

多铁性十年回眸*

刘俊明^{1,†} 南策文^{2,††}

(1 南京大学物理学院 南京 210093)

(2 清华大学材料学院 北京 100084)

Decade of multiferroic researches

LIU Jun-Ming^{1,†} NAN Ce-Wen^{2,††}

(1 School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 School of Materials Sciences and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2013-11-16收到

† email: liujm@nju.edu.cn

†† email: cwnan@tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20140202

摘要 多铁性研究可上溯至1950年代,作为凝聚态与材料物理的一个研究方向也算历史悠久;但大规模研究则主要受2003年两项里程碑性成果驱动,距今正好十年。所谓“十年树木”,古训赋予我们回眸十年多铁研究的一个理由。这两项成果之一是BiFeO₃外延薄膜制备及磁电耦合观测,主要贡献在于将互无交叠的磁电耦合唯象理论与多铁性微观物理框架通过铁性畴层次有机结合,触发多铁性薄膜与异质结的广泛研究。另一项成果是发现TbMnO₃中巨大的磁电耦合效应,开启探索一大类具有崭新物理内涵的多铁性物质之路。对多铁性薄膜异质结的研究深入细致,体现了层层盘剥、细嚼慢咽的风格。而单相多铁性的探索则百花齐放、只争朝夕。前者如能工巧匠,其足迹是精湛研究技术与物理理论相结合的图画。后者如春潮奔腾,所到之处气象万千,其大观是科学发现与新材料探索的范例。文章基于粗略框架,对多铁性研究十年图景粗作描绘。有关多铁性各方面的详细论述则见诸本专题之隽文秀语。多铁性研究经历分而春秋的黄金十年,正出现久分必合的迹象,令人不忍释手。

关键词 多铁性, 单相物质, 薄膜异质结

Abstract Multiferroicity as one of favorable topics in condensed matters and materials physics has been receiving attentions since 1950s. Intensive research activities, however, were revived by two milestones as accomplished in 2003, sustaining for more than ten years. One of the milestones is the preparation of epitaxial BiFeO₃ thin films and demonstration of the magnetoelectric effect. The physics at the multiferroic domain level is believed to fill the gap between the phenomenological theories and microscopic mechanisms. The other goes to the colossal magnetoelectric effect in manganite TbMnO₃, which has paved a roadmap towards a class of multiferroic compounds with substantial significance of physics. Unveiling every particular features the explorations on multiferroic thin films and heterostructures, while those discoveries associated with multiferroic compounds evidence a model scenario of touching those hidden physics and enhanced properties.

A substantial review of the state-of-arts and future perspectives benefits not only to the community of multiferroic researches. In this article, as an introduction of this special section on multiferroicity, we present a brief review of those icebergs and beyond coordinating the multiferroic researches in the past decade. It is our expectation that the golden decade is a long period of division and multiferroicity will be eventually a unique story with impacting, and surely, self-consistent physics.

Keywords multiferroicity, single phase compounds, thin films and heterostructures

* 国家自然科学基金
(批准号: 11234005)、国家
重点基础研究发展计划
(批准号: 2011CB922101)
资助项目

1 追根溯源

介入一个学科方向，追根溯源是科学的态度。多铁性研究的萌芽与现代凝聚态物理发展早期对称破缺的概念联系在一起。1950年代，朗道学派在发展相变唯象理论时，针对铁电和磁性相变，提出了著名的磁电耦合自由能项 $\gamma P^2 \cdot M^2$ ，其中 P 和 M 分别为铁电和磁性序参量(自发极化与自发磁矩)。它蕴含了多铁性在2003年以前的主要物理图像，是天才的遐想，虽然这一形式也在一定程度上限制了我们的思维发散。

多铁性物理最开始只是基于唯象理论的推演，当时缺乏对微观物理起源的认识。考虑磁性对时间反演破缺和铁电性对空间反转破缺的要求，最简单的磁电耦合能就是 $\gamma P^2 \cdot M^2$ 。晶格平移对称性使得铁弹性被纳入磁性和铁电性的阵营。三种铁性作为初级序参量有完全不同的物理起源，它们两两共存，都在多铁性视野之内，半个多世纪以来形成定式，主要研究目标是这些序参量之间的相互耦合，如磁电耦合。2003年以前主要围绕铁电、铁磁和铁弹三种铁性的耦合展开，很少去考虑三种铁性之间互为因果的物理关联。几条主要研究脉络追溯如下：

(1) 磁电耦合理论发展相对简陋，除包含磁电耦合的唯象理论外，早期很多工作注重微观物理机制的理论分析。这些工作疏于定量甚至定性的预见性，具有一定广谱性的理论工作不多，整体而言影响甚微。限于篇幅，这些繁杂理论细节的详细讨论可见1994年Hans Schmid先生那篇有名但读起来稍显艰涩的综述^[1]，在此不表。

(2) 磁电耦合实验研究在朗道理论预言之后进展甚微，直到在 Cr_2O_3 中获得第一组证据。随后虽陆续合成几十种所谓磁电耦合化合物，但尚为同行记得的大概只有 Cr_2O_3 和 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN)。前者磁电效应差强人意，后者则是磁电复合设计原则诸多尝试后的幸运者。这些化合物磁电耦合弱、以线性响应为主、性能不佳，诠释了多铁性研究波澜不惊的过去。

(3) 对多铁性研究关注者寡。与凝聚态物理半个世纪以来一系列热点领域均取得长足发展不同，多铁性领域的主要队伍来自俄罗斯和中东欧学者，国际一流研究机构和学者很少介入到这一领域中，未有稳定队伍和持续资助。这里存在学科发展的传统模式缺憾，但更大问题是需求驱动。这种状态持续多年，其窘境可由每两年一届的专业研讨会都难以为继之事实所印证。

2003年发表的两篇文章成为多铁性研究复兴的催化剂，其背后深刻的原因在于：对关联电子系统的关注以高温超导、庞磁电阻锰氧化物等复杂过渡金属氧化物为主线，使得凝聚态物理由基于半导体能带理论的固体物理推广至具有显著关联度的复杂化合物(特别是氧化物)范畴。这些垦荒式的发展为多铁性获得质的提升打下良好基础，包括学科队伍的准备、制备与表征技术发展、学科方向的拓展，等等。

这两项工作之一报道了外延 BiFeO_3 (BFO) 制备与多铁性表征^[2]。BFO本身并非新材料，块体BFO性能表现并无出色之处。BFO薄膜融入了丰富的畴结构与对称性变种，使得这一平常角色有了丰富的新自由度：(1) 铁电性对结构畸变调制敏感，这是氧化物电子材料的优点；(2) 多铁性在畴层次的复杂变化为物理人发挥想象提供了难得的剧本；(3) 合适的电子结构为光电能量介入提供了良好平台。这些素材构成了2003年至今BFO在多铁性领域一枝独秀的资本。但BFO犹如热带参天榕树，所遮之下竟无寸草，却也是事实。

另一项工作关注正交结构稀土锰氧化物 TbMnO_3 (TMO)^[3]。从物理角度看，这个工作彰显出更多的创意与新奇，表现在以下几个层面：(1) 第一个磁电效应大得出奇的体系，磁场能够翻转铁电极化；(2) 铁电极化非源于结构本源畸变，而是源于特定自旋结构下的一类新机制，催生了所谓第II类多铁性类别；(3) 崭新的物理，一扫多铁性研究多年的颓势。略显遗憾的是，第II类多铁体在性能上依然是阳春白雪，至今却还未食人间烟火。

由此，多铁性作为凝聚态物理一个内涵丰富

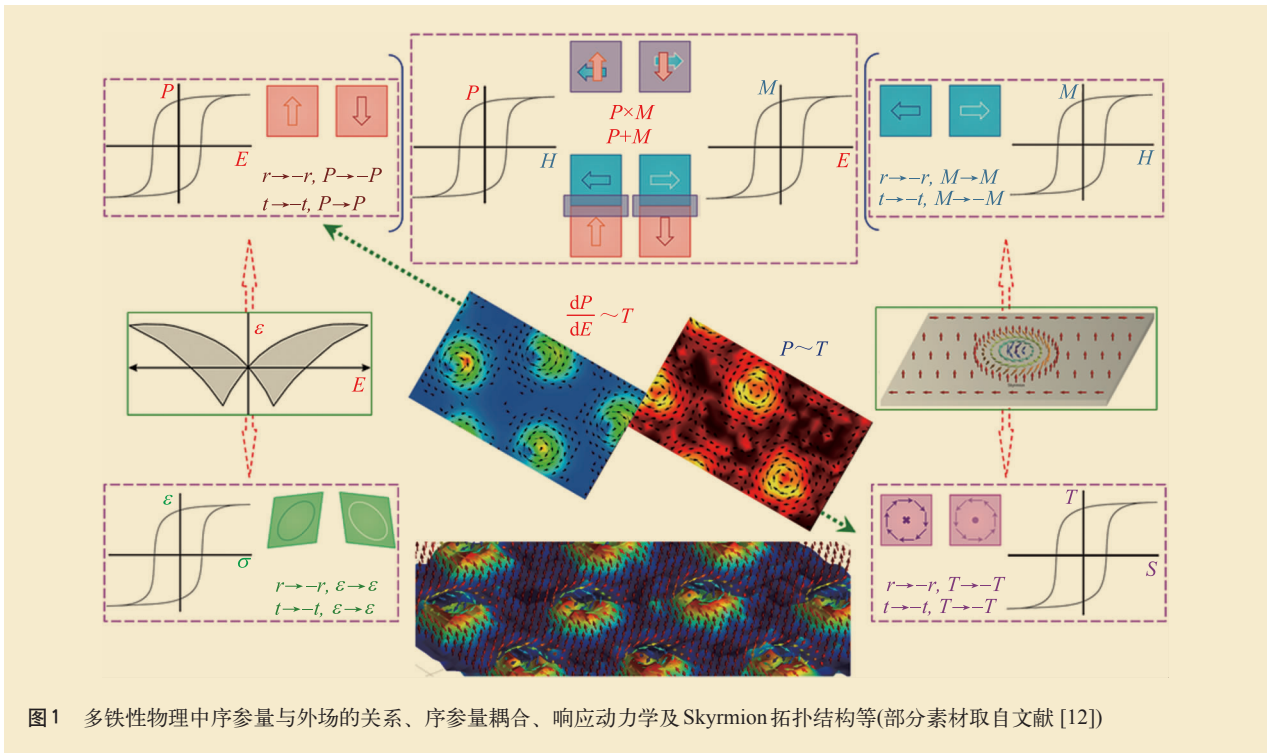


图1 多铁性物理中序参量与外场的关系、序参量耦合、响应力学及Skyrmion拓扑结构等(部分素材取自文献 [12])

的分支方向繁华了我们的视野^[4-11]。近几年国内相关学者也纷纷撰文对这一新领域进行总结,包括中国科学院物理研究所靳常青小组(2007年《物理学进展》27卷第225页)、南京大学刘俊明小组(2008年《科学通报》53卷第1098页)、华东师范大学段纯刚小组(2009年《物理学进展》29卷第215页)、东南大学董帅小组(2010年《物理学进展》30卷第1页)、中国科学院物理研究所李建奇小组(2011年《物理学进展》31卷第71页)和浙江大学李有泉小组(2013年《物理学进展》33卷第137页)等中文综述文章。

我们将这一繁华图景示意于图1中。

2 一言难尽

与凝聚态物理很多分支类似,多铁性研究保持很高的开放性,研究对象不断扩展与变化。对多铁性给出恰当而又充满包容的描述并非易事,而从定义本身的演变也可以把脉多铁性研究历程。

多铁性物质最开始的定义相对狭隘。既然是

铁电与铁磁性能共存,最初名称是ferroelectromagnet(铁电磁体),具有典型斯拉夫语的构造,侧重铁电体与磁体共存这一特征。随后也有magnetic ferroelectric和magnetoelectrics(磁电体)的名称,关注磁电耦合特征,常用于复合材料。Multiferroics(多铁性体)与multiferroicity(多铁性)由Hans Schmid先生1994年命名,现在被广泛使用,核心在于ferroic,有将各种铁性(ferroelectric, ferromagnetic, ferroelastic, ferrotoroidic)纳入一体的意涵。第II类多铁性体常用type-II multiferroic, improper ferroelectric和magnetically induced ferroelectric之类的别名,可以窥视其中注重的物理内涵。

其实,在multiferroics/multiferroicity名头之下的研究对象远非狭隘命名所能覆盖,只要是铁电序、自旋序、铁性拓扑序、协同应变之两两或以上共存都可称之为多铁性。时至今日,我们染指的不过是其中少数组合,铁电与铁磁共存耦合依然是一个梦想,被关注最多的是铁电与反铁磁共存耦合。人工界面复合异质结或超晶格也被纳入多铁性范畴。

多铁性物理被延伸到不同功能与机制间的相互纠缠中,表现为如下几种形式:(1)铁性序参量与外场耦合的多铁性;(2)铁性功能间相互组合的多铁性;(3)一类序参量与另一类外场的铁性回路;(4)电荷、自旋、轨道、声子与其他准粒子(如自旋系统的Skyrmion和vortex、特定的拓扑结构等)之间的耦合。其中第(4)点为多铁性范畴扩展预备了足够自由度。我们至少可以从耦合机制角度扩充多铁性的相互关系自由度,其中将拓扑序参量对应的场表示为“流”,如驱动自旋局域拓扑结构单元(Skyrmion和vortex)的自旋极化电流。上述这些物理图像可以用图2所示来表示。

事实上,我们并不能预言未来岁月中多铁性名下的资产是否在增值和增容。即便如此,在物理和应用上最打动人心的是,一个铁性序参量对应的“流”对另一个铁性序参量的调控,这样的物理现象赋予了多铁性定义的一个特征:一言难尽!

3 复合是正能量

2003年以前,多铁性物理研究处境艰难,但并非总是死水微澜,也有几朵浪花飞溢,其中一

朵还是人造的,为多铁性作为一个学科方向的延续注入了活力。这一浪花并非是给多铁性物理人佩戴的,而是力学和材料学家的杰作。1972年在西门子工作的Suchtelen提出利用界面将压电材料与磁致伸缩材料复合的思路^[13],1994年南策文发展了非线性格林函数理论来处理两组铁性参量间的本构方程^[14],2000年左右基于这一概念和理论的实验研究获得很大成功,推动多铁性材料走入应用研发轨道,获得广泛关注^[15, 16]。

以磁电复合为例,2000年开始研制宏观尺度的0/3, 1/3和2/2型复合结构,力学共振频率在 10^0 — 10^3 kHz范围,磁电耦合系数达 10^1 — 10^3 V/Oe·cm。2003年左右开始基于磁电耦合效应“重新”设计制造具有各类光—电—磁—力特性的传感与驱动器件,给人琳琅满目而无所不能的印象。例如,室温交直流磁场探测精度可达 10^{-13} T量级,让人膛目。

毫无疑问,磁电复合必须借助铁电和磁性之外的序参量,并通过复合界面来实现磁电耦合传递,这正是Suchtelen和南策文等人的思想。不过,这种耦合的有效利用不能缺少空间尺度上的匹配,例如磁电耦合共振频率决定于器件维度与

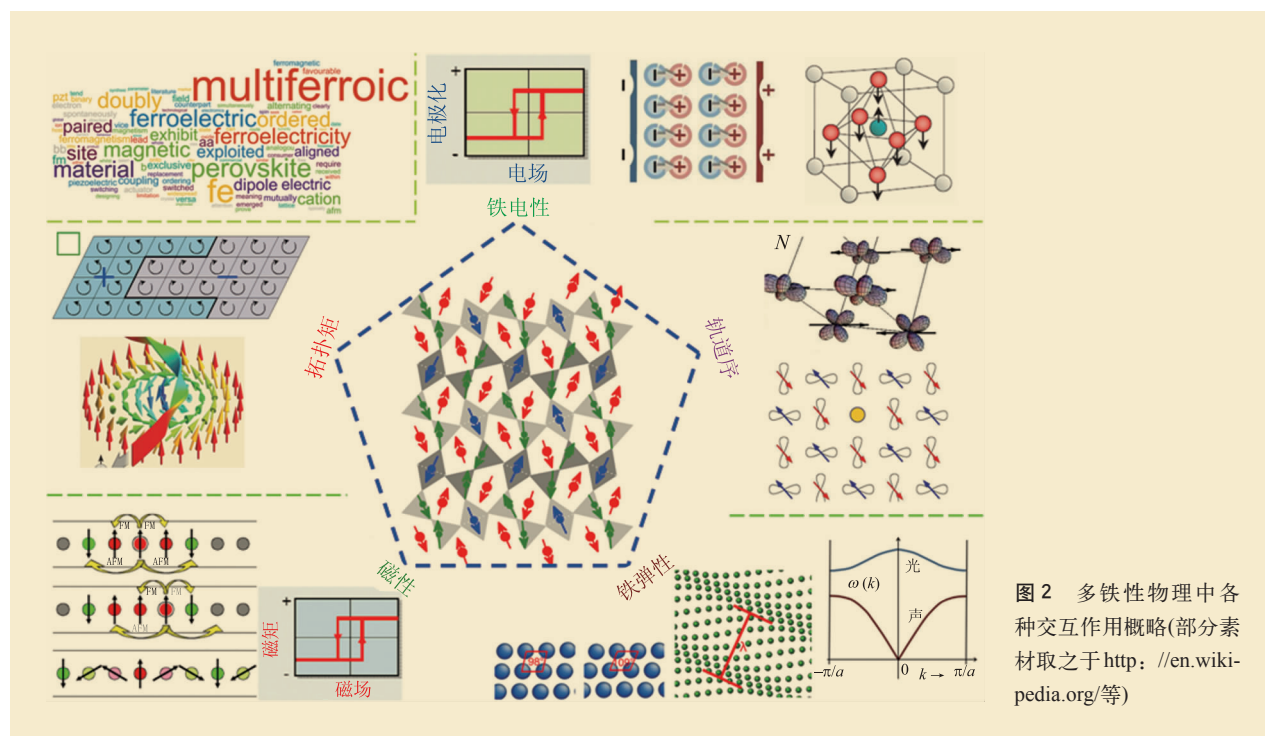


图2 多铁性物理中各种交互作用概略(部分素材取之于<http://en.wikipedia.org/>等)

尺寸。推而广之，不妨将铁性序参量 A 和 B 之间的耦合表示为

$$\text{多铁性耦合 } \langle A|B \rangle \Rightarrow \begin{cases} L=L_c(\text{处于共振态}) \\ \alpha = \frac{\text{铁性序参量 } A}{\text{铁性序参量 } C} \times \frac{\text{铁性序参量 } C}{\text{铁性序参量 } B} \end{cases}$$

其中 L_c 为作为媒介铁性序参量 C 之特征尺度， α 为耦合系数，具体到磁电复合： A =铁电极化， B =磁矩， C =晶格应变， α 为磁电耦合系数。在弹性共振模式下， L_c 具有器件共振模对应的尺度，并通过弹性波速与共振频率联系起来。当然， A ， B ， C 可以是多铁性家族中任意三种序参量，使得多铁性复合成为材料学者可以恣意泼墨挥洒的梅兰竹菊。

多铁性复合蕴含的物理意义在于：(1) 具有序参量界面传递的人工复合材料有很大自由度，方便实现人工设计剪裁；(2) 在交变外场驱动下的多铁耦合性能令人膛目，共振态下具有超高敏感

性；(3) 伴随薄膜制备技术的进展，人工多铁性异质结多层膜作为多铁性复合材料概念的延伸水到渠成，在过去十年取得了长足进展^[15, 16]。

4 柳暗花明

即便复合材料研究可圈可点，多铁性物理的进展在 2003 年之前乏善可陈。2003 年，关于 BFO 薄膜和 TMO 单晶中迥异磁电行为的实验结果彻底改变了面貌，用柳暗花明或研究历程的“相变”来描述并不过分。相变的征兆发生在 2000 年，一位化学家占了先机。加州大学圣巴巴拉分校的化学家 N. A. Hill (现名 N. A. Spaldin) 在 *J. Phys. Chem.* 期刊上发表了那篇著名的题为“Why are there so few magnetoelectric materials?” 的论文^[17]。此文从量子化学角度阐述了多铁性结构起源，昭示了多铁性过往研究成效甚微的原因。这一问题的物理描述一直到 2006 年方由多铁性物理骨灰级

表 1 第 I 类多铁性物质核心家族成员

物理机制	材料	铁电性	磁性	磁电耦合
序参量平方积耦合，如 P^2M^2	$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, CrO_2 , 其他人工材料	极化 P 大, 铁电居里温度 T_c 高	A、C、G 型反铁磁, 居里温度 T_c 低	弱
6s 孤对电子与 Fe^{3+} G 型反铁磁序	BiFeO_3 , BiMnO_3	极化 P 大, 铁电居里温度 T_c 高	G 型反铁磁	中
铁性畴夹持等导致铁弹耦合	BiFeO_3	极化 P 大, 铁电居里温度 T_c 高	自旋倾斜弱铁磁	弱
其他可能机制	铁电+铁磁复合	铁电性被抑制	铁磁性	弱或无

表 2 第 II 类多铁性物质核心家族成员*

物理机制	材料	铁电性	磁性	磁电耦合
非共线自旋序与自旋—轨道耦合 $P \sim r_{ij} \times (S_i \times S_j)$	RMnO_3 ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x$), $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, LiCu_2O_2 , CuO , MnWO_4	极化 P 小, 铁电居里温度 T_c 低	螺旋结构反铁磁	强
共线自旋序与自旋—晶格耦合 $P \sim S_i \cdot S_j$	RMnO_3 ($R = \text{Ho}, \text{Y}$), $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$, RFeO_3	极化 P 大, 铁电居里温度 T_c 低	E 型反铁磁、 $\uparrow\downarrow\uparrow$ 反铁磁等	弱
p-d 轨道杂化与自旋—轨道耦合 $P \sim (S_i \cdot e_j)^2 e_k$	$\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$, CuFeO_2 , CuCrO_2	极化 P 小, 铁电居里温度 T_c 低	反铁磁	强
铁性轴机制? $P \sim A \cdot r_{ij} \cdot (S_i \times S_j)$	$\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$, CaMn_2O_7	极化 P 大, 铁电居里温度 T_c 高	反铁磁	中
非共线自旋序+共线自旋序?	RMn_2O_7	极化 P 小, 铁电居里温度 T_c 低	反铁磁	强、弱

* 表中 “?” 表示未有明确结论

人物 D. Khomskii 给出^[18], 有拨开迷雾之功。不过, 这一征兆并无预示 BFO 和 TMO 中非同寻常的物理, 与 2003 年那两项突破也无必然联系。

花开两朵, 各表一枝。BFO 薄膜良好的铁电性和磁电耦合促使 Spaldin 迅速介入, 通过第一性原理计算预示 BFO 具有与 BiMnO₃ 类似的行为, 铁电性源于 Bi³⁺ 中 6s 孤对电子配对诱发的 Bi-O 基元位移, 与 Fe³⁺ 并无很大关联^[7]。这是第 I 类多铁性机制的一个特征。在第 I 类多铁性物质中, 铁电极化通常源于晶格自发对称破缺, 而磁性来源于离子 d 轨道部分填充, 两种铁性来源不同, 因此铁性耦合较弱。这一特性在 BFO、BiMnO₃

和 PFN 等体系中表现尤其明显。BFO 薄膜铁电性已绝冠群雄, 且在畴层次上将磁电耦合演绎得美妙绝伦。我们粗略梳理出关于 BFO 薄膜的几个重要进展: (1) 三种铁电畴结构单元(180°畴, 91°畴和 71°畴); (2) Fe³⁺ 自旋~62 nm 长螺旋序; (3) 铁电畴与反铁磁畴的空间对应、重叠与协同翻转; (4) 电场调控反铁磁畴翻转; (5) BFO/FM 异质结交换偏置; (6) 超四方结构巨铁电性与 Fe³⁺ 离子偏离空间对称中心; (7) 光生电流与光伏效应。这些进展的每一项都值得称道, 并催生表征技术的巨大发展。

与 BFO 在第 I 类多铁性物质中一枝独秀不同, 第 II 类多铁性研究繁花似锦。在 TMO 中发现磁场翻转铁电极化后, 一年之内陆续报道了一系列正交钙钛矿结构 RMnO₃ (R 为稀土离子) 中复杂铁电行为和极化对磁场的巨大响应。类似物理现象随后在 RMn₂O₅、LiCuO₂、MnWO₄ 等氧化物中被广泛观察到。目前这一家族成员有 80 之多。2008 年, Khomskii 将这一类具有崭新特性的“老”物质命名为第 II 类多铁性物质。这里罗列两类多铁性物质的核心成员, 见表 1 和表 2。

第 II 类多铁性物质中铁电产生机制是多铁性物理的核心问题, 其中主要机制示于图 3。这类

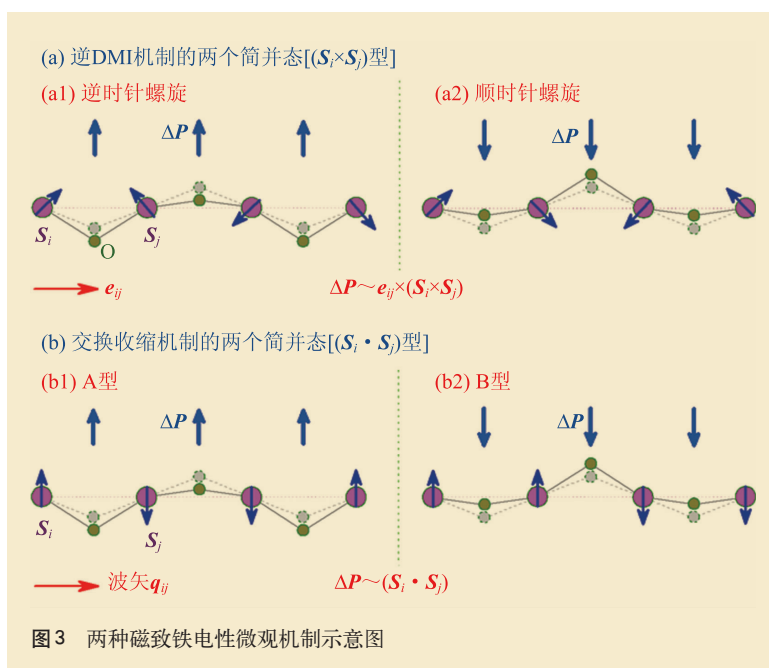


图 3 两种磁致铁电性微观机制示意图

体系的自旋结构是高度竞争的结果, 表现为优美的非共线自旋序和以↑↑↓↓排列为主的共线自旋序。以正交 RMnO₃ 中一维自旋链为例, 如果存在自旋-轨道耦合(SOC), 非共线自旋序会激发两种物理效应: (1) 互不相消的虚拟极化电流垂直于自旋链方向, 等价于电偶极矩。非共线长程自旋序使得电偶极矩同向排列, 产生宏观电子极化; (2) SOC 对自旋交互作用施加相对论修正, 即著名的 Dzyaloshinskii—Moriya 交互作用(DMI)。当晶格存在类似于 GdFeO₃ 型畸变时, DMI 等价于一空间有效场, 驱动自旋链间阴离子发生位移, 形成电偶极矩。同理, 共线长程自旋序使得电偶极矩同向排列, 产生宏观离子极化。如果存在自旋-晶格耦合(SPC), 则共线↑↑↓↓自旋序通过双交换机制或对称交换收缩机制而诱发宏观铁电极化。

第 II 类多铁性研究发现可归纳为以下几点: (1) 特定自旋结构诱发铁电极化, 表现出巨大磁控电效应; (2) 电子极化与离子极化共存, 且方向可能相反; (3) 非对称与对称交换收缩产生铁电; (4) 磁性离子偏离空间对称中心; (5) 低能激元——位于远红外和 THz 波段的电磁子激发; (6) 3d-4f 双磁性离子体系中多重铁电产生机制。这些原创性

成果不仅丰富了铁电物理和磁学，更构建了多铁性物理的基础。

多铁性物理研究不但诞生了一批非凡的成果，也使得一批领军人物声名鹊起，包括 R. Ramesh, T. Kimura, S. W. Cheong, N. Nagaosa, E. Dagotto, M. Mostovoy, N. Spaldin, M. Fiebig 等人。他们有人麾下聚集一批青年才俊，孜孜以求、披星戴月；也有人孤军求索、独行江湖；他们的努力与高效协作是多铁性十年黄金时期的最好注解。

5 推陈出新

多铁十年有若干原始创新突破值得后继者细细揣摩与推敲，希冀后来居上，最终解决应用关键问题并走向器件物理研究。这些工作或突破传统认知或推陈出新，从不同角度展示凝聚态物理研究的大观风貌。笔者限于见识，提出如下十个进展，以抛砖引玉。

(1) 磁性离子破坏空间反转对称。多铁性最“古老”的问题是物质能否同时兼具铁电性和磁性。能带理论认为，过渡金属氧化物中磁性离子在晶格中难以偏离对称中心，非磁性离子适当偏离对称中心有利于 p-d 轨道杂化能量降低^[18]。基于此，研究工作从次级耦合入手，发展了第 II 类多铁体系。但是，最近的一些结果揭示，磁性离子也是可以偏离对称中心的，如 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中 Mn^{4+} ， BiFeO_3 中 Fe^{3+} 。这些结果令人疑惑，如果真实存在，将对多铁性物理造成冲击并提供机遇。更有甚者，有学者基于超交换作用物理，提出磁性离子偏离对称中心也能使磁交互作用能下降，为空间自发对称破缺提供驱动力^[19]。虽然目前尚无实验证据支持这一预言，但却给后来者留下想象与探索空间。

(2) 非共线自旋序诱发铁电极化。具有非共线自旋序的绝缘体是第 II 类多铁性的重要源泉。理解为什么非共线自旋体系存在铁电性是关键科学问题。目前已有三个理论模型对这一问题做出解释。基于 SOC 的虚极化电流模型，即 KNB

模型，阐明了电子极化与非共线自旋序的本质联系^[20]。与之对应，基于 DMI 机制的离子极化理论因图像简单而广被接受^[21]。除此之外，2005 年，Mostovoy 从 Lifshitz 自旋量出发，发展了那篇著名的唯象理论工作，解释非共线自旋体系中铁电极化的来源^[22]，其理论浅显易懂、物理清晰。当前问题是，SOC 并非很强的效应，基于这一机制产生的铁电极化数值小，铁电相变温度低。这是制约材料发展的核心瓶颈。

(3) 自旋螺旋序的微观物理起源。非共线自旋序产生铁电极化的理论包含两个分支问题，一是假定非共线自旋存在，极化产生的根源是什么。二是自旋螺旋序产生的要素。非共线自旋序在磁性材料中并不常见，因为晶体场的对称性低，对自旋取向的约束较为显著，因此自旋空间各向异性是一种常态，共线自旋序是必然。产生非共线自旋序是一个困难的问题。这种自旋结构来自多重自旋交互作用竞争，属于自旋失措之一类。从经典和半量子自旋模型出发的研究结果差强人意，很多模型虽能给出非共线结构，但要么所用参数不符合实际，要么因果倒置。目前在 RMnO_3 中已能定性解释非共线自旋序的来源，但其他体系中的起源依然模糊，包括 BFO 中 62 nm 周期的自旋螺旋序这一迷人问题。鉴于自旋序来自自旋失措相互竞争，我们不得不悲观认为，由此产生的铁电极化不可能很强，相变温度也不可能很高。如能显著提高非共线自旋序稳定性，则可预期大的极化与高的居里温度。这是热点问题，值得深刻思考！

(4) 共线自旋序诱发铁电极化。无独有偶，共线自旋体系中也存在一类特别体系具有铁电极化。与非共线自旋体系比较，共线自旋体系数量要大很多，遗憾的是，绝大部分都与铁电无缘，只有 $\uparrow\uparrow\downarrow$ 结构的体系可能诱发铁电性，原因在于，对称交换收缩为离子偏离空间对称中心提供了驱动力^[23]。具有 $\uparrow\uparrow\downarrow$ 自旋构型的形态有两类：面内 E 型反铁磁序和共线自旋链，已有多类此种体系具有铁电性。这类自旋构型也是多重自旋交互作用相互竞争所致，极化数值也许很大，但相

变温度不可能很高。实验结果还无法厘清这一起源的子丑寅卯，但应有如下几点值得提及：共线自旋序的根源有哪些？对称交换收缩包括哪些可预期的表现形式？铁电极化的确源于特定晶格畸变，但这种畸变与自旋构型真的密切关联么？这些问题纷繁复杂，非一日而就，但对多铁性发展至关重要。

(5) 离子极化与电子极化。这是一个有趣的物理问题，在传统铁电物理中并不出现，即便出现也不重要。在传统铁电体中，铁电极化较大，主要源于正负离子电荷位移，轨道杂化导致的电子云畸变对铁电贡献很小。这一观念应用到多铁性物质中要小心谨慎。除BFO和少数第I类多铁性物质外，多数多铁性物质的铁电极化实验值大约在 $0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下。假定这一数值来自于离子极化，电子极化就不能被忽略。事实上，大量第一性原理计算都揭示电子极化与离子极化同等重要。非共线自旋序产生极化的两个微观理论，一个针对电子极化，一个针对离子极化，相得益彰。更有甚者，实验与理论相互印证得到的大多数数据是很不幸的：电子极化与离子极化方向不同，很多情况下方向相反。在一些 RMn_2O_5 中观测到的铁电极化比计算预期小很多，原因正是相反的电子极化和离子极化相互抵消。目前尚无良策单独调控两种极化。

(6) 多铁性相共存。这是颇具争议的问题，能否成为研究热点尚有争议。这一现象根植于过渡金属氧化物中复杂的交互作用，决定了电子结构稳定性不高，各种电子相的相互转化易如反掌。不同电子结构相的物理性能差别可以很大，容易相互转化意味着巨大的物理效应，如庞磁电阻、巨大电致电阻、巨介电等广受青睐的现象。也正因如此，特定参数空间中大约很难维持均匀单一的相区而将其他相完全排斥在外。这大概就是多铁性相共存的背后物理。在多铁性物理中，涉及的交互作用主要包括自旋交互作用，铁电交互作用在少数体系如BFO中也很显著。多铁性相共存主要源于由特定自旋序产生的铁电性体系，此时，多重自旋序相互转换和共存，铁电相共存

无法避免。多铁性相共存主要表现在：(a) 不同铁电相共存；(b) 同一铁电相不同自旋构型共存；(c) BFO中不同铁电畴共存。研究多铁性相共存的主要动机在于：作为一种物理现象的基础研究，通过相共存结构尺度控制，获得动力学响应快的微结构；通过多铁性形态与取向调控，实现极化增强；不同多铁相调控实现磁电相互调控。不过，这种多铁相尺度小，铁电极化性能差别不大，表征困难，使得多铁性相共存背后的物理如雾里看花。

(7) 磁电耦合激发与电磁子。多铁性物理的核心是铁性交叉调控。在静态条件下，磁电调控已经通过各种手段获得实现。另一方面，磁电调控也具有高频动力学响应特征，即所谓的磁电激元。当一束电磁波照射多铁性物质时，如果电磁波电场分量与电极化矢量相互作用，导致电极化动态翻转，则磁电耦合可诱发磁激子响应。这种响应频率远比声子频率低，在THz或者远红外频段会形成激发峰，即磁电激元。研究这一问题的意义在于揭示新的激元、新的应用。研究磁电耦合的动力学以及丰富电磁耦合体系的晶格动力学和电动力学都属于凝聚态物理的核心范畴。

(8) 磁控电性与电控磁性不对称现象。具体到磁电交叉调控，铁性交叉调控的核心目标是磁控电性和电控磁性兼备，这是应用的基础。遗憾的是，第I类多铁性物质(包括BFO和 BiMnO_3 等)两者均不显著，虽然BFO展示了电场对反铁磁畴翻转的调控作用。与此相反，第II类多铁性体系中磁控电表现得十分突出，磁场翻转极化在很多体系中都得以实现，但电控磁性一直讳莫如深，终不得容颜相见。这些特征表现了磁控电性与电控磁性的不对称现象。导致这种不对称的原因可能很复杂，但却十分重要。从能量角度做肤浅分析可算是投石问路。第I类多铁物质的铁电极化都较大，如果存在一定的磁电耦合(这种耦合并非一定要在微观电子层次，在铁性畴层次的耦合也可以)，电场调控铁电畴运动导致磁畴变化，电控磁性或许会变得较为显著。而第II类多铁性材料则

不同,铁电极化小,且源于特定自旋序及耦合物理机制。这种自旋序稳定性较低,磁场很容易诱发转变或相变,从而实现铁电性显著调控,但反过来使得电控磁性难以实现。多铁性研究在磁电调控不对称问题上面临窘境,相关问题变得日益急迫。最近在一些新多铁体系中的尝试虽然不是很成功,但可以看到相关苗头。

(9) 走向多铁性薄膜。多铁性研究从块体和单晶走向薄膜异质结是应用研究和基础探索的必然,无需更多论证。BFO薄膜及异质结研究产生了众多令人眼花缭乱的成果,在此不表。多铁性研究不日将以薄膜异质结为主要方向,其中的关键问题如下:(a)多铁性物理在低维条件下的结构性能特征;(b)衬底应变与衬底磁结构对多铁性结构性能的影响;(c)多铁性薄膜的潜在应用。

(10) 多铁性界面新机制。在多铁性薄膜异质结中,维度降低使得表面电磁结构特点得以突显出来,从而为磁电效应的另类表现提供空间。首先,多铁性物质表面丰富的电磁结构与晶格畸变为调控与表面嫁接在一起的其他介质提供了很多自由度,这些自由度是单一铁性序难以力所能及的。典型的例子是,以多铁性物质作为反铁磁钉扎层的交换偏置现象。其次,多铁性表面与界面也为利用其他介质来调控其表面电磁结构提供了可能性。当然,多铁性物质表面的重构与表面物理并非是有可无的课题,这一方向看起来存在大量可以探索的世界,令人遐想之余也有敬畏之感。

6 嫁接是王道

无论是多铁性复合体系或单相多铁性体系,走向实际应用不可避免要以薄膜异质结的形态呈现,这是发展信息器件的要求。多重铁性的物理内涵包含空间维度和表面界面自由度,而且其影响深远,不可忽视,这是基础研究的需要。多铁性复合结构走向低维小尺度,必然伴随关联长度的显著减小,相关物理和器件行为将显著不同于块体尺度材料。单相多铁性物质因为如前所述的

一些困难和“本征性”缺点,需要附加自由度来实现性能改进,虽然多铁性薄膜本身也值得深入探索。基于这一思路,借助异质结嫁接实现功能集成和添加成为不二法门,这是我们声称“嫁接是王道”的理由^[12]。

鉴于薄膜异质结制备已经达到原子层次的精确剪裁控制,多铁薄膜异质结至少提供了如下新的自由度和物理效应:

(1) 应变调控。晶格应变通过声子与铁性自由度交互作用来调控自旋结构、轨道作用和铁电性,效果显著。通过引入应变来降低晶格对称性,有利于铁电性能是众所周知的事实。应变调控自旋交互作用各分量以驱动自旋结构转变也屡试不爽,效用明显。另外,电子结构对应变的响应在很多情况下异常显著,能导致能带拓扑结构的显著变化。

(2) 磁性。具体到多铁性而言,异质结嫁接至少有两类效应令人印象深刻,其一是多铁性物质作为钉扎层导致交换偏置效应,其二是电控磁性。电控磁性作为多铁性应用独特的优势已是当前学者追逐的热点目标。

(3) 拓扑结构。多铁性薄膜异质结由于表面界面的介入,会使得电子结构的形态出现附加约束和拓扑保护性质,这是关联电子物理走向拓扑物理的一条道路。在多铁性物理中,自旋结构展现 Skyrmion、vortex 和复杂的对称结构,体现了这种拓扑性质的部分特征^[24]。这些结构基元可能受到电场的调控,使得不同于传统磁矩的拓扑参量成为信息存储与传输的可能载体,令人充满遐想。

到目前为止,多铁性物理中最丰富和开放的前沿大概莫过于薄膜异质结了。相比于单相体系,薄膜异质结可人为控制的要素更丰富,但也更难控制。已有的发现包括:电控交换偏置、电控磁畴翻转、铁电场效应控制界面磁相变、应力调制多铁性相变等。异质结的最突出优势在于,可以直接利用强磁性和强铁电材料的组合,获得较好的磁电性能,而进一步增强其磁电耦合的效率则是研究者追求的目标。

表3 第I类/第II类多铁性物质性能比较简表

	铁电性	铁磁性	铁性序耦合	磁控电性	电控磁性
第I类	强	无	弱(无)	弱(无)	弱(无)
第II类	弱	无	强	强	弱(无)

7 分久必合

行文至此,我们感受到多铁性物理研究的十年历程见证了第I类和第II类多铁性各自的山川风景。对这两类体系的研究大致上相互平行,交叠纠缠,各自都有必须面对的重大挑战。有趣的是,第I类和第II类多铁性在性能表象上互为补充,强弱对应,列于表3所示,让我们感叹自然在科学之美以外充满缺憾。虽有诸多尝试将这两类多铁性功能结合起来,取强舍劣,但成效甚微。

应对这一缺憾,可能不得不跳出界外、另起视角。如果忽略第I类和第II类的分类,再次将多铁性磁电调控放在一个统一框架中考虑,一条路径是寻找其他基于晶格、轨道或者电子结构的调控方法,将铁电性与磁性关联起来,从而避免两类多铁性自身的缺点。得益于对钙钛矿氧化物

异质结/超晶格理论与实验研究,包括界面超导、二维电子气、磁电耦合等新颖物理现象,我们认识到,异质界面处的自旋与电荷会发生显著重构,而晶格畸变在诱导这些现象方面起着巨大作用。由于超晶格的两种构建单元对称性与畸变不同,可通过不同组元的组合实现晶格多种畸变成分共存。例如,对PbTiO₃/SrTiO₃超晶格,实验和理论都证实其中的非常规铁电性并非PbTiO₃本身的贡献,而来源于单相组元中不存在的所谓多重非极性晶格畸变(严格说是两个晶格旋转模式),注意到钙钛矿氧化物中这种多畸变模式共存并非个别现象,而是普遍存在的。

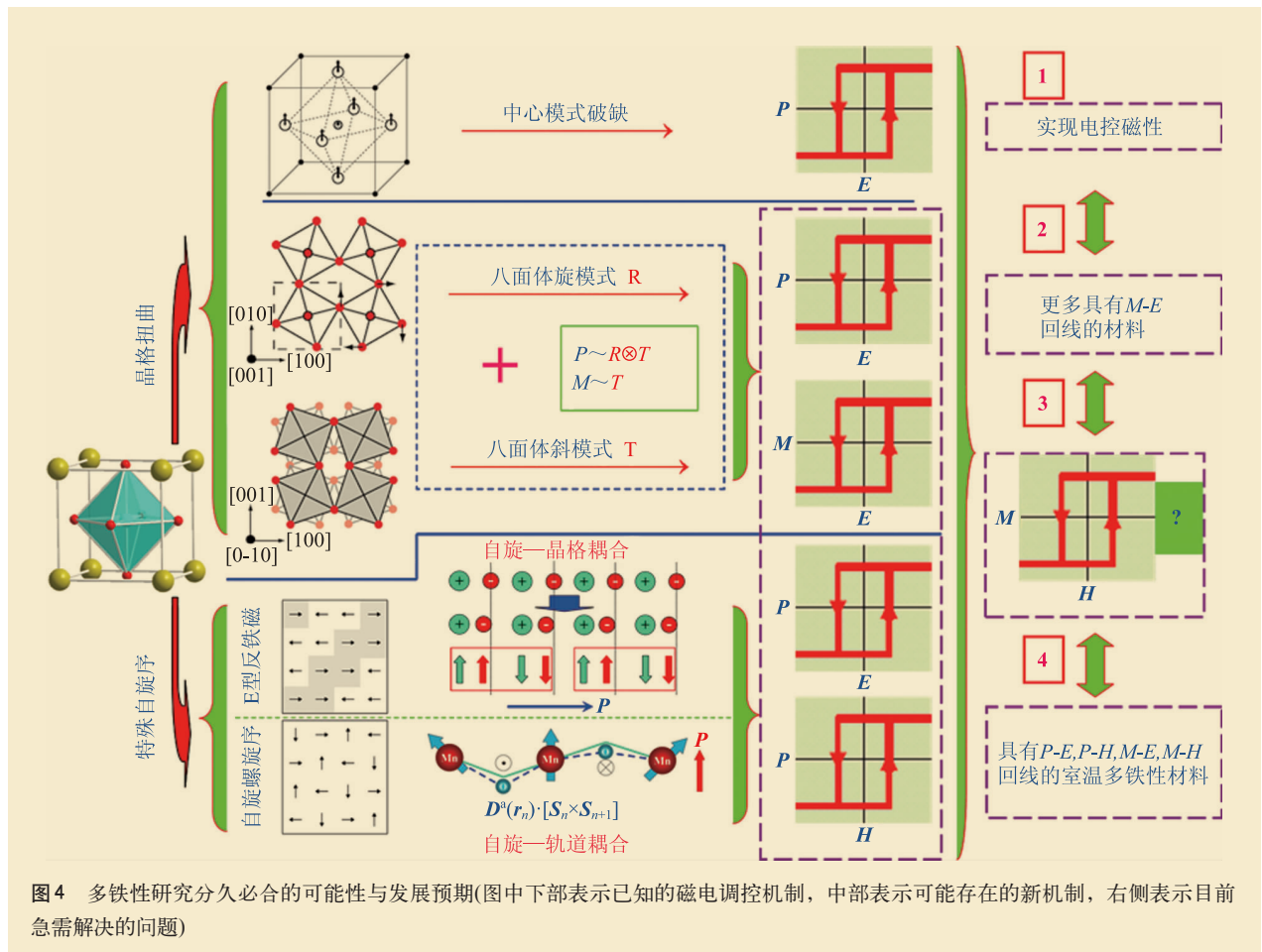


图4 多铁性研究分久必合的可能性与发展预期(图中下部表示已知的磁电调控机制,中部表示可能存在的新机制,右侧表示目前急需解决的问题)

上述预言刺激了理论学者对与这类超晶格结构类似的所谓 Ruddlesden—Popper 层状钙钛矿磁性氧化物进行研究, 其中一个被预言的例子是 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, 其结构与 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格相似^[25]。第一性原理计算预测 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中氧八面体畸变的确出现了旋转与倾斜两种模式, 如图 4 上部所示。这里倾斜实际上是上下两层八面体相对旋转, 这种相对错位导致上下两层 Mn 自旋构型不同, 形成自旋倾斜与净磁矩。在这一体系中, 电控磁性的实现就变成本征的属性, 不再存在第 I 类和第 II 类多铁性无法兼顾的状况, 令人印象深刻。虽然目前尚未实验实现这一设想, 至少在逻辑上提示我们关注分久必合的发展趋势。类似逻辑在凝聚态物理发展历程中屡见不鲜。

8 望断天涯路

在美国、欧洲和日本, 参与多铁性物理研究的队伍大多数长期从事高温超导、庞磁电阻和关联电子氧化物的高水平基础研究, 他们在制备、表征和理论方面有厚重积累, 能够很快介入到多铁性的研究潮流之列。与此相比, 国内从事多铁性研究的队伍则显得单薄, 过去十年取得的成就

与国外相比略显羞涩。

《物理》期刊组织“多铁性材料专题”, 以引起同行对这一前沿领域的关注, 功在未来。这一专题邀约了国内从事多铁性物理研究的骨干, 对这一领域各个重要分支进行梳理与展望, 是一件幸事。何力新对第一性原理模型计算的重要性进行了精辟论述, 段纯刚和赵永刚对多铁性异质结的现状与问题作了视角独到的评述与展望, 李建奇着重结构畸变与相变表征的深刻物理, 董帅和向红军从材料设计角度演绎了多铁性物理的多面维度, 孙阳面向应用方面勾画了高温多铁性材料与强耦合物理的探索之路。除此之外, 金昱伶和金奎娟陶醉于 BiFeO_3 异质结的多场耦合世界, 张金星钟情于 BiFeO_3 薄膜结构多面性和磁电调控, 高兴森则试图促成多铁性纳米点与微纳器件相联姻。在这些文章中, 各位作者站在高处指点风物, 下笔之处都浸淫了作者的深刻思考, 值得一读。

我们热忱希望本专题能够起到上传下达的作用, 吸引更多优秀队伍参与我国多铁性物理研究。也希望本专题收录的隽文秀语能够将多铁性物理丰富的内涵传达给同行后辈, 此乃功德之举。

致谢 感谢董帅教授对本文撰写提出宝贵意见。

参考文献

- [1] Schmid H. *Ferroelectrics*, 1994, 162: 317
- [2] Wang J, Neaton J B, Zheng H *et al.* *Science*, 2003, 299: 1719
- [3] Kimura T, Goto T, Shintani H *et al.* *Nature*, 2003, 426: 55
- [4] Cheong S W, Mostovoy M. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 13
- [5] Fiebig M. *J. Phys. D*, 2005, 38: R123
- [6] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. *Nature*, 2006, 442: 759
- [7] Spaldin N A, Fiebig M, Mostovoy M. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, 20: 434203
- [8] Khomskii D. *Physics*, 2009, 2: 20
- [9] Wang K F, Liu J M, Ren Z F. *Adv. Phys.*, 2009, 58: 321
- [10] Tokura Y, Seki S. *Adv. Mater.*, 2010, 22: 1554
- [11] Dong S, Liu J M. *Mod. Phys. Lett.*, 2012, 26: 1230004
- [12] Bibes M. *Nature Mater.*, 2012, 11: 354
- [13] van Suchtelen J. *Philips Res. Rep.*, 1972, 27: 28
- [14] Nan C W. *Phys. Rev. B*, 1994, 50: 6082
- [15] Nan C W, Bichurin M I, Dong S X *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2008, 103: 031101
- [16] Ma J, Hu J M, Li Z *et al.* *Adv. Mater.*, 2011, 23: 1062
- [17] Hill N A. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 6694
- [18] Khomskii D I. *J. Mag. Mag. Mater.*, 2006, 306: 1
- [19] Wan X G, Ding H C, Savrasov S Y *et al.* *arXiv*. 1202.3381
- [20] Katsura H, Nagaosa N, Balatsky A V. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95: 057205
- [21] Sergienko I A, Dagotto E. *Phys. Rev. B*, 2006, 73: 094434
- [22] Mostovoy M. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96: 067601
- [23] Sergienko I A, Sen C, Dagotto E. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97: 227204
- [24] Seki S, Yu X Z, Ishiwata S *et al.* *Science*, 2012, 336: 198
- [25] Benedek N A, Fennie C J. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106: 107204