

# 多铁性材料的第一性原理模型哈密顿量研究\*

曹坤 何力新<sup>†</sup>

(中国科学技术大学 中国科学院量子信息重点实验室 合肥 230026)

2013-10-20收到

<sup>†</sup> email: helx@ustc.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20140302

## First-principles effective Hamiltonian modeling of multiferroic materials

CAO Kun HE Li-Xin<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Quantum Information, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**摘要** 由于在某些多铁性材料中存在着自旋、轨道和晶格等多种自由度的强耦合，它们会表现出丰富而有趣的相图与物理性质。但目前第一性原理方法还不能直接用来研究这些材料在有限温度下的物理性质。而基于第一性原理的有效哈密顿量方法却可突破这一限制。文章通过介绍几项研究工作，包括磁致铁电体  $RMn_2O_5$  和  $CuO$  的相图，以及  $RMn_2O_5$  中的电磁子，来说明这个方法在多铁性材料研究中的应用。

**关键词** 多铁性材料，第一性原理，有效哈密顿量，相图，蒙特卡罗，分子-自旋动力学，电磁子

**Abstract** Because of the strong coupling between the spin, orbital, and lattice degrees of freedom, multiferroic materials display very rich and novel physics. However, first-principles methods so far still cannot be applied directly to study the finite temperature properties of multiferroic materials. The first-principles effective Hamiltonian methods, on the contrary, can be used. In this review we introduce these methods and their applications in studying the phase diagrams of magneto-ferroelectrics  $RMn_2O_5$  and  $CuO$ , and the electromagnon in  $RMn_2O_5$ .

**Keywords** multiferroic materials, first-principles, effective Hamiltonian, phase-diagram, Monte Carlo, molecular-spin dynamics, electromagnons

## 1 研究背景简介

同时具有两个或两个以上的铁序(包括铁电序, (反)铁磁序, 铁弹序等)的材料被称为多铁性材料。多铁材料中的各种铁序之间存在耦合, 可以相互调控。目前, 人们最感兴趣的(也是研究最

多的)材料是磁电多铁性材料, 即铁电性与(反)铁磁性共存的材料。磁电材料中可能存在强的磁电耦合, 可以通过电场( $E$ )诱导磁极化( $M$ )或者由磁场( $H$ )诱导电极化( $P$ )。多铁性材料在多功能器件方面有很多潜在的应用, 例如, 高精度、低成本的磁电传感器, 多铁性内存以及磁读取电写入硬盘等。自从在  $Cr_2O_3$  中发现本征的磁电耦合现象以来, 人们已经陆续发现或者合成了超过 100 多种具有磁电耦合效应的材料, 包括复合材料和单相材料。复合多铁性材料磁电耦合的强度很高, 更

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CB921200)和国家杰出青年基金资助项目

接近于实用化,但是其物理机制比较简单。一般是通过晶格应变来传递磁电耦合。而单相多铁性材料中包含了更加丰富和新颖的物理现象和机制<sup>[1, 2]</sup>,这也是其吸引人的地方。在单相多铁性材料中,有一类非正常铁电体,其铁电性是由磁有序导致的,因而也被称为磁致铁电体。在这类材料中,电序和磁序拥有共同来源,因此存在极强的磁电耦合效应。在本文中,我们将主要介绍应用第一性原理哈密顿量方法研究此类材料的物理性质。

在磁致铁电体中,电极化一般是由于磁序破坏了体系的空间反演对称性导致的。在这类材料中,铁电产生的微观机制主要有两类,即由基于自旋—轨道耦合的反对称交换作用和基于海森伯模型的对称交换作用而导致的。第一类材料往往拥有非共线、螺旋型的磁结构,其典型代表是 $\text{TbMnO}_3$ <sup>[3]</sup>。Mostovoy 通过朗道理论<sup>[4, 5]</sup>,给出了磁致电极化方向的表达式 $\mathbf{P} \parallel (\mathbf{e}_3 \times \mathbf{Q})$ ,其中 $\mathbf{Q}$ 为螺旋磁结构的波矢, $\mathbf{e}_3$ 为其螺旋轴方向。Katsura 等人提出了KNB模型<sup>[6]</sup>,Sergienko 等人提出了逆Dzyaloshinskii—Moriya (DM)效应<sup>[7]</sup>,分别解释了这类材料中电极化起源中纯电子的贡献和离子弛豫所带来的贡献。DM相互作用的起源是自旋—轨道耦合,可以写成 $\mathbf{E}_{\text{DM}} = \mathbf{D}_{n, n+1} \cdot (\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1})$ <sup>[8, 9]</sup>,其中 $\mathbf{D}_{n, n+1}$ 被称为Dzyaloshinskii矢量,它正比于磁性原子的位移。在螺旋磁结构下,DM相互作用会导致磁性原子偏离中心位置,从而产生电极化。但由于DM相互作用正比于两自旋之间的矢量乘积,在共线磁结构中,DM相互作用的影响可以忽略。共线磁结构中磁电耦合一般是基于Heisenberg模型的对称交换作用,被称为交换收缩(exchange-striction)效应。其典型材料为 $\text{RMn}_2\text{O}_5$ 。我们将在后面章节中详细讨论这类机制。

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法,已经被广泛应用于多铁性材料电和磁性质的研究<sup>[10]</sup>,并且取得了很大成功。由于在多铁性材料中存在着自旋、轨道和晶格等多种自由度的强耦合,它们往往表现出极其复杂的相图和物理性质。但目前DFT方法只能用于研究系统基态或亚

稳态的性质,因而有很大的局限性。而通过构造系统的有效哈密顿量,我们可以应用DFT方法来研究其有限温度下的性质。第一性原理有效模型就是要构造一个参数化的哈密顿量,然后通过第一性原理方法计算得到这些参数,进一步通过蒙特卡罗或者分子动力学等方法来模拟这个哈密顿量,从而研究系统在有限温度下的性质,如相图和动力学特性等。早在上世纪90年代,Zhong和Vanerbilt<sup>[11, 12]</sup>等人就利用第一性原理模型哈密顿量方法研究了传统铁电材料,如 $\text{BaTiO}_3$ 的相图。在他们的有效哈密顿量中,就包含了局域红外声子的近程相互作用和远程的电偶极作用,以及红外声子与弹性能的耦合等。通过蒙特卡罗(MC)模拟,他们得到了准确的 $\text{BaTiO}_3$ 的温度相图。但是目前通过第一原理模型哈密顿量方法来研究多铁性材料的工作仍处于发展阶段,相关研究工作还不多。在本文中,我们将通过几个例子,如对磁致铁电体 $\text{RMn}_2\text{O}_5$ 和 $\text{CuO}$ 的相图,以及 $\text{RMn}_2\text{O}_5$ 中的新型元激发——电磁子(electromagnon)的研究来介绍这个方法在多铁性材料研究中的应用,希望能推动相关研究的发展。

## 2 对 $\text{RMn}_2\text{O}_5$ 相图的研究

$\text{RMn}_2\text{O}_5$ 是一族锰氧化物材料,其中 $R$ 是稀土元素,属于正交晶系,高温下空间群为Pbam。这一族材料的结构都很相似,每个原胞由4个化学式组成,包括4个 $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ 的八面体结构和4个 $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$ 的金字塔结构<sup>[13]</sup>。在这类材料中,稀土元素的4f电子和Mn的3d电子为磁性的主要来源。2004年,Hur等人<sup>[3]</sup>发现 $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ 具有很强的磁电耦合性质,表现在 $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ 随着温度变化会伴随出现多个磁电相变。首先在奈尔温度 $T_N = 43\text{ K}$ 时,出现一个高温的非公度反铁磁相(ICM),波矢为(0.50, 0, 0.30),随着温度降低到公度反铁磁相(CM)温度 $T_{\text{CM}} = 33\text{ K}$ 时,系统进入一个波矢为(0.50, 0, 0.25)的公度反铁磁相。介电常数在这些磁相变点处出现了反常,并且在温度小于 $T_{\text{CM}}$ 时出现了自发电极化。当温度降低到 $T_{\text{ICM}} = 24\text{ K}$

时系统再次进入 ICM 相，磁波矢变为(0.48, 0, 0.32)，伴随出现了电极化下降及介电常数的反常跃变。并且发现在 3 K 温度下，电极化可以随着磁场的变化进行可重复的快速翻转。

Hur 等人<sup>[14]</sup>通过中子散射进一步研究了 TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 磁结构，发现其磁结构可以近似由 5 种近邻交换相互作用(即  $J_1, J_2, J_3, J_4, J_5$ ) 决定，并且表现出复杂的阻挫性质。有意思的是，当时实验得到的 TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶格结构空间群为具有中心反演对称性的 Pbam 群，这使得人们对实验上出现的自发电极化比较困惑。其他 RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $R=\text{Tm}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) 材料中也发现了类似的情况，但磁电耦合性质和相图略有不同。

Wang 等人<sup>[15, 16]</sup>通过第一性原理方法，对这一家族中的代表性材料 TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 进行了系统的研究。他们发现，TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在 CM 相下的晶格结构空间群为 Pb2<sub>1</sub>m，中心反演对称性已破缺。并且这个晶格畸变可以由交换收缩机制解释。但是人们对于此类材料在有限温度下所表现出如此复杂的相图背后机制的了解仍然很少。我们在 Wang 等人的工作基础上开展了对此类材料的温度相图的研究。

Wang 等人构造了有效模型来描述磁有序引起的结构相变及电极化的产生<sup>[16]</sup>。这是一个类海森伯模型，可以写为

$$E(\{u_\lambda\}) = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, k} m_\lambda \omega_\lambda^2 u_\lambda^2(k) + \sum_{\lambda, k \neq l} \zeta_\lambda^{kl} u_\lambda(k) \cdot u_\lambda(l) - \sum_{ij} J_{ij}(\{u_\lambda\}) S_i \cdot S_j, \quad (1)$$

式中  $E_0$  是系统在高对称(非极化)结构下无磁相互作用时的能量。 $m_\lambda$  和  $\omega_\lambda$  分别是第  $\lambda$  支极化声子模式的质量和频率。其中  $u_\lambda(k)$  为第  $\lambda$  支极化声子在第  $k$  个原胞中的局域声子模式。第三项包括了局域模式之间的相互作用，用于描述声子在布里渊区的色散关系。 $S_i$  是第  $i$  个锰离子的磁矩。

上述哈密顿量与传统 Heisenberg 模型最大的不同之处在于，这里的交换能  $J_{ij}$  是声子模  $u_\lambda$  的函数。这其实就是磁电耦合的起源。由于磁序导致的晶格畸变很小，所以我们可以将交换作用项  $J_{ij}(\{u_\lambda\})$  对声子模展开。为了简化计算，我们将磁

序导致的晶格形变作为唯一的一支声子模式来考虑。化简后的模型哈密顿量为

$$E(\{u_k\}) = E_0 + \sum_k \frac{1}{2} m \omega^2 u_k^2 + \sum_{k \neq l} \frac{1}{2} \zeta u_k u_l - \sum_{ij \in J_\alpha} J_\alpha(0) S_i \cdot S_j - \sum_{ij \in J_3} \sum_k J'_3 u_k S_i \cdot S_j, \quad (2)$$

式中最后一项即是磁电耦合项。容易看出，当磁结构不具有中心反演对称性时，会导致  $\langle u_k \rangle$  不为零，从而导致自发极化的产生。因为 RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 家族有相似的相图，我们选择 TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作为我们的原型材料。公式(2)中的参数可以通过拟合第一性原理方法 GGA +  $U$  计算的<sup>[17]</sup>不同自旋以及晶体结构下系统的总能量得到(GGA +  $U$  是密度泛函理论中的常用近似，是指包含库仑( $U$ )的广义梯度修正泛函)。

有了模型哈密顿量后，我们就可以利用蒙特卡罗方法来研究系统在有限温度下的性质。由于我们所研究的系统包含复杂的磁阻挫相互作用，具有复杂的能量曲面，并且包含一阶相变，传统的顺降温度蒙特卡罗方法很容易陷入到局域极值而不能给出正确的相图。这里我们采用了并行的复本交换蒙特卡罗的方法<sup>[17, 18]</sup>。复本交换蒙特的

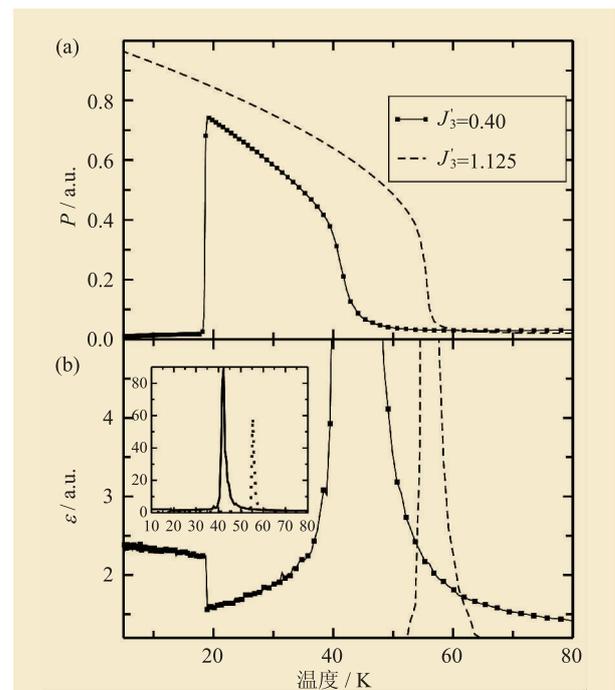
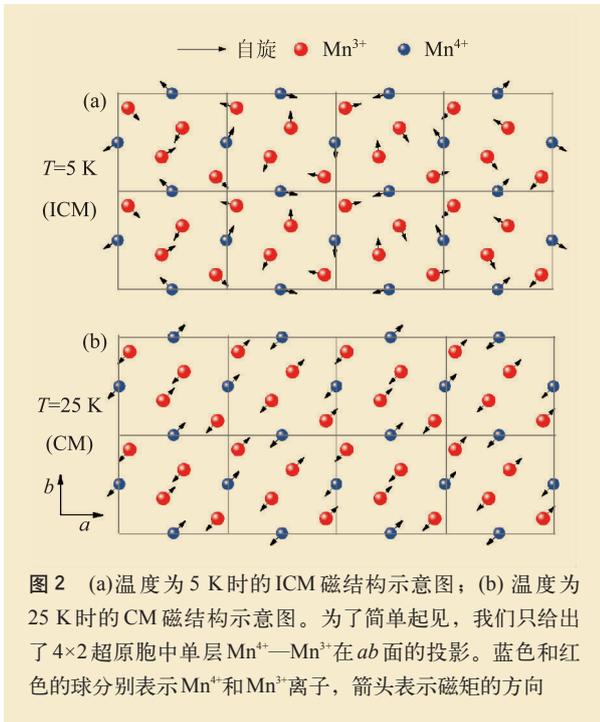


图1 (a)电极化  $P$  与温度的关系图；(b)电极化率  $\epsilon$  与温度的关系图(实线和虚线分别对应  $J_3=0.4$  和  $J_3=1.125$ )



卡罗方法让系统在  $M$  个温度下同时进行模拟，并且允许不同温度之间按一定概率进行构型交换。当温度较高时，系统可以分布到较大的相空间。低温的系统构型可以通过与高温构型进行充分交换，从而避免陷入局域极值。这个方法在处理具有复杂能量曲面的系统时具有独特的优势。

我们使用  $L \times L \times L$  的立方格子加周期性边界条件来进行模拟。模拟的温度范围为 3—90 K。对于  $L = 12$  的格子，用 240 个温度已经可以让高温和低温系统之间的构型得到充分交换。图 1 (a), (b) 分别给出了使用  $L = 12$  格子模拟得到的自发电极化强度  $P$  以及介电常数  $\varepsilon$  随温度的变化。我们给出自旋—晶格耦合强度  $J'_3 = 1.125$  和  $0.40$  两个参数时的结果，它们分别是由拟合  $U = 0$  和  $U = 4 \text{ eV}$  的第一性原理计算结果得到的。当  $J'_3 = 1.125$  时，我们可以看到随着温度的下降，在 58 K 时有自发电极化出现，并且一直增大，表示只有一个 PE(顺电)—FE(铁电)的相变。当  $J'_3 = 0.4$  时，在温度降到约为 42 K 时，自发电极化  $P$  出现，并随温度降低而逐渐上升，但在温度进一步降到约为 18 K 时，极化强度突然降低到约为 0。 $\varepsilon$  在 42 K

时也对应地出现一个峰值。尤其有趣的是， $\varepsilon$  在 18 K 时出现了一个台阶型的跃变，与实验符合很好。 $J'_3 = 0.4$  时的结果，无论是相变序列还是相变温度都与实验<sup>[14, 19–21]</sup>符合得很好，尤其是与  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  和  $\text{HoMn}_2\text{O}_5$ <sup>[20, 21]</sup> 的相图相符。实验上  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  的电极化强度在温度进一步降低后还会再次上升。模拟中并没有重复出现这个变化。这是因为实验上发现 Tb 在 10 K 以下会出现稀土元素原子的磁有序<sup>[3]</sup>，可能对低温时的磁电耦合有很重要的贡献。而在我们的模型中，没有包含稀土元素的 4f 电子对磁性的贡献。

图 2(a) 和 (b) 分别给出了  $T = 5 \text{ K}$  和  $25 \text{ K}$  时，模拟 ( $J'_3 = 0.4$ ) 得到的典型自旋结构的示意图。 $T = 25 \text{ K}$  时的磁结构为共线结构，与第一性原理计算<sup>[15, 16]</sup> 及实验上 CM 相中子散射的结果<sup>[19]</sup> 符合很好。在  $T = 5 \text{ K}$  时，我们可以明显看出自旋为非共线结构，与最近实验上对  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  中子散射的结果相符<sup>[22]</sup>。为了进一步确认磁结构的特征，我们对  $T = 80 \text{ K}$ ， $25 \text{ K}$  和  $5 \text{ K}$  时的磁结构进行了傅里叶分析。可以确认 80 K 时为顺磁相，25 K 时为磁波矢  $\mathbf{q} = (0.5, 0, 0.5)$  的 CM—AFM 相。低温  $T = 5 \text{ K}$  时为  $\mathbf{q} = (5/12, 0, 0.5)$  的 ICM 相。综合以上的分析，表明我们得到了最重要的 PM—CM 和 CM—ICM 磁相变。图 2 中的 CM 相和 ICM 相的磁结构可以给出该材料中电极化产生的一个直观的解释。该材料磁有序引起的电极化可以表示为  $P \propto \langle \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 \rangle$ 。在 CM 相中， $\mathbf{S}_3$  几乎与  $\mathbf{S}_4$  平行，从而会产生较大的电极化，而在 ICM 相中， $\mathbf{S}_3$  与  $\mathbf{S}_4$  几乎垂直，所以电极化消失。

### 3 对 CuO 相图的研究

由于磁致铁电体一般是磁阻挫材料，它们的磁有序温度都很低 ( $< 40 \text{ K}$ )。这对材料的器件应用很不利。最近实验上发现，CuO 也为多铁体，其多铁相变温度约为  $T_c = 230 \text{ K}$ ，比其他任何一种磁致铁电体的相变温度都要高<sup>[23]</sup>。CuO 在从室温降低到零温度过程中经历了两个主要的磁相变，相变温度分别为  $T_{N1} = 213 \text{ K}$  和  $T_{N2} = 230 \text{ K}$ 。中子

散射<sup>[24]</sup>的结果表明,在温度  $T < T_{N1}$  时,磁结构为共线反铁磁(AFM1),而温度在  $T_{N1} < T < T_{N2}$  时,其磁结构变为非共线反铁磁结构(AFM2),并且有轻微的非公度波矢产生。在AFM2相中,有沿  $b$  方向的电极化产生,其极化强度约为  $160 \mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

CuO 的磁结构如图 3(a)所示。AFM1 自旋结构由两个反铁磁的子格子组成(图中用绿色和橙色表示),所有的自旋都沿着  $b$  方向。我们用链 I 和链 II 标示这两个子格子。沿  $[10\bar{1}]$  方向,自旋呈反铁磁排列,而沿  $[101]$  方向,自旋呈铁磁排列。在 AFM2 相中,链 II 的自旋指向由其在 AFM1 相中的自旋指向绕  $[101]$  轴旋转了  $90^\circ$ ,与链 I 中的自旋指向相互垂直。CuO 的多铁性产生的机制仍然还有很多不清楚的地方,并且存在很大的争议<sup>[25, 26]</sup>。理解 CuO 非同寻常的高温多铁性行为可以为寻找室温磁致铁电体提供有用的指导。

我们首先通过第一性原理方法研究了 CuO 各相的晶格、电子以及磁结构。CuO 在室温时的晶格结构为单斜,空间群为  $C2/c$ ,具有中心反演对称性。AFM1 的磁结构对称性为  $P2_1/c$ ,比  $C2/c$  的对称性要低,所以在经过弛豫后,由于交换收缩效应,晶格结构也变为  $P2_1/c$ 。但弛豫后的晶格仍然有中心反演对称性,所以没有电极化出现。非共线 AFM2 的磁结构如图 3(b)所示,AFM2 自旋结构的对称性为  $P2_1$ ,并没有中心反演对称性。晶格结构由于 DM 相互作用而发生形变,导致晶格结构中心反演对称性的破缺。

为了得到 CuO 磁和电的相图,我们构造了包含自旋和声子相互作用的有效模型:

$$H = H_{\text{ph}} + H_{\text{M}} + H_{\text{I}} + H_{\text{DM}},$$

其中

$$H_{\text{ph}} = E_0 + \sum_k \frac{1}{2} m_1 \omega_1^2 u_1^2(k) + \frac{1}{2} m_2 \omega_2^2 u_2^2(k), \quad (3)$$

$$H_{\text{M}} = -\sum_{i,j} J_{ij}(0) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{S}_i)^2, \quad (4)$$

$$H_{\text{I}} = \sum_{i,j} \sum_k J'_{ij} u_1(k) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (5)$$

$$H_{\text{DM}} = \sum_{i,l>0} D[u_2(i) \mathbf{b} \times \mathbf{e}_{i,i+l}] \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+l}). \quad (6)$$

1) Giovannetti 等人在文献[25]中使用了一个简化的模型,并且人为地将自旋限制在 4 个相互垂直的方向,从而在 AFM2 相中得到了一个弱铁电相。

在上式中,  $H_{\text{ph}}$  是无磁相互作用的晶格能量。  $u_1$  与  $u_2$  分别为由 AFM1 和 AFM2 磁构型所引起的晶格形变,其中  $u_1$  为非极化模式,  $u_2$  为极化模式。  $H_{\text{M}}$  是一个包含磁晶各向异性的海森伯模型,描述系统的磁相互作用。  $H_{\text{I}}$  为交换收缩作用项,描述自旋与  $u_1$  模的相互作用。与  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  不同, CuO 的电极化是由 DM 相互作用  $H_{\text{DM}}$  项导致的。模型的参数由拟合第一性原理计算总能得到。在 CuO 中,两个磁子格子内部的近邻磁相互作用 ( $J_1, J_2, J_7$ ) 很强,子格子间有弱的磁阻挫相互作用 ( $J_3, J_4$ ),子格子内部次近邻反铁磁相互作用  $J_5$  也较强,而  $J_6$  为弱的铁磁相互作用,如图 3(c)所示。

我们用复本交换蒙特卡罗方法对上述哈密顿量进行了模拟。模拟的格子尺寸为  $n \times m \times n$ , 其中  $n = 12-72$ ,  $m = 2-12$ 。当模拟使用格子尺寸较小时(如  $n = 12$  时),仅能得到 AFM1 相,不存在 AFM2 多铁相<sup>1)</sup>。但当我们增大格子的尺寸到  $n > 32$  时,我们可以同时得到 AFM1 和 AFM2 相。图 4(a)给出了使用  $48 \times 4 \times 48$  格子模拟的结果。我们可以看到,在温度等于 180 K 时,出现清晰的铁

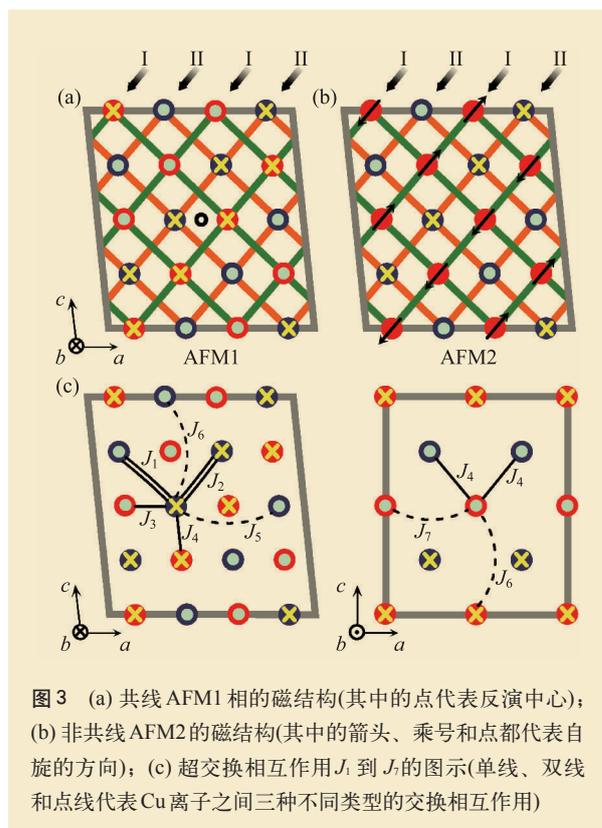


图 3 (a) 共线 AFM1 相的磁结构(其中的点代表反演中心); (b) 非共线 AFM2 的磁结构(其中的箭头、乘号和点都代表自旋的方向); (c) 超交换相互作用  $J_1$  到  $J_7$  的图示(单线、双线和点线代表 Cu 离子之间三种不同类型的交换相互作用)

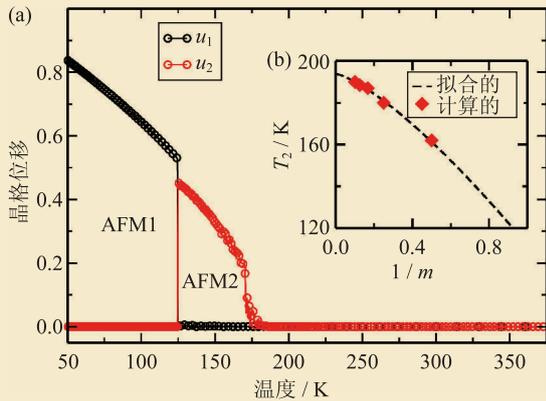


图4 (a)  $u_1$  (黑色) 和  $u_2$  (红色) 模式下的晶格位移与温度的关系图。晶格的最大位移设为1; (b) 相变温度  $T_2$  随格子尺寸  $m$  的标度关系

电相变。随后在 125 K 时, 铁电极化模  $u_2$  消失, 非极化模  $u_1$  出现。通过对磁结构的分析, 我们可以确认在温度 180—125 K 区间为 AFM2 磁相, 在  $T < 180$  K 时为 AFM1 磁相。对磁结构的分析进一步表明, AFM2 相在反铁磁的基础上有微弱的非公度(ICM)磁矢量出现, 与实验符合得很好<sup>[23]</sup>。由于 ICM 相往往是由磁阻挫作用导致的, 说明磁阻挫在稳定 CuO 的多铁相时起到了重要作用。为了确认这一点, 我们使用  $48 \times 4 \times 48$  的格子, 并将阻挫相互作用设为零, 即  $J_3 = J_4 = J_6 = 0$ , 然后再次进行模拟。结果确实发现, 如果没有阻挫相互作用, AFM2 相不能存在, 从而确认了阻挫相互作用对于稳定 AFM2 相必不可少。

为了更好地理解阻挫相互作用对稳定 AFM2 相的作用, 我们计算了系统熵随温度的变化曲线。在  $48 \times 4 \times 48$  的格子中, 对有阻挫系统和无阻挫系统进行模拟时得到的熵随温度的变化如图 5 所示。我们可以看到, 在有阻挫相互作用时,  $T = 125$  K 时有明显的熵的跃变, 而无阻挫相互作用时没有这个跃变。这个结果表明, 阻挫相互作用可以导致 AFM2 相 ICM 磁结构的熵升高, 从而稳定该相。在较小的格子中(如  $n = 12$  的格子), 由于受格子尺寸的影响, 可能存在的磁构型较少, 会低估 AFM2 相的熵, 导致其不能稳定存在。

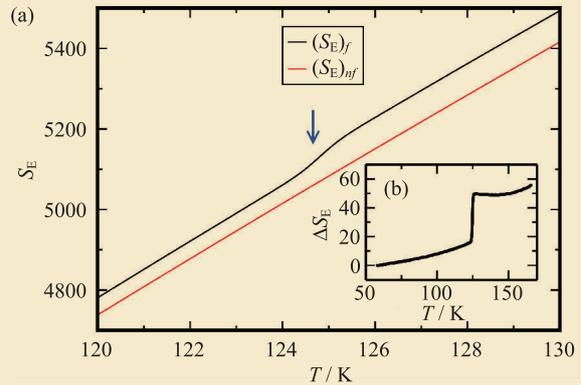


图5 (a) 有阻挫(黑色)和无阻挫(红色)相互作用情况下  $48 \times 4 \times 48$  格子的熵随温度的变化; (b) 有阻挫和无阻挫相互作用时的熵差随温度的变化

#### 4 对 $RMn_2O_5$ 中新型元激发电磁子的研究

在上文中, 我们介绍了利用第一性原理模型哈密顿量方法研究多铁性材料的相图。其实, 这个方法还能研究晶格与磁的动力学性质。在这一节中, 我们介绍利用第一性原理模型哈密顿量方法和自旋—分子动力学的方法相结合, 来研究多铁性材料中的新型的元激发——电磁子(electromagnon)。

在固体中, 两种不同的元激发可以通过相互作用耦合形成新的元激发, 如声子与电子耦合可以形成极化子。在多铁性材料中, 由于存在红外声子与自旋的强耦合, 可能会产生新的晶格振动与自旋波耦合的元激发——电磁子。在 30 多年前, 理论上就曾预言这种新型元激发的存在<sup>[27]</sup>, 但是直到最近 Pimenov 等人才在实验上发现电磁子存在的证据<sup>[28]</sup>。他们通过测量  $TbMnO_3$  和  $GdMnO_3$  的红外吸收谱, 在这两种材料的低温磁螺旋相中, 观测到了由入射光的电场分量所激发的自旋波, 即电磁子。在这个开创性工作的激励下, 随后就有很多研究多铁性材料低温激发的实验工作开展<sup>[28—32]</sup>。其中大部分是研究  $RMnO_3$ <sup>[28—30, 32, 33]</sup> 和  $RMn_2O_5$ <sup>[34, 35]</sup> 家族材料中的电磁子。电磁子的出现, 开辟了一条通过电场来调控磁激发的新途径<sup>[36]</sup>, 在自旋电

子学中可能有很大的潜在应用。

由于RMnO<sub>3</sub>较为简单,到目前为止,大部分理论工作都是集中在这类材料上<sup>[37-40]</sup>。RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>材料的结构相对复杂,理论上研究这类材料电磁子的工作并不多。Sushkov等人建立了简化的经验模型,通过解耦合线性化的方程对RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中的电磁子进行了定性的描述<sup>[41]</sup>。我们采用分子自旋动力学(MSD)的方法,对RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>材料中的电磁子进行了原子尺度的精确模拟。

为了研究电磁子,我们采用上文中的RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的模型哈密顿量<sup>[16, 17]</sup>,并采用四阶Runge—Kutta方法解自旋和声子的耦合运动方程:

$$\hbar \dot{\mathbf{S}}_i = -\mathbf{S}_i \times \mathbf{H}_i^{\text{eff}}, \quad (7)$$

$$\ddot{\mathbf{u}}_k = \mathbf{F}_k / m, \quad (8)$$

式中  $\mathbf{H}_i^{\text{eff}} = -\partial H / \partial \mathbf{S}_i$ ,  $\mathbf{F}_k = -\partial H / \partial \mathbf{u}_k$ 。

对自旋系统动力学的模拟的难点在于其温度不好定义。我们首先在给定温度下进行蒙特卡罗模拟。然后从蒙特卡罗模拟中得到的某个磁构型出发,在微正则系综下进行MSD的模拟。将不同初始磁构型的模拟结果进行平均后,即可得到给定温度下的MSD模拟结果<sup>[42]</sup>。我们通过对偶极矩  $P(t)$  关联函数  $\Phi(t)$  的傅里叶变换,得到吸收光谱  $\text{Im}\chi(\omega)$ , 然后用洛仑兹模型拟合  $\chi(\omega)$  来进一步得到谱强度的值,

$$\chi(\omega) = \sum_j \frac{S_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - 2i\gamma_j\omega}, \quad (9)$$

这里  $j$  表示振动模,  $\omega_j$  表示谐振频率,  $\gamma_j$  是阻尼强度。静介电常数是所有振子强度之和,即

$$\chi(0) = \sum_j \frac{S_j}{\omega_j^2}.$$

我们首先用  $12 \times 12 \times 12$  的格子计算了 20 K 下 CM 相和 3 K 下 ICM 相的介电常数虚部,发现在 CM 相下,仅有一个位置为  $185 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰,对应于我们模型中的声子频率。而在 ICM 相中出现了两个峰,一个在  $193 \text{ cm}^{-1}$  处,这是由于很强的自旋—声子相互作用导致的声子频率蓝移;另有一支新的模出现在  $58 \text{ cm}^{-1}$  处,即为电磁子。通过对比 ICM 和 CM 相的磁结构,我们可以对电磁子

的产生给出一个直观的解释。从(7)式中我们可以看出,动态的自旋声子耦合与  $J'_3 u_k (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i)$  项成正比,其中  $u_k$  是晶格位移。在 CM 相中,所有的自旋都几乎平行,所以自旋声子耦合太弱,以致于无法形成电磁子。相反,在 ICM 相中,通过  $J_3$  连接在一起的两个自旋几乎垂直于对方,从而可以通过  $J'_3$  形成很强的自旋声子耦合。Sushkov 等人通过解自旋—声子线性化的耦合运动方程,也得到了类似的结论<sup>[41]</sup>。图 6(a) 给出了 MSD 计算得到的在不同温度下的  $\chi(0)$ , 并且与 MC 的结果进行了比较<sup>[17]</sup>。我们可以看出,MSD 计算的结果和 MC 一样,在 CM 到 ICM 相变处,  $\chi(0)$  都会有一个台阶。这个台阶是由 ICM 相的电磁子所造成的。通过进一步的研究,我们发现,这类材料中电磁子的频率对 ICM 相沿  $x$  方向的波矢  $q_x$  十分敏感。大多数 RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $R = \text{Tb}, \text{Y}, \text{Ho}, \dots$ ) 材料的波矢  $q_x \sim 0.48$ , 所以这类材料的电磁子频率应该都差不多,在  $10 \text{ cm}^{-1}$  左右。但是 TmMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的  $q_x \sim 0.467$ , 我们预测其电磁子频率会高很多,约为  $20 \text{ cm}^{-1}$ 。这个结果需要得到实验上的进一步确认。

图 6(b) 给出了温度为 3 K 时介电常数的虚部  $\text{Im}\epsilon(\omega)$ 。在模型中加入磁各向异性后,原来的一个电磁子模式劈裂为三支模式,与实验相符<sup>[34, 35]</sup>。图 7(a) 给出了频率最低同时也是电极化振子强度最大的那支电磁子运动模式的示意图。该模

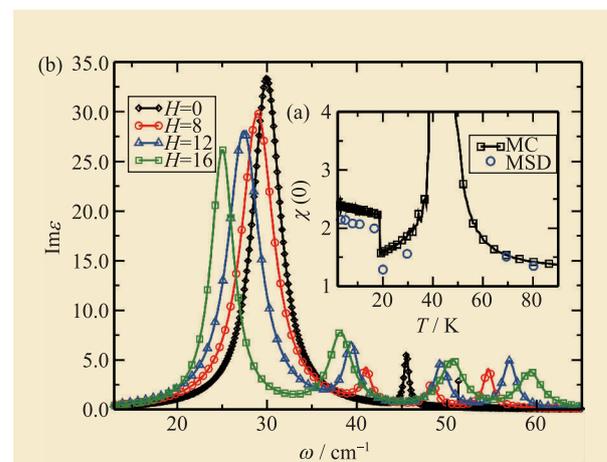
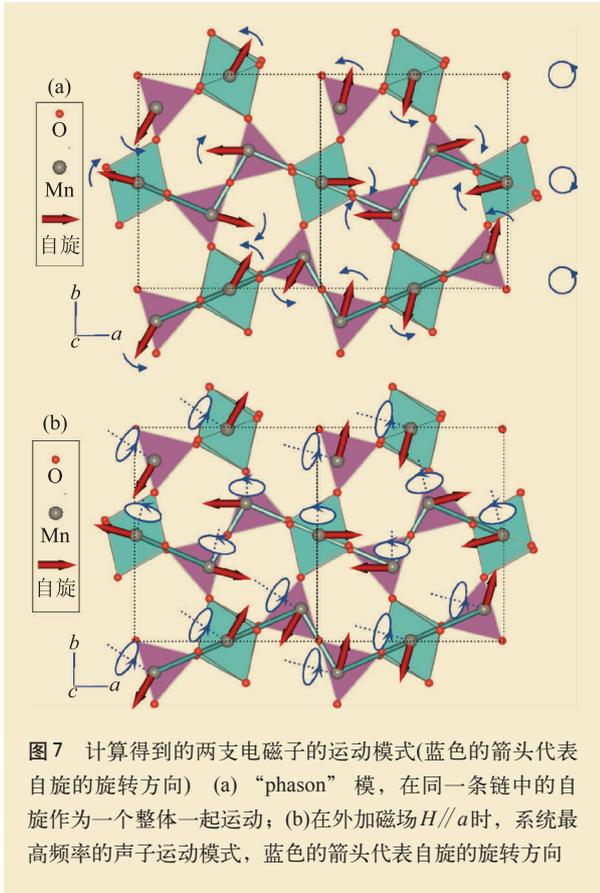


图 6 (a) MC 和 MSD 所算出的静电极化率  $\chi(0)$  与温度之间的关系; (b) RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在不同磁场下介电响应的虚部  $\text{Im}\epsilon(\omega)$  与频率的关系



式被称为“phason”模, 对应于自旋在螺旋面内的旋转<sup>[35]</sup>。在这支模式中, 相邻的两个沿  $a$  方向的反铁磁链作为一个整体反向旋转, 从而通过  $J_3 u_k(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$  项与声子相耦合形成电磁子。

我们还进一步研究了电磁子在磁场下的行为。图6(b)给出了介电响应函数的虚部在磁场下的行为。有趣的是, 在加入磁场后, 有一支频率更高的电磁子模式出现。这支模式可以看作是自

旋绕着跟它自己垂直的在  $ab$  面内的轴旋转。但频率最低的那支电磁子运动模式并没有发生改变, 而中间的两支模式在磁场中也变得更强。在磁场下, 频率最低的两支声子向低频漂移,  $H = 16 \text{ T}$  时, 最多可以漂移17%。相反的是, 另外两支频率较高的模式在磁场下开始向高频漂移。我们发现, 尽管在磁场下电磁子频率漂移很大, 总介电常数和振荡强度却基本保持不变。因此我们的模型计算表明, 在  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  中, 磁介电效应并非由电磁子引起的。

## 5 结束语和展望

在这篇文章中, 我们简单介绍了第一性原理模型哈密顿量方法在研究多铁性材料相图及动力学性质方面的应用。我们看到这个方法能帮助我们更深刻的理解多铁性材料中各个自由度之间的耦合, 以及由此带来的丰富而有趣的物理现象。由于多铁性材料的计算和模型都很复杂, 目前这个方法仍处于发展阶段。其中一个较大的困难在于怎样获取可靠的模型参数。首先, 在拟合参数时有一定的不确定性。其次, 磁电材料往往是强关联的材料, 目前的第一性原理方法计算的总能量不一定完全准确。此外, 多铁性材料的相图对有效模型的参数十分敏感。所以我们有时在模拟时还需要人为地对参数做出细微的调整, 以获得与实验一致的结果。但是, 这个方法已初步显现出它的威力。我们期望它今后能在研究多铁材料中得到进一步发展和应用。

## 参考文献

- [1] Cheong S W, Mostovoy M. Nature Materials, 2007, 6: 13
- [2] Wang K F, Liu J M, Ren Z F. Advances in Physics, 2009, 1158: 321
- [3] Hur N, Park S, Sharma P A *et al.* Nature (London), 2004, 429: 392
- [4] Betouras J J, Giovannetti G, van den Brink J. Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 257602
- [5] Mostovoy M. Phys. Rev. Lett., 2006, 96: 067601
- [6] Katsura H, Nagaosa N, Balatsky A V. Phys. Rev. Lett., 2005, 95: 057205
- [7] Sergienko I A, Dagotto E. Phys. Rev. B, 2006, 73: 094434
- [8] Dzyaloshinskii I E. Sov. Phys. JETP, 1964, 19: 960
- [9] Moriya T. Phys. Rev., 1960, 120: 91
- [10] Picozzi S, Ederer C. J. Phys.: Condens. Matter, 2009, 21: 303201
- [11] Zhong W, Vanderbilt D, Rabe K M. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 1861

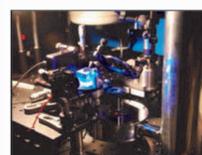
- [12] Zhong W, Vanderbilt D, Rabe K M. Phys. Rev. B, 1995, 52: 6301
- [13] Alonso J A, Casais M T, Martinez-Lope M J *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 1997, 9: 8515
- [14] Hur N, Park S, Sharma P A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2004, 93: 107207
- [15] Wang C, Guo G C, He L. Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 177202
- [16] Wang C, Guo G C, He L. Phys. Rev. B, 2008, 77: 134113
- [17] Cao K, Guo G C, Vanderbilt D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 103: 257201
- [18] Swendsen R H, Wang J S. Phys. Rev. Lett., 1986, 57: 2607
- [19] Chapon L C, Blake G R, Gutmann M J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2004, 93: 177402
- [20] Higashiyama D, Miyasaka S, Tokura Y. Phys. Rev. B, 2005, 72: 064421
- [21] Kagomiya I, Matsumoto S, Kohn K *et al.* Ferroelectrics, 2003, 286: 167
- [22] Radaelli P G, Vecchini C, Chapon L C *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 020404
- [23] Kimura T, Sekio Y, Nakamura H *et al.* Nature Materials, 2008, 7: 291
- [24] Yang B X, Thurston T R, Tranquada J M *et al.* Phys. Rev. B, 1989, 39: 4343
- [25] Giovannetti G, Kumar S, Stroppa A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 106: 026401
- [26] Tol'edano P, Leo N, Khalyavin D D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 106: 257601
- [27] Baryakhtar V, Chupis I. Sov. Phys. Solid State, 1970, 11: 2628
- [28] Pimenov A, Mukhin A A, Ivanov V *et al.* Nature Phys., 2006, 2: 97
- [29] Senff D, Link P, Hradil K *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 137206
- [30] Takahashi Y, Kida N, Yamasaki Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 187201
- [31] Rovillain P, de Sousa R, Gallais Y *et al.* Nature Materials, 2010, 9: 975
- [32] Rovillain P, Cazayous M, Gallais Y *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 81: 054428
- [33] Aguilar R V, Sushkov A B, Zhang C L *et al.* Phys. Rev. B, 2007, 76: 060404(R)
- [34] Sushkov A B, Aguilar R V, Park S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 027202
- [35] Kim J H, van der Vegte M A, Scaramucci A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 107: 097401
- [36] Mochizuki M, Nagaosa N. Phys. Rev. Lett., 2010, 105: 147202
- [37] Alexander H K, Balatsky V, Nagaosa N. Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 207203
- [38] Aguilar R V, Mostovoy M, Sushkov A B *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 047203
- [39] Stenberg M P V, de Sousa R. Phys. Rev. B, 2009, 80: 094419
- [40] Mochizuki M, Furukawa N, Nagaosa N. Phys. Rev. Lett., 2010, 104: 177206
- [41] Sushkov A B, Mostovoy M, Aguilar R V *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 2008, 20: 434210
- [42] Landau D P, Krech M. J. Phys.: Condens. Matter, 1999, 11: R179

## Cryostats for Nanoscience

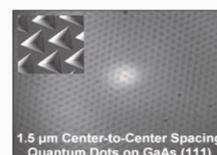
### Micro-Spectroscopy



**Ultra Low Vibrations**  
(3 - 5 nm)  
**Customized**  
**Laboratory Systems**  
**< 4 K to 800 K Operation**



Photoluminescence  
Microscope



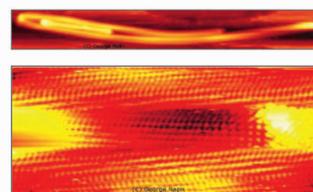
Optical image of resolved QD  
array with cryocooler  
operating

(courtesy of Prof E. Pelucchi)

### Scanning Probe Microscopy (SPM)



**Ultra-High Vacuum**  
**Atomically Resolved Imaging**  
**Nanoscience Applications**



Lattice resolved image of CNT with ultra-  
low vibration liquid helium free system  
(courtesy of Prof G. Nazin)



**Advanced Research  
Systems**

Email: [ars@arscryo.com](mailto:ars@arscryo.com)

[www.arscryo.com](http://www.arscryo.com)