La_{1-x}Sr_xMnO_3$(x=0.2和0.5)居里温度、磁矩和电学性能的调控作用比位于稳定铁磁相中心的$La_{1-x}Sr_xMnO_3$(x=0.33)更加显著, 不但从另一个侧面证明了载流子浓度变化在电控磁中的作用, 更为提高磁电耦合效率和铁电隧道结中的电致电阻提供了新思路[35].

电场导致的载流子浓度变化对非磁性氧化物界面处产生的新奇磁学现象也有显著的调控作用. 典型的例子就是两种绝缘非铁磁氧化物$LaAlO_3$和$SrTiO_3$界面处存在的二维电子气和磁性态[36], 电场作用可以有效调节$LaAlO_3/SrTiO_3$界面的电荷转移和Rashba自旋轨道

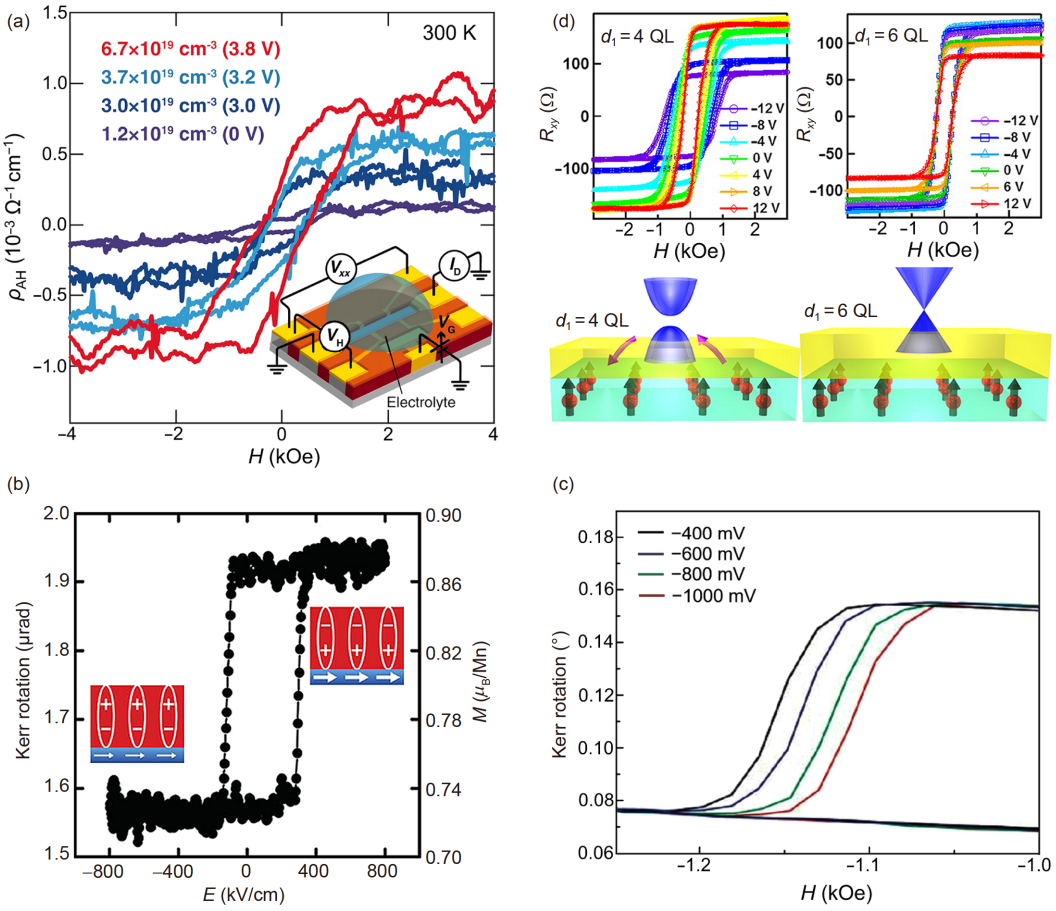


图 1 (网络版彩色)基于载流子浓度变化的电控磁效应. (a) 电场对Co掺杂TiO_2的调控. 主图: 不同电压下Co掺杂TiO_2的反常霍尔效应; 插图: 离子液体电场调控器件示意图. Reprinted with permission from Ref. [28], Copyright © 2011 American Association for the Advancement of Science. (b) 不同电压下$Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$异质结Kerr旋转角(测试温度100 K). Reprinted with permission from Ref. [30], Copyright © 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) 电场作用对FePt薄膜矫顽场的调制作用. Reprinted with permission from Ref. [31], Copyright © 2007 American Association for the Advancement of Science. (d) 电场对$(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3/Cr_{0.16}(Bi_{0.54}Sb_{0.38})_2Te_3$的调控. 上图: 不同顶层厚度的$(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3/Cr_{0.16}(Bi_{0.54}Sb_{0.38})_2Te_3$中电场对反常霍尔效应的调控; 下图: 表面磁电效应示意图. Reprinted with permission from Ref. [32], Copyright © 2013 American Chemical Society

Figure 1 (Color online) Electric field control of magnetism based on the modulation of carrier density. (a) Electric field control of Co-doped TiO_2. Main: Anomalous Hall effect of Co-doped TiO_2 measured at different gate voltages; insert: Sketch of ionic liquid gating device. Reprinted with permission from Ref. [28], Copyright © 2011 American Association for the Advancement of Science. (b) The electric field-dependent Kerr rotation in $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ at 100 K. Reprinted with permission from Ref. [30], Copyright © 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) Electric field effect on the coercivity of FePt. Reprinted with permission from Ref. [31], Copyright © 2007 American Association for the Advancement of Science. (d) Electrical control of magnetism in $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3/Cr_{0.16}(Bi_{0.54}Sb_{0.38})_2Te_3$. Upper panel: Electric field effect on the anomalous Hall effect of $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3/Cr_{0.16}(Bi_{0.54}Sb_{0.38})_2Te_3$ with various top layer thicknesses; lower panel: Corresponding schematic representations of the surface-related magneto-electric effects. Reprinted with permission from Ref. [32], Copyright © 2013 American Chemical Society

耦合作用. 通过改变门电压, $LaAlO_3/SrTiO_3$界面上的二维电子气在面外磁场下磁阻信号的大小和符号都可以被调节[37], 界面磁性态的自旋结构也可以发生面内-面外调制[38]. 除了界面磁性态, Lesne等人[39]在NiFe/$LaAlO_3$/$SrTiO_3$异质结中发现了高效的自旋电流-电荷电流转换, 利用电场效应可以将转换成的电荷电流大小调控超过一个数量级甚至实现电荷电流符号的反转.

磁性金属具有远高于稀磁半导体和磁性氧化物的载流子浓度, 因此电场的屏蔽作用在金属体系中更加明显. 电场的作用在金属材料中被限制在表面几个原子层的厚度范围内, 对磁性金属薄膜的体相部分几乎没有作用. 为了实现纯电场作用对金属体系中磁性的显著调控, 必须尽可能降低磁性层厚度. 例如, 在Pt/Co (0.4 nm)/MgO中, 电场可以在室温附近实现对材料的居

里温度和垂直磁各向异性可逆调控[40]. 而利用液态电解质在电场下形成的超薄双电层中存在的巨大电场, 可以对FePt和FePd中费米面附近未成对d电子的浓度进行有效控制, 进而对两种材料的磁各向异性和矫顽场进行操控(图1(c))[31]. 此外, 在Fe/MgO/FeCo、P(VDF-TrFE)/Co和HfO_2/Co/Pt等体系中, 电场表现出了对超薄铁磁层的磁化强度、居里温度、磁各向异性、矫顽场或磁畴运动的调制作用[41~43].

二维磁性材料能将自发磁化保持到单原胞层厚度, 为人们理解和调控低维磁性提供了新的研究平台. 电场对磁性拓扑绝缘体和磁性二维材料也表现出显著的调控作用. 例如, (Cd,Mn)Te/(Cd,Zn,Mg)Te和$(BiSb)_2Te_3$/$Cr(BiSb)_2Te_3$的T_C、反常霍尔磁电阻或矫顽力也可以随着电场下载流子浓度的变化而改变[32,44]. 其中, 电场对$(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3$/$Cr_{0.16}(Bi_{0.54}Sb_{0.38})_2Te_3$狄拉克点附近费米面的调节能够获得稳定的铁磁性, 电场调控作用主要发生于材料的表面(图1(d))[32]. 在部分二维体系中, 同时存在时间和空间反演对称性破缺, 因而具有线性的磁电耦合, 即磁化强度和极化强度分别线性依赖于电场和磁场. 实验发现, 电场作用下的静电掺杂可以显著调控CrI_3的磁动力学特征, 使材料的反铁磁共振场发生几十GHz的变化[45]. 此外, 在双层CrI_3中, 两层材料的自旋排布在基态呈现反铁磁耦合, 电场的引入能够制造出层间的势能差, 操控层间铁磁和反铁磁态, 在一定外磁场下实现电场控制的可逆磁化翻转[46]. 通过电场调控, Fe_3GeTe_2的居里温度可以由原始的205 K升高到室温以上, 对器件的实际应用具有重要价值[47].

基于载流子浓度的变化, 电控磁效应也在隧道结器件中实现了两个重要应用: 第一, 磁性金属异质结中电场辅助的磁化翻转和磁阻转变; 第二, 多铁异质结中的四阻态存储. 在磁性金属中, 电场可以导致材料磁各向异性的变化, 进而导致磁矩进动. 电场作用对磁隧道结的调控主要依靠电场下磁各向异性的变化, 进而产生磁矩进动. 在Fe/MgO/FeCo隧道结中, 利用外加辅助磁场, 电压脉冲能够控制磁矩在不同磁化易轴间切换, 使隧道结产生高低电阻状态转变[41]. 在该工作中, 虽然仍然需要引入磁场条件, 但为电场操控隧道结提供了重要思路. 在CoFeB(1.3 nm)/MgO/CoFeB(1.6 nm)组成的隧道结中, 电场方向指向上层时, 上下两层铁磁CoFeB的矫顽场分别减小和增加, 而当电场方向反转时, 两层铁磁材料的矫顽场变化趋势也发生逆转[14]. 在施加适当的外磁场条件下, 可以通过改变电场大小, 实现两层铁磁材料磁化方向平行与反平行的切换. 在基于自旋转移力矩(spin transfer torque, STT)的电流致磁化翻转中, 该电场的存在可以有效降低磁化翻转所需的电流密度到10^4 A/cm^2, 远远低于一般基于STT翻转所需的10^6~10^7 A/cm^2. Yoda等人[48]则提出, 可以利用电场调控的磁各向异性和电流驱动的自旋轨道力矩(spin orbit torque, SOT)作用, 实现数据的写入. 其具体原理是, 将一列8个磁隧道结作为一个字节单元, 通过电场调节单个隧道结中特定磁性层的各向异性, 改变其磁化翻转的势垒. 当电流通过这一列隧道结下方, 产生的SOT只能够改变具有较低翻转势垒的磁性层的磁化方向, 即该磁性层对应隧道结的高低电阻状态. 因此, 结合电场和SOT的作用能够实现任意二进制数据的写入. 整个写入过程只需要通入两次电流(初始化和写入), 但却可以同时对8个器件的电阻状态进行调控, 并且由于有电场辅助降低势垒, 磁化翻转所需的电流也会大大减小, 有望极大地降低数据存储所需要的能量损耗.

除了降低磁隧道结的工作能耗, 电场作用于多铁隧道结上还可以带来四阻态存储. 多铁隧道结是将铁磁隧道结中的普通介电隧穿层替换为具有铁电极化特性的铁电隧穿层, 例如Fe/$BaTiO_3$/$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$和Co/$Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$/$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$等[17,18]. 铁电层上、下极化状态转变可以导致界面能带结构的变化, 从而产生高低电阻状态, 即电致电阻. 同时, 不同磁场下两层铁磁材料的自旋反平行或平行排列可以产生高低两种磁电阻状态. 例如, 在Fe/$BaTiO_3$/$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$中观察到铁电极化向下和向上时的隧道磁电阻(tunneling magnetoresistance, TMR)分别为–19%和–45%, 而极化状态变化本身带来的电致电阻约为200%[17](图2(a)). 在Co/$Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$/$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$组成的多铁隧道结中, 结合电场和磁场的共同作用, 能够构造出四阻态来服务于高密度存储[18]. 进一步, 通过改变铁磁材料的成分, 使用处于铁磁金属-反铁磁绝缘相变点附近的$La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$作为电极插层, 可以将电致电阻进一步提高到约500%[51].

自旋轨道耦合和基于SOT的磁化翻转是近年来的研究热点之一. 自旋轨道耦合的主要特征是: 电子和原子核之间的相对轨道运动, 将会对电子产生一个有效磁场, 与电子的磁矩(或自旋)发生相互作用. 该作用对自旋所产生的力矩即SOT, 可以被用来实现电流驱动的磁化翻转. 与STT相比, 基于SOT的磁化翻转需要的电流密度更小, 且数据读写互不干扰[52]. 关于电场对SOT

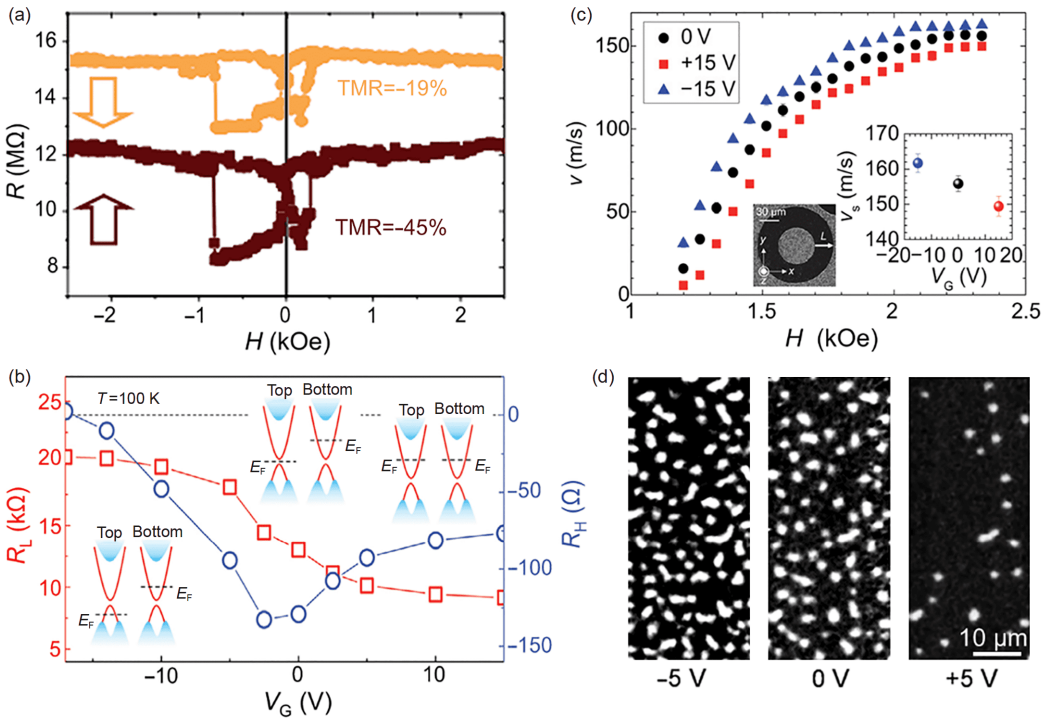


图 2 (网络版彩色)基于电场下载流子浓度变化对自旋电子学器件的调控. (a) Fe/$BaTiO_3$/$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$在不同铁电极化状态下的磁电阻曲线. Reprinted with permission from Ref. [17], Copyright © 2010 American Association for the Advancement of Science. (b) Cr掺杂$Bi_xSb_{2-x}Te_3$在不同门电压(V_G)下的径向电阻(R_L)和霍尔电阻(R_H), 测试温度100 K. Reprinted with permission from Ref. [49], Copyright © 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) 电场调控磁畴赛道存储器. 主图: 不同门电压下MgO/Pt/Co/Pd中垂直磁场导致的磁畴壁运动速度; 插图: 代表性的极性磁光克尔图像和门电压相关的磁畴壁运动速度. Reprinted with permission from Ref. [21], Copyright © 2018 The Authors, some rights reserved; exclusive licensee American Association for the Advancement of Science. (d) 1.5 Oe垂直静磁场下Pt/Co/氧化物三层结构的极化克尔磁成像, 不同电压下斯格明子泡的密度变化. Reprinted with permission from Ref. [50], Copyright © 2017 American Chemical Society

Figure 2 (Color online) Electric field control of spintronic devices based on the modulation of carrier density. (a) Magnetoresistance curves with different polarization states for Fe/$BaTiO_3$/$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$. Reprinted with permission from Ref. [17], Copyright © 2010 American Association for the Advancement of Science. (b) Longitudinal and Hall resistance (R_L and R_H) of the device under different V_G at 100 K. Reprinted with permission from Ref. [49], Copyright © 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) Electric field control of racetrack memory. Main: Domain wall motion velocity of MgO/Pt/Co/Pd under different gate voltages; insert: Typical polar Kerr magnetic image and gate voltage dependent domain wall motion velocity. Reprinted with permission from Ref. [21], Copyright © 2018 The Authors, some rights reserved; exclusive licensee American Association for the Advancement of Science. (d) Polar Kerr magnetic images of the electric field control of skyrmion bubbles density in the Pt/Co/oxide trilayer under a static 1.5 Oe perpendicular magnetic field. Reprinted with permission from Ref. [50], Copyright © 2017 American Chemical Society

的调控在很多体系中也得以实现. 例如, 电场通过Al_2O_3施加在Pt/Co双层膜中, 可以对电流导致的SOT有效场产生4.3%的调节作用[53]. 利用离子液体电场控制Pt/Co/HfO_2异质结, 可以实现驱动磁化翻转所需电流密度的两倍变化[54]. 在这一过程中, 电场对SOT电流密度的调节主要源于dampling-like矩的变化, 而非field-like矩, 且系统的有效自旋霍尔角也发生了显著改变. 在Cr掺杂的拓扑绝缘体$Cr_{0.16}(Bi_{0.50}Sb_{0.42})_2Te_3$中, 电场作用则可以使SOT有效场发生4倍的变化, 并伴随着磁各向异性和拓扑表面态的调节[55]. 通过改变Cr掺杂$Bi_xSb_{2-x}Te_3$拓扑表面态的载流子浓度, 当底层拓扑表面态位于狄拉克锥以上时, 门电压能够控制顶层的拓扑绝缘态, 产生径向和霍尔电阻变化并改变净自旋轨道矩的大小(图2(b))[49].

此外, 电场作用还会对磁性微结构产生显著的调控作用, 为实现高速、低能耗的磁存储器件提供了新的思路. 例如, 电场对电子结构的调控能够实现对Dzyaloshinskii-Moriya相互作用的调节, 使MgO/Pt/Co/Pd中磁畴运动速度产生50 m/s的改变(图2(c))[21]. 斯格明子是微纳米尺度上的一种自旋结构, 由于受到拓扑保护, 其具有较高的稳定性, 同时可以被很低的电流所驱动, 因此, 其被广泛认为是一种具有高速度、高密度、低能耗等特点的非易失性自旋存储器件中的信息载体. 在$SrRuO_3$/$SrIrO_3$中, 研究者在温度低于50 K时观

察到了代表斯格明子存在的拓扑霍尔效应. 电场在该体系中实现了对拓扑霍尔效应的调控, 负电场和正电场分别扩大和减小了拓扑霍尔效应存在的温度和磁场区间, 为电场调控斯格明子提供了可能[22]. 进一步研究发现, 即使不存在具有强自旋轨道耦合系数的$SrIrO_3$, $SrRuO_3$薄膜中也可以观察到拓扑霍尔效应, 辅助以$BaTiO_3$中的铁电电场或通过基片施加背电压, 体系中的拓扑霍尔效应的大小也可以被成功调节[23]. 在Pt/Co/氧化物三层结构中, 研究者人工构造了楔形Co/CoO层, 获得了室温下的斯格明子泡. 如图2(d)所示, 基于电场对Dzyaloshinskii-Moriya相互作用的调节, 利用负、正电场分别可以在室温写入和擦除微米级别的斯格明子泡[50].

2 基于应变调制的电控磁

材料的磁性对应变状态的变化非常敏感, 电场诱导的应变可以通过逆磁弹效应改变材料磁性. 利用电场下铁电层或者铁电基片晶格大小和形状的变化(逆压电效应), 将应变传递给近邻的铁磁层, 能够对大量(反)铁磁金属和氧化物的磁各向异性、矫顽力和磁化强度进行调制.

在磁性氧化物如$(La,Sr)MnO_3$和$(La,Ca)MnO_3$中, 薄膜因为受到不同应变状态可以呈现出铁磁金属或反铁磁绝缘等迥异特性. 通过在(001)取向的铁电基片PMN-PT上施加电场产生的应变, 传递到磁性层, 可以使$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$磁化强度发生改变[56]. 如图3(a)所示, 在电场正负来回扫描过程中, 随着应变状态由高电场下的压应变转变为低场下的拉应变, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$磁化强度降低, 与电场的符号无关. 磁化强度与应变均呈现出蝴蝶曲线的形状, 进一步证明了磁性的变化主要是由应变调制造成. 利用PMN-PT在电场下的应变, 电控磁效应在Fe_3O_4和$NiFe_2O_4$等尖晶石结构的薄膜中也得以实现, 材料的磁矩和磁各向异性均得到了显著控制[8,60]. 除了在铁电基片上生长磁性氧化物薄膜外, 基于应变的电控磁效应还可以发生在部分1~3结构的复合氧化物薄膜, 例如在$CoFe_2O_4$一维纳米柱镶嵌于$BiFeO_3$或$Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$的三维母相所组成的复合薄膜中, 电场可以对$CoFe_2O_4$的自旋构型产生调控[61,62].

相比于通过电荷掺杂机制调控磁性金属薄膜, 基于应变的电控磁在金属中不受屏蔽长度的限制, 在较厚的磁性金属薄膜中有着更加有效的调控效果. 在弛豫铁电体PMN-PT(001)基片上生长的磁性薄膜, 其磁化强度和应变状态随着电压变化呈现出类似蝴蝶曲线的形状, 这意味着电场对磁性的调控效果是易失性的, 即电场撤去后, 调控效果消失. 然而, Zhang等人[63]发现, CoFeB/PMN-PT(001)异质结中磁性随电场的变化与基片中109°铁电畴的翻转密切相关, 且磁化强度的变化在±8 kV/cm的电场扫描过程中呈现出滞回曲线形状, 表现出非易失特性. 深入分析发现, PMN-PT(001)中获得非易失性调控的关键是109°铁电畴翻转, 其产生原因与晶体生长的缺陷有关, 这也就说明了电场和磁性的耦合不但与应变有关, 还可以通过电畴结构建立联系. 而通过变换PMN-PT取向为(011), 则能够实现应变对外电场的滞回曲线式响应, 从而获得更加稳定的非易失性的磁性变化[64]. 利用可以原位施加电场的磁力显微镜, 铁电畴和铁磁畴之间的耦合作用被更加清晰地呈现出来. 铁电$BaTiO_3$条状铁电畴结构的翻转和应变状态的改变对铁磁材料的磁各向异性产生影响, 反映在生长于其上的CoFe薄膜中不同磁畴结构的剩余磁化强度也会在对应的区域发生变化(图3(b)), 更加清晰地揭示了铁电畴和铁磁畴之间的耦合作用[57].

通过电场下的应变传递, 研究者在某些体系中实现了90°甚至180°的非易失性磁化翻转. 例如在Co/PMN-PT中, 铁电极化翻转可以促使Co层的易轴发生0°~90°的转变, 从而实现室温和无磁场条件下的非易失性90°磁化翻转[58]. 进一步结合很小的辅助外磁场, 甚至可以实现180°的非易失性磁化翻转(图3(c)). 应变相关的电控磁翻转在部分反铁磁/铁磁/铁电异质结构中也获得了实现, 而反铁磁材料所引入的交换偏置场也为实现不依赖外磁场的电控磁化翻转提供了新的可能. 在FeMn/NiFe/FeGaB/PZN-PT(011)异质结中, 电场可以实现对交换偏置场218%的调控[65]. Chen等人[16]在CoFeB/IrMn/PMN-PT中实现了无磁场条件下的电控磁化翻转, 为纯电场翻转材料磁性提供了极具潜力的解决方案.

近些年来, 反铁磁材料由于其小的杂散场和抗外磁场扰动等优异特性, 已经不再仅仅扮演钉扎铁磁材料的辅助角色, 而是成为了自旋电子学器件的重要载体, 并发展出了专门的反铁磁自旋电子学学科, 这也使得电场调控反铁磁材料获得了广泛关注. FeRh合金是一种具有铁磁-反铁磁相变的材料(转变温度约350 K)[66]. 通过在$FeRh/BaTiO_3$上施加电场, 利用$BaTiO_3$的应变传递, 可以将铁磁-反铁磁相变提高约25 K[67]. 由于这种铁磁-反铁磁相变的存在, 该体系的磁电耦合系数可以

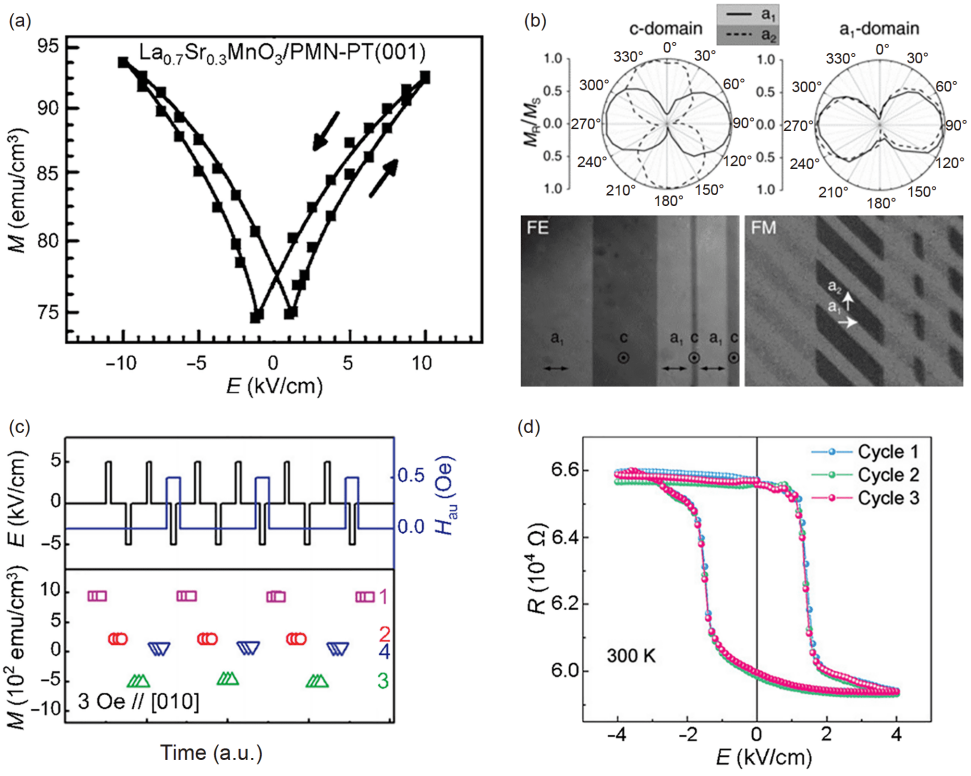


图 3 (网络版彩色)基于应变的电控磁效应. (a) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/PMN-PT异质结磁化强度随电场变化. Reprinted with permission from Ref. [56], Copyright © 2007 American Physical Society. (b) 铁电(ferroelectric, FE)畴与铁磁(ferromagnetic, FM)畴的耦合关系. 上图: 10 kV/cm面外电场下CoFe/$BaTiO_3$中c和a_1两种铁电畴上的a_1和a_2磁畴归一化后的剩余磁化极图; 下图: 铁电极化显微图和剩余铁磁畴结构, 显示了磁性薄膜中两种图案的叠加(图像尺寸为68 μm×54 μm, 磁场角度为0°). Reprinted with permission from Ref. [57], Copyright © 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) 脉冲电场和3 Oe磁场操控下Co/PMN-PT的磁化强度变化. Reprinted with permission from Ref. [58], Copyright © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (d) 不同电场下Mn_3Ga/MgO/Pt的隧道磁电阻(3次连续测量). Reprinted with permission from Ref. [59], Copyright © 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Figure 3 (Color online) Electric field control of magnetism based on the strain effect. (a) Magnetization as a function of the electric field for $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/PMN-PT heterostructure. Reprinted with permission from Ref. [56], Copyright © 2007 American Physical Society. (b) The correlation between ferroelectric (FE) and ferromagnetic (FM) domains. Upper panel: Polar plots of the normalized remnant magnetization (M_R/M_S) of the magnetic a_1 and a_2 domains on top of the ferroelectric c and a_1 domains after the application of an out-of-plane electric field of 10 kV/cm; lower panel: The polarization microscopy images of the FE and remnant FM domain structure illustrate the superposition of two patterns in the magnetic film. The imaged area and magnetic field angle are 68 μm × 54 μm and 0°, respectively. Reprinted with permission from Ref. [57], Copyright © 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) Pulsed electrical operation with external magnetic field and the resulting magnetization measured at 3 Oe in Co/PMN-PT. Reprinted with permission from Ref. [58], Copyright © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (d) Electric field dependent tunneling resistance curves of the Mn_3Ga/MgO/Pt magnetic tunneling junction during three continuous measurements. Reprinted with permission from Ref. [59], Copyright © 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

达到约1.6×10^{-5} s/m, 远远高于大多数铁磁系统((La,Sr)MnO_3/$BaTiO_3$, 2.3×10^{-7} s/m[68]; CoFeB/PMN-PT, 2×10^{-6} s/m[69]). 非共线反铁磁材料如Mn_3Sn和Mn_3Ge等虽然净磁矩为零, 却可以表现出巨大的反常霍尔效应, 对于获得反铁磁自旋电子学存储器件具有重要价值. 在Mn_3Pt/$BaTiO_3$、Mn_3Ga/PMN-PT和Mn_3Sn/PMN-PT中, Liu等人[59,70,71]开展了一系列工作, 观察到了电场导致的应变可以改变非共线反铁磁材料的自旋构型以及反常霍尔效应. 利用压电基片在电场下的应变作用, Mn_3Pt和Mn_3Sn的反常霍尔磁电阻都可以被大范围调制, Mn_3Pt中的反常霍尔效应甚至可以被打开或者关闭[70,71]. Mn_3Ga的非共线自旋结构在压电应力作用下会发生进一步的倾斜[59]. 对生长在PMN-PT上的Mn_3Ga/MgO/Pt隧道结, 电场效应还能够在300 K下实现对隧道磁电阻10%的调节, 有望实现反铁磁中的纯电场操控的信息存储和处理(图3(d))[59].

基于应变控制材料磁性在很多自旋电子学器件中也获得了应用. Li等人[15]对生长在PMN-PT上的CoFeB/

AlO_x/CoFeB/IrMn磁隧道结进行电场调控，在无外磁场情况下，实现了电场对CoFeB自由层的磁化调控，隧道磁电阻也受到了电场作用，发生了15%的变化，这是首次实现零磁场室温下的电控隧道磁电阻(图4(a))．另一方面，通过应变的作用，电场也可以对铁磁和反铁磁材料的自旋轨道耦合产生显著的控制作用．Cai等人[20]发现，通过在PMN-PT衬底上施加电场可以产生一个附加的自旋轨道矩，在Pt(4 nm)/CoNiCo(0.4/0.2/0.4 nm)/Pt(2 nm)多层薄膜中实现了不依赖外磁场条件的电流驱动磁化翻转．而且，通过调节施加在PMN-PT衬底上的电场可以完成对磁化方向的控制，赋予了这种材料可编译的功能．Chen等人[19]利用电场驱动下，来自铁电基片的铁弹应变驱动Mn_2Au反铁磁薄膜的单轴磁各向异性在面内翻转90°，使异质结的平面霍尔电阻呈现出不同的电阻状态，具有良好的循环性．借助于所获得的单轴磁各向异性，首次在反铁磁材料中观察到了非对称的自旋轨道力矩翻转现象，并提出了反铁磁棘轮的概念，实现了电场作用下磁矩的翻转与反铁磁棘轮行为的可逆调控．近期，他们又在同一材料体系中观察到了反铁磁自旋霍尔效应，并利用PMN-PT基片上的电致应变作用或电流驱动Mn_2Au薄膜的反铁磁磁矩在面内旋转，使反铁磁磁矩方向倾向于垂直电流方向，极大地削弱了面外自旋极化，达到了调控反铁磁自旋霍尔效应的目标[73]．对生长在PMN-PT上的W/CoFeB/MgO异质结，Kläui课题组[72]发现，电场导致的应变作用可以显著改变体系的damping-like场，但是对field-like场的调控却非常有限(图4(b))．

3 基于交换耦合的电控磁

交换耦合(交换偏置)存在于各种铁磁-反铁磁界面上，可以对磁化翻转产生促进或抑制作用．使用单相多铁材料(反铁磁和铁电)如Cr_2O_3、$YMnO_3$、$LuMnO_3$和$BiFeO_3$等作为电场施加的媒介，有望通过交换耦合作用实现对材料磁性的控制．电场控制的交换偏置首先在垂直磁化的[Co/(Pt或Pd)]/Cr_2O_3异质结中被发现[74~76]．通过电场控制多铁Cr_2O_3的反铁磁磁畴翻转，

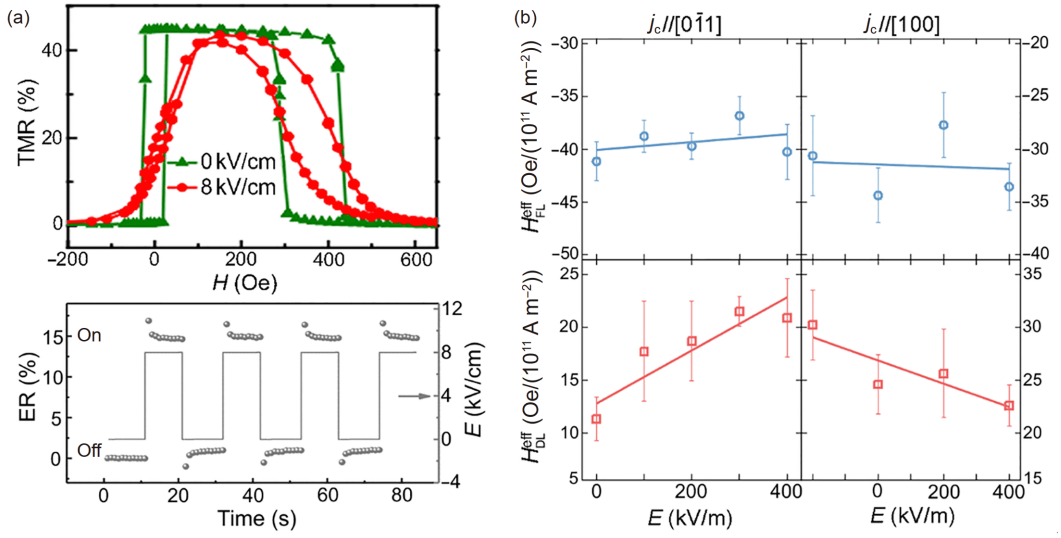


图 4 (网络版彩色)基于应变的电控磁效应在自旋电子学器件中的应用．(a) CoFeB/AlO_x/CoFeB/IrMn磁隧道结中电场强度分别为E = 0和+8 kV/cm时隧道磁电阻和不依赖辅助磁场的脉冲电场调制的可逆高低隧道磁电阻状态．Reprinted with permission from Ref. [15], Copyright © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) W/CoFeB/MgO异质结中的field-like(H_{FL}^{eff})和damping-like(H_{DL}^{eff})有效自旋轨道矩随着施加在PMN-PT(011)上的电压改变所产生的变化，电流方向分别沿着拉应变的[0$\bar{1}$1]和压应变的[100]方向．Reprinted with permission from Ref. [72], Copyright © 2020 American Physical Society

Figure 4 (Color online) The application of electrical control of magnetism based on strain effect in spintronic devices. (a) TMR curves of CoFeB/AlO_x/CoFeB/IrMn at E = 0 and +8 kV/cm, respectively, and the repeatable high/low TMR states tuned by electric fields without the assistance of a magnetic field. Reprinted with permission from Ref. [15], Copyright © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) Field-like (H_{FL}^{eff}) and damping-like (H_{DL}^{eff}) spin orbit torque effective fields in W/CoFeB/MgO heterostructure as a function of the electric field applied across the PMN-PT(011) for the current flowing along the tensile [0$\bar{1}$1] and compressive [100] strain directions. Reprinted with permission from Ref. [72], Copyright © 2020 American Physical Society

Cr_2O_3的界面未补偿自旋发生转变，从而实现电场对体系交换偏置场的控制[74]. [Co/(Pt或Pd)]/Cr_2O_3中电场对交换偏置的控制需要借助温度变化才能实现. 而在NiFe/$YMnO_3$中, 电场的施加可以将交换偏置场压制到0, 在固定磁场的辅助下实现电场驱动的磁化翻转(图5(a))[77].

$BiFeO_3$是一种经典的多铁材料，铁电居里温度和反铁磁Néel温度都高于室温，分别为1100和640 K[10]. $BiFeO_3$中的反铁磁畴会随着铁电极化的翻转而发生变化. 在$BiFeO_3$/$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$异质结中, 电场可以控制异质结的交换偏置场和矫顽力的大小可逆变化[80]. $BiFeO_3$和铁磁层在电场下的耦合还为实现室温下完全不依赖外磁场的电场致180°磁化翻转提供了可能. Ramesh课题组[81]在CoFe/$BiFeO_3$中发现了室温下纯电场导致的180° Dzyaloshinskii-Moriya矢量翻转，进而用X射线圆二色谱和光发射电子显微镜证实了电场在CoFe中诱导的180°面内磁化翻转. 基于这一机理, 研究人员成功利用纯电场控制了CoFe/Cu/CoFe自旋阀结构中巨磁阻效应的高低电阻状态，证明了这一体系在磁存储原型器件中工作的可行性.

除了依靠以$BiFeO_3$为代表的多铁材料，电场交换耦合作用的控制还可以通过离子液体电场在铁磁/反铁磁异质结和人工反铁磁异质结中得到实现. 反铁磁薄膜IrMn中的交换弹簧受到外电场的作用，再通过交换耦合控制[Co/Pt]IrMn中的铁磁层，正负电场分别会增强和抑制界面交换耦合从而导致交换偏置场的增加和降低(图5(b))[78]. 此外，在人工合成反铁磁材料CoFeB/Ru/CoFeB和[Co/Pt]/Ru/[Co/Pt]中，离子液体电场被认为调控了Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY)相互作用, 改变了两层铁磁材料间的反铁磁耦合作用, 直接反映在磁滞回线的滞回窗口数目变化上(图5(c))[79].

4 基于轨道重构的电控磁

材料的轨道占据状态对电子结构和磁学性能具有决定性的影响. 在两种不同氧化物或金属/氧化物异质结界面，相邻原子或离子间的电荷转移和轨道重构(或杂化)将会产生界面共价键，导致一系列新奇的电子结

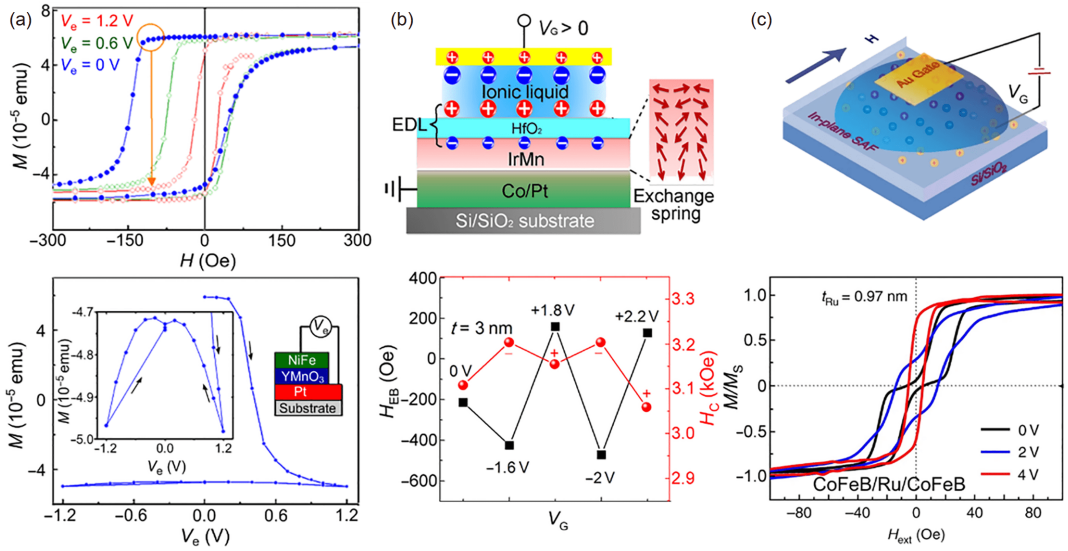


图 5 (网络版彩色)基于交换耦合作用的电控磁效应. (a) NiFe/$YMnO_3$/Pt的电控磁效应(测试温度为2 K). 上图: 不同电压下的磁滞回线; 下图: 电压相关的磁化强度变化. Reprinted with permission from Ref. [77], Copyright © 2006 American Physical Society. (b) 离子液体电场调控[Co/Pt]IrMn异质结. 上图: 离子液体调控器件示意图; 下图: 不同门电压下[Co/Pt]IrMn异质结的交换偏置场(H_{EB})和矫顽场(H_C). Reprinted with permission from Ref. [78], Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) 离子液体电场调控的CoFeB/Ru/CoFeB人工反铁磁异质结[79]. 上图: 离子液体调控引起的磁性变化过程示意图; 下图: 不同离子液体门电压下的归一化磁滞回线

Figure 5 (Color online) Electric field control of magnetism based on the exchange coupling. (a) Electric field control of magnetism in NiFe/$YMnO_3$/Pt (at 2 K). Upper panel: Hysteresis loop under different voltages; lower panel: Voltage dependent magnetization. Reprinted with permission from Ref. [77], Copyright © 2006 American Physical Society. (b) Ionic liquid gating control of [Co/Pt]IrMn heterostructure. Upper panel: Sketch for ionic liquid gating device; lower panel: Exchange bias fields (H_{EB}) and coervitities (H_C) of [Co/Pt]IrMn heterostructure under different gate voltages. Reprinted with permission from Ref. [78], Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) Ionic liquid gating control of CoFeB/Ru/CoFeB synthetic antiferromagnet[79]. Upper panel: Schematic of ionic liquid gating induced magnetism modification process; lower panel: Normalized magnetic hysteresis loops under different ionic liquid gating voltages

构和现象. 通过电场对界面的轨道重构进行调控, 有望实现电场对材料磁学特性的有效控制.

在MgO/Fe异质结中, 外电场能够可逆地调控磁性层的磁各向异性. 根据前期研究发现, 3d铁磁金属的磁各向异性极易受到3d轨道占据状态的影响[82]. 而MgO/Fe中电场的作用可以使每个Fe上发生2×10^{-3}个电子填充变化, 导致Fe的3d轨道$3z^2-r^2$(面外)和x^2-y^2(面内)轨道电子占据状态和磁各向异性的改变[11]. 此外, 理论计算发现, Fe/$BaTiO_3$中Fe和Ti的3d轨道通过O发生杂化, 在外电场的作用下局域态密度和轨道相关磁性可以发生可逆转变(图6(a))[83]. 随后, 在Ni/$BaTiO_3$、Co/$BaTiO_3$和Co_2FeSi/$BaTiO_3$/Co_2FeSi中通过实验观察或理论分析, 同样发现了与界面共价键和轨道杂化相关的电控磁效应[84,85].

虽然在很多金属体系中, 电场对材料磁性的控制被归因于轨道状态的变化, 但是作为电子材料4种基本自由度之一的轨道自由度(晶格、电荷、自旋和轨道), 由于其难以探测, 一直没有直观的实验证据证明其在电控磁中所扮演的角色. Cui等人[86]通过离子液体电场效应调控了(La,Sr)MnO_3薄膜的轨道占据状态, 并使用同步辐射X射线线二色谱技术对其进行了验证. 不论薄膜处于拉应变还是压应变, 正电压都会增加应变决定的低能量轨道的电子占据数和相应的磁各向异性, 负电压则会减少低能轨道上电子的占据数目和对应的磁各向异性. 除了离子液体电场, 铁电场对轨道的调控作用也引起了研究者的关注. 理论分析发现, 铁电极化的翻转能够实现轨道上电子占据数目10%的可逆变化[87]. 实验上, 研究者通过采用具有良好铁电性的4 nm $BaTiO_3$作为铁电层、具有良好铁磁和导电性质的$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$作为磁性层, 通过电场诱导$BaTiO_3$的极化翻转产生的中心Ti离子位移, 控制了界面Ti-O-Mn共价键的增强与减弱和Mn的面内/面外轨道重构. 通过Mn的轨道重构, 实现了对磁性层的居里温度和面内磁电阻的调控(图6(b))[12]. 利用同步辐射X射线圆二色谱和线二色谱的方法, 研究者在Pb($Zr_{0.2}Ti_{0.8}$)O_3/(La,Sr)MnO_3中也发现了电场通过改变轨道各向异性来调控材料的自旋磁矩和居里温度[88].

基于轨道的电控磁效应也被开发成新型的器件或者应用于自旋电子学器件当中. Cui等人[89]在$BaTiO_3$/(La,Sr)MnO_3中结合铁电和离子液体电场的共同作用, 通过输运测试证明了Ti-O-Mn共价键的形成与断开如同“开关”一样, 可以对外部离子液体施加电场作用的大小进行调控, 形成一种原子级别的“轨道开关”器件. 对生长在PMN-PT上的W/CoFeB/MgO异质结, 电场对damping-like场的调控, 其微观机制源于应变作用对铁磁层的电子轨道极化状态以及铁磁-重金属层间杂化耦合状态的改变[72]. 从理论上来讲, 轨道状态的变化对自旋轨道耦合作用将会产生决定性的改变, 但是这其中的物理图像尚不清晰, 目前从电场操纵轨道角度出发, 进而改变SOT的研究也处于起步阶段, 需要设计开展大量的实验探索.

5 基于离子迁移的电控磁

带电离子在电场下的迁移会在磁性材料中引发电化学效应或氧化还原反应, 基于这一机制对材料磁性进行调控也成为电控磁家族的重要组成部分.

在铁磁金属异质结中, 通过普通介电层(如MgO、HfO_2和AlO_x等)施加的电场通常被认为主要改变了金属表面的载流子浓度和电子占据状态. 然而, 也有部分理论或实验工作认为, 在MgO/Fe和MgO/FeCo中界面的氧化程度会随电压变化, 从而对磁性产生调控[90]. 一旦将普通的介电材料替换为具有高氧迁移率的氧化物, 如离子导体GdO_x, 有望获得显著的基于氧离子迁移的电控磁效应[13,91]. 在GdO_x/Co结构中, 研究者结合X射线吸收谱和X射线圆二色谱发现, 正负电场分别驱动O^{2-}靠近或远离Co层, 改变界面的氧化状态和磁学性质[91]. 随着氧化还原反应的发生, 磁性材料的磁各向异性、矫顽力、居里温度和磁畴壁运动速度都获得了显著调控[13]. 然而, GdO_x/Co中基于O^{2-}迁移的电控磁效应往往需要将样品加热到一定温度才能实现快速调控, 并且容易发生不可逆反应[13]. 最新的研究表明, GdO_x中吸附的H_2O可以在电场作用下以H^+的形式发生迁移, 在GdO_x/Co中实现了电场控制的90°磁化翻转, 并控制了Pd/Co/Pd的磁各向异性[92]. 在$SrRuO_3$薄膜中, 电场导致的H^+注入不但产生了晶体结构膨胀、载流子浓度升高和铁磁-顺磁转变, 还在H_xSrRuO_3的顺磁-铁磁相界处获得了拓扑霍尔效应(图7(a))[93].

磁性氧化物材料中具有氧离子等带电离子, 为实现基于离子迁移的电控磁效应提供了良好基础. 通过离子液体产生的超薄双电层操纵氧化物中的离子迁移是近年来的热点研究方向之一. 然而, 在离子液体电场调控材料物理性质发现之初, 人们普遍认为电场是通过纯粹的静电效应引起物理性质变化的. 但是, 这一机制无法解释诸多实验现象, 例如在很多氧化物体系中,

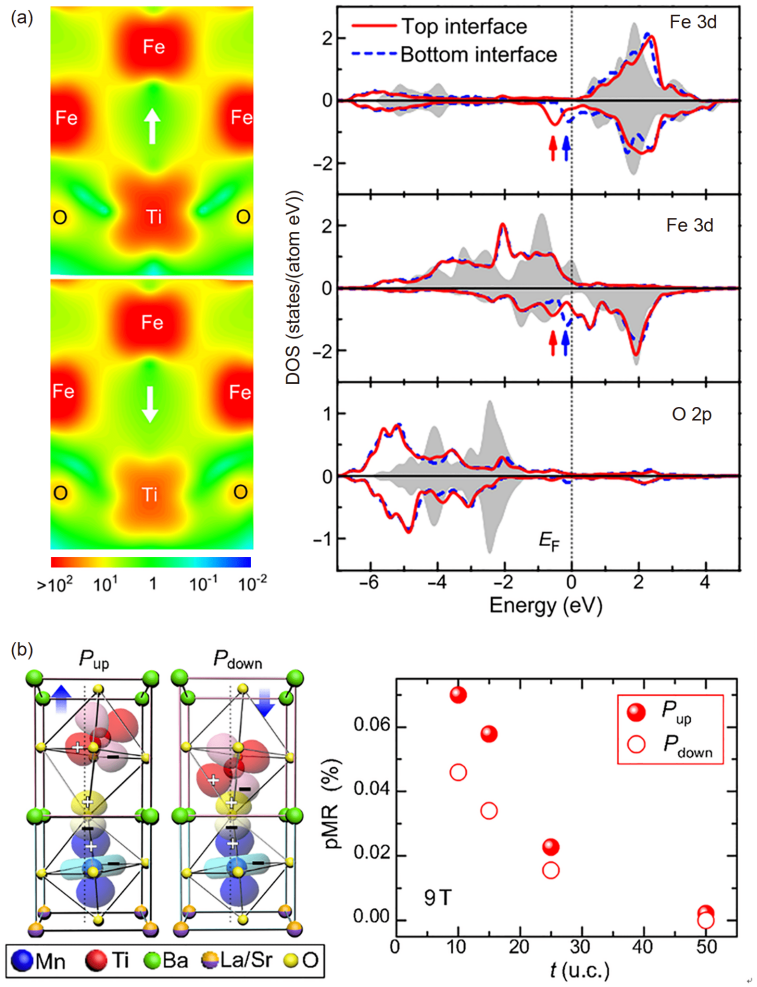


图 6 (网络版彩色)基于轨道重构的电控磁效应. (a) 不同铁电极化状态下Fe/$BaTiO_3$中电子结构变化. 左图: $BaTiO_3$处于两种相反方向极化时Fe/$BaTiO_3$界面处的少自旋电荷密度图; 右图: Fe/$BaTiO_3$多层膜界面原子的轨道分辨的态密度: Ti-3d、Fe-3d和O-2p的态密度. Reprinted with permission from Ref. [83], Copyright ©2006 American Physical Society. (b) $BaTiO_3$/$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$中基于轨道重构的电控磁效应. 左图: $BaTiO_3$/$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$异质结的共价键和轨道重构示意图; 右图: $BaTiO_3$极化向上(P_{up})和向下(P_{down})状态时不同厚度(t)$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$的面内磁电阻(in-plane magnetoresistance, pMR). Reprinted with permission from Ref. [12], Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Figure 6 (Color online) Electric field control of magentism based on the orbital reconstruction. (a) Modulation of electronic structure in Fe/$BaTiO_3$ by ferroelectric polarization switching. Left panel: Minority-spin charge density at the Fe/$BaTiO_3$ interface for two opposite polarizations in $BaTiO_3$; right panel: Orbital-resolved density of state (DOS) for interfacial atoms in a Fe/$BaTiO_3$ multilayer for Ti-3d、Fe-3d and O-2p. Reprinted with permission from Ref. [83], Copyright ©2006 American Physical Society. (b) Electrical control of magnetism in $BaTiO_3$/$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ based on orbital reconstruction. Left panel: Schematic for the covalent bond and orbital reconstruction at the $BaTiO_3$/$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ heterostructure; right panel: The $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thickness (t) dependent in-plane magnetoresistance (pMR) when $BaTiO_3$ shows upward and downward polarizations (P_{up} and P_{down}). Reprinted with permission from Ref. [12], Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

存在与氧气氛围有关的调控现象、非易失性调控和远超静电屏蔽长度的调控[86,96]. 为了解释这些现象, 基于离子迁移的电调控机制率先在VO_2系统中被发现和提出. 研究发现, 离子液体电场导致的VO_2中金属-绝缘体转变在正电压下被抑制与材料中的氧空位出现密切相关[97]. 在$La_{0.59}Sr_{0.41}MnO_3$中发现, 正负电压分别驱动样品向铁磁绝缘态和反铁磁金属/绝缘态方向发生移动, 这一过程中产生了一种新的硬磁绝缘相, 该新相在薄膜中随机形核长大并与氧离子迁移存在关联性[96]. 利用原位透射电子显微镜技术, 直接观测到了离子液体电场驱动下氧空位有序的反铁磁绝缘$SrCoO_{2.5}$钙铁石相和无氧空位的铁磁导电$SrCoO_3$钙钛矿相之间的可逆相转变(图7(b)). 正负电压分别对$SrCoO_x$(x=2.5或3)进行了氧离子的非易失性抽取和注入, 其作用长度可达微米量级. 同时, 相变速度具有显著的各向异性特征: 沿薄膜表面的横向转变速度约为纵向的30倍[94].

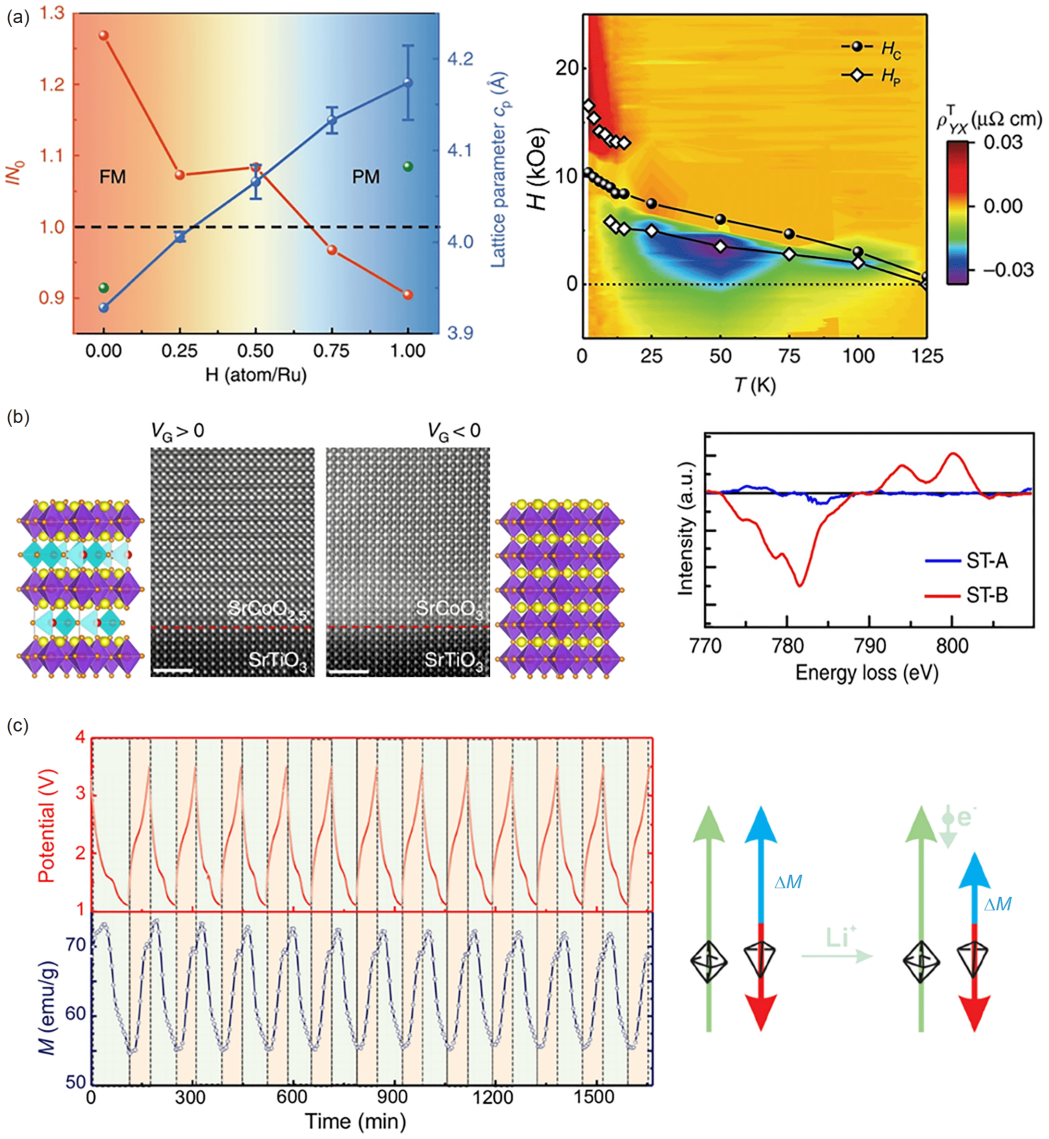


图 7 (网络版彩色)基于离子迁移的电控磁效应. (a) 电场下的氢离子注入对$SrRuO_3$的磁性调控[93]. 左图: H_xSrRuO_3的铁磁-顺磁相图(计算获得的Stoner判据系数IN_0和c轴晶格常数c_p随H_xSrRuO_3中氢浓度的变化); 右图: 不同温度和磁场下H_xSrRuO_3中的拓扑霍尔电阻率(ρ^T_{YX}) (矫顽场, H_C; ρ^T_{YX} 最大值处的磁场, H_P). (b) 电场下的氧离子注入对$SrCoO_x$的磁性调控[94]. 左图: 典型的沉积态$SrCoO_{2.5}$和–3 V门电压调控过15 min后产生的$SrCoO_3$的扫描透射电子显微镜-高角环形暗场像及原子结构示意图, 比例尺代表2 nm; 右图: $SrCoO_{2.5}$和$SrCoO_3$的电子束磁圆二色谱. (c) 电场下的锂离子注入对γ-Fe_2O_3的磁性调控. 左图: γ-Fe_2O_3纳米颗粒在锂化(放电)和去锂化(充电)循环过程中的可逆磁性变化(外磁场10 kOe); 右图: 锂插入改变磁性原理示意图. Reprinted with permission from Ref. [95], Copyright © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Figure 7 (Color online) Electric field control of magnetism based on the modulation of ion migration. (a) Control of magnetism in $SrRuO_3$ based on the H^+ injection under electric field[93]. Left panel: Calculated Stoner criterion parameter IN_0 and c-axis lattice parameter as a function of hydrogen concentration in H_xSrRuO_3 ferromagnet-paramagnet phase diagram; right panel: Color map of estimated topological hall resistivity(ρ^T_{YX}) and characteristic fields at various temperatures and magnetic fields (coercive field, H_C and the field where the ρ^T_{YX} reaches its maximum, H_P). (b) Control of magnetism in $SrCoO_x$ based on the O^{2-} injection under electric field[94]. Left panel: Typical scanning transmission electron microscopy-high angle annular dark field images and atomic structure sketches are shown for the as-deposited film $SrCoO_{2.5}$ and the same film after gating with $V_G = -3$ V for 15 min. The scale bar corresponds to 2 nm. Right panel: Magnetic circular dichroism based on electron beam for $SrCoO_{2.5}$and $SrCoO_3$. (c) Control of magnetism in γ-Fe_2O_3 based on the Li^+ injection under electric field. Left panel: Fully-reversible variation in magnetic response (measured with an applied magnetic field of 10 kOe) of γ-Fe_2O_3 nanoparticles with respect to the lithiation (discharging) and delithiation (charging) cycles; right panel: Schematic presentation of Li intercalation-driven magnetization variation. Reprinted with permission from Ref. [95], Copyright © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

不同于(La,Sr)MnO_3和$SrCoO_3$这类具有本征磁性的材料，在很多本身并不具有磁性的氧化物中，如TiO_2、ZnO和SnO_2，研究者发现了氧空位缺陷诱导产生的磁性. 山东大学Hu课题组[98~100]以这类氧化物为介质层, 结合上下电极获得阻变存储器件, 发现电场导致的器件高低电阻状态转变伴随着样品磁化强度的升高或降低，这些都与电场下的氧空位浓度变化密不可分. 另外，在富氧退火的$BaNbO_3$/Nb:$SrTiO_3$异质结薄膜中观察到了电场诱导的顺磁到铁磁的转变，这种转变可能源于Nb-$4d^1$与衬底Nb:$SrTiO_3$注入电子间的杂化效应导致费米面处存在较大的态密度而满足Stoner模型; 同时，在真空退火后与氧空位关联的$BaNbO_3$铁磁性也能被电场调控[101].

近年来，许多研究工作已经通过电化学反应可逆驱动Li^+迁移，实现了材料磁性的可逆调控[95,102]. 研究者主要选择3d过渡金属氧化物作为Li^+注入的母体，因为该材料体系在电荷存储过程中无论是表面还是主体都对电子转移极为敏感[103~105]. 锂电池的放电(充电)过程对应Li^+迁移过程中的锂化(脱锂)过程. Dasgupta等人[95]选择缺陷尖晶石γ-Fe_2O_3作为锂电池的阴极材料, 锂金属作为锂电池的阳极材料. 在锂化/脱锂过程中, 阴极材料在γ-Fe_2O_3与$Li_xFe_2O_3$之间可逆转换, 伴随着磁性的可逆变化(图7(c)). Wu课题组[102]通过控制纳米级α-Fe_2O_3的锂化/脱锂，可实现3个数量级以上的可逆磁性操作. Cheng等人[106]通过施加正负室温电场驱动Li^+在非晶氧化铁薄膜中的插入和抽离，改变了局部Fe离子价态以及Fe−O键的键长、键角，操控了Fe-O-Fe交换作用和材料的磁性能. 过渡金属氧化物除了具有可逆、稳定、循环性好等优点，还表现出超出其理论值的储存容量. Li等人[105]在Fe_3O_4/Li电池中使用原位磁力展示了强大的金属纳米粒子表面电容的存在，表明大量的自旋极化电子可以存储在已经还原了的金属纳米颗粒中. 锂电池的充放电过程伴随着稳定的可逆、可循环的磁电效应. 以Li^+为代表的金属阳离子的引入, 为电控磁效应提供了更多的可能，并迅速推广到更多金属离子中. 例如, Cheng等人[107]通过施加一定的室温垂直正电场, 可以驱动Mg^{2+}注入γ-Fe_2O_3薄膜, 增大了γ-Fe_2O_3薄膜的饱和磁化强度、剩磁和磁电阻，降低了饱和磁化场和矫顽力. 类似地, 通过施加一定的室温垂直正电场, 可以驱动Al^{3+}注入α-Fe_2O_3薄膜, 引起α-Fe_2O_3薄膜(室温弱磁性)的饱和磁化强度、剩磁、饱和磁化场以及矫顽力的增大[108].

在早期电场控制离子导致的结构相变中，调控一般只能实现O^{2-}、H^+或Li^+等单离子的注入或抽取, 选择性的基于双离子(如O^{2-}和H^+)的电场控制相变尚未实现. Yu课题组[109]采用离子液体电场调控的方法，在模型体系氧化物$SrCoO_{2.5}$结构中首次实现了电场下双离子(O^{2-}离子和H^+离子)的可逆调控, 并伴随着$SrCoO_{2.5}$与$SrCoO_{3-\delta}$以及以前尚未发现的新相H-$SrCoO_{2.5}$之间的三相可逆结构相变. 在相转变发生的过程中还伴随着丰富的电致变色和磁电效应，为探索具有丰富功能与应用的多态相变开辟了途径.

通过离子迁移还可以实现电场对自旋轨道耦合效应的调控. 研究发现, 重金属或铁磁材料中的氧化还原可以对重金属/铁磁异质结的自旋轨道耦合特性产生显著的调控作用[110]. 例如, 研究者在Pt/Co/GdO_x中发现了电场下基于氧离子迁移的电流致自旋积累方向和大小变化. 相应地, 自旋轨道耦合力矩的方向和大小可以发生非易失但可逆的变化[111]. 在Pt/Co/CoO/TiO_2(TaO_x)中, 电场通过诱导氧化还原反应, 能够对异质结的磁各向异性、反常霍尔电阻的大小以及驱动磁化翻转的临界电流密度进行控制[112].

6 多种机制的比较与讨论

如前文所述，每种电控磁机制既有其各自的代表性特征，又拥有一些共同点. 在实际的电控磁过程中, 这5种机制往往不是单独存在的, 而是表现出互相配合或竞争[4]. 即使在一些相似的体系中，如(La,Sr)MnO_3/$BaTiO_3$[12,68,69,113]和Fe/$BaTiO_3$[83,114,115]，载流子调制、应变、轨道重构等机制都被认为可以对材料的电磁性能产生调控作用. 在锰氧化物和$BiFeO_3$组成的异质结中, 交换耦合作用、应变和载流子调制作用也能够同时存在[80,81,113]. 离子液体作为施加电压的栅极层时, 基于离子迁移的电化学机制和静电场机制同样存在争议[95,97]. 通过电控磁作用的深度来区分各种不同的调控机制是一种重要的手段和方法. 通常认为, 基于载流子浓度和轨道重构的调节, 其调控深度非常有限. 载流子浓度的调控有效深度与材料本身的介电常数和本征载流子浓度有关, 介电常数越小、本征载流子浓度越高, 电场调控的有效深度就越低[116]. 对常见的铁磁金属，其对电场的屏蔽长度约为0.2 nm，而在半导体中则可达到数纳米[3,25]. 轨道重构依赖于界面的共价键强度，因此也主要作用于靠近界面的几个原子层厚度[12]. 在基于交换耦合机制的电控磁效应中，作用深度由铁磁层的静

磁交换长度所决定，通常可以达到1~10 nm量级[80,117]. 基于离子迁移的电场调控效果在(La,Sr)MnO_3中被发现至少有20 nm[96]，而在VO_2和$SrCoO_x$中的调控作用则可达到微米量级[93,118]. 基于应变的电控磁效应同样可以对较厚的薄膜产生调控作用，其作用深度可以达到10 nm量级甚至更高[119].

7 总结与展望

本文总结了近年来电控磁领域的主要研究进展，以电控磁的5种经典机制：载流子调制、应变、交换耦合、轨道重构和离子迁移为主线，阐述了不同机制下电控磁效应所适用的材料体系、代表性调控作用和在自旋电子学器件中的应用. 电控磁效应在近些年得到了长足发展，对推动低能耗、高速度、高密度自旋电子学器件的发展具有重要意义. 但是，需要指出的是，电控磁效应目前还处于不断发展阶段，对电控磁效应，无论是理论机制还是现象应用方面，都需要不断深入的研究. 具体包括如下方面: (1) 电控磁的机制复杂, 不同机制间既存在相互耦合, 又有竞争作用. 如何在澄清不同机制间耦合与竞争作用基础上，总结出一套材料和器件设计的方法规律，为进一步提高电控磁效率提供指导. (2) 受材料体系的限制, 早期电控磁研究中, 很多具有优异性能的器件都只能在低温下工作. 如何发掘和设计更多的材料体系，获得更多工作温度达到或超过室温的自旋电子学器件. (3) 随着磁性材料和磁性结构尺寸的减小，电场在低维磁性材料和结构中的作用规律及其中可能存在的新奇量子效应值得探索，如何将电场操纵的低维磁性材料与结构用于信息存储值得关注. (4) 现有的电控磁工作研究的重点是铁磁导电材料. 但是, 随着反铁磁体和磁性绝缘体在自旋电子学器件中的作用愈发被人们所认识到，利用电场对这两类材料磁性和输运性质的调控亟待开展. (5) 室温下纯电场控制的磁化翻转目前还只能在某些特定系统中实现, 电场虽然能够降低驱动磁化翻转的电流密度, 但仍有进一步优化空间，利用电场方法进一步降低磁化翻转的能量损耗关系到自旋电子学的实际应用. (6) 高速的数据存储和处理对信息技术至关重要，利用各种超快手段, 认识电场对磁性操控的动力学特征, 实现电场对材料磁动力学特征的调制，需要在未来的研究中被重点关注. (7) 电控磁效应在数据存储以外应用的拓展, 如神经网络模拟、逻辑运算器件, 对实现电控磁器件的多功能化至关重要.

参考文献

1 Chappert C, Fert A, Van Dau F N. The emergence of spin electronics in data storage. Nat Mater, 2007, 6: 813–823
2 Ikeda S, Hayakawa J, Lee Y M, et al. Magnetic tunnel junctions for spintronic memories and beyond. IEEE Trans Electron Devices, 2007, 54: 991–1002
3 Ohno H, Chiba D, Matsukura F, et al. Electric-field control of ferromagnetism. Nature, 2000, 408: 944–946
4 Song C, Cui B, Li F, et al. Recent progress in voltage control of magnetism: Materials, mechanisms, and performance. Prog Mater Sci, 2017, 87: 33–82
5 Sawicki M, Chiba D, Korbecka A, et al. Experimental probing of the interplay between ferromagnetism and localization in (Ga, Mn)As. Nat Phys, 2010, 6: 22–25
6 Vaz C A F, Hoffman J, Segal Y, et al. Origin of the magnetoelectric coupling effect in $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ multiferroic heterostructures. Phys Rev Lett, 2010, 104: 127202
7 Taniyama T. Electric-field control of magnetism via strain transfer across ferromagnetic/ferroelectric interfaces. J Phys-Condens Matter, 2015, 27: 504001
8 Liu M, Obi O, Lou J, et al. Giant electric field tuning of magnetic properties in multiferroic ferrite/ferroelectric heterostructures. Adv Funct Mater, 2009, 19: 1826–1831
9 Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. Multiferroic and magnetoelectric materials. Nature, 2006, 442: 759–765
10 Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures. Science, 2003, 299: 1719–1722
11 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
12 Cui B, Song C, Mao H, et al. Magnetoelectric coupling induced by interfacial orbital reconstruction. Adv Mater, 2015, 27: 6651–6656
13 Bauer U, Yao L, Tan A J, et al. Magneto-ionic control of interfacial magnetism. Nat Mater, 2015, 14: 174–181
14 Wang W G, Li M, Hageman S, et al. Electric-field-assisted switching in magnetic tunnel junctions. Nat Mater, 2012, 11: 64–68
15 Li P, Chen A, Li D, et al. Electric field manipulation of magnetization rotation and tunneling magnetoresistance of magnetic tunnel junctions at

room temperature. Adv Mater, 2014, 26: 4320–4325
16 Chen A, Zhao Y, Li P, et al. Angular dependence of exchange bias and magnetization reversal controlled by electric-field-induced competing anisotropies. Adv Mater, 2016, 28: 363–369
17 Garcia V, Bibes M, Bocher L, et al. Ferroelectric control of spin polarization. Science, 2010, 327: 1106–1110
18 Pantel D, Goetze S, Hesse D, et al. Reversible electrical switching of spin polarization in multiferroic tunnel junctions. Nat Mater, 2012, 11: 289–293
19 Chen X, Zhou X, Cheng R, et al. Electric field control of Néel spin-orbit torque in an antiferromagnet. Nat Mater, 2019, 18: 931–935
20 Cai K, Yang M, Ju H, et al. Electric field control of deterministic current-induced magnetization switching in a hybrid ferromagnetic/ferroelectric structure. Nat Mater, 2017, 16: 712–716
21 Koyama T, Nakatani Y, Ieda J, et al. Electric field control of magnetic domain wall motion via modulation of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction. Sci Adv, 2018, 4: eaav0265
22 Ohuchi Y, Matsuno J, Ogawa N, et al. Electric-field control of anomalous and topological Hall effects in oxide bilayer thin films. Nat Commun, 2018, 9: 213
23 Wang L, Feng Q, Kim Y, et al. Ferroelectrically tunable magnetic skyrmions in ultrathin oxide heterostructures. Nat Mater, 2018, 17: 1087–1094
24 Luo Z, Hrabec A, Dao T P, et al. Current-driven magnetic domain-wall logic. Nature, 2020, 579: 214–218
25 Chiba D, Sawicki M, Nishitani Y, et al. Magnetization vector manipulation by electric fields. Nature, 2008, 455: 515–518
26 Chiba D, Werpachowska A, Endo M, et al. Anomalous Hall effect in field-effect structures of (Ga,Mn)As. Phys Rev Lett, 2010, 104: 106601
27 Nishitani Y, Chiba D, Endo M, et al. Curie temperature versus hole concentration in field-effect structures of $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Phys Rev B, 2010, 81: 045208
28 Yamada Y, Ueno K, Fukumura T, et al. Electrically induced ferromagnetism at room temperature in cobalt-doped titanium dioxide. Science, 2011, 332: 1065–1067
29 Chen G, Song C, Chen C, et al. Resistive switching and magnetic modulation in cobalt-doped ZnO. Adv Mater, 2012, 24: 3515–3520
30 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
31 Weisheit M, Fähler S, Marty A, et al. Electric field-induced modification of magnetism in thin-film ferromagnets. Science, 2007, 315: 349–351
32 Kou X, He L, Lang M, et al. Manipulating surface-related ferromagnetism in modulation-doped topological insulators. Nano Lett, 2013, 13: 4587–4593
33 Coey J M D, Viret M, von Molnár S. Mixed-valence manganites. Adv Phys, 1999, 48: 167–293
34 Spurgeon S R, Balachandran P V, Kepaptsoglou D M, et al. Polarization screening-induced magnetic phase gradients at complex oxide interfaces. Nat Commun, 2015, 6: 6735
35 Jiang L, Choi W S, Jeen H, et al. Tunneling electroresistance induced by interfacial phase transitions in ultrathin oxide heterostructures. Nano Lett, 2013, 13: 5837–5843
36 Li L, Richter C, Mannhart J, et al. Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at $LaAlO_3/SrTiO_3$ interfaces. Nat Phys, 2011, 7: 762–766
37 Caviglia A D, Gariglio S, Reyren N, et al. Electric field control of the $LaAlO_3/SrTiO_3$ interface ground state. Nature, 2008, 456: 624–627
38 Bi F, Huang M, Ryu S, et al. Room-temperature electronically-controlled ferromagnetism at the $LaAlO_3/SrTiO_3$ interface. Nat Commun, 2014, 5: 5019
39 Lesne E, Fu Y, Oyarzun S, et al. Highly efficient and tunable spin-to-charge conversion through Rashba coupling at oxide interfaces. Nat Mater, 2016, 15: 1261–1266
40 Chiba D, Fukami S, Shimamura K, et al. Electrical control of the ferromagnetic phase transition in cobalt at room temperature. Nat Mater, 2011, 10: 853–856
41 Shiota Y, Nozaki T, Bonell F, et al. Induction of coherent magnetization switching in a few atomic layers of FeCo using voltage pulses. Nat Mater, 2012, 11: 39–43
42 Mardana A, Ducharme S, Adenwalla S. Ferroelectric control of magnetic anisotropy. Nano Lett, 2011, 11: 3862–3867
43 Chiba D, Kawaguchi M, Fukami S, et al. Electric-field control of magnetic domain-wall velocity in ultrathin cobalt with perpendicular magnetization. Nat Commun, 2012, 3: 888
44 Boukari H, Kossacki P, Bertolini M, et al. Light and electric field control of ferromagnetism in magnetic quantum structures. Phys Rev Lett, 2002, 88: 207204
45 Zhang X X, Li L, Weber D, et al. Gate-tunable spin waves in antiferromagnetic atomic bilayers. Nat Mater, 2020, 19: 838–842
46 Jiang S, Shan J, Mak K F. Electric-field switching of two-dimensional van der Waals magnets. Nat Mater, 2018, 17: 406–410
47 Deng Y, Yu Y, Song Y, et al. Gate-tunable room-temperature ferromagnetism in two-dimensional Fe_3GeTe_2. Nature, 2018, 563: 94–99

48 Yoda H, Shimomura N, Ohsawa Y, et al. Voltage-control spintronics memory (VoCSM) having potentials of ultra-low energy-consumption and high-density. In: 2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 2016. 27.26.21–27.26.24

49 Che X, Pan Q, Vareskic B, et al. Strongly surface state carrier-dependent spin-orbit torque in magnetic topological insulators. Adv Mater, 2020, 32: 1907661

50 Schott M, Bernand-Mantel A, Ranno L, et al. The skyrmion switch: Turning magnetic skyrmion bubbles on and off with an electric field. Nano Lett, 2017, 17: 3006–3012

51 Yin Y W, Burton J D, Kim Y M, et al. Enhanced tunnelling electroresistance effect due to a ferroelectrically induced phase transition at a magnetic complex oxide interface. Nat Mater, 2013, 12: 397–402

52 Soumyanarayanan A, Reyren N, Fert A, et al. Emergent phenomena induced by spin-orbit coupling at surfaces and interfaces. Nature, 2016, 539: 509–517

53 Kanai S, Matsukura F, Ohno H. Electric-field-induced magnetization switching in CoFeB/MgO magnetic tunnel junctions with high junction resistance. Appl Phys Lett, 2016, 108: 192406

54 Yan Y, Wan C, Zhou X, et al. Strong electrical manipulation of spin-orbit torque in ferromagnetic heterostructures. Adv Electron Mater, 2016, 2: 1600219

55 Fan Y, Kou X, Upadhyaya P, et al. Electric-field control of spin-orbit torque in a magnetically doped topological insulator. Nat Nanotechnol, 2016, 11: 352–359

56 Thiele C, Dörr K, Bilani O, et al. Influence of strain on the magnetization and magnetoelectric effect in $La_{0.7}A_{0.3}MnO_3$/PMN−PT(001) (A=Sr, Ca). Phys Rev B, 2007, 75: 054408

57 Lahtinen T H E, Tuomi J O, van Dijken S. Pattern transfer and electric-field-induced magnetic domain formation in multiferroic heterostructures. Adv Mater, 2011, 23: 3187–3191

58 Yang S W, Peng R C, Jiang T, et al. Non-volatile 180° magnetization reversal by an electric field in multiferroic heterostructures. Adv Mater, 2014, 26: 7091–7095

59 Guo H, Feng Z, Yan H, et al. Giant piezospintronic effect in a noncollinear antiferromagnetic metal. Adv Mater, 2020, 32: 2002300

60 Chopdekar R V, Suzuki Y. Magnetoelectric coupling in epitaxial $CoFe_2O_4$ on $BaTiO_3$. Appl Phys Lett, 2006, 89: 182506

61 Zavaliche F, Zheng H, Mohaddes-Ardabili L, et al. Electric field-induced magnetization switching in epitaxial columnar nanostructures. Nano Lett, 2005, 5: 1793–1796

62 Ren S, Briber R M, Wuttig M. Diblock copolymer based self-assembled nanomagnetoelectric. Appl Phys Lett, 2008, 93: 173507

63 Zhang S, Zhao Y G, Li P S, et al. Electric-field control of nonvolatile magnetization in $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$/$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ structure at room temperature. Phys Rev Lett, 2012, 108: 137203

64 Bur A, Wong K, Zhao P, et al. Electrical control of reversible and permanent magnetization reorientation for magnetoelectric memory devices. Appl Phys Lett, 2011, 98: 262504

65 Liu M, Lou J, Li S, et al. E-Field control of exchange bias and deterministic magnetization switching in AFM/FM/FE multiferroic heterostructures. Adv Funct Mater, 2011, 21: 2593–2598

66 Jiang M, Chen X Z, Zhou X J, et al. Influence of film composition on the transition temperature of FeRh films. J Cryst Growth, 2016, 438: 19–24

67 Cherifi R O, Ivanovskaya V, Phillips L C, et al. Electric-field control of magnetic order above room temperature. Nat Mater, 2014, 13: 345–351

68 Eerenstein W, Wiora M, Prieto J L, et al. Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures. Nat Mater, 2007, 6: 348–351

69 Lu H, George T A, Wang Y, et al. Electric modulation of magnetization at the $BaTiO_3$/$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ interfaces. Appl Phys Lett, 2012, 100: 232904

70 Liu Z Q, Chen H, Wang J M, et al. Electrical switching of the topological anomalous Hall effect in a non-collinear antiferromagnet above room temperature. Nat Electron, 2018, 1: 172–177

71 Wang X, Feng Z, Qin P, et al. Integration of the noncollinear antiferromagnetic metal Mn_3Sn onto ferroelectric oxides for electric-field control. Acta Mater, 2019, 181: 537–543

72 Filianina M, Hanke J P, Lee K, et al. Electric-field control of spin-orbit torques in perpendicularly magnetized W/CoFeB/MgO films. Phys Rev Lett, 2020, 124: 217701

73 Chen X, Shi S, Shi G, et al. Observation of the antiferromagnetic spin Hall effect. Nat Mater, 2021, doi: 10.1038/s41563-41021-00946-z

74 Borisov P, Hochstrat A, Chen X, et al. Magnetoelectric switching of exchange bias. Phys Rev Lett, 2005, 94: 117203

75 He X, Wang Y, Wu N, et al. Robust isothermal electric control of exchange bias at room temperature. Nat Mater, 2010, 9: 579–585

76 Echtenkamp W, Binek C. Electric control of exchange bias training. Phys Rev Lett, 2013, 111: 187204

77 Laukhin V, Skumryev V, Martí X, et al. Electric-field control of exchange bias in multiferroic epitaxial heterostructures. Phys Rev Lett, 2006, 97: 227201

78 Wang Y, Zhou X, Song C, et al. Electrical control of the exchange spring in antiferromagnetic metals. Adv Mater, 2015, 27: 3196201
79 Yang Q, Wang L, Zhou Z, et al. Ionic liquid gating control of RKKY interaction in FeCoB/Ru/FeCoB and $(Pt/Co)_2$/Ru/$(Co/Pt)_2$ multilayers. Nat Commun, 2018, 9: 991
80 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
81 Heron J T, Bosse J L, He Q, et al. Deterministic switching of ferromagnetism at room temperature using an electric field. Nature, 2014, 516: 370–373
82 Kyuno K, Ha J G, Yamamoto R, et al. First-principles calculation of the magnetic anisotropy energies of Ag/Fe(001) and Au/Fe(001) multilayers. J Phys Soc Jpn, 1996, 65: 1334–1339
83 Duan C G, Jaswal S S, Tsymbal E Y. Predicted magnetoelectric effect in Fe/$BaTiO_3$ multilayers: Ferroelectric control of magnetism. Phys Rev Lett, 2006, 97: 047201
84 Dai J Q, Zhang H, Song Y M. Interfacial electronic structure and magnetoelectric effect in M/$BaTiO_3$ (M=Ni, Fe) superlattices. J Magn Magn Mater, 2012, 324: 3937–3943
85 Chen J, Lin C, Yang Y, et al. *Ab initio* study of the magnetoelectric effect and critical thickness for ferroelectricity in Co_2FeSi/$BaTiO_3$ multiferroic tunnel junctions. Model Simul Mater Sci Eng, 2014, 22: 015008
86 Cui B, Song C, Gehring G A, et al. Electrical manipulation of orbital occupancy and magnetic anisotropy in manganites. Adv Funct Mater, 2015, 25: 864–870
87 Chen H, Qiao Q, Marshall M S J, et al. Reversible modulation of orbital occupations via an interface-induced polar state in metallic manganites. Nano Lett, 2014, 14: 4965–4970
88 Preziosi D, Alexe M, Hesse D, et al. Electric-field control of the orbital occupancy and magnetic moment of a transition-metal oxide. Phys Rev Lett, 2015, 115: 157401
89 Cui B, Song C, Mao H, et al. Manipulation of electric field effect by orbital switch. Adv Funct Mater, 2016, 26: 753–759
90 Niranjan M K, Duan C G, Jaswal S S, et al. Electric field effect on magnetization at the Fe/MgO(001) interface. Appl Phys Lett, 2010, 96: 222504
91 Bi C, Liu Y, Newhouse-Illige T, et al. Reversible control of Co magnetism by voltage-induced oxidation. Phys Rev Lett, 2014, 113: 267202
92 Tan A J, Huang M, Avci C O, et al. Magneto-ionic control of magnetism using a solid-state proton pump. Nat Mater, 2019, 18: 35–41
93 Li Z, Shen S, Tian Z, et al. Reversible manipulation of the magnetic state in $SrRuO_3$ through electric-field controlled proton evolution. Nat Commun, 2020, 11: 184
94 Cui B, Werner P, Ma T, et al. Direct imaging of structural changes induced by ionic liquid gating leading to engineered three-dimensional meso-structures. Nat Commun, 2018, 9: 3055
95 Dasgupta S, Das B, Knapp M, et al. Intercalation-driven reversible control of magnetism in bulk ferromagnets. Adv Mater, 2014, 26: 4639–4644
96 Cui B, Song C, Wang G, et al. Reversible ferromagnetic phase transition in electrode-gated manganites. Adv Funct Mater, 2014, 24: 7233–7240
97 Jeong J, Aetukuri N, Graf T, et al. Suppression of metal-insulator transition in VO_2 by electric field-induced oxygen vacancy formation. Science, 2013, 339: 1402–1405
98 Ren S, Qin H, Bu J, et al. Coexistence of electric field controlled ferromagnetism and resistive switching for TiO_2 film at room temperature. Appl Phys Lett, 2015, 107: 062404
99 Bu J, Liu X, Hao Y, et al. Electric field modulated ferromagnetism in ZnO films deposited at room temperature. Appl Phys Lett, 2018, 112: 162408
100 Liu X, Bu J, Ren X, et al. Resistive switching and electric field control of ferromagnetism in SnO_2 films deposited at room temperature. J Magn Magn Mater, 2019, 475: 368–373
101 Cao E, Qin H, Zhang Y, et al. Room-temperature ferromagnetism induced and controlled by electric field in $BaNbO_3$ films. Appl Phys Lett, 2012, 101: 232407
102 Zhang Q, Luo X, Wang L, et al. Lithium-ion battery cycling for magnetism control. Nano Lett, 2016, 16: 583–587
103 Gershinsky G, Bar E, Monconduit L, et al. Operando electron magnetic measurements of Li-ion batteries. Energy Environ Sci, 2014, 7: 2012–2016
104 Yamada T, Morita K, Wang H, et al. *In situ* seamless magnetic measurements for solid-state electrochemical processes in prussian blue analogues. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 6238–6241
105 Li Q, Li H, Xia Q, et al. Extra storage capacity in transition metal oxide lithium-ion batteries revealed by *in situ* magnetometry. Nat Mater, 2021, 20: 76–83
106 Cheng B, Qin H, Zhang Z, et al. Electric-field control of magnetic properties for amorphous Fe_2O_3/$LiTaO_3$ thin film. J Mater Chem C, 2018, 6: 11608–11614
107 Cheng B, Qin H, Pei J, et al. Enhancements of magnetic properties and planar magnetoresistance by electric fields in γ-Fe_2O_3/MgO thin films. Appl Phys Lett, 2016, 108: 212402

108 Cheng B, Qin H, Liu L, et al. Electric-field control of magnetic properties for α-Fe_2O_3/Al_2O_3 films. J Phys D-Appl Phys, 2018, 51: 235002
109 Lu N, Zhang P, Zhang Q, et al. Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch. Nature, 2017, 546: 124–128
110 Demasius K U, Phung T, Zhang W, et al. Enhanced spin-orbit torques by oxygen incorporation in tungsten films. Nat Commun, 2016, 7: 10644
111 Mishra R, Mahfouzi F, Kumar D, et al. Electric-field control of spin accumulation direction for spin-orbit torques. Nat Commun, 2019, 10: 248
112 Huang Q, Dong Y, Zhao X, et al. Electrical control of perpendicular magnetic anisotropy and spin-orbit torque-induced magnetization switching. Adv Electron Mater, 2020, 6: 1900782
113 Dong S, Dagotto E. Full control of magnetism in a manganite bilayer by ferroelectric polarization. Phys Rev B, 2013, 88: 140404
114 Radaelli G, Petti D, Plekhanov E, et al. Electric control of magnetism at the Fe/$BaTiO_3$ interface. Nat Commun, 2014, 5: 3404
115 Sahoo S, Polisetty S, Duan C G, et al. Ferroelectric control of magnetism in $BaTiO_3$/Fe heterostructures via interface strain coupling. Phys Rev B, 2007, 76: 092108
116 Ashcroft N, Mermin D. Solid State Physics. 1st ed. Toronto: Thomson Learning, 1976
117 Huijben M, Yu P, Martin L W, et al. Ultrathin limit of exchange bias coupling at oxide multiferroic/ferromagnetic interfaces. Adv Mater, 2013, 25: 4739–4745
118 Passarello D, Altendorf S G, Jeong J, et al. Evidence for ionic liquid gate-induced metallization of vanadium dioxide bars over micron length scales. Nano Lett, 2017, 17: 2796–2801
119 Hu J M, Chen L Q, Nan C W. Multiferroic heterostructures integrating ferroelectric and magnetic materials. Adv Mater, 2016, 28: 15–39

Summary for “电场调控磁性的研究进展: 材料、机制与器件”

Progress in electric field control of magnetism: Materials, mechanisms, and devices

Bin Cui*, Bin Cheng & Jifan Hu*

School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China
* Corresponding authors, E-mail: bincui@sdu.edu.cn; hujf@sdu.edu.cn

Using the spin degree of freedom to realize the information storage and processing is a promising way to overcome the challenges of high chip heat loss and quantum size effect in classic semiconductor devices of nanoscale, which has developed to be a hot research area of spintronics. The manipulation of magnetism is one of the core topics in the field of spintronics. Various routes have been developed to control the magnetism, such as magnet, strain, chemical doping, current, and light. With the advantages of reversibility, low-energy consumption, and good compatibility with semiconductor industry, manipulation of magnetism using an electric field attracts increasing research interest and shows enormous potential for application.

Actually, the possibility of tuning the magnetism by an electrical way was firstly proposed by the Maxwell’s equation and the thought of the electric field control of magnetism could date back to the 1960s. After the experimental realization of the electric field control of magnetism in diluted magnetic semiconductor (In,Mn)As by Ohno et al. in 2000, such a technology has been utilized to manipulate the magnetic properties of different magnetic metals, oxides, topological insulators, and two-dimensional materials. The physical mechanisms behind the electric field control of magnetism also attract a lot of attention. In this review, we summarize the recent progress of electric field control of magnetism in different materials and devices based on their mechanisms: Carrier-density, strain, exchange coupling, orbital reconstruction, and ion migration.

Various magnetic properties, like Curie temperature, magnetic moment, magnetic anisotropy, coercivity, and exchange bias have been effectively modulated by the electric field. Among them, the electric field controls of magnetic anisotropy, coercivity, and exchange bias are thought to be promising routes for magnetization switching based on the pure electric field. Meanwhile, the electric field is also used to control the different magnetoresistance and spin-related transport properties. The spin transfer torque and spin orbit torque are two kinds of torques that are generated by electrical current and can be utilized to switch the magnetization. Using an electric field to control these two torques attracts more and more attention. On the other hand, a lot of efforts have been made to control spintronic devices like magnetic tunnel junction, multi-ferroic tunnel junction, and racetrack memory by the electric field for pursuing the next generation nonvolatile memory technologies with low energy consumption, high density, and high speed.

A large number of researches have been done in the area of electric field control of magnetism, whereas, it is still a developing topic with a lot of open questions in the performances, mechanisms, and practical applications. More efforts need to be done in the area of electric field control of magnetism, to reveal the coupling between various mechanisms, to increase the working temperature of more and more spintronic devices to or beyond room temperature, to realize the electric field control of magnetism in low dimensional magnetic systems, magnetic nanostructures, antiferromagnet, and magnetic insulator, to switch the magnetization using much lower or even no current density with the assistance of electric field at room temperature and clarify the corresponding dynamic process, and to apply the electric field control of magnetism in neurocomputing and logical operation.

electric field control of magnetism, spintronics, magnetoelectric coupling, magnetic materials and devices, strongly correlated electron system

doi: 10.1360/TB-2021-0034