中国科学: 物理学 力学 天文学 2026 年 第 56 卷 第 5 期: 250012
SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica physcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 兰州大学物理学科建立80周年专辑

对称性破缺诱导的内禀磁电效应

马明宇[1], 李耀进[2], 于东星[1], 蒋长军[1], 贾成龙[1*]

1. 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000
2. 兰州理工大学理学院, 兰州 730050
*联系人, E-mail: cljia@lzu.edu.cn

收稿日期: 2025-11-04; 接受日期: 2026-01-05; 网络出版日期: 2026-04-09
国家自然科学基金(编号: 12204497, 12574123, 12174164, 12304126, 12474114)和高等学校学科创新引智计划(编号: B20063)资助项目

摘要 磁电多铁性材料因其中铁电序与磁序的共存, 以及在开发可扩展、高能效多场可控器件方面的应用潜力而受到持续广泛的关注. 内禀磁电耦合的实现不仅要求在微观相互作用层面满足条件, 更需同时打破空间反射($\mathcal{P}$)与时间反演($\mathcal{T}$)对称性, 从而为外场调控与人工设计提供可行通道. 在概述多铁性材料研究背景与分类体系的基础上, 本文重点围绕$\mathcal{PT}$对称性破缺、微观耦合机制以及多铁有序构型等科学问题, 梳理了近年来磁电多铁性体系的理论与实验进展. 期望帮助人们深化理解多铁性的物理本质, 也为探索和设计具有强磁电耦合特性的新型功能材料提供物理依据.

关键词 多铁性, 磁电耦合, $\mathcal{PT}$对称性

PACS: 75.85.+t, 77.55.Nv, 85.80.Jm, 11.30.Qc

1 引言

多铁性材料是指同时具备两种或多种铁性序的功能材料. 其中, 铁电性与磁性共存且相互耦合的磁电多铁性材料, 因其丰富的物理内涵和广阔的应用前景, 已成为凝聚态物理与功能材料领域的重要研究方向[1,2]. 这类材料为实现电控磁性或磁控电性提供了理想的物理载体, 在非易失信息存储、高灵敏磁电传感等自旋电子学器件中展现出巨大潜力. 特别值得关注的是, 其内禀的磁电耦合特性, 结合强自旋-轨道耦合效应, 为构建多态存储、多场可控、超快低功耗的自旋逻辑单元, 以及后互补金属氧化物半导体(Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS)体系信息处理架构开辟新途径[3,4]. 此外, 多铁性材料在光催化、生物医学传感等交叉学科领域中也展现出独特的功能性, 具有广泛的科学价值和应用潜力[5,6].

从磁电耦合的物理角度, 尽管麦克斯韦方程组揭示了电场与磁场之间深刻的内在关联与相互转化, 但在实际材料体系中, 实现电偶极矩与磁矩之间的相互作用却面临着电子结构与对称性的根本性制约[2,7,8]. 一方面, 铁电性源于离子位置的非中心位移或电荷分布的非均匀性, 通常依赖于(过渡)金属阳离子的空d轨道电子组态(d^0); 而磁性则要求其d(或f)轨道为部分填充(d^{1-9}), 通过未成对电子来形成局域磁矩, 二者在电

引用格式: 马明宇, 李耀进, 于东星, 等. 对称性破缺诱导的内禀磁电效应. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2026, 56: 250012
Ma M Y, Li Y J, Yu D X, et al. Intrinsic magnetoelectric effects through PT symmetry breaking (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2026, 56: 250012, doi: 10.1360/SSPMA-2025-0525

© 2026《中国科学》杂志社

子结构层面存在所谓的“d^0–d^n冲突”，使得单一化学环境难以同时稳定这两种序参量[7]. 另一方面, 电极化要求晶体结构打破空间反射对称性($\mathcal{P}$破缺), 而磁序的形成又必然破环时间反演对称性($\mathcal{T}$破缺), 二者的对称性要求上也相互制约，导致单相本征磁电多铁体在自然界中极为稀少[2,8].

为克服上述理论限制，当前的研究主要围绕三类材料体系展开[2,7–19]: (i) Type-I多铁体，其$\mathcal{P}$破缺主要源于晶格结构畸变或(A位)离子的非中心对称性位移, 而$\mathcal{T}$破缺则通常由(B位)磁性离子的自旋有序所贡献. 由于铁电性和磁性来源于相对独立的微观环境和机制, Type-I多铁性材料通常具有较高的相变温度, 但其磁电耦合强度普遍较弱[10]; (ii) Type-II多铁体, 其电极化由特定非共线自旋构型通过交换伸缩[12]、逆Dzyaloshinskii-Moriya相互作用(DMI)效应[13,14]，或p-d轨道杂化等微观过程直接诱导产生[15]. Type-II多铁性材料中$\mathcal{P}$和$\mathcal{T}$对称性的破缺都源自于自旋构型，因而尽管其电极化强度低，但展现出强的本征磁电耦合特性[7–9,11]; (iii) 复合多铁体，通过界面工程在铁电和铁磁材料之间构建异质结构，借由晶格失配、界面电荷重分布或轨道重构等效应，在界面区域实现$\mathcal{P}$和$\mathcal{T}$对称性的协同破缺，获得磁电耦合. 尽管其磁电耦合被局限于纳米尺度的界面区域，但是复合多铁性材料突破了单相体系在化学与结构上的限制，为实现室温磁电器件提供了更多的可行路径[16–19].

需要强调的是，无论是由非共线自旋序驱动的内禀对称性破缺，还是复合异质结构中通过界面设计实现的结构非对称性，均为全电学方法操控复杂磁性结构的实现提供了理论和实验基础[2,5,7]. 近年来, 利用电压对磁斯格明子(skyrmion)[20,21]、半子(meron)[22]和磁涡旋(vortex)[23]的超快、超低能耗可逆调控, 表明多铁性材料在下一代低功耗自旋电子器件中的巨大潜力[3,24–28].

本文系统回顾上述三类多铁性体系中磁电耦合的微观机制与对称性调控原理的研究进展，以期深化人们对铁电序和磁序耦合微观物理起源的理解，特别是对称性破缺在实现直接磁电耦合效应中的作用. 作为凝聚态物理与材料科学的交叉前沿，磁电多铁性与自旋电子学、拓扑磁性等密切关联[3,7]. 本文亦期望为新型多铁性存储与逻辑器件的可行路径提供理论参考. 本文受限于篇幅与主题，未涵盖多铁性材料的历史发展、第一性原理计算研究及具体器件工程等若干重要方向, 相关内容可参考已有专门综述[2,3,7,9,11,17,29–31].

2　“磁电同源”的Type-I多铁体

在传统Type-I多铁体中，铁电性与磁性通常源于不同的电子环境或物理机制，它们对应的相变温度往往存在显著差异. 空间反射对称性与时间反演对称性的破缺也分别由相对独立的微观过程来实现. 以典型的多铁性材料$BiFeO_3$ (BFO)为例, 其高达90 μC/cm^{2}的自发极化主要来源于A位Bi^{3+}离子的$6s^2$孤对电子. 这一结构畸变机制使其具有极高的铁电居里温度$T_C\approx1100$ K. 而B位的过渡金属Fe^{3+}离子通过超交换作用形成反铁磁序，破坏了时间反演对称性，其奈尔(Neel)温度$T_N\approx640$ K[32–34]. 由于电极化P与磁矩M分别来自不同的晶格位点和能量尺度，二者之间的相互作用在自由能中表现为高阶修正项，磁电耦合普遍为间接耦合且强度较弱. BFO的G型反铁磁序呈现出长周期的非共线螺旋调制结构，理论上可通过逆DMI效应诱导出电极化，但这一贡献被Bi^{3+}主导的结构性极化所掩盖[35,36]. 尽管如此，BFO在室温下同时具有铁电序和反铁磁序的共存特性，使其在磁电耦合、电机械响应及光电效应等方面展现出独特的应用潜力. 该体系也因而常被用作研究界面磁电效应(如交换偏置与应变耦合)的基底材料[37].

近年来, 一种新的研究思路逐渐兴起, 即通过结构或组分设计，在Type-I多铁体中实现铁电性与磁性来源的部分重叠，从而在Type-I体系中引入Type-II型体系的“同源耦合”机制. 这类新型材料可视为Type-I多铁体的概念延伸, 在逐步接近Type-II所追求的“同源序参量”设计原则的同时, 保留其高相变温度与强极化等优势[38–42]. 图1展示了通过调控BFO中FeO_6八面体的局域结构实现磁电耦合的物理机制[38]. 在理想的立方相(空间群$Pm\bar{3}m$)中，Fe离子处于高自旋态，八面体保持空间反射对称性, 自发电极化贡献为零. 当晶格发生畸变转变为低对称性的四方相($P4mm$)时，Fe离子沿c轴方向的位移打破了镜面反射对称性，产生沿该方向的自发极化P. 同时Fe^{3+}–O–Fe^{2+}之间的超交换路径因结构畸变偏离了180°，进一步增强了铁磁性超交换相互作用，使得铁电极化与铁磁有序在同一晶格中共存. 从电子结构角度看，晶体场分裂能(Δ)与库仑相互作

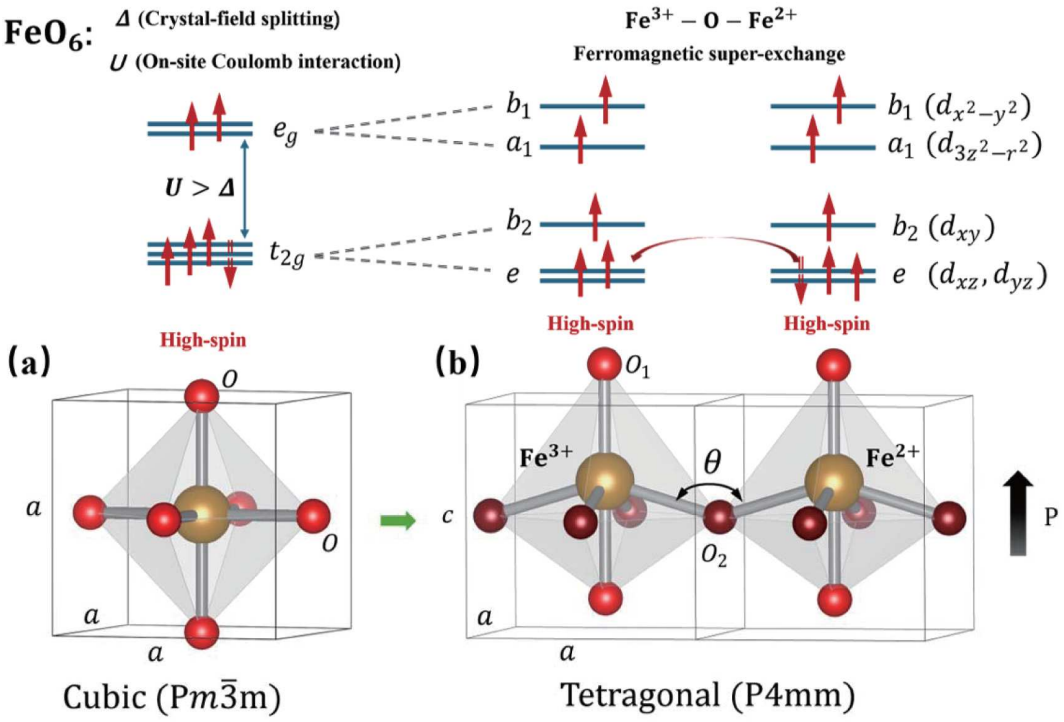

图 1　“磁电同源”机制示意图. 在(a)立方结构和(b)四方结构中, 由于在位库伦排斥能U大于晶体场分裂能Δ, Fe^{3+}和Fe^{2+}均处于高自旋态. 在较低对称性的四方结构中, Fe^{3+}−O−Fe^{2+}之间通过超交换相互作用形成铁磁序(M), 同时Fe离子的中心偏离形成铁电序(P). 通过键角θ, 可实现对磁电性能的调控. 图片源自文献[38]

Figure 1　Schematic illustration of the “magnetoelectric homology” mechanism. In (a) the cubic and (b) tetragonal structures, Fe^{3+} and Fe^{2+} are both in high-spin states, as the on-site Coulomb repulsion energy (U) is larger than the crystal-field splitting (Δ). In the lower-symmetry tetragonal structure, ferromagnetic order (M) is formed through superexchange interactions between Fe^{3+}–O–Fe^{2+}, while the off-center displacement of Fe ions induces ferroelectric order (P). The magnetoelectric properties can be tuned by adjusting the bond angle θ. Adopted from ref. [38].

用(U)之间的竞争决定了Fe离子的自旋态, 而晶格畸变导致的d轨道深度劈裂则为极化的形成提供了电子结构基础. 因此, 通过降低晶体对称性并引入价态混合(Fe^{3+}/Fe^{2+}), 可在传统Type-I多铁性框架下构建出具有“同源耦合”特征的新型体系.

实验上, 本团队[38]通过合成$BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BFO-BT-100xBNT)体系, 分析了不同组分样品的晶相变化(表1). 随着BNT含量(x)从0增加到4%, 体系主相由立方相($Pm\bar{3}m$)逐渐转变为四方极性相($P4mm$), 表明BNT的引入有效降低了体系的晶体对称性, 提升了铁电相的体积分数. 伴随结构转变, 材料的介电常数和压电系数(d_{33})均明显提升. 该现象可通过电致伸缩关系$d_{33}=2Q\varepsilon_0\varepsilon_r P_r$予以解释: 较高的相对介电常数$\varepsilon_r$反映了增强的电极化响应能力. 因此, BNT的引入不仅调控了晶体对称性与相比例, 还通过增强铁电性和铁磁性增强了直接磁电耦合.

另一具有前景的研究方向来自Aurivillius型层状钙钛矿材料[42,43]. 例如, 在$Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_{2.5}Nb_{0.25}O_{12}$中, 将Fe与Co等磁性离子直接掺入具有铁电活性的B位, 也可实现电极化和磁性的“同源化”设计, 获得空间反射对称性与时间反演对称性的同源性破缺, 成功在Aurivillius型单相材料中实现室温铁电性、铁磁性以及显著的耦合效应.

表 1　BFO-BT-100xBNT结构随BNT组分x的变化. 表格源自文献[38]

Table 1　Structural evolution of BFO-BT-100xBNT as a function of BNT composition x. Adopted from ref. [38]

	BFO-BT-0BNT	BFO-BT-2BNT	BFO-BT-4BNT
Phase 1	Teragonal ($P4mm$)	Tetragonal ($P4mm$)	Tetragonal ($P4mm$)
Weight fraction	0.103(7)	0.899(1)	0.967(3)
Phase 2	Cubic ($Pm\bar{3}m$)	Cubic ($Pm\bar{3}m$)	Cubic ($Pm\bar{3}m$)
Weight fraction	0.897(1)	0.101(1)	0.033(7)

此外, 以$Ca_3Mn_2O_7$和$Ca_3Ti_2O_7$为代表的Ruddle-

sden-Popper (RP)结构“杂化非本征铁电”体系(hybrid improper ferroelectricity), 构成了Type-I多铁体的另一重要分支[44]. 其铁电性并非源于传统的离子位移型极化, 而是由两个非极性氧八面体旋转/倾斜模式(如X_2^+与X_3^-模式)通过三线性耦合产生, 属于“几何驱动型”铁电性. 在这种RP结构中, 八面体的旋转模式不仅决定了电极化的出现, 同时也调制着磁性离子之间的超交换路径, 从而使电极化与磁有序能够通过共享的结构模式实现耦合, 展现出可调控的磁电效应.

这些经过精心结构设计的新型Type-I多铁体, 代表了该体系在对称性调控与功能耦合概念层面上的重要演进. 它们既保留了传统Type-I体系所具有的高电/磁相变温度及结构稳定等优势, 又成功融入了Type-II多铁体系中“同源序参量”的耦合机制, 为在室温下实现强磁电耦合提供了新途径. 然而, “磁电同源”设计并非普遍适用于所有Type I体系, 其有效性往往依赖于材料体系满足若干关键条件: (i) 晶格畸变模式的协同: A位与B位配位多面体的特定畸变模式(如八面体旋转、倾斜以及非中心对称位移)是决定极化与磁序能否通过同一晶格自由度实现耦合的关键结构前提; (ii) 自旋-轨道耦合与p-d轨道杂化强度: 较强的过渡金属-配体间共价性有助于增强铁电畸变对磁性的调制作用, 但其具体效果高度依赖于体系的化学成分与电子结构; (iii) 晶格柔性与低对称性环境: 较高的晶格柔性和低对称性的晶体结构有利于极化模式与磁有序之间的高效耦合, 从而提升磁电响应的可调性与稳定性.

总体而言, 这类具有“磁电同源”特征的Type-I多铁性材料, 为发展高稳定性、外场可调的多功能器件奠定了重要的物理基础. 未来, 它们有望在宽温区非易失存储器、高灵敏度磁电传感器以及低功耗自旋逻辑器件等前沿领域获得重要应用[29,45–47].

3　Type-II多铁体的对称性和磁电效应

在Type-II多铁体中, 铁电性与磁性通过同一微观机制协同产生, 这与传统Type-I体系中二者独立起源的特性形成鲜明对比[2,7]. 在Type-II多铁性材料中, 特定的非均匀长程磁有序本身即可打破空间反射对称性, 从而诱导出自发电极化[14,48], 使得电极化与磁有序共享同一相变温度, 并在本征层面上高度纠缠耦合[10,49]. 图2以示意图的形式展示了Type-II多铁体中典型的三种自旋序诱导电极化机制的物理图像. 这种内禀的耦合特性赋予了Type-II体系显著的磁电响应能力: 自旋结构的反转可直接改变电极化方向, 而外加电场亦可实现对磁序的有效调控甚至重构. 因此, Type-II多铁体常被视为实现超低能耗、局域化电场可控磁电功能的理想平台.

目前研究已明确三种导致$\mathcal{PT}$对称性破缺并诱导电极化的典型微观机制: (i) 交换伸缩机制(图2(a)), 在

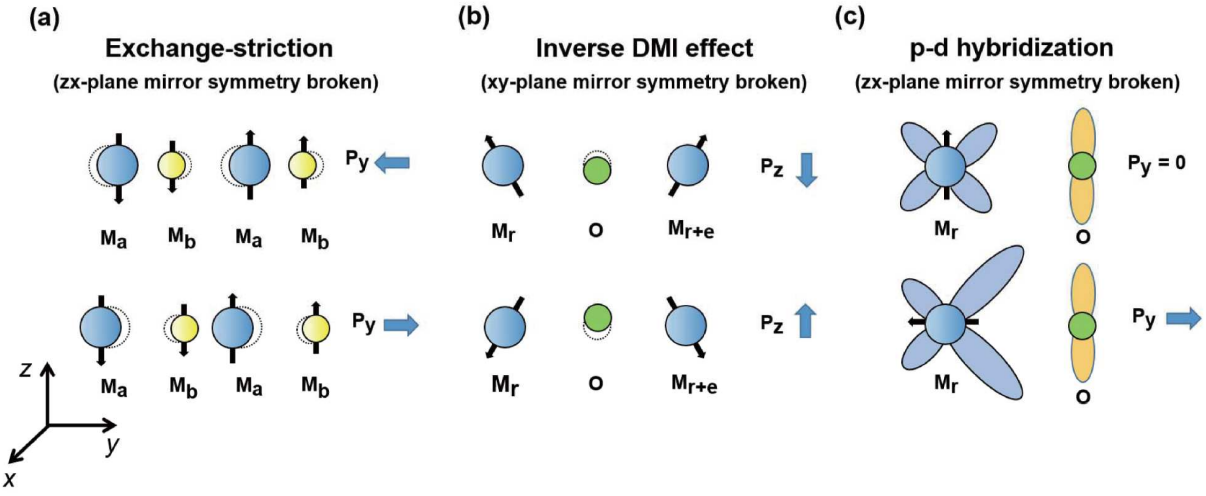

图 2　Type-II多铁性体系中磁电耦合的三种典型微观起源. (a) 交换伸缩; (b) 逆DMI效应; (c) p-d轨道杂化

Figure 2　Three major microscopic mechanisms of magnetoelectric coupling in single-phase Type-II multiferroic systems. (a) exchange striction; (b) inverse DMI effect; (c) p-d hybridization.

非共线或非共面自旋构型中, 自旋-自旋相互作用通过调制磁性离子间距离或键角, 引发晶格畸变, 进而打破空间反演对称性并产生电极化[7,12]; (ii) 逆DMI效应(亦称自旋流机制, 图2(b), 在具有非共线自旋结构的体系中, 自旋-轨道耦合作用导致定向自旋流, 其伴随的涌现电场可诱导非零的电极化[14,48]; (iii) p-d轨道杂化机制(图2(c)), 过渡磁性金属原子的d轨道与配体(如氧离子)的p轨道发生非对称杂化, 在特定自旋序下产生非对称的电子分布, 从而打破空间反射对称性并形成电极化[49,50]. 这三种机制均以自旋序为共同驱动因素, 通过不同的微观路径实现$\mathcal{PT}$对称性的破缺.

在统一的微观框架下, 上述三种自旋驱动多铁性的机制可由以下公式概括[11,51]:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}_{\mathbf{r}+\frac{\mathbf{e}}{2}} = {} & P^{\mathrm{ms}}(\mathbf{m}_{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{m}_{\mathbf{r}+\mathbf{e}})\mathbf{e}+P^{\mathrm{sp}}\mathbf{e}\times(\mathbf{m}_{\mathbf{r}}\times\mathbf{m}_{\mathbf{r}+\mathbf{e}})+\\ & P^{\mathrm{orb}}\left[(\mathbf{e}\cdot\mathbf{m}_{\mathbf{r}})\mathbf{m}_{\mathbf{r}}-(\mathbf{e}\cdot\mathbf{m}_{\mathbf{r}+\mathbf{e}})\mathbf{m}_{\mathbf{r}+\mathbf{e}}\right],\end{aligned} \tag{1}$$

其中, $\mathbf{m}_{\mathbf{r}}$与$\mathbf{m}_{\mathbf{r}+\mathbf{e}}$为相邻格点$\mathbf{r}$和$\mathbf{r}+\mathbf{e}$上的归一化自旋矢量, $\mathbf{e}$为连接两格点的单位矢量. 第一项P^{ms}对应于交换伸缩机制, 源于自旋-晶格之间的相互作用; 第二项P^{sp}对应于逆DMI效应, 源于自旋-轨道耦合效应, 与自旋手性($\mathbf{m}_{\mathbf{r}}\times\mathbf{m}_{\mathbf{r}+\mathbf{e}}$)直接相关; 第三项$P^{\mathrm{orb}}$描述了p-d轨道杂化机制, 源于自旋-轨道耦合与晶体场的共同作用, 反映了自旋取向对电子云空间分布的非对称性调制, 从而产生局域电偶极矩.

这三种微观机制共同构成了理解自旋驱动型多铁性的基本理论框架, 并已在诸如锰酸盐[10]、六角铁氧体[51,52]及铱氧化物[53]以及新型二维材料[54–57]中得到了实验验证. 这些机制的有效性与主导地位, 与体系的晶体对称性、自旋间的交换作用路径以及具体的磁构型紧密相关, 共同展现了多铁性物理丰富的内涵和通过外场(电场、磁场、应力场)进行有效调控的巨大潜力[11,58].

3.1　交换伸缩机制

“交换伸缩”是指通过自旋-晶格耦合效应而产生电极化的物理过程. 在此机制中, 自旋之间的交换相互作用J_{ij}敏感依赖于磁性原子间的相对位移. 当体系形成某些特殊的自旋排布(例如, ↑↑↓↓自旋链或交替自旋对)时, 弹性能与交换能之间的竞争将驱动离子发生非对称位移($\mathbf{u}_i-\mathbf{u}_j$), 从而打破局域的空间反射对称性, 诱导产生电极化P.

在一阶近似下, 位移依赖的自旋交换作用可写为:

$$J_{ij}=J_{ij}^{0}+g_{ij}(\mathbf{u}_i-\mathbf{u}_j)\cdot\mathbf{e}_{ij}+\cdots, \tag{2}$$

其中, $\mathbf{u}_i$表示第i位磁性原子的位移矢量, $\mathbf{e}_{ij}$为连接格点i和j的单位矢量, g_{ij}为自旋-晶格耦合系数. 通过对系统总能量进行展开并进行变分极小化处理, 可得电极化的表达式[7,11,13,51]:

$$\mathbf{P}\propto\sum_{ij}\beta_{ij}(\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j)\mathbf{e}_{ij}. \tag{3}$$

β_{ij}是与交换路径相关的耦合常数, 表征了电极化对局域自旋关联($\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j$)的响应强度. 这个表达式清晰地揭示了交换伸缩机制与自旋流机制的本质区别: 前者依赖于自旋的标量积($\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j$), 反映晶格形变对自旋关联的线性响应; 后者则依赖于自旋的矢量积($\mathbf{S}_i\times\mathbf{S}_j$), 反映自旋手性对极化的贡献特征.

需要特别指出的是, 交换伸缩机制并不依赖于自旋-轨道耦合效应. 与逆DMI效应不同, 该机制中的电极化主要源于离子的实际位移, 因而即使在自旋-轨道耦合较弱的3d过渡金属体系中仍可产生显著的铁电极化[7,11,13]. 该机制实现的关键在于磁有序必须以非对称方式与晶格耦合, 确保原胞内的净位移不为零.

典型的代表材料包括RMn_2O_5 (R=Y, Tb, Dy)[59], Ca_3CoMnO_6[60]以及多种类六角铁氧体[51,52]. 通过中子衍射、X射线衍射等结构表征手段, 在这些体系中均观测到明显的磁诱导晶格位移, 直接证实了交换伸缩机制能够产生远超纯电子机制贡献的电极化.

总的来说, 交换伸缩机制体现了对称性交换相互作用是如何通过与特定自旋构型和晶格结构的协同耦合, 实现时间反演对称性与空间反射对称性的破缺, 从而建立起本征的磁电耦合[7,11]. 与另外两类机制相比, 交换伸缩机制通常在3d过渡金属氧化物中产生更大的电极化, 但其对自旋分布方式与晶格对称性有着更为严格的要求.

3.2　逆DMI效应

自旋流机制, 即逆DMI效应, 是磁性诱导电极化的另一重要微观途径. 在非共线磁构型中, 自旋流$\mathbf{j}_s^z\propto\left(\mathbf{S}_i\times\mathbf{S}_j\right)$, 其与电场(电极化)具有相同的$\mathcal{PT}$对称性质. 简单的唯像理论计算可给出电极化[14,61,62]:

$$\mathbf{P}\propto\mathbf{e}_{ij}\times(\mathbf{S}_i\times\mathbf{S}_j). \tag{4}$$

这一关系常被称为Katsura-Nagaosa-Balatsky (KNB)公式, 可视为传统DMI的“逆过程”. 晶体结构本身的空间反射对称性破缺结合自旋-轨道耦合效应会诱导反对称的DMI. 而在逆DMI效应中, 非共线自旋结构反过来通过自旋轨道耦合直接诱导电极化, 从而实现$\mathcal{PT}$对称性的同源破缺.

这一机制可通过磁性金属-氧-磁性金属(M-O-M)微观模型进行严格理论证明[61,62]. 当电子在过渡金属d轨道与氧p轨道之间跃迁时, 自旋信息通过自旋-轨道耦合效应传递至轨道分布, 导致电荷分布中心产生非对称偏移形成局域电偶极矩. 因此, 自旋-轨道耦合, 构成了此机制中不可或缺的要素, 它将自旋取向与轨道非对称性直接关联. 电极化方向完全由磁性螺旋的手性决定, 这使得通过电场与磁场对磁电序参量进行相互调控成为可能. M-O-M团簇模型为理解自旋手性、轨道杂化与磁性诱导铁电性之间的内在联系提供了统一的微观理论基础.

逆DMI效应最早在稀土锰氧化物$TbMnO_3$中得到实验确证[10], 该材料中螺旋磁序可诱导出自发极化, 且其手性可被外电场翻转[63]. 随后, 在铜铁氧化物$CuFeO_2$、六角铁氧体以及部分5d过渡金属氧化物(如铱酸盐、钌酸盐)中也观测到类似现象. 这些体系的共同特征是它们通常都具有较强的自旋-轨道耦合[64].

在可实现逆DMI效应的体系中,六角铁氧体(hexaferrites) 是较为独特的一类. 区别于大多数钙钛矿多铁材料只能在低温下稳定的限制, 部分六角铁氧体中强Fe^{3+}–O–Fe^{3+}超交换作用能把磁有序稳定至约700 K, 这种热稳定性使它很适合成为室温甚至更高温区磁电器件的候选材料.

研究表明, 在六角铁氧体中, 多种微观机制往往共同作用. 根据不同的阳离子组成与结构类型(包括M型、W型、X型、Y型、Z型、W型、U型等), 交换伸缩、逆DMI效应及p-d杂化机制都能够影响自旋驱动极化, 其中较为普遍的是逆DMI效应和晶格畸变的共同作用[52,64]. 因此, 六角铁氧体可以表现出丰富的磁电相, 包括纵向圆锥(LC)、横向圆锥(TC)及铁磁态等典型磁结构, 每种相均对应有差异的铁电和顺电特征, 生动地呈现出自旋构型与电极化之间的紧密关联. 部分Y型与Z型六角铁氧体在室温下仍表现出显著的磁电响应. 此外, 在一些体系中, 相对较弱的外磁场也可实现电极化反转, 这种特性在未来的低功耗磁电器件应用中有较为重要的价值[51,52,65].

对于六角铁氧体体系, 近期的研究中还提出了一种新型的“磁离子位移诱导极化”机制[51]. 研究者认为该机制是导致M型六角铁氧体中出现非常规介电态——如量子顺电态(quantum paraelectricity)或量子电偶极液体(quantum electric-dipole liquid)的主因. 这些研究结果不仅加深了对六角铁氧体磁电耦合机制的理解, 还将相关研究扩展到了关联氧化物中量子相变等前沿领域.

3.3　p-d轨道杂化机制

p-d轨道杂化机制是自旋驱动多铁性的第三类重要微观机制, 其物理本质源于过渡金属d轨道与配体p轨道之间的各向异性杂化[14,62]. 在具有结构畸变的配位环境中, 自旋-轨道耦合使局域磁矩的取向能够直接调制p-d轨道的杂化效应. 当自旋方向改变时, 其与配体轨道的杂化强度随之变化, 导致电子云在特定金属-配体键上产生不对称分布, 从而形成局域电偶极矩[49,50]. 实验研究表明, $Ba_2CoGe_2O_7$, $CuFeO_2$和$CuCrP_2S_6$等材料的电极化P主要来源于O^{2-}离子与过渡金属离子(Co^{2+}, Fe^{3+}和Cr^{3+})之间的不对称轨道杂化[10,50,55]. 值得注意的是, p-d杂化机制近期也在二维材料中得到验证. 例如, GdI_2单层可在外电场作用下形成受拓扑保护的磁电响应, 实现可逆的磁化方向调控[66].

与交换伸缩和逆DMI效应相比, p-d杂化机制具有以下显著特征: (i) 不依赖于非共线自旋结构, 单一自旋取向在非对称配体场中即可诱发极化; (ii) 极化对局域晶场对称性高度敏感, 低对称性配位环境(如四面体或畸变八面体)更有利于其实现; (iii) 强自旋-轨道耦合(常见于4d/5d过渡金属化合物)可显著增强自旋方向对杂化的调制效果, 从而放大极化效应[7,48].

近期在Sr_2IrO_4薄膜体系中, 通过应变工程实现了基于p-d轨道杂化的“挠曲磁电效应(flexomagnetoelectric effect)”[53]. Sr_2IrO_4属于Ruddlesden-Popper系列的层状钙钛矿结构, 是典型的5d过渡金属氧化物之一, 具有强自旋-轨道耦合. 块体Sr_2IrO_4具有空间反射对称中心结构, 在$T_N\approx240$ K以下呈现倾斜反铁磁序[67]. 但由于整体保持空间反射对称性, 块体材料并没有表现出铁电性.

在挠曲磁电效应中, 沿Sr_2IrO_4薄膜厚度方向的应

变梯度破坏了空间反射对称性, 诱导出极化畸变. 在这种对称性破缺的环境下, Ir离子的强自旋-轨道耦合促进了Ir-O之间的不对称p-d杂化, 从而产生净电极化:

$$P_z \propto -m_z^2 \frac{\partial u}{\partial z}, \tag{5}$$

其中, $\frac{\partial u}{\partial z}$表示沿$z$轴的应变梯度, m_z为自旋分量.

图3通过对称性分析清晰地展示了Sr_2IrO_4薄膜中挠曲磁电效应的物理起源. 在无应变梯度的块体Sr_2IrO_4中(图3(a)), 晶体属于I4/mmm空间群, 具有关于ab面的镜面对称, 整体保持空间反射对称性. 当引入沿c轴的应变梯度后(图3(b)), Ir–O键长出现上下不对称($\delta_L \neq 0$), 镜面对称被破坏, 形成极性结构. 该极化的出现主要源于局域p-d轨道杂化的不对称, 而非传统的离子位移. 态密度分析(图3(c)和(d))显示, 应变梯度导致O 2p与Ir 5d轨道杂化强度的上下不对称, 电子云发生定向偏移, 在局域尺度上形成电偶极矩. 最终, 如图3(e)所示, 方向依赖的p-d杂化与自旋-轨道耦合共同作用, 诱发出可调控的电极化P并耦合至反铁磁有序, 实现了挠曲磁电效应.

这一发现表明, 应变工程为在非极性强关联氧化物中实现多铁性提供了新途径. 与典型Type-II多铁性材料中由非共线自旋结构内禀破坏对称性的方式不同, 挠曲磁电效应提供了一种外源可控的对称性破缺方法. 通过将应变工程与p-d杂化等电子机制相结合, 该方法实现了对磁电性质的精确调控, 为构建可控可调的多铁功能体系开辟了新方向.

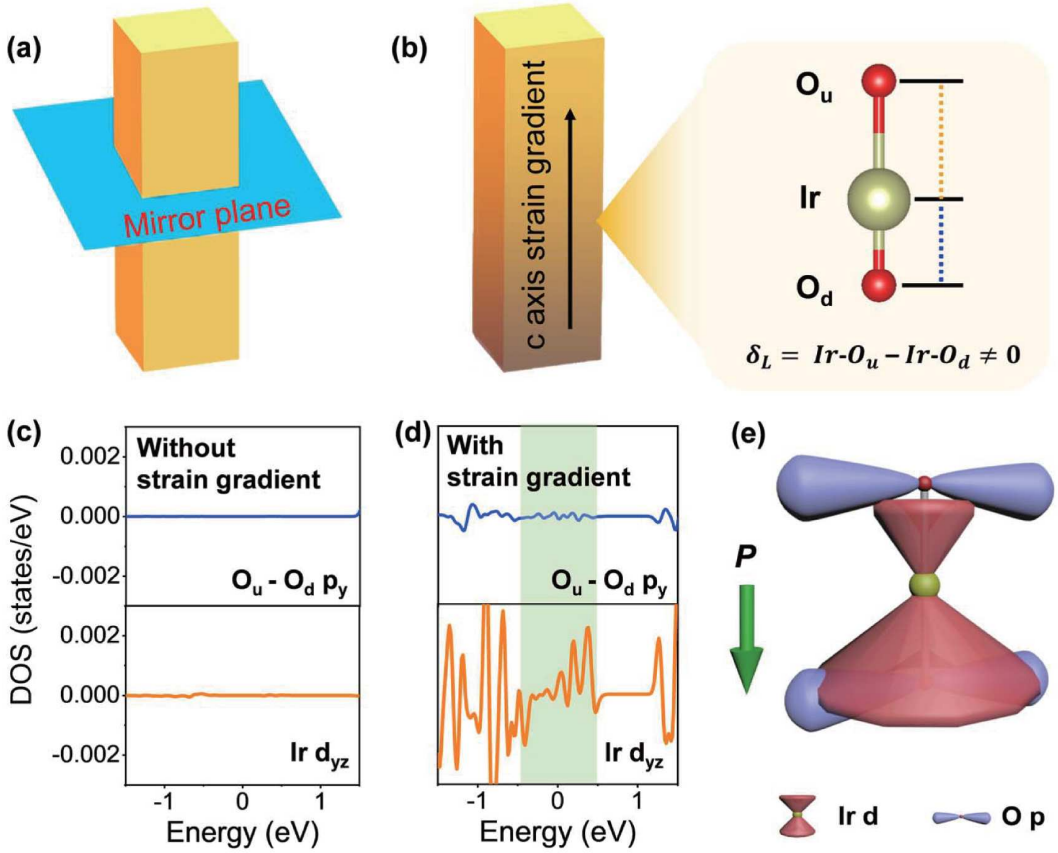

图 3　挠曲磁电效应. (a)和(b) 展示应变梯度存在前后, Sr_2IrO_4对称性的变化. 当应变梯度存在时, 镜面对称性破缺, 且伴随着Ir–O键长非对称($\delta_L \neq 0$). (c)和(d) 施加应变梯度前(左)后(右)O_u-O_d的p_y轨道与Ir的d_{yz}轨道的态密度: 应变梯度存在时, O_u-O_d的p_y轨道与Ir的d_{yz}轨道在费米能级附近杂化增强(浅绿色阴影区域). (e) 通过p-d轨道杂化产生的电极化P[53]

Figure 3　Flexomagnetoelectric effect. (a) and (b) Symmetry evolution of Sr_2IrO_4 without and with a strain gradient. When a strain gradient is present, mirror symmetry is broken, accompanied by an asymmetric Ir–O bond length ($\delta_L \neq 0$). (c) and (d) Density of states of the p_y orbitals of O_u-O_d and the d_{yz} orbitals of Ir before (left) and after (right) applying a strain gradient. The hybridization between O_u-O_d p_y and Ir d_{yz} orbitals near the Fermi level is enhanced in the presence of a strain gradient (light green shaded region). (e) Polarization P induced by p-d orbital hybridization [53].

4　界面磁电耦合

虽然单相多铁性材料具有本征磁电耦合的优势, 但其实际应用面临着显著挑战. 目前鲜有体系能在室温下同时表现出强铁电性与强磁性. 此外, 单相多铁性材料还受到自发极化较小、磁相变温度较低, 以及两种铁性相互竞争等问题. 在这样的背景下, 许多研究者将目光转向复合型多铁异质结构(composite multiferroic heterostructures), 通过铁电与磁性材料在界面处的耦合构建“人工多铁性”, 已实现更具调控性的磁电效应[2,68,69].

在复合体系中, 磁电耦合并非源自单一晶相, 而是由铁电(FE)层与铁磁(FM)层(或其他磁性材料)在界面处的相互作用所主导. 从对称性角度看, 这种复合体系的优势在于其界面区域可以同时实现空间反射对称性($\mathcal{P}$)与时间反演对称性($\mathcal{T}$)的破缺: 界面本身破坏了$\mathcal{P}$对称性, 并能随着电极化的改变在外加电场下产生响应; 而铁磁层则因自旋有序打破了$\mathcal{T}$对称性. 这种对称性破缺的协同作用为形成有效的磁电响应提供了理论基础[7,70].

实验研究表明, 界面磁电耦合不仅是理论上的构想, 而是正在为实现电压可控自旋电子器件开辟一条新的途径. 界面间的应变、电荷或轨道杂化等可以作为“耦合媒介”, 在两种材料间传递信息, 使得界面处的电极化与磁性通过交叉相互作用, 建立起电场与磁化强度、磁场以及电极化间的相互控制机制[4,71].

根据主导耦合机制的不同, 界面磁电效应大体上可分为应变介导型与电子介导型两类. 应变介导机制借助铁电/压电层与磁致伸缩层间的弹性应变传递, 来实现宏观稳定的磁电响应. 电子介导机制从时间尺度上则包含静态与动态两种模式. 前者主要来自电场对界面电子结构(电荷与轨道杂化)的准静态调控, 而后者则在此基础上, 通过动力学激发实现动态磁电耦合[4,69,71–73]. 其中, 基于磁振子通道的界面磁电耦合系统可以在GHz频率范围内实现电场可控的磁动力学演化. 通过精巧的界面设计, 结合对称性调控, 可以在纳米尺度上高效率地实现磁电功能互调, 为发展低功耗、自适应的新型自旋电子器件提供设计基础[37,74].

4.1　应变介导的界面耦合

在复合型多铁异质结构中, 应变介导耦合是研究最为深入、应用最为广泛的机制之一. 它主要通过弹性应变信号在铁电层与铁磁层之间的传递来实现磁电耦合, 是界面磁电耦合研究的基础考量.

应变介导耦合体系的核心设计思路是利用弹性应变作为相互作用的媒介, 最典型的方法是将磁致伸缩材料与压电材料相结合. 当对磁性层施加外磁场$\mathbf{H}$时, 材料因磁致伸缩产生应变ε, 该应变会通过界面传递到压电层并诱导出电极化矢量$\mathbf{P}$, 从而实现磁场对电极化的调控($\mathbf{H}\rightarrow\mathbf{P}$); 反之, 当对铁电层施加电场$\mathbf{E}$时, 电致伸缩效应所引发的应变也会作用于磁性层, 调制其磁各向异性、矫顽场和居里温度T_C等参数, 实现电场对磁化强度的反向调控($\mathbf{E}\rightarrow\mathbf{M}$). 这一耦合过程可以唯象的表述为[70,72,74,75]:

$$\mathbf{P}\propto\frac{\partial\mathbf{P}}{\partial\varepsilon}\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{H}};\ \mathbf{M}\propto\frac{\partial\mathbf{M}}{\partial\varepsilon}\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{E}},\tag{6}$$

其中, ε表示应变. 可以看出, 应变介导的磁电耦合正比于压电响应与磁致伸缩响应的乘积.

比较典型的应变介导体系通常采用PMN-PT, PZT等压电材料, Terfenol-D, FeGa或Ni等作为磁致伸缩材料来构建异质结构. 这类体系的优势在于: 两种应变效应都能在室温下保持, 磁电耦合系数大, 而且制备工艺相对成熟, 易于器件集成[72,73,76].

然而, 在目前的研究中, 应变介导体系仍面临若干技术挑战. 例如, 基底钳制效应(substrate clamping effect)会显著削弱应变传递效率, 导致有效耦合减弱[77]; 界面晶格失配可能导致应变弛豫, 降低耦合效率[78]; 此外, 电场调制磁各向异性的效应往往具有易失性(在撤去外场后可能会消失), 一般需要伴随铁电畴翻转才能稳定[79,80]. 目前这类体系的研究主要聚焦于界面工程设计、柔性基底的使用以及低维结构的设计上, 以期进一步提升应变传递效率和器件可控性.

4.2　电荷与轨道杂化机制

不同于应变介导机制, 电子介导型的界面磁电效应完全由参与电子主导, 具有超快响应速度和非易失性调控的独特优势[69,71].

其中, 在静态耦合过程中, 电场通过两种互补途径调控界面磁性: 局域电荷密度变化与轨道杂化重构[16,71,81]. 前者通过界面处载流子数密度的变化来改变局域电子态密度, 后者则通过极化驱动的原子位移调节金属–氧–金属键的p-d杂化. 这两种机制往往同时

存在，协同决定了界面处的磁交换相互作用、磁各向异性、居里温度及自旋轨道强度等[16,71,81,82].

界面电荷调控是电子介导型磁电耦合最基础的途径. 当铁电层极化在外电场作用下发生变化时, 界面处产生的束缚电荷需要相邻铁磁层中的载流子进行屏蔽补偿，从而引起界面电荷极性(电子或空穴)与数密度的变化，进而改变铁磁层中局域电子结构和自旋交换作用. 这类屏蔽效应通常被限制在界面附近(作用范围通常在1 nm量级). 在$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO)等强关联氧化物中，即便微小的载流子密度变化也可能显著影响双交换相互作用的类型和强度，从而实现对磁性的有效电调控[82,83].

从唯象理论角度分析，此类界面磁电耦合可表示为[82,84]:

$$E_{\mathrm{ME}} = \alpha_{ME} P_0^z M_0, \tag{7}$$

其中，P_0^z表示铁电极化在界面法向的分量，M_0为相邻铁磁层的磁化强度. 这一表达式清晰地揭示了电极化改变通过屏蔽效应直接调控界面磁化的物理过程.

界面电子重构不仅改变局域载流子浓度和轨道占据, 通过自旋相干扩散, 还会诱导铁磁层内形成呈现指数衰减的螺旋型自旋密度分布(图4). 这种“指数螺旋自旋态(exponential spiral spin density)”，包含纵向与横向两种分量，其空间衰减特征分别由$\sqrt{2D_0\tau_{\mathrm{ex}}}$与$\sqrt{D_0\tau_{\mathrm{sf}}}$两个特征长度描述，分别对应屏蔽电子自旋的绝热和非绝热弛豫过程.

除了界面电荷的调控作用外，铁电极化翻转还会通过原子尺度的位移进一步影响轨道能级与电子云分布，从而引发另一种效应——轨道杂化与重构[16,71,81]. 由绝缘铁电体(如$BaTiO_3$)与金属铁磁体(如Fe，CoFe)组成的异质结中, 极化翻转会引起界面原子(尤其是氧离子)的亚埃级位移，从而改变p-d轨道重叠积分[16,81]. 当极化方向指向界面时，Fe–O杂化增强，倾向于占据d_{z^2}轨道；而极化方向远离界面时，杂化减弱，$d_{x^2-y^2}$轨道更稳定. 由于轨道占据直接决定磁各向异性能量(MAE)与自旋-轨道耦合强度，因此极化翻转可实现对磁易轴的可逆、非易失性调控[82,85]. 换言之, 铁电原子的位移可被直接转化为电子分布的变化，为电压调控磁各向异性提供了一种高效途径. 在真实材料体系中，电荷调控与轨道重构往往相互耦合. 极化驱动

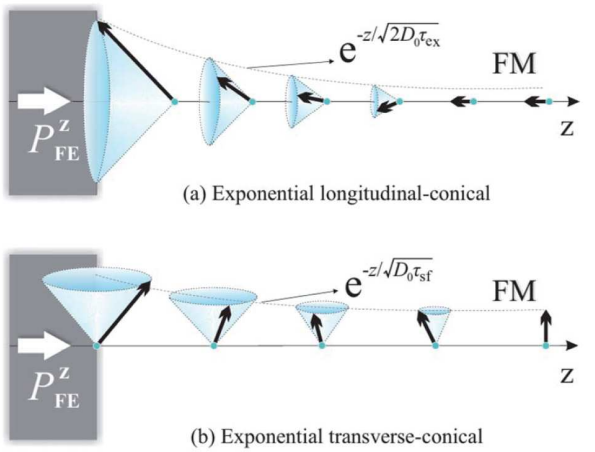

图 4　磁子介导的界面磁电效应. 电极化P_{FE}^Z诱导的屏蔽电子自旋呈现“指数螺旋”分布的相干自旋波激发，(a)和(b) 展示其纵向与横向的空间分布分别满足$e^{-z/\sqrt{2D_0\tau_{ex}}}$和$e^{-z/\sqrt{2D_0\tau_{sf}}}$, 其中, D_0为扩散常数、τ_{ex}为交换弛豫时间、τ_{sf}为自旋翻转弛豫时间. 图片源自文献[82]

Figure 4　Magnon-mediated interfacial magnetoelectric effect. The ferroelectric polarization P_{FE}^Z induces coherent spin-wave excitations with an “exponential spiral” distribution of screening electron spins. (a), (b) show the longitudinal and transverse spatial distributions, which follow $e^{-z/\sqrt{2D_0\tau_{ex}}}$, and $e^{-z/\sqrt{2D_0\tau_{sf}}}$ respectively, where D_0 is the diffusion constant, τ_{ex} is the exchange relaxation time, and τ_{sf} is the spin-flip relaxation time. Adopted from ref. [82].

下的晶格位移不仅改变了界面电荷分布，同时也会通过调节键长键角来改变轨道重叠积分，进而影响自旋交换相互作用. 这种多物理场的协同调控为界面磁电效应的非易失性操控提供丰富的研究维度[71,81,82,86].

近期，界面磁电研究的重要进展之一是自旋-轨道关联效应的电场调控，特别是DMI与自旋轨道力矩(SOT)的电控制. 在Fe/PMN-PT等铁电/铁磁异质结中, 翻转铁电极化会反转界面处的电场方向，从而改变Rashba型自旋-轨道的符号和耦合强度. 实验测量表明，这种调控可使DMI强度产生超过65%的可逆变化, 实现磁手性(chirality)或拓扑磁结构(如畴壁、磁斯格明子)的非易失稳定调控[26].

此外，界面磁电效应还会显著影响电荷-自旋转换效率, 产生反常的、各向异性的自旋轨道力矩响应. 例如，在Co/PMN-PT异质结构中，类阻尼力矩分量随极化翻转发生显著可逆的变化，使磁化翻转能够在极低能耗下实现, 且无需电流注入[87]; 在Fe/MgO异质结中, 自旋转换效率呈现四重对称的各向异性(幅度可达400%)，其物理根源在于局域晶格畸变与自旋轨道耦合的协同增强效应[88].

4.3　磁振子介导的长程磁电效应

在时间维度上，界面磁电效应不仅体现在准静态的磁化翻转过程中，更可延伸至 GHz 频段的磁动力学过程. 这一动态磁电耦合过程可理解为电场扰动经由磁振子(magnon: 自旋波量子)在铁磁体内进行传播与放大的物理效应.

磁振子作为磁有序的集体激发，其性质由铁磁层的各种参数决定. 当铁电极化改变等效磁场或阻尼时，自旋波的传播性质将发生相应调整，从而实现电场对动态磁性的直接调控.

磁振子介导的动态耦合已在多种复合体系中得到实验验证. 图5展示了CoZr/PMN-PT异质结构中电场调控磁动力学的典型实验结果[89]. 通过铁磁共振(FMR)谱测量发现，外加电场可显著改变铁磁层的共振特性. 当电场从0增加至14 kV/cm时, 共振谱线位置与形状发生明显变化, 信号甚至出现符号翻转, 反映出动态磁导率的虚部由正变负. 这种共振特性的电场可调性表明, 通过界面磁电耦合能够向自旋系统有效注入能量，实现磁动力学过程中的能量吸收与损耗的可控切换，是磁振子介导耦合的直接证据. 角分辨FMR实验进一步

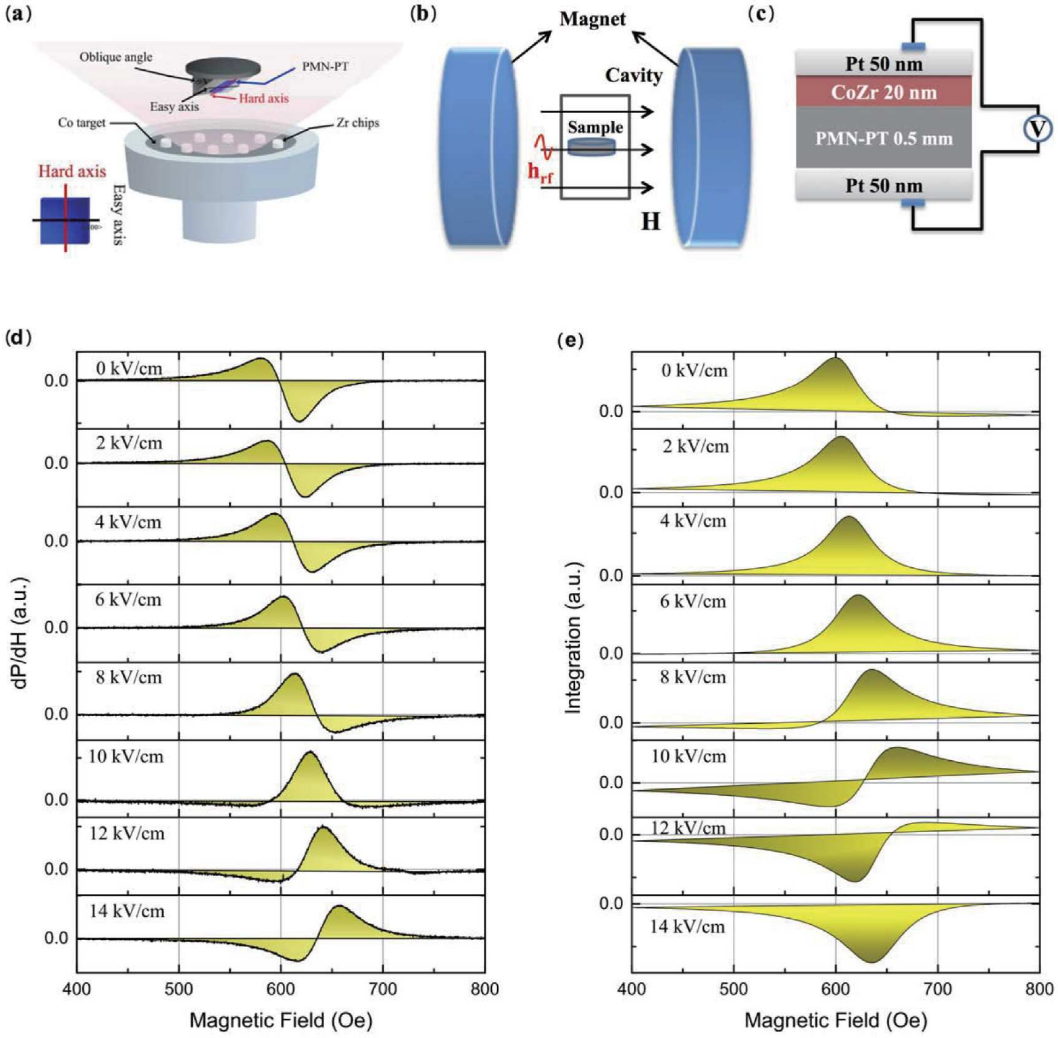

图 5　电场可控的磁动力学. (a) CoZr/PMN-PT复合系统的制备示意图; (b) FMR谱测量装置; (c) 异质结构示意图; (d) 不同电场作用下的室温下的FMR谱, 耗散积分如(e)所示. 图片源自文献[89]

Figure 5　Electric-field-controlled magnetization dynamics. (a) Schematic illustration of the fabrication of the CoZr/PMN-PT composite system; (b) FMR spectroscopy measurement setup; (c) schematic of the heterostructure; (d) room-temperature FMR spectra under different applied electric fields, with the corresponding integrated dissipation shown in (e). Adopted from ref. [89].

揭示了磁电耦合的线性定量特征: 电场诱导的不对称频率偏移源于界面处自旋依赖的电荷屏蔽效应.

类似的电场调控现象在Co/$BaTiO_3$等异质体系中同样得到了证实, 说明了该效应的普适性[90]. 从物理机制而言, 电极化翻转可调制界面磁各向异性场, 改变自旋波色散关系; 电荷重构影响界面阻尼系数, 调控自旋波耗散特性; 轨道重构调整DMI, 调制自旋波手性传播. 这一动态磁电耦合效应作用范围可突破原子级静电屏蔽效应的限制, 实现微米尺度的长程磁电耦合, 其工作频段直接覆盖微波技术应用的GHz范围, 为开发电场可调的磁子器件提供了物理基础[91].

针对Fe/PMN-PT异质结构的厚度依赖性的研究, 揭示了磁振子介导界面磁电效应的作用范围这一关键科学问题[92]. 实验结果表明, 电场对磁化强度的有效调控深度可达约9纳米, 证明该效应并非局限于原子级静电屏蔽区域, 而是通过磁振子传播实现的非局域长程耦合. 在外延生长的Co/PMN-PT体系中, 铁磁共振测量发现, 在相反铁电极化状态下的共振场的偏移可达120 Oe, 证实了磁各向异性能的非易失电调制[93]. 这些发现确立了电子与轨道重构机制通过磁振子传导将磁电效应扩展至纳米尺度的物理图像.

5　拓扑磁性的电调控

拓扑磁性, 包括斯格明子、半子、双半子(bimeron)等, 作为具有拓扑保护特性的信息载体, 在新一代自旋电子器件中展现出巨大的应用前景[3,20,24,27,94]. 近年来, 通过界面效应和非共线自旋构型的“涌现极化(emergent polarization)”等磁电相互作用, 成功实现了对拓扑磁结构的直接电控制. 特别是通过(类)DMI的调控策略, 可对磁结构的拓扑性质(极性/手性)实现独立、非破坏性且高重复度的超快、低能耗控制.

大量实验结果表明, 外加电场通过调制界面处的自旋-轨道耦合, 可以改变DMI的手性和作用强度[21–23,95,96]. 借助这一效应, 可以在无电流注入的条件下, 实现拓扑自旋结构的可逆生成、湮灭与移动, 从根本上规避电流驱动方案中焦耳热引起的能量损耗等问题. 基于电压的拓扑磁结构调控不仅具有响应快(可达太赫兹频率)、操作非破坏、可扩展性等显著优势, 也为后CMOS时代开发基于拓扑磁结构的非易失存储、逻辑运算及神经形态计算等新兴应用开辟了新的技术路线[2,23,92].

5.1　电压可控的DMI力矩

在微观层面上, DMI的产生需要空间反射对称性破缺与自旋轨道耦合效应的共同作用. 在具有中心对称性的晶体结构中, 每一对通过非磁性原子连接的磁性原子之间都存在反演中心, 因此反对称交换项$H_{\mathrm{DMI}}=\mathbf{D}_{ij}\cdot(\mathbf{S}_i\times\mathbf{S}_j)$严格为零. 然而, 在界面或表面区域, 结构对称性的天然缺失与自旋-轨道耦合的共同作用将产生非零的DMI矢量, 其具体方向由电子结构决定[97].

根据Moriya定则, DMI矢量遵循[98]: $\mathbf{D}_{ij}\propto\mathbf{e}_{ij}\times\mathbf{n}$, 其中, $\mathbf{e}_{ij}$为键方向, $\mathbf{n}$为结构的极性轴(在界面体系中通常为法线方向). 这种矢量关系意味着DMI倾向于在同时垂直于$\mathbf{e}_{ij}$和$\mathbf{n}$的方向上形成手性自旋排布, 从而稳定螺旋磁序或斯格明子等非共线磁结构.

在铁电/铁磁异质结构中, 铁电极化P提供了一个电场可调的对称性破缺源. 当外加电场翻转铁电极化时, 界面局域电场随之反转, 从而调节轨道杂化和自旋-轨道耦合效应, 最终实现对DMI常数的符号与大小的调制. 这一机制已在多种金属与氧化物异质结中得到实验验证, 为拓扑磁结构的电压可控生成与湮灭提供了物理基础[20]. 基于电压可控DMI的“DMI力矩(DMI torque)”机制展现出显著的调控优势[21]. 如图6所示, 当外加电场脉冲反转铁电极化时, 界面DMI常数D的符号随之翻转, 进而诱导自旋螺旋手性从顺时针(clockwise)向逆时针(anticlockwise)转变, 同时伴随着斯格明子的持续膨胀. 当DMI力矩达到临界值时, 斯格明子结构将被解离, 系统转变为反向磁化的准均匀铁磁态, 实现零外磁场下的垂直磁化反转. 该现象在$CuCrP_2Se_6$等二维多铁材料中已通过第一性原理计算与微磁学模拟得到验证, 为非易失存储与类脑计算提供了不同于自旋转移力矩(STT)和自旋轨道力矩的高效替代方案.

在面内磁化体系中, 通过电压控制双半子力矩同样可实现超低功耗的磁化操控[95]. 在此机制下, 磁性双半子作为自旋角动量传递媒介, 其功能类似于STT/SOT技术中的自旋流, 但完全由电场驱动, 有效克服了面内磁化材料在稳定性和操作功耗方面的技术瓶颈, 为自旋电子学器件的材料设计提供了更大的自由度.

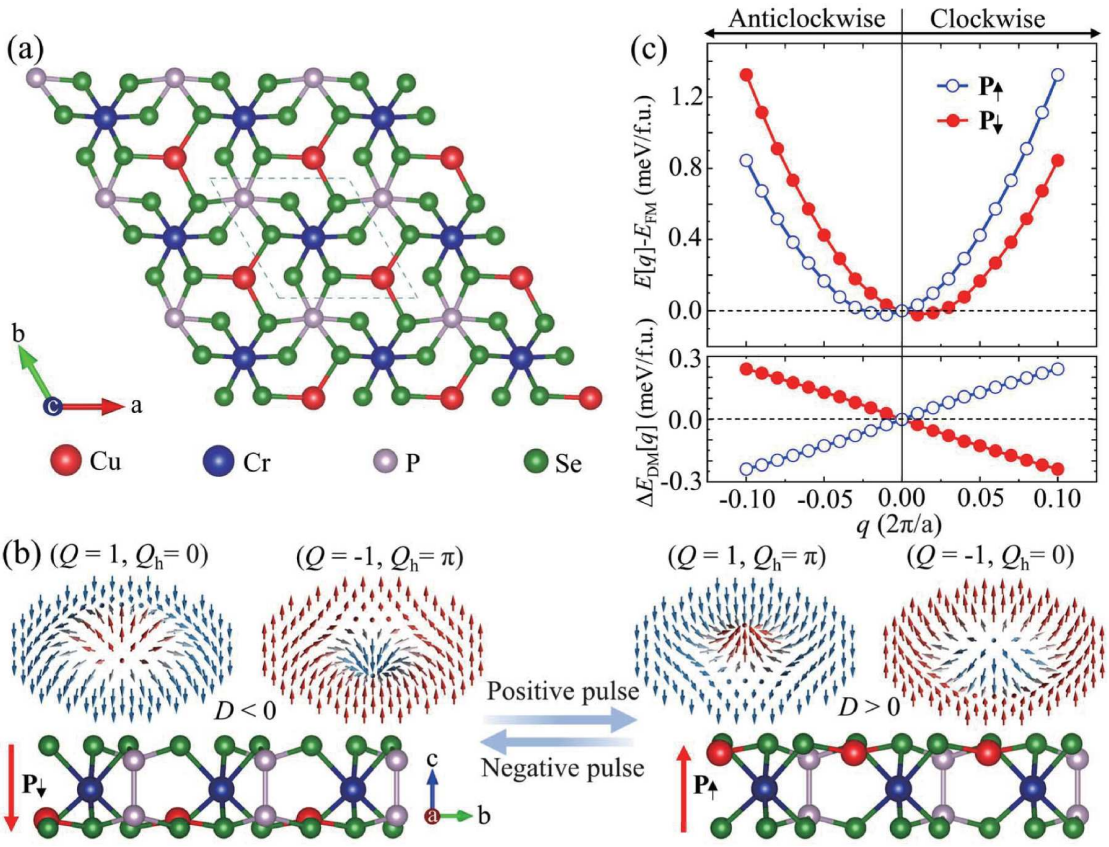

图 6　磁斯格明子的电场脉冲操控. (a) $CuCrP_2Se_6$晶格结构俯视图. (b) 电压脉冲操控的$CuCrP_2Se_6$极化切换示意图. DMI常数D的符号随极化翻转, 从而使磁斯格明子可在(Q=1/−1, Q_h=0/π)与(Q=1/−1, Q_h=π/0)两种状态之间相互切换. (c) $CuCrP_2Se_6$自旋螺旋能量E[**q**]与DMI能量ΔE_{DMI}(**q**)随自旋螺旋矢量**q**的变化情况. 蓝色线和红色线分别对应极化向上和向下的情况. 图片源自文献[21]

Figure 6　Electric-field-pulse control of magnetic skyrmions. (a) Top view of the crystal structure of $CuCrP_2Se_6$. (b) Schematic illustration of polarization switching in $CuCrP_2Se_6$ controlled by voltage pulses. The sign of the DMI constant D reverses with polarization switching, enabling the transformation of magnetic skyrmions between (Q=1/−1, Q_h=0/π) and (Q=1/−1, Q_h=π/0). (c) Spin-spiral energy E[**q**]and DMI energy ΔE_{DMI}(**q**) of $CuCrP_2Se_6$ as functions of the spin-spiral vector **q**. Blue and red curves correspond to upward and downward polarization states, respectively. Adopted from ref. [21].

5.2　拓扑磁结构的超快动力学

除了磁化翻转, 电场对拓扑结构的调控可延伸至动态与超快范围. 研究表明, 皮秒级电场脉冲或太赫兹辐射可在亚皮秒时间尺度上精确调控磁涡旋的手性与极性, 同时保持其拓扑结构的完整性[23]. 这一效应的物理基础源于逆DMI效应: 磁涡旋的非共线自旋排布会诱导产生局域电极化$\mathbf{P}\propto\mathbf{e}_{ij}\times(\mathbf{S}_i\times\mathbf{S}_j)$, 它与外电场$E$通过$-E\cdot P$形成有效耦合, 从而对涡旋施加有效力矩, 实现快速且可逆的调控. 这种非破坏性、高相干性的局域控制为开发高频响应与基于涡旋的非易失信息处理开辟了新的技术路径.

除了涡旋与斯格明子等手性磁结构外, 电场对Néel型磁半子(具有半整数拓扑荷的磁性孤子)的调控也在最近成为超快自旋电子学与量子自旋电子学的重点前沿方向. 由于量子限域效应的存在, 半子可以在量子效应开始占主导地位的纳米圆盘(半径约2 nm)中稳定存在, 其面密度理论极限可达10^{12}–10^{13} bytes/cm^2, 为超高密度信息存储提供了理想载体[22].

半子的极化方向可作为稳定的二能级系统, 对应量子计算中的$|0\rangle$与$|1\rangle$. 皮秒级的电场脉冲序列可实现四种不同半子状态之间的可控切换, 这种操控源于电场对DMI的有效调节:

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{int}} + \zeta E_z, \tag{8}$$

其中, D_{int}表示磁性多层膜的本征界面DMI, ζ为电控系

数, E_z为外加电场.

具体的调控可分为两种模式. 第一种是易失性切换(volatile switching), 通过阶跃状电压脉冲驱动半子在基态与激发态之间周期跃迁. 这种过程可作为逻辑运算单元, 其激发态寿命约100 ps, 在此过程中还会伴随携带轨道角动量的自旋波辐射, 展现出以磁振子为载体的信息编码潜力; 第二种是非易失性切换(nonvolatile switching), 通过半周期脉冲(HCP)实现体系在两个简并基态之间的跃迁. 切换完成后半子保持在新的基态中, 为高密度存储与可重构逻辑门提供了可行方案[22].

5.3　近场磁电镊子

相较于全局的电场控制, 实现对单个拓扑磁结构输运的精确、局域化操控是构建高密度、可寻址自旋电子器件的关键. 这要求在纳米尺度上产生并施加可控的局部电场, 通常需要借助扫描探针或特定设计电极结构来实现.

一种有效的方案是利用带偏压的导电纳米探针在样品表面产生局域的近场电势, 形成作用于拓扑磁结构的等效“光镊(optical tweezer)” (图7)[99,100]. 通过这种方式, 可以原位实现对基底上磁结构的俘获、跟踪与位移操作. 与依赖电流驱动的方式相比, 这种近场操控能耗极低且无侵入性, 还能有效抑制由拓扑霍尔效应导致的磁涡旋或斯格明子的横向漂移. 通过精确调节探针近场的空间分布, 可实现对不同拓扑荷数的磁结构组态进行有选择的生成、俘获和释放, 在纳米尺度上实现拓扑信息单元的选址与操作, 构建可编程的势场环境, 为开发基于单个拓扑磁结构的高密度逻辑门与可编程信息处理器件提供理论支撑.

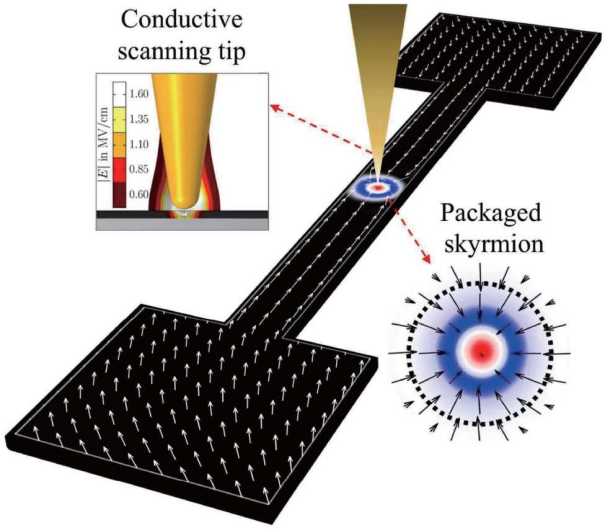

图 7　近场磁电镊子示意图. 加偏压的导电扫描探针位于纳米厚绝缘磁性条带上方的亚纳米距离处. 条带沉积在导电基底上. 探针激发的非均匀近场与拓扑磁结构耦合, 使其能够被跟踪和操控. 放大图展示了探针周围计算得到的电场分布

Figure 7　Schematic illustration of near-field magnetoelectric tweezers. A biased conductive scanning probe is positioned at a sub-nanometer distance above a nanoscale-thick insulating magnetic stripe deposited on a conductive substrate. The inhomogeneous near field induced by the probe couples to the magnetic texture, enabling its tracking and manipulation. The enlarged view shows the calculated electric field distribution around the probe.

6　讨论和展望

磁电效应的研究不仅深化了人们对凝聚态系统中多物理自由度耦合机制的理解, 也为新一代多态、多场可控信息技术(感、存、算等)的应用提供了丰富的物理体系. 从对称性角度, 实现高效磁电耦合的核心在于同时打破空间反射对称性($\mathcal{P}$)与时间反演对称性($\mathcal{T}$). 然而, 传统材料受限于自身固有的晶体结构, 难以改变或灵活调控其母体的对称性, 导致磁电效应多表现为间接耦合模式, 且仅在有限材料体系中得以实现.

表2系统比较了三类典型多铁材料体系的关键性能参数, 揭示出各体系的鲜明特征: Type-I多铁体具有高相变温度与大电极化强度, 但磁电耦合较弱; Type-II多铁体极化量级较小, 却具备强本征耦合与快速响应特性, 适合基础机理研究; 复合异质结则凭借可设计性高、室温可用等优势, 为低功耗电控磁性提供了工程化路径, 但其耦合受限于界面区域且对界面质量极为敏感.

对单相多铁体而言, 核心挑战在于如何协同整合Type-I体系的高相变温度优势与Type-II体系的强本征耦合特性, 开发兼具高工作温度与磁电同源的新体系. 在复合多铁异质结构方面, 提升界面磁电耦合效率与稳定性是实现器件化应用的关键, 这需要对界面原子构型、电荷分布及轨道重构等微观过程实现精确调控.

未来研究可通过第一性原理计算、机器学习等方法辅助新材料设计, 开发具有室温强耦合特性的多铁

表 2　典型的多铁性材料体系

Table 2　Typical multiferroic material systems

材料体系	典型代表	相变温度 (T_C/T_N)	电极化(P)与磁化强度(M)大小	磁电耦合强度	优势	局限
Type-I	BFO, $YMnO_3$, Aurivillius	高	P大, M小	弱(间接)	铁电性强、相变温度高	磁电耦合弱
Type-II	$Ba_2CoGe_2O_7$, $TbMnO_3$	低	P小, M通常较小(多为AFM)	强(本征)	强本征磁电耦合	温度低、不易调控
异质结	Co/PZT, LSMO/BTO	取决于FE/FM层	取决于FE/FM层, 可调控	强(可调控)	可设计性强, 室温可用	磁电耦合局限在界面上

体系; 利用先进表征技术, 在原子尺度解析界面耦合的主导物理因素及其动态过程; 探索基于拓扑磁结构的量子比特电场操控机制, 开发磁电效应主导的量子信息处理模式. 同时, 电控磁存储、可编程微波器件、逻辑单元、传感器及类脑计算架构等基于磁电耦合的器件正成为下一代高能效信息技术的重要突破口. 随着对晶格-轨道-自旋耦合的深入理解, 多铁性材料及其异质结有望在存储、射频通信、能量转换及量子信息处理等领域实现实质性应用. 这些研究方向的突破将不仅深化对多铁物理的认识, 更将为开发下一代低功耗、多功能的自旋(波)电子器件提供物理基础, 推动信息技术向更高能效、更强功能的方向发展.

参考文献

1 Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, et al. The evolution of multiferroics. Nat Rev Mater, 2016, 1: 16046
2 Spaldin N A, Ramesh R. Advances in magnetoelectric multiferroics. Nat Mater, 2019, 18: 203–212
3 Žutić I, Fabian J, Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications. Rev Mod Phys, 2004, 76: 323–410
4 Liang X, Matyushov A, Hayes P, et al. Roadmap on magnetoelectric materials and devices. IEEE Trans Magn, 2021, 57: 1–57
5 Spaldin N A. Multiferroics beyond electric-field control of magnetism. Proc R Soc A, 2020, 476: 20190542
6 Martins P, Brito-Pereira R, Ribeiro S, et al. Magnetoelectrics for biomedical applications: 130 years later, bridging materials, energy, and life. Nano Energy, 2024, 126: 109569
7 Dong S, Liu J M, Cheong S W, et al. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: Symmetry, entanglement, excitation, and topology. Adv Phys, 2015, 64: 519–626
8 Hill N A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? J Phys Chem B, 2000, 104: 6694–6709
9 Mostovoy M. Multiferroics: Different routes to magnetoelectric coupling. npj Spintronics, 2024, 2: 18
10 Kimura T, Goto T, Shintani H, et al. Magnetic control of ferroelectric polarization. Nature, 2003, 426: 55–58
11 Tokura Y, Seki S, Nagaosa N. Multiferroics of spin origin. Rep Prog Phys, 2014, 77: 076501
12 Sergienko I A, Şen C, Dagotto E. Ferroelectricity in the magnetic E-phase of orthorhombic perovskites. Phys Rev Lett, 2006, 97: 227204
13 Sergienko I A, Dagotto E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. Phys Rev B, 2006, 73: 094434
14 Katsura H, Nagaosa N, Balatsky A V. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. Phys Rev Lett, 2005, 95: 057205
15 Arima T. Spin-driven ferroelectricity and magneto-electric effects in frustrated magnetic systems. J Phys Soc Jpn, 2011, 80: 052001
16 Duan C G, Velev J P, Sabirianov R F, et al. Tailoring magnetic anisotropy at the ferromagnetic/ferroelectric interface. Appl Phys Lett, 2008, 92: 122905
17 Hu J M, Chen L Q, Nan C W. Multiferroic heterostructures integrating ferroelectric and magnetic materials. Adv Mater, 2016, 28: 15–39
18 Ramesh R, Spaldin N A. Multiferroics: Progress and prospects in thin films. Nat Mater, 2007, 6: 21–29
19 Tao A, Jiang Y, Chen S, et al. Ferroelectric polarization and magnetic structure at domain walls in a multiferroic film. Nat Commun, 2024, 15: 6099
20 Mochizuki M, Seki S. Dynamical magnetoelectric phenomena of multiferroic skyrmions. J Phys-Condens Matter, 2015, 27: 503001
21 Yu D, Ga Y, Liang J, et al. Voltage-controlled Dzyaloshinskii-Moriya interaction torque switching of perpendicular magnetization. Phys Rev Lett, 2023, 130: 056701

22 Kang J, Yu D, Li Y, et al. Ultrafast manipulation of Néel-type merons using electric field pulses. Appl Phys Lett, 2025, 126: 012403
23 Yu D, Kang J, Berakdar J, et al. Nondestructive ultrafast steering of a magnetic vortex by terahertz pulses. NPG Asia Mater, 2020, 12: 36
24 Sharma V K, Okullo A, Garner J, et al. Skyrmions: A review on materials perspective for future electronic devices. arXiv, 2402.01503, 2024
25 Ponet L, Artyukhin S, Kain T, et al. Topologically protected magnetoelectric switching in a multiferroic. Nature, 2022, 607: 81–85
26 Liu F, Wang Y, Gao C, et al. Ferroelectric switching of Dzyaloshinskii-Moriya interaction. Phys Rev B, 2025, 111: L220408
27 Verbeeck J, Tian H, Schattschneider P. Production and application of electron vortex beams. Nature, 2010, 467: 301–304
28 Yan H, Feng Z, Qin P, et al. Electric-field-controlled antiferromagnetic spintronic devices. Adv Mater, 2020, 32: 1905603
29 Yu P. Revolutions of multiferroic materials. npj Spintronics, 2025, 3: 9
30 Wojdeł J C, Hermet P, Ljungberg M P, et al. First-principles model potentials for lattice-dynamical studies: General methodology and example of application to ferroic perovskite oxides. J Phys: Condens Matter, 2013, 25: 305401
31 Lottermoser T, Meier D. A short history of multiferroics. Phys Sci Rev, 2021, 6: 20200032
32 Xia L, Tybell T, Selbach S M. First principles study of bismuth vacancy formation in (111)-strained $BiFeO_3$. Materials, 2024, 17: 5397
33 Carranza-Celis D, Cardona-Rodríguez A, Narváez J, et al. Control of multiferroic properties in $BiFeO_3$ nanoparticles. Sci Rep, 2019, 9: 3182
34 Tabares-Muñoz C, Rivera J P, Bezinges A, et al. Measurement of the quadratic magnetoelectric effect on single crystalline $BiFeO_3$. Jpn J Appl Phys, 1985, 24: 1051
35 Yakout S M. Spintronics and innovative memory devices: A review on advances in magnetoelectric $BiFeO_3$. J Supercond Novel Magn, 2021, 34: 317–338
36 Catalan G, Scott J F. Physics and applications of bismuth ferrite. Adv Mater, 2009, 21: 2463–2485
37 Rovillain P, de Sousa R, Gallais Y, et al. Electric-field control of spin waves at room temperature in multiferroic $BiFeO_3$. Nat Mater, 2010, 9: 975–979
38 Zhang M, Shi Y, Koval V, et al. Direct magnetoelectric coupling from magnetically/ferroelectrically active cation in low-symmetry octahedron. Phys Rev B, 2025, 112: 054423
39 Zhan L Y, Zhou Y, Li N, et al. A high working temperature multiferroic induced by inverse temperature symmetry breaking. J Am Chem Soc, 2024, 146: 5414–5422
40 Tajima S, Masuda H, Nii Y, et al. A high-temperature multiferroic $Tb_2(MoO_4)_3$. Commun Mater, 2024, 5: 267
41 Lee J H, Fang L, Vlahos E, et al. A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin-lattice coupling. Nature, 2010, 466: 954–958
42 Li Z, Tao K, Ma J, et al. $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_{2.5}Nb_{0.25}(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.25}O_{12}$, a single phase room temperature multiferroic. J Mater Chem C, 2018, 6: 2733–2740
43 Shi Y, Koval V, Jia C. Dynamic magnetoelectric effect in bismuth-layer structured Aurivillius ceramics. Appl Phys Lett, 2024, 124: 182903
44 Benedek N A, Fennie C J. Hybrid improper ferroelectricity: A mechanism for controllable polarization-magnetization coupling. Phys Rev Lett, 2011, 106: 107204
45 Meng K, Li W, Tang X G, et al. A review of a good binary ferroelectric ceramic: $BaTiO_3$-$BiFeO_3$. ACS Appl Electron Mater, 2021, 4: 2109–2145
46 Sun B, Zhou G, Sun L, et al. ABO_3 multiferroic perovskite materials for memristive memory and neuromorphic computing. Nanoscale Horiz, 2021, 6: 939–970
47 Lu C, Wu M, Lin L, et al. Single-phase multiferroics: New materials, phenomena, and physics. Natl Sci Rev, 2019, 6: 653–668
48 Mostovoy M. Ferroelectricity in spiral magnets. Phys Rev Lett, 2006, 96: 067601
49 Arima T. Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order. J Phys Soc Jpn, 2007, 76: 073702
50 Murakawa H, Onose Y, Miyahara S, et al. Ferroelectricity induced by spin-dependent metal-ligand hybridization in $Ba_2CoGe_2O_7$. Phys Rev Lett, 2010, 105: 137202
51 Shen S P, Sun Y. Magnetoelectric multiferroicity and quantum paraelectricity in hexaferrites. Sci China-Phys Mech Astron, 2019, 62: 47501
52 Kimura T. Magnetoelectric hexaferrites. Annu Rev Condens Matter Phys, 2012, 3: 93–110
53 Liu X, Hu T, Zhang Y, et al. Flexomagnetoelectric effect in Sr_2IrO_4 thin films. Phys Rev Lett, 2024, 133: 156505
54 Wang F, Zhou Y, Shen X, et al. Magnetoelectric coupling and cross control in two-dimensional ferromagnets. Phys Rev Appl, 2023, 20: 064011
55 Sun Z, Su Y, Zhi A, et al. Evidence for multiferroicity in single-layer $CuCrSe_2$. Nat Commun, 2024, 15: 4252
56 Liu C, Ren W, Picozzi S. Spin-chirality-driven multiferroicity in van der waals monolayers. Phys Rev Lett, 2024, 132: 086802

57 Park C B, Shahee A, Kim K T, et al. Observation of spin-induced ferroelectricity in a layered van der waals antiferromagnet $CuCrP_2S_6$. Adv Elect Mater, 2022, 8: 2101072

58 Liu M, Sun N X. Voltage control of magnetism in multiferroic heterostructures. Phil Trans R Soc A, 2014, 372: 20120439

59 Chapon L C, Blake G R, Gutmann M J, et al. Structural anomalies and multiferroic behavior in magnetically frustrated $TbMn_2O_5$. Phys Rev Lett, 2004, 93: 177402

60 Kaushik S D, Rayaprol S, Saha J, et al. Magnetoelectric coupling in Ca_3CoMnO_6. J Appl Phys, 2010, 108: 084106

61 Jia C, Onoda S, Nagaosa N, et al. Bond electronic polarization induced by spin. Phys Rev B, 2006, 74: 224444

62 Jia C, Onoda S, Nagaosa N, et al. Microscopic theory of spin-polarization coupling in multiferroic transition metal oxides. Phys Rev B, 2007, 76: 144424

63 Kimura T, Lawes G, Goto T, et al. Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic $RMnO_3$ (R=Gd, Tb, and Dy). Phys Rev B, 2005, 71: 224425

64 Dong S, Xiang H, Dagotto E. Magnetoelectricity in multiferroics: A theoretical perspective. Natl Sci Rev, 2019, 6: 629–641

65 Huang J C, Ding Y H, Liu X Q, et al. Room-temperature low-field magnetoelectric effects in hexaferrite $Ba_{0.5}Sr_{2.5}Co2Fe_{24}O_4$. Phys Rev B, 2025, 111: 245112

66 Zhou Y, Ye H, Zhang J, et al. Double-leaf Riemann surface topological converse magnetoelectricity. Phys Rev B, 2024, 110: 054424

67 Wang F, Senthil T. Twisted hubbard model for Sr_2IrO_4: Magnetism and possible high temperature superconductivity. Phys Rev Lett, 2011, 106: 136402

68 Ma J, Hu J, Li Z, et al. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films. Adv Mater, 2011, 23: 1062–1087

69 Hu J M, Duan C G, Nan C W, et al. Understanding and designing magnetoelectric heterostructures guided by computation: Progresses, remaining questions, and perspectives. npj Comput Mater, 2017, 3: 18

70 Wang Y, Hu J, Lin Y, et al. Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures. NPG Asia Mater, 2010, 2: 61–68

71 Duan C G, Velev J P, Sabirianov R F, et al. Surface magnetoelectric effect in ferromagnetic metal films. Phys Rev Lett, 2008, 101: 137201

72 Nan C W, Bichurin M I, Dong S, et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. J Appl Phys, 2008, 103: 031101

73 Pradhan D K, Kumari S, Rack P D. Magnetoelectric composites: Applications, coupling mechanisms, and future directions. Nanomaterials, 2020, 10: 2072

74 Hu J M, Nan C W, Chen L Q. Size-dependent electric voltage controlled magnetic anisotropy in multiferroic heterostructures: Interface-charge and strain comediated magnetoelectric coupling. Phys Rev B, 2011, 83: 134408

75 Livesey K L. Strain-mediated magnetoelectric coupling in magnetostrictive/piezoelectric heterostructures and resulting high-frequency effects. Phys Rev B, 2011, 83: 224420

76 Begué A, Ciria M. Strain-mediated giant magnetoelectric coupling in a crystalline multiferroic heterostructure. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13: 6778–6784

77 Guo H L, Li H M, Li X D, et al. The effect of substrate clamping on laminated magnetoelectric composite. Z für Naturforsch A, 2011, 66: 489–494

78 Chatterjee S, Yadav K, Mondal N, et al. Interfacial strain induced giant magnetoresistance and magnetodielectric effects in multiferroic BCZT/LSMO thin film heterostructures. J Appl Phys, 2024, 135: 184101

79 Chen A, Piao H, Ji M, et al. Using dipole interaction to achieve nonvolatile voltage control of magnetism in multiferroic heterostructures. Adv Mater, 2021, 33: 2105902

80 Zhou Z, Howe B M, Liu M, et al. Interfacial charge-mediated non-volatile magnetoelectric coupling in $Co_{0.3}Fe_{0.7}/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$/Nb:$SrTiO_3$ multiferroic heterostructures. Sci Rep, 2015, 5: 7740

81 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

82 Jia C L, Wei T L, Jiang C J, et al. Mechanism of interfacial magnetoelectric coupling in composite multiferroics. Phys Rev B, 2014, 90: 054423

83 Valencia S, Crassous A, Bocher L, et al. Interface-induced room-temperature multiferroicity in $BaTiO_3$. Nat Mater, 2011, 10: 753–758

84 Chotorlishvili L, Jia C, Rata D A, et al. Magnonic magnetoelectric coupling in ferroelectric/ferromagnetic composites. Physica Status Solidi (b), 2020, 257: 1900750

85 Radaelli G, Petti D, Plekhanov E, et al. Electric control of magnetism at the Fe/$BaTiO_3$ interface. Nat Commun, 2014, 5: 3404
86 Rondinelli J M, Stengel M, Spaldin N A. Carrier-mediated magnetoelectricity in complex oxide heterostructures. Nat Nanotech, 2008, 3: 46–50
87 Liu F, Jin Y, Zhao Y, et al. Giant anomalous charge-spin conversion at Co/Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-$Pb_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ interfaces. Appl Phys Lett, 2022, 121: 022404
88 Liu F, Yao J, Jia C, et al. Giant anisotropy of charge-to-spin conversion in Fe films with fourfold-symmetric anisotropy. Phys Rev Appl, 2023, 19: 044009
89 Jia C, Wang F, Jiang C, et al. Electric tuning of magnetization dynamics and electric field-induced negative magnetic permeability in nanoscale composite multiferroics. Sci Rep, 2015, 5: 11111
90 Sukhov A, Jia C L, Chotorlishvili L, et al. Angular dependence of ferromagnetic resonance as indicator of the nature of magnetoelectric coupling in ferromagnetic-ferroelectric heterostructures. Phys Rev B, 2014, 90: 224428
91 Jiang C, Jia C, Wang F, et al. Transformable ferroelectric control of dynamic magnetic permeability. Phys Rev B, 2018, 97: 060408
92 Zhou C, Shen L, Liu M, et al. Long-range nonvolatile electric field effect in epitaxial Fe/Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ heterostructures. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1707027
93 Zhou C, Shen L, Liu M, et al. Strong nonvolatile magnon-driven magnetoelectric coupling in single-crystal Co/$[PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3]_{0.71}[PbTiO_3]_{0.29}$ heterostructures. Phys Rev Appl, 2018, 9: 014006
94 Tokura Y, Kanazawa N. Magnetic skyrmion materials. Chem Rev, 2020, 121: 2857–2897
95 Yu D, Ga Y, Li P, et al. Voltage-controlled bimeron-torques switching of in-plane magnetization. Phys Rev Lett, 2024, 133: 206701
96 Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. Nat Nanotech, 2010, 5: 143–147
97 Dzyaloshinsky I. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics. J Phys Chem Solids, 1958, 4: 241–255
98 Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. Phys Rev, 1960, 120: 91–98
99 Yu D, Sui C, Schulz D, et al. Nanoscale near-field steering of magnetic vortices. Phys Rev Appl, 2021, 16: 034032
100 Wang X G, Chotorlishvili L, Dugaev V K, et al. The optical tweezer of skyrmions. npj Comput Mater, 2020, 6: 140

Intrinsic magnetoelectric effects through PT symmetry breaking

MA MingYu[1], LI YaoJin[2], YU DongXing[1], JIANG ChangJun[1] & JIA ChengLong[1*]

[1] *School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*
[2] *School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China*
**Corresponding author (email: cljia@lzu.edu.cn)*

Magnetoelectric multiferroic materials, which simultaneously host ferroelectric and magnetic orders, continue to attract tremendous research interest due to their intriguing fundamental physics and potential for scalable, energy-efficient devices exploiting the magnetoelectric (ME) coupling between magnetic moments and electric dipoles. Achieving practical ME coupling requires breaking of both spatial inversion ($\mathcal{P}$) and time-reversal ($\mathcal{T}$) symmetries at the macroscopic level, rather than merely at the level of fundamental interactions, thereby allowing external control and engineering. In this review, we briefly introduce the background and classification of multiferroics and summarize recent advances in magnetoelectric multiferroic systems, with particular emphasis on $\mathcal{PT}$ symmetries, coupling mechanisms, and ordered patterns. These developments provide valuable insights and promising opportunities for discovering and designing materials with strong magnetoelectric coupling.

multiferroics, magnetoelectric interaction, $\mathcal{PT}$ symmetry

PACS: 75.85.+t, 77.55.Nv, 85.80.Jm, 11.30.Qc

doi: 10.1360/SSPMA-2025-0525