arXiv:2303.00513v1 [cond-mat.mtrl-sci] 1 Mar 2023

Hidde n阶以及铬$_2$O$_3$ 和 α-铁$_2$O中的（反）磁电效应

Xanthe H. Verbeek、* Andrea Urru 和 Nicola A. Spaldin
Materials Department, ETH Zürich, 8093 Zürich, Switzerland（日期：2023年11月14日）

我们展示了铬$_2$O$_3$ 及其铁基类似物 α-铁$_2$O$_3$中隐蔽的磁电多极有序的计算结果。首先，我们讨论此类隐蔽多极矩的阶数与线性磁电效应之间的联系。随后，我们展示了原型磁电材料铬$_2$O$_3$, 和中心对称 α-铁$_2$O$_3$, 中隐蔽的反铁磁有序磁电多极矩的存在；后者与铬$_2$O$_3$, 具有相同的晶体结构，但磁偶极有序不同。进而，我们预测了反磁电效应：在外电场作用下，局域磁偶极矩沿相反方向感生，从而形成额外的反铁磁序。我们利用第一性原理计算证实了所预测的感生磁矩。我们的结果证明，即使在中心对称材料中也存在隐蔽的磁电多极矩，从而产生局域线性磁电响应；而在中心对称材料中，由于对称性原因，整体体相线性磁电效应是被禁止的。

磁电（ME）材料在施加外部电场 M 时会表现出磁化强度的净变化 $\mathcal{E}$ ，反之亦然，在磁场 P $\mathcal{H}$ [1]存在时会改变其电极化。这些材料一直是活跃的研究对象 [2–4], ，因为磁性与电性自由度的耦合具有潜在的实用价值，已提出的应用包括低能耗存储器件、传感器和晶体管 [5, 6]。磁电响应的最低阶线性贡献 [7], 要求同时打破空间反演和时间反演对称性，已被证实与磁电多极矩的微观有序 [8–12], 相关；磁电多极矩是磁化密度的奇宇称二阶多极矩 $\boldsymbol{\mu}$（$\boldsymbol{r}$）。在不可约球面形式下，磁电多极矩包括标量磁电单极子（a）、磁电环形矩矢量（$\boldsymbol{t}$）以及磁电四极张量（q）。

$$a = \frac{1}{3}\int \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{r})d^3\boldsymbol{r}, \tag{1}$$

$$t_i = \frac{1}{2}\int [\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{r})]_i\, d^3\boldsymbol{r}, \tag{2}$$

$$q_{ij} = \frac{1}{2}\int \left[r_i\mu_j(\boldsymbol{r}) + r_j\mu_i(\boldsymbol{r}) - \frac{2}{3}\delta_{ij}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{r})\right]d^3\boldsymbol{r}, \tag{3}$$

它们分别对应于磁电多极张量的迹、反对称部分和对称无迹部分 [12],，其定义为

$$\mathcal{M}_{ij} = \int r_i\mu_j(\boldsymbol{r})d^3\boldsymbol{r}. \tag{4}$$

磁电多极矩为理解和预测线性磁电效应提供了一种途径，使我们能够从微观环境出发进行分析，因为它们与线性磁电张量 α_{ij} 一一对应。该张量定义为 $\alpha_{ij} = \mu_0\partial M_j/\partial\mathcal{E}_i|_{\mathcal{H}}$，其中 μ_0 为真空磁导率。具体而言，单极矩 a 和$q_{x^2-y^2}$、 q_{z^2}四极矩分别解释了对角各向同性和各向异性的线性磁电效应，而环矩 t_i 以及 q_{xy}、 q_{xz}和 q_{yz} 四极矩则分别与非对角反对称和对称线性磁电效应相关。类似地，二阶磁电效应可由更高阶的磁多极矩——磁八极矩 [13]——来描述。 $\mathcal{M}_{ij}$ 可分为局部原子位点贡献（下文将重点讨论）以及依赖于原点且具有多值性的贡献，后者以原子位置与磁矩的乘积表示 [12]。在线性磁电材料中，时间反演和空间反演对称性同时破缺，使局部磁电多极矩能够形成铁性有序，与体相净磁电效应相一致。允许呈铁性有序的磁电多极矩集合由磁点群对称性决定。对称性也可能允许局部磁电多极矩呈反铁磁有序[12, 14], ，尽管它们不会对磁电张量产生任何净贡献。然而，在中心对称磁性材料中，原则上它们应构成最低阶的局域磁电响应，即便对称性禁止净磁电效应。

在本工作中，我们分析了同构材料 Cr_2O_3 和 α-Fe_2O_3 （以下称为 Fe_2O_3）中多极序与局域原子磁电响应之间的联系。两种材料均采用刚玉结构，具有中心对称点群 $\bar{3}$m（空间群 R$\bar{3}$c），并且分别在 307 K [15, 16] 和 263 K [17–19], 以下为易轴反铁磁体。然而，重要的是，

* xverbeek@ethz.ch

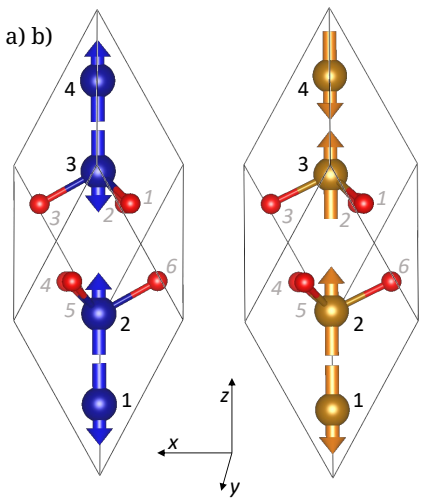


图 1. a) Cr_2O_3, 和 b) Fe_2O_3的晶体结构与磁序。Cr、Fe 和 O 离子分别以蓝色、金色和红色表示。磁矩用箭头表示。原子按照 Wyckoff位置的常规顺序编号。磁易轴平行于 z 轴。

如图 1 所示，它们具有不同的磁有序。具体而言，Cr_2O_3 中的磁有序同时破坏空间反演和时间反演对称性，而 Fe_2O_3 中的磁有序仅破坏时间反演对称性。因此，Cr_2O_3 是一种著名的磁电材料 [20–24], , 线性磁电效应首次在其中被提出 [1] 并得到测量 [25]；而 Fe_2O_3 不表现出净线性磁电效应，其对称性反而允许非相对论性的交替磁性自旋劈裂 [26, 27]。尽管整体对称性存在差异，Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 中的局域位点对称性却相似。两种化合物中均允许存在局域原子磁电多极矩，进而产生局域磁电响应，因为它们只要求破坏 $local$ 反演对称性，而这在两种材料中 Cr、Fe 和氧原子所占据的特定 Wyckoff位置处都会发生。因此，我们预计，在局域层面，Cr_2O_3 中观察到的一些特殊物理现象可能会保留在 Fe_2O_3 中。本工作中，我们探索了这种可能性。我们的主要发现是，Fe_2O_3 确实具有隐藏的反铁磁多极序，从而导致局域反磁电响应，其强度可与磁电 Cr_2O_3 中的强度相当。

我们的密度泛函计算是在包含自旋轨道相互作用的非共线局域自旋密度近似（LSDA+U） [28], 下进行的，分别采用平面波代码 VASP [29, 30] 和全势线性缀加平面波（FP-LAPW）代码 ELK [31] 实现。相关效应通过对 Fe（Cr） [28], 态施加具有旋转不变性的 Hubbard U 修正项 [32] 处理，其中 U $= 5.5$ (4.0) eV，J $= 0.5$ (0.5) eV。在 VASP 中使用投影缀加波（PAW）赝势 [33]（价电子：Cr $3p^6 3d^5 4s^1$, Fe $3d^7 4s^1$, O $2s^2 2p^4$, PAW 数据集 Cr sv、Fe sv、O）进行结构弛豫和力常数计算，波函数的动能截断值为 800 eV。布里渊区（BZ）积分采用均匀的 Γ中心 Monkhorst-Pack k点网格 [34]。利用这些参数，我们准确再现了已知实验中的带隙和磁矩大小。我们发现，Cr_2O_3, 0的平衡晶格常数$a = 5.31$ ˚A $\alpha = 54.87°$ 分别比实验值小 0.78% 和 0.26% [35]。对于 Fe_2O_3, , 我们得到 $a = 5.35$ ˚A $\alpha = 55.25°$，分别比实验值小 1.44% 和大 0.03% [36, 37]。通过计算外加电场诱导的磁矩，获得了 xy 平面内局域对角和非对角晶格介导磁电响应中的自旋贡献。该响应由冻结四个二重简并 E_u 红外活性声子模的本征位移所诱导的磁矩进行适当叠加而得到 [38]。需要注意的是，与文献 [38], 不同，我们关注的是局域原子磁响应。局域磁多极矩和磁电响应采用 ELK 代码计算。Cr、Fe 和 O 离子实分别由半径为 1.0716 ˚A、1.0400 ˚A 和 0.80435 ˚A 的 muffin-tin球描述；APW函数和势在球谐基组中展开，截断值为 $l_{\max(\mathrm{apw})} = l_{\max(\mathrm{o})} = 12$。布里渊区采用 $6 \times 6 \times 6$ Γ中心的 k点网格进行采样。

冻结声子时，相关声子振幅下局域磁矩的变化很小，因此针对广泛变量范围进行了大量收敛性测试（见补充材料中的讨论）。通过将密度矩阵分解为不可约球张量并提取相关分量 [39], 计算多极矩的角向部分。

如上所述，线性磁电效应要求时间反演和空间反演对称性被破坏。Cr_2O_3, 中正是如此，但在 Fe_2O_3 中，全局空间反演对称性得以保留。我们通过研究各多极矩在 R$\bar{3}$c 空间群的 12 种对称操作下如何变换，以及原子如何置换，来确定哪些多极矩是允许的，以及它们随后如何排列（有关对称性分析的更多细节，请参阅补充材料）。我们发现，在 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3, 中，位于相同 Wyckoff 位点对称性（3）上的过渡金属（TM）离子允许存在磁电单极子

	Cr_2O_3				Fe_2O_3			
	Cr_1	Cr_2	Cr_3	Cr_4	Fe_1	Fe_2	Fe_3	Fe_4
m_z	$-m_{Cr}$	m_{Cr}	$-m_{Cr}$	m_{Cr}	$-m_{Fe}$	m_{Fe}	m_{Fe}	$-m_{Fe}$
a	$-a_{Cr}$	$-a_{Cr}$	$-a_{Cr}$	$-a_{Cr}$	a_{Fe}	a_{Fe}	$-a_{Fe}$	$-a_{Fe}$
t_z	t_{Cr}	$-t_{Cr}$	$-t_{Cr}$	t_{Cr}	t_{Fe}	$-t_{Fe}$	t_{Fe}	$-t_{Fe}$
q_{z^2}	$-q_{Cr}$	$-q_{Cr}$	$-q_{Cr}$	$-q_{Cr}$	q_{Fe}	q_{Fe}	$-q_{Fe}$	$-q_{Fe}$

表 I. Cr_2O_3 和 Fe_2O_3中过渡金属离子上对称性允许的磁矩和磁电多极矩及其有序排列。原子标记如图 1 所示。

a、 t_z 环矩和 q_{z^2} 四极矩均为允许项，但其有序方式不同。我们通过对处于各自平衡结构下的 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 进行多极矩分量的第一性原理计算，验证对称性分析的结果。这些计算证实了通过对称性分析得到的多极矩有序，并给出表 I 所列多极矩的绝对符号（而非相对符号），对应于图 1 所示的反铁磁畴。此外，我们还计算了磁偶极矩的大小（分别对应 Cr 和 Fe 的 $2.6\,\mu_B$和 $4.1\,\mu_B$），以及 a、 t_z 和 q_{z^2} 的角向部分（在 Cr_2O_3 中分别为 3×10^{-3}、 2×10^{-5}和 $2\times10^{-3}\mu_B$，在 Fe_2O_3, 中分别为 4×10^{-3}、 7×10^{-5}和 $4\times10^{-3}\mu_B$ ）。我们注意到，两种材料中的多极矩大小相近，大致随偶极矩大小而变化。Cr_2O_3 中 a 和 q_{z^2} 的铁性有序（两者均为 $----$）与其已确立的各向异性线性对角磁电效应相一致。另一方面，在 Fe_2O_3 中， a和 q_{z^2} 的反铁电序（两者均为 $++--$）表明存在反铁性线性对角磁电响应：外加电场会诱导出平行于电场的磁矩，但 Fe_1和 Fe_2 上的磁矩方向与 Fe_3 和 Fe_4, 上的相反，从而沿电场方向形成没有净磁矩的反铁磁序。我们将这种响应称为反磁电效应。此外，两种材料中呈反铁磁有序的 t_z 比 a 和 q_{z^2}小两个数量级，表明还存在一种额外的非对角反磁电效应；其中，诱导磁矩在 Cr_2O_3 中的排列方式（Cr_1 和 Cr_4 的符号与 Cr_2 和 Cr_3相反）不同于其在 Fe_2O_3 中的排列方式（Fe_1 和 Fe_3的符号与 Fe_2 和 Fe_4相反）。

我们注意到，如表 II 所示，这两种材料的氧位点上也允许存在局域磁电多极矩，其绝对符号由第一性原理计算得出。O 原子的 Wyckoff 位点对称性 (2) 不包含三重轴，因此允许具有非零面内分量的多极矩

	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	O_6
m_x	m	$-\frac{1}{2}m$	$-\frac{1}{2}m$	$\mp m$	$\pm\frac{1}{2}m$	$\pm\frac{1}{2}m$
m_y	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}m$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}m$	0	$\mp\frac{\sqrt{3}}{2}m$	$\pm\frac{\sqrt{3}}{2}m$
a	$\mp a$	$\mp a$	$\mp a$	$-a$	$-a$	$-a$
t_x	$+t$	$-\frac{1}{2}t$	$-\frac{1}{2}t$	$\pm t$	$\mp\frac{1}{2}t$	$\mp\frac{1}{2}t$
t_y	0	$+\frac{\sqrt{3}}{2}t$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}t$	0	$\pm\frac{\sqrt{3}}{2}t$	$\mp\frac{\sqrt{3}}{2}t$
q_{xy}	0	$\mp\frac{\sqrt{3}}{2}q_2$	$\pm\frac{\sqrt{3}}{2}q_2$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}q_2$	$+\frac{\sqrt{3}}{2}q_2$
q_{xz}	0	$+\frac{\sqrt{3}}{2}q_1$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}q_1$	0	$\pm\frac{\sqrt{3}}{2}q_1$	$\mp\frac{\sqrt{3}}{2}q_1$
q_{yz}	$-q_1$	$+\frac{1}{2}q_1$	$+\frac{1}{2}q_1$	$\mp q_1$	$\pm\frac{1}{2}q_1$	$\pm\frac{1}{2}q_1$
$q_{x^2-y^2}$	$\pm q_2$	$\mp\frac{1}{2}q_2$	$\mp\frac{1}{2}q_2$	$+q_2$	$-\frac{1}{2}q_2$	$-\frac{1}{2}q_2$
q_{z^2}	$\mp q_3$	$\mp q_3$	$\mp q_3$	$-q_3$	$-q_3$	$-q_3$

表 II. Cr_2O_3 和 Fe_2O_3中氧原子上对称性允许的磁矩和磁电多极矩及其有序排列。当两种材料中的符号不同时，会给出两个符号，分别以上方符号对应 Cr_2O_3 、下方符号对应 Fe_2O_3, 。 m 的大小（单位为 μ_B）以及 a、 t、 q_1、 q_2、 q_3 的角度部分在 Cr_2O_3 中分别为 7×10^{-5}、 1×10^{-2}、 1×10^{-2}、 2×10^{-2}、 4×10^{-5}、 1×10^{-2}，在 Fe_2O_3中分别为2×10^{-3}、 3×10^{-2}、 2×10^{-2}、 2×10^{-2}、 3×10^{-4}、 4×10^{-2}。原子标记如图 1 所示。

（t_x、 t_y、 q_{xz}、 q_{yz}、q_{xy}和$q_{x^2-y^2}$），此外还有在过渡金属离子上发现的 a 和 q_{z^2} ，但不允许 t_z。在 O 原子上的所有多极矩分量中，只有 Cr_2O_3, 中的 a 和 q_{z^2} 呈铁性有序，这表明 O 原子也对该材料的净磁电效应有所贡献。其他所有分量的总和均为零，这是整体对称性所决定的，因此它们不会对净磁电效应产生贡献，而是产生额外的反磁电响应。

除了与线性磁电效应相关的磁电多极矩外，磁八极矩在对称性上也允许存在。按照参考文献[13]的命名约定，过渡金属离子上的相关非零分量为 $\mathcal{O}_{-3}$ 和 $\mathcal{O}_3$；当施加沿 y 方向的电场时，它们分别对应于 m_y 和 m_x 中的局域二次响应 [13, 40]。$\mathcal{O}_3$ 和 $\mathcal{O}_{-3}$ 在 Cr_2O_3, 中分别呈反铁磁有序（$--++$ 和 $-+-+$），对应于二阶对角和非对角反磁电效应 [13]。在 Fe_2O_3 中， $\mathcal{O}_{-3}$ 也呈反铁磁有序（$-++-$），但 $\mathcal{O}_3$ 呈铁磁有序（$++++$），这表明最低阶的净 磁电响应是二阶非对角磁电效应。

现在，我们使用从头算密度泛函理论，计算上述对称性论证所预测的反磁电效应，研究对象为 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3。图 2 总结了我们的结果，显示

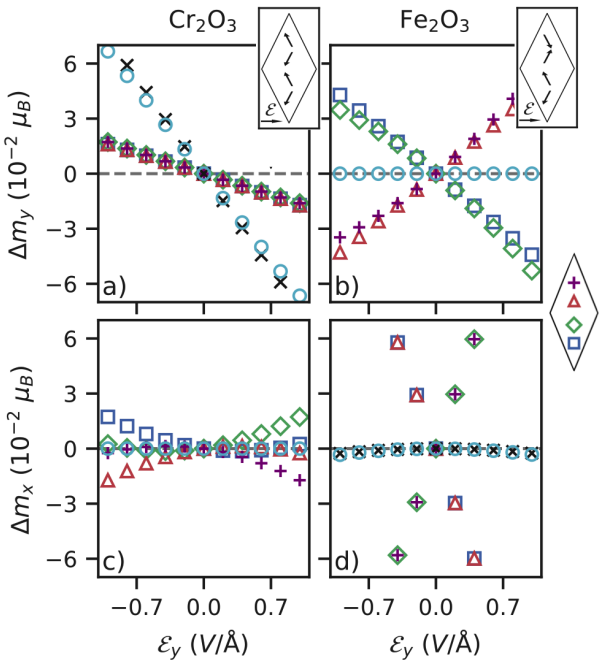


图 2. 随施加电场强度变化，过渡金属离子上的面内磁矩（Δm_i）的局部变化；其中 Δm_i 平行于（a、b）和垂直于（c、d）施加电场的方向，分别对应 Cr_2O_3 （a、c）和 Fe_2O_3 （b 、 d ）。蓝色方块、绿色菱形、红色三角形和紫色叉号分别表示过渡金属离子 1–4 上的局部 Δm_i （见插图）。图中还显示了四个过渡金属离子上诱导磁矩的总和（青色圆圈），以及晶胞中的总诱导磁矩（a、d 中的黑色对角叉号）。a 和 b 中的插图通过在平衡磁序上叠加诱导磁矩，示意了平行于施加 $\mathcal{E}$方向的（夸大显示的）线性响应。

对于图 1 所示的反铁磁畴，电场沿 y 正方向时，在 Cr_2O_3 （图 a 和 c ）以及 Fe_2O_3（图 b 和 d ）中诱导的磁矩的晶格介导变化。我们分别考察沿 y 方向的诱导磁矩（图 a 和 b），它们对应对角磁电响应；以及沿 x 方向的诱导磁矩（图 c 和 d），它们对应面内非对角响应 [41]。从图 2a 可以看出，Cr_2O_3中全部四个 Cr原子上的磁矩均随所施加电场强度呈相同的线性依赖。这表明局域对角线性磁电响应完全相同，并共同产生一个跨越整个晶胞的净对角线性磁电效应。这与 Cr离子上 a 和 q_{z^2}的铁性有序相符。此外，Cr原子上诱导的局域磁矩之和（青色圆圈）几乎与每个晶胞的总诱导磁矩（黑色对角叉号）完全相同，这表明响应主要由 Cr 原子贡献。我们指出，响应的符号与先前第一性原理计算 [38, 42]所得结果一致。尽管图中未显示，诱导磁矩随电场强度变化还存在一个较小的二次分量，但对原子求和后该分量相互抵消。这种对角二阶反铁磁电效应与上文提到的 $\mathcal{O}_{-3}$ 八极矩的反铁性有序相符。

Fe_2O_3 中的四个 Fe 原子（图 2）沿外加电场方向的局域感生磁矩，对场强呈线性依赖，大小相同但符号相反；感生磁矩成对有序，两对 Fe离子的符号相反，因此晶胞中没有净感生磁矩。这种线性反磁电效应与前文讨论的 a 和 q_{z^2} 的反铁性有序一致，是 Fe_2O_3 中最低阶的磁电响应；据我们所知，此前尚未有人讨论过这种效应。除线性贡献外，我们还注意到存在较小的局域二次响应，这与 $\mathcal{O}_{-3}$ 八极矩的反铁性有序一致。

接下来，我们考察垂直于外加电场的面内感生磁矩，这对应于面内非对角磁电响应。在 Cr_2O_3（图 2c）中，这些磁矩随外加电场强度呈线性依赖和二次依赖，但这两种贡献相互抵消，使净响应为零。这表明存在对角线性和二次反磁电效应，这与 t_z （$+--+$）的反铁电序以及 $\mathcal{O}_3$ 八极矩（$--++$）的反铁性有序相符。

最后，在 Fe_2O_3 （图 2d）中，垂直于所施加电场的感生面内磁矩表现出占主导地位的反向排列线性依赖关系，并且在不同对的 Fe 原子上符号相反。感生磁矩的线性部分之和为零，因此晶胞中不存在净感生磁矩。这对应于一种非对角反磁电效应，其源于 t_z 的反铁电序排列，与 Cr_2O_3 类似。我们注意到，在 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 中，线性对角和非对角响应的量级相同。有趣的是，还存在较小的二次依赖。如总和（青色圆圈）和总计（黑色对角叉号）感生磁矩所揭示的，这一贡献是铁性的，并不相加为零，而是表明存在净体相二阶磁电响应。因此，这是 Fe_2O_3，中最低阶的铁性磁电响应，源于 $\mathcal{O}_3$ 八极子的铁性有序（$++++$）。

我们在表 III 中总结了上述讨论的磁电响应。我们注意到，所提出的反磁电

	对角	非对角
Cr_2O_3	L： 铁电磁效应 Q： 反铁磁电效应	L： 反铁磁电效应 Q： 反铁磁电效应
Fe_2O_3	L： 反铁磁电效应 二次：反磁电效应；二次：铁电磁效应	L： 反铁磁电效应

表 III. Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 中发现的面内磁电效应总结。L 和 Q 分别表示线性和二次磁电效应。

效应比铁性磁电效应更为普遍，因为它所需的对称性条件限制较少。因此，预计相当一部分磁性材料会表现出局域反铁磁有序磁电响应。

在这项工作中，我们研究了局域磁电多极有序与局域原子磁电响应之间的联系。我们以典型磁电材料 Cr_2O_3 和中心对称材料 Fe_2O_3为案例进行了讨论。除了 Cr_2O_3, 中广为人知的线性对角磁电效应外，我们还通过对称性和多极分析，预测了 Cr_2O_3 中的非对角反磁电效应，以及 Fe_2O_3, 中的对角和非对角反磁电效应，并通过第一性原理 计算验证了这些预测。此外，我们发现这两种材料中都存在不可忽略的局域二阶磁电响应；该响应在 Fe_2O_3, 中累积为净响应，我们将其归因于磁八极矩的存在。

因此，我们的研究结果拓宽了有序材料中磁电响应的概念：产生局域磁电响应并不需要整体对称性破缺，因此，即使是同时保持空间反演和时间反演对称性的材料（后者伴有分数平移），例如 NiO，也允许存在非零的局域磁电张量。产生任何局域磁电效应的唯一严格要求，是 Wyckoff位置上的时间反演对称性破缺。这意味着，属于I型（无色）、III型或IV型（黑白）磁空间群的材料允许出现局域磁电响应；而有序的II型磁空间群材料（灰色）则不会表现出任何局域磁电响应。如果除了局域时间反演对称性破缺之外，至少有一种原子种类位于非空间反演中心的 Wyckoff位置上，例如 Mn_3O_4 [27], a，则允许出现局域线性磁电响应；否则，最低阶响应为二次。

我们的计算表明，在类似的非中心对称材料中，局域线性反磁电响应与局域铁磁电响应处于同一数量级。因此，测量反磁电响应的主要挑战并不在于响应的大小，而在于感生磁矩的反向排列，这会产生一个趋于消失的净磁电响应。

为了测量并可能利用这种反磁电响应，最好施加一个在晶胞尺度上变化的外电场，因为它能够诱导净磁化强度；或者，也可以通过激发具有适当极性原子位移模式的相干声子来实现这一点。我们希望，我们的研究结果能够推动对这类反磁电效应开展进一步的实验研究，以及旨在寻找具有更大效应的理想候选材料的理论研究。

致谢

作者感谢 Michael Fechner博士、John Kay Dewhurst博士和Sayantika Bhowal博士所提供的有益讨论。NAS、XHV和AU获得了欧洲研究委员会（ERC）在欧盟地平线2020研究与创新计划资助协议第810451号项下的支持，以及苏黎世联邦理工学院的支持。计算资源由苏黎世联邦理工学院的Euler集群提供。

[1] I. E. Dzyaloshinsky, 《Zh. Eksp Teor. Fiz》**37**, 628（1960）。[2] D. Halley、N. Najjari、H. Majjad、L. Joly、P. Ohresser、F. Scheurer、C. Ulhaq-Bouillet、S. Berciaud、B. Doudin 和 Y. Henry, 《Nat. Com- mun》**5**, 3167（2014）。[3] N. A. Spaldin 和 M. Fiebig, 《Science》**309**, 391（2005）。[4] Y. Shiratsuchi、T. V. A. Nguyen 和 R. Nakatani, 《J. Magn. Soc. Jpn》**42**, 119（2018）。[5] Y. Kota、H. Imamura 和 M. Sasaki, 《IEEE Trans. Magn》**50**, 1（2014）。[6] M. Fiebig, 《J. Phys. D: Appl. Phys》**38**, R123（2005）。

[7] L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media* 1960 （Perga

mon Press, ）。[8] Y. B. Zel'dovich, 《苏联物理学·实验与理论物理学杂志》**6**, 1184（1958）。[9] A. A. Gorbatsevich、Y. V. Kopaev 和 V. V. Tu- gushev, 《实验与理论物理学杂志》**58**, 643（1983）。[10] P. F. de Chatel 和 A. K. Buin, 《物理学B辑》**319**, 193（2002）。[11] C. Ederer 和 N. A. Spaldin, 《物理评论B》**76**, 214404（2007）。[12] N. A. Spaldin、M. Fechner、E. Bousquet、A. Bal- atsky 和 L. Nordstr¨om, 《物理评论B》**88**, 094429（2013）。[13] A. Urru 和 N. A. Spaldin, 《物理学年鉴》**447**,

168964（2022）。[14] F. Th¨ole, *Magnetoelectric Multipoles in Condensed-Matter Systems*，博士论文，苏黎世联邦理工学院，苏黎世（2018）。[15] S. Foner，《物理评论》**130**，183（1963）。[16] S. Mu、A. L. Wysocki 和 K. D. Belashchenko，《物理评论B》**87**，054435（2013）。[17] F. J. Morin，《物理评论》**83**，1005（1951）。[18] I. Dzyaloshinsky，《固体物理与化学》**4**，241（1958）。[19] 在 263 K 时，铁$_2$O$_3$ 发生莫林相变，转变为弱铁磁相（直至 960 K 的 N´eel 温度）；此时磁矩位于低温相易轴的垂直平面内。[20] R. Hornreich 和 S. Shtrikman，《物理评论》**161**，506（1967）。[21] P. J. Brown、J. B. Forsyth 和 F. Tasset，《物理学杂志：凝聚态物质》**10**，663（1998）。[22] Z. Latacz，《波兰物理学报A》**97**，733（2000）。[23] M. Ye 和 D. Vanderbilt，《物理评论B》**89**，064301（2014）。[24] T. Kosub、M. Kopte、R. H¨uhne、P. Appel、B. Shields、P. Maletinsky、R. H¨ubner、M. O. Liedke、J. Fassbender、O. G. Schmidt 和 D. Makarov，《自然·通讯》**8**，13985（2017）。[25] D. N. Astrov，《苏联物理学·实验与理论物理学杂志》**13**，729（1961）。[26] L. ˇ Smejkal、J. Sinova 和 T. Jungwirth，《物理评论X》**12**，040501（2022）。[27] L.-D. Yuan、Z. Wang、J.-W. Luo 和 A. Zunger，《物理评论：材料》**5**，014409（2021）。[28] J. P. Perdew 和 A. Zunger，《物理评论B》**23**，5048（1981）。[29] G. Kresse 和 J. Furthm ¨uller，《物理评论B》（）**54**，11169（1996）。[30] G. Kresse 和 J. Furthm ¨uller，《计算材料科学》（）**6**，15（1996）。[31] J. K. Dewhurst 等，《Elk代码：全电子全势线性缀加平面波（LAPW）代码》，https://elk.sourceforge. io/（2020）。[32] S. Dudarev 和 G. Botton，《物理评论B》**57**，1505（1998）。[33] P. E. Bl¨ochl，《物理评论B》**50**，17953（1994）。[34] H. J. Monkhorst 和 J. D. Pack，《物理评论B》**13**，5188（1976）。[35] A. H. Hill、A. Harrison、C. Dickinson、W. Zhou 和 W. Kockelmann，《微孔与介孔材料》**130**，280（2010）。[36] A. H. Hill、F. Jiao、P. G. Bruce、A. Harrison、W. Kockelmann 和 C. Ritter，《化学材料》**20**，4891（2008）。[37] 虽然我们的平衡晶格参数相较于实验值有所减小，但仍能捕捉到相同的物理规律。将晶格参数固定为实验值并未从定性上改变我们的结果。[38] J. ´I˜niguez，《物理评论快报》**101**，117201（2008）。[39] F. Bultmark、F. Cricchio、O. Gr°an¨as 和 L. Nord- str¨om，《物理评论B》**80**，035121（2009）。[40] 请注意，与参考文献 [13]相比，这里采用了不同的笛卡尔坐标轴。[41] 面内电场所产生的线性面外响应为零，因此我们在此不予考虑。[42] A. Malashevich、S. Coh、I. Souza 和 D. Vanderbilt，《物理评论B》**86**，094430（2012）。