

磁致多铁性物理与新材料设计*

董帅^{1,†} 向红军^{2,††}

(1 东南大学物理系 南京 211189)

(2 复旦大学物理系 计算物质科学教育部重点实验室 应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

2013-11-15 收到

† email: sdong@seu.edu.cn

†† email: hxiang@fudan.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20140304

Physics and design of magnetic multiferroics

DONG Shuai^{1,†} XIANG Hong-Jun^{2,††}

(1 Department of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China)

(2 Department of Physics and Key Laboratory of Computational Physical Sciences (Ministry of Education), State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

摘要 磁致多铁材料是多铁性材料大家族中的后起之秀,其特色在于其铁电性起源于特定的磁序,因此其铁电性与磁性紧密关联,具有本征的强磁电耦合效应。目前对磁致多铁性的研究以基础物理为主。随着对磁致多铁现象背后物理机制认识的不断深入,不断有新的磁致多铁材料被设计、预言和发现,其性能也在不断地提高。文章简要介绍了磁致多铁材料所涉及的基本物理机制,并根据这些已知的规律,回顾了近年来寻找和设计新的磁致多铁材料的经验。

关键词 磁致多铁, Dzyaloshinskii—Moriya 作用, 交换收缩, 磁序诱导铁电性统一极化模型, 第一性原理计算

Abstract Magnetic multiferroics belong to an important branch of the big multiferroics family. Because the ferroelectric polarizations are directly induced by particular magnetic orders, magnetic multiferroics exhibit strong intrinsic magnetoelectric coupling. Current research on magnetic multiferroics is mostly focused on their fundamental physics. Benefitting from the progress of research on physical mechanisms, more and more new magnetic multiferroic materials have been designed, predicted, and discovered, with continual improvement in their magnetoelectric performance. We review briefly the physical mechanisms involved in magnetic multiferroics, as well as the efforts in recent years to search for and design new magnetic multiferroics.

Keywords magnetic multiferroics, Dzyaloshinskii — Moriya interaction, exchange striction, unified model of ferroelectricity induced by spin order, first-principles calculation

1 引言

2003 年, BiFeO₃ 薄膜^[1]和 TbMnO₃ 单晶^[2]的

*国家自然科学基金(批准号: 51322206, 11274060, 11104038)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB922101, 2012CB921400)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20100092120032)、新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-10-0325, NCET-10-0351)资助项目,上海市东方学者项目

现和研究揭开了多铁性材料的研究序幕,多铁性材料和物理的研究进入了蓬勃发展时期,跻身成为关联电子大家庭中又一重要分支。但它有别于其他著名分支(如高温超导是铜基、铁基化合物,庞磁电阻是锰基氧化物),多铁性材料覆盖范围非常广泛,几乎涵盖了所有的 3d 过渡金属(如 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)离子化合物,涉及的晶格结构也非常丰富,例如钙钛矿结构、尖

晶石结构、烧绿石结构等。导致丰富现象背后的物理机制非常纷繁复杂，这既反映了关联电子体系的复杂性，又体现了物理规律的普适性^[3-7]。

正因为多铁性的现象与机制非常丰富，研究者需要根据物理机制对多铁性材料进行分类。例如Cheong和Mostovoy对铁电体进行了分类^[4]：(1)常规铁电体，其中包括传统铁电体如BiTiO₃与一部分多铁材料如BiFeO₃；(2)非常规铁电体，其中既包含几何铁电体，也包括电荷有序型铁电体，还包括磁序导致铁电体。而Khomskii则将上述磁序导致铁电的体系单独列为一类，称为第二类多铁体，其余体系统统归为一类，称为第一类多铁体，并且Khomskii认为，第二类多铁(磁致多铁)性材料是目前该领域最让人激动的材料系列^[8]。本文将沿用Khomskii的分类，介绍磁致多铁的物理和新材料。而其他类型的多铁性材料，在本专题的其他文章中将有介绍。

磁致多铁材料的物理主要有三个兴趣主题：(1)什么类型的磁序可以导致铁电性？其物理机制是什么？(2)为什么会有这些特殊磁序？这些磁序的动力学特征如何？(3)根据上述两点，如何去寻找、设计新的磁致多铁体系？

2 磁序诱导铁电性机制

有别于第一类多铁材料中的磁序与铁电序起源独立，第二类多铁材料中铁电极化直接起源于特殊磁序。从对称性的角度看，铁电性会破坏空间反演对称性。如果晶体结构本身满足空间反演

对称，但其磁结构破坏了空间反演对称，则该磁序就有可能导致铁电极化。一般而言，这些特殊的磁序可以是：(1)具有手性的非共线磁序；(2)破坏宇称对称的其他磁序。下面我们先简单介绍一下磁序诱导铁电性的早期理论，然后再较详细地讨论向红军等人最近提出的磁序诱导铁电性统一极化模型。

2.1 螺旋型自旋序

日常生活中，我们很容易注意到一些爬藤植物，其藤的缠绕方向具有固定的旋转方向，例如牵牛花藤、葡萄藤具有右手性(逆时针)(见图1)，而金银花的藤则具有左手性(顺时针)。这样的手性取决于该物种起源时的地点是北半球还是南半球。因此，方向性和手性具有一定的联系。

如果自旋在空间的排布也有类似藤蔓的螺旋结构，则也可以对应某种空间方向性。2003年，Kimura等人发现，TbMnO₃单晶在温度28 K以下具有沿着晶体*c*方向的自发铁电极化，并且在外加磁场下，该极化可以完全从*c*方向转到*a*方向^[2]。随后，2005年Kenzelmann的中子实验，发现了28 K以下Mn的磁序为*bc*面的摆线螺旋结构^[9]。

几乎与实验同时，2005年Katsura, Nagaosa, Balatsky三人提出了一套基于自旋流的理论(KNB理论)用于解释非共线的磁结构如何导致电子云的偏移，而电子云相对离子实的偏移，贡献了铁电极化^[10]。KNB理论基于*d*轨道电子的紧束缚模

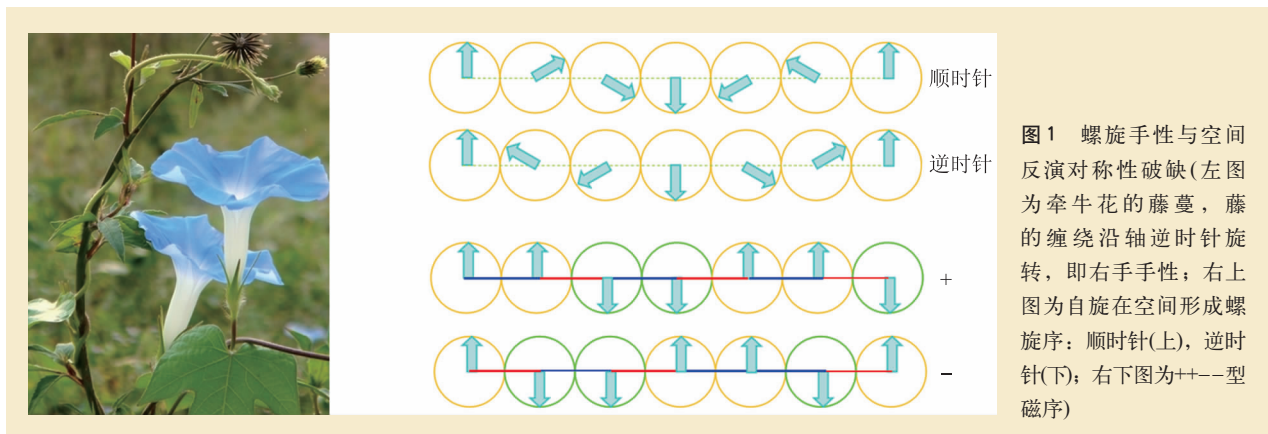


图1 螺旋手性与空间反演对称性破缺(左图为牵牛花的藤蔓，藤的缠绕沿轴逆时针旋转，即右手手性；右上图为自旋在空间形成螺旋序：顺时针(上)，逆时针(下)；右下图为++--型磁序)

型, 考虑了自旋轨道耦合和哈伯德关联作用, 将近邻离子间的电子交叠作为量子微扰来处理, 具体步骤比较复杂, 不过最终的结论却非常简洁明了: $\mathbf{P}_{ij} \sim \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, 这里 \mathbf{S}_i 与 \mathbf{S}_j 是位于 i 和 j 位置的两个自旋矢量, \mathbf{e}_{ij} 是连接 i - j 的矢量, 通过叉乘将这三个矢量组合起来, 得到了局部的电偶极矩 \mathbf{P}_{ij} 。在KNB的计算中, 金属离子 i 和 j 是通过位于对称中心的氧离子连接起来的, 阴阳离子没有发生相对位移, 因此极化完全是由纯电子云的偏移贡献的。

2006年, Sergienko和Dagotto提出, 在TbMnO₃中, Dzyaloshinskii—Moriya(DM)作用^[11, 12]导致了非共线自旋结构, 并且其反作用导致了铁电极化^[13]。DM作用可以写作 $\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, 其中 \mathbf{D} 矢量取决于 Mn—O—Mn 键的弯曲^[12]。TbMnO₃ 晶格有较强的GdFeO₃畸变, 环绕Mn的氧八面体有较大的转动和倾斜, 其结果就是, 每个 Mn—O—Mn 键都不是理想立方晶格时的 180°, 而大约是 145° (ab 面内)^[14]。因此对于每个 Mn—O—Mn 键而言, 绕连接 Mn—Mn 轴的旋转对称性被破坏, 自旋轨道耦合效应会产生 DM 作用, \mathbf{D} 矢量方向垂直于 Mn—O—Mn 键构成的平面^[12], 在一阶泰勒展开近似下, \mathbf{D} 矢量长度正比于 O 离开 Mn—Mn 中心对称点的位移^[13]。从 DM 相互作用的叉乘形式看, DM 作用会倾向于自旋非共线, 实际上很多反铁磁体系出现的自旋倾斜弱铁磁性以及 BiFeO₃ 中长周期螺旋结构正是由 DM 作用导致的。而如果给定螺旋型的自旋结构, DM 作用的反作用会为了降低能量而诱导出一个整体的 \mathbf{D} 矢量, 即整体的氧离子会发生相对于金属离子的移动, 这样的离子移动就导致了

铁电性(见图 2)。

对比KNB理论和DM作用理论, 不难发现它们两者之间是如此相似, 但又似乎有点不同(见表 1)。从结果上看, 两套理论依赖于几乎相同的物理条件, 给出完全相同的极化形式, 因此在实际应用时可以不加区分。但在具体的极化成分上, 两者有着不同的途径: 纯电子和离子。实际的材料中, 该两者成分一般是同时存在, 对于不同的体系, 主次不同。2008年, 向红军等人^[15]与 Malashevich 等人^[16]同时通过第一性原理计算表明, 在 TbMnO₃ 中, 离子移动对铁电极化的贡献占主导地位。但随后 Malashevich 等人又发现这个结果会敏感地依赖于计算参数(例如哈伯德参数 U , 螺旋面方向)的选择^[17]。直到 2011 年, Walker 等人通过实验最终证实了在 TbMnO₃ 中离子位移的贡献占主导^[18]。另外, 密度泛函计算表明^[15], 在 TbMnO₃ 中, ab 面自旋螺旋序电子极化比 bc 面自旋螺旋序的电子极化大得多。这种极化各向异性是KNB模型无法解释的。

除了上述两套基于微观模型的理论, Mostovoy 在 2006 年提出一套基于金兹堡—朗道理论的唯象理论来描述螺旋自旋序和铁电极化之间的耦合, $P \propto (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{M} - \mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M})$, 对于螺旋自旋序, 该表达式可以得到与上述KNB微观模型相同的形式。

除了 TbMnO₃ 外, 还有很多材料展现出螺旋式的磁结构, 因此它们都可能是多铁性的。但根据KNB理论, 如果是出现了螺旋桨型螺旋结构: $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ 与 \mathbf{e}_{ij} 平行, 则 $\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) = 0$, 即无法导致铁电极化。然而, 如果对这样的螺旋体系外加一个磁场, 诱导出圆锥型磁序, 则可以诱发出铁

表 1 KNB理论与DM作用理论对比

	KNB理论	DM作用理论
形式	$\mathbf{P}_{ij} \sim \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$	哈密顿量 $H_{ij} = \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, \mathbf{D}_{ij} 垂直于 \mathbf{e}_{ij}
多铁性磁结构	非共线摆线型螺旋	
微观驱动力	自旋轨道耦合	
铁电极化方向	取决于螺旋面和螺旋调制方向	
铁电极化成分	纯电子云偏移	离子移动

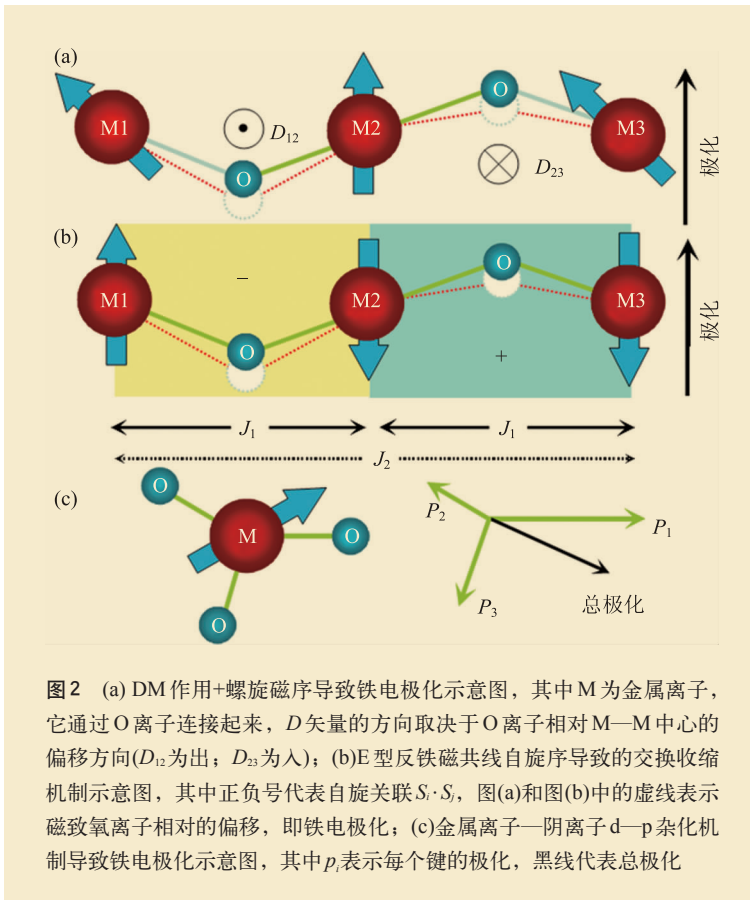


图2 (a) DM作用+螺旋磁序导致铁电极化示意图, 其中M为金属离子, 它通过O离子连接起来, D 矢量的方向取决于O离子相对M—M中心的偏移方向(D_{12} 为出; D_{23} 为入); (b)E型反铁磁共线自旋序导致的交换收缩机制示意图, 其中正负号代表自旋关联 $S_i \cdot S_j$, 图(a)和图(b)中的虚线表示磁致氧离子相对的偏移, 即铁电极化; (c)金属离子—阴离子d—p杂化机制导致铁电极化示意图, 其中 p_i 表示每个键的极化, 黑线代表总极化

电极化。Tokura 研究组在铁氧体 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 体系中证实了这一点: 不加磁场时, 基态是螺旋桨式的螺旋磁结构; 外加磁场时, 改造螺旋桨型磁序为圆锥型磁序, 观测到了磁致铁电极化^[19]。

更多关于螺旋型磁序多铁的内容, 读者可以参阅 Kimura 的综述^[20]。

2.2 其他非共线磁序

也有例外存在, 在某些材料中, 如 CuFeO_2 , 即使是螺旋桨型的螺旋结构(加磁场情况下), 也出现了微弱的磁致铁电极化^[21]。这意味着有其他内在的机制。后续的研究发现, 自旋轨道耦合除了上述DM作用外, 还可以在其他非共线自旋体系中导致铁电极化^[22, 23], 例如 $P = \sum_i (S \cdot e_i)^2 e_i$ ^[23], 其中 S 是金属离子自旋矢量, e_i 是金属—阴离子键的方向。这样的铁电极化来源于单金属离

子与周围阴离子的 p—d 轨道杂化, 也是由自旋轨道耦合导致的。目前, 虽然有一部分人认为 CuFeO_2 的多铁性是由于这个机制导致的。然而, 由于 Fe 离子本身是一个反演中心, 所以这个机制实际上不能导致一个非零极化:

$$\begin{aligned} P &= \sum_{i=1, 6} (S \cdot e_i)^2 e_i \\ &= \sum_{i=1, 3} \{ (S \cdot e_i)^2 e_i + [S \cdot (-e_i)]^2 (-e_i) \} = 0 \end{aligned}$$

2.3 ++—型共线磁序

上述非共线磁序导致铁电极化虽然机制新颖, 但均是基于自旋轨道耦合效应。众所周知, 对于 3d 电子, 自旋轨道耦合效应并不是很强, 这就决定了该机制导致的铁电极化很微弱。TbMnO₃ 和 DyMnO₃ 作为代表性材料, 具有最大的铁电极化值也不过大约在 0.1—0.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 而其他体系的铁电

极化更是要弱很多。

2007 年, Sergienko, Şen, Dagotto 另辟蹊径, 预言了具有 E 型反铁磁的正交晶格 HoMnO₃ 具有 1—2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 量级的铁电极化^[24], 虽然这样的极化仍然小于传统铁电体 (10—100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), 但仍然是磁致多铁极化的一大进步。HoMnO₃ 中自旋是共线(即近邻自旋平行或反平行)结构, 其对应的磁电机理是交换收缩(exchange striction)机制。在晶格的 ab 面内, 自旋形成 Z 字型的反铁磁排列。沿着任意一个最近邻 Mn—O—Mn 直线方向看, 均是 ++—型的共线磁距(见图 1)。随后 Picozzi 等人通过第一性原理计算, 进一步预言了 HoMnO₃ 的极化可高达 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[25]。

从对称性看, ++—型磁结构破坏了宇称对称性, 简而言之, 任选一个离子, 其左边的近邻和右边的近邻从磁性上看并不相同。再结合晶格、电荷分布的周期性, 该磁序就可能导致铁电极化。例如在 E 型反铁磁 HoMnO₃ 中, 为了增强双

交换作用，++或者--型的Mn—O—Mn键会被拉伸得比+-型的Mn—O—Mn键直。结合GdFeO₃型氧八面体的扭动，这样的交换收缩导致了整体的铁电位移。

随着实验制备样品技术和测量手段的提高，实测的E型反铁磁体RMnO₃(R = Ho, Y, Tm, ...)的铁电极化已经达到1 μC/cm²量级，渐渐地接近了理论预言值^[26, 27]，这也充分证明了理论计算在磁致多铁领域的重要性。

2008年，Choi等人在Ca₃CoMnO₆体系中发现了交换收缩导致的铁电性^[28]，其机制和E型反铁磁相似。Ca₃CoMnO₆是准一维的Co—Mn自旋链结构，其中Co和Mn相间排列，具有++--型的磁序。这种磁结构破坏了宇称对称性，再结合Co—Mn的交替性，则破坏了空间反演对称。导致了部分Co—Mn距离发生了收缩，部分Co—Mn距离发生了拉长。而Co和Mn离子带有不同的电荷，这样的离子移动总体上导致了铁电极化。Zhang等人通过第一性原理计算发现其具有非常大(约1—2 μC/cm²)的铁电极化^[29]，但迄今为止，实验上观测到的铁电极化却非常小(约0.01 μC/cm²)，其中的原因可能与其++--型磁序不稳定有关，本文下一节将作进一步讨论。

类似的交换收缩机制还存在于有机材料中，例如Kagawa在四硫富瓦烯-p-四溴代苯醌中也发现了磁致多铁性，并且其铁电极化相当可观，低温下可达0.2 μC/cm²^[30]。

2.4 磁序诱导铁电性的统一极化模型

从上面的讨论可以看出，虽然目前已有科学家提出了一些模型来解释磁序诱导铁电性。然而这些模型还存在一些问题。已有模型的问题主要包括：(1)已有的理论(包括KNB模型、自旋依赖的p—d杂化模型、交换收缩模型)不能解释三角格子体系(如CuFeO₂)的多铁性；(2)KNB模型不能正确描述体系的极化各向异性；(3)DM作用离子位移模型采用了非常简化的弹性能模型，并且只考虑了阴离子的位移，而第一性原理计算表明，实际上有的体系(如TbMnO₃^[15])阳离子位移也同样重要；(4)已有的模型分别考虑了离子位移贡献或纯电子贡献，然而有的体系两种贡献同样重要，甚至同一个体系的不同自旋态的诱导极化机制不同(如TbMnO₃^[15])。因此，需要发展能同时有机地包含纯电子贡献和离子位移贡献，并且能准确地描述纯电子贡献和离子位移贡献的统一极化模型。

2011年以来，向红军等人提出了一个用来描述磁序诱导铁电性的统一极化模型^[31, 32]：自旋序诱导的铁电极化包含两部分(见图3)： $\mathbf{P}_t \approx \mathbf{P}_e(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \dots, \mathbf{S}_m; \mathbf{U} = 0) + \mathbf{P}_{\text{ion}}(\mathbf{U})$ ，这里 \mathbf{S}_i 表示磁性离子的自旋， $\mathbf{U} = (\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n)$ 表示离子相对参考结构(一般是高温中心对称结构)的位移。其中纯电子部分 \mathbf{P}_e 描述自旋序引起的电荷重新分布而

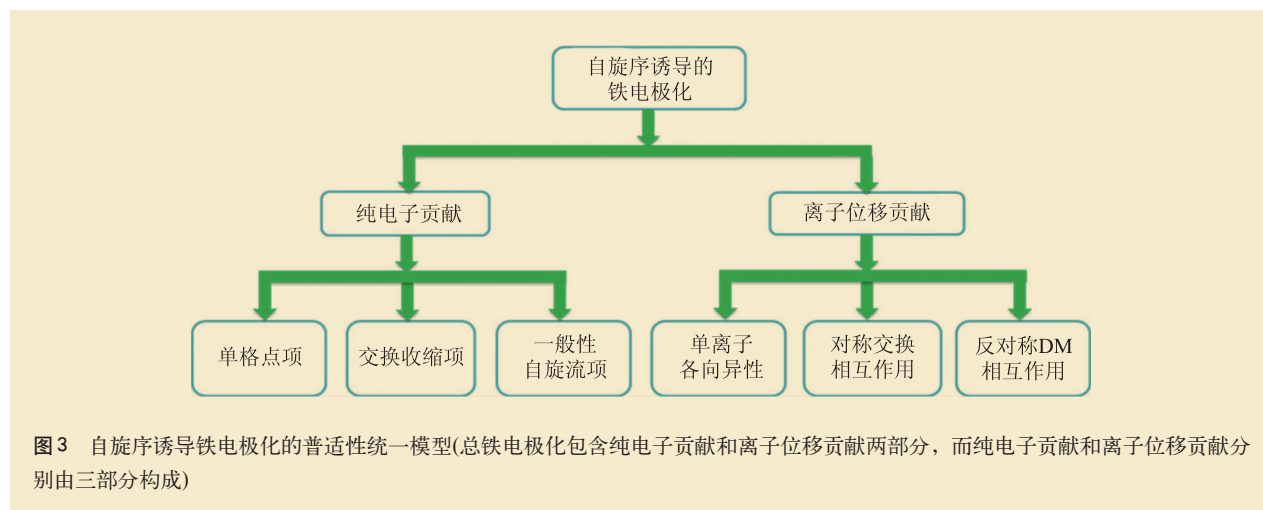


图3 自旋序诱导铁电极化的普适性统一模型(总铁电极化包含纯电子贡献和离子位移贡献两部分，而纯电子贡献和离子位移贡献分别由三部分构成)

诱导的铁电极化，离子位移部分 $P_{\text{ion}}(\mathbf{U})$ 描述自旋—晶格耦合导致的离子位移从而导致的铁电极化。从对称性出发，对于自旋序诱导的铁电极化的纯电子部分，向红军等人提出了普适性极化模型：认为磁性离子对的电子极化是这两个磁性离子自旋的二次函数

$$P_e = \sum_{i=1}^2 \sum_{\alpha\beta} P_i^{\alpha\beta} S_{i\alpha} S_{i\beta} + \sum_{\alpha\beta} P_{12}^{\alpha\beta} S_{1\alpha} S_{2\beta},$$

其中第一项是只与单个自旋有关的单格点项(intra-site)，而第二项是与两个自旋都有关的格点间项(inter-site)。格点间项主要贡献有两种：一种是与自旋轨道耦合无关的对称交换收缩项 [$P_{\text{ex}}^{12} = P_{\text{es}}^{12}(S_1 \cdot S_2)$]，另一种是自旋轨道耦合导致的一般性自旋流项 [$P_{\text{sc}}^{12} = \mathbf{M}(S_1 \times S_2)$]，其中 \mathbf{M} 是一个 3×3 的矩阵。需要指出的是，KNB 模型只是该一般性自旋流模型的特例：此时 $M_{23} = -M_{32} \neq 0$ ，而其他矩阵元为 0。向红军等人的理论提出的单格点项具有最一般的二次项的形式，而自旋依赖的 p—d 杂化模型是该模型的特例。对称性分析表明，如果自旋对存在反演中心，则对称交换收缩项为 0；如果自旋格点本身就是对称中心，则不存在单格点项。

为了得到极化的离子位移贡献，需要计算由于自旋序导致的极性离子位移。一般地讲，自旋—晶格耦合体系的总哈密顿量包含两部分： $H = H_{\text{ph}}(\mathbf{U}) + H_{\text{spin}}(S_1, S_2, \dots, S_m; \mathbf{U})$ 。 $H_{\text{ph}}(\mathbf{U})$ 是与自旋无关的声子弹性部分，而 H_{spin} 是自旋相互作用哈密顿量，它包含对称交换相互作用，反对称 DM 相互作用和单离子各向异性项：

$$H_{\text{spin}} = \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij}(\mathbf{U}) S_i \cdot S_j + D_{ij}(\mathbf{U}) (S_i \times S_j) + \sum_{i\alpha\beta} A_{i\alpha\beta}(\mathbf{U}) S_{i\alpha} S_{i\beta}.$$

由于自旋相互作用参数 [如 $J_{ij}(\mathbf{U})$] 依赖于离子位移，因而 H_{spin} 包含了自旋—晶格耦合项。通过求解总哈密顿量，可以计算出特定磁序下的离子的极性位移。然后利用玻恩有效电荷 (Z)，可以得到极化的离子位移贡献： $P_{\text{ion}, \alpha}(\mathbf{U}) = \sum_i u_{i\alpha} Z_{i\alpha}$ 。这个统一模型具有两个优点：它可以揭示离子位移贡献的微观机理；它是线性标度的，因而可以非常

快速地计算出自旋诱导的总铁电极化。

上述自旋序诱导铁电性的普适模型包含一些极化系数矢量 ($P_i^{\alpha\beta}$, P_{es}^{ij} , \mathbf{M} 等) 和自旋相互作用参数对位置的一阶微分 (如 $\frac{\partial J_{ij}}{\partial u_{ka}}$)。为了确定这些与材料结构相关的本征量，向红军等人提出了“四态法”^[33]。所谓“四态法”就是选择 4 个特殊的磁性态，利用密度泛函理论计算这 4 个磁性态的物理量 (如总能量、原子受力、电子极化等)，然后将第一性原理结果映射到极化模型，确定极化模型里的本征量，得到基于第一性原理的可计算极化模型，使得该模型可以应用到实际的体系中，从而为研究复杂多铁性体系的铁电微观机理提供了有效手段。

结合上述新模型和第一性原理方法，向红军等人研究了三角格子体系多铁性的根源^[30]。与以前人们普遍认为的单格点项是三角格子体系多铁性的根源不同，该理论发现格点间的一般性自旋流项是最主要的。该一般性自旋流理论解释了所有自旋螺旋体系的铁电性，而 KNB 模型是该理论的一个特例。向红军等人认为 KNB 模型考虑的线形模型过于简化了，而一般性自旋流理论可以正确描述各向异性体系的铁电极化。该模型预言自旋螺旋序的手性反转会导致极化变号，与实验结果一致。考虑自旋对的实际局域结构以后，利用紧束缚方法可以得到与第一性原理相似的结果。日本科学家通过实验，在 Skyrmion 晶体 Cu_2OSeO_3 体系中发现了多铁性。然而这个体系的多铁性的微观机理不清楚。通过第一性原理计算，并和自旋导致极化模型相结合，向红军等人发现，共线的亚铁磁态的铁电极化是由于自旋轨道耦合产生的单自旋项导致的，与一般的多铁性体系极化是由于自旋对相互作用导致的不同。向红军的模型预言极化正比于总磁矩的平方，与实验结果正好相符。该工作首次系统地研究了导致铁电极化的单格点项^[33]。

3 特殊磁序的起源

如上文所述，只有很特殊的磁结构才能破坏

空间反演对称, 导致铁电极化。那一个很基本的问题就是, 怎样才能获得这样特殊的磁结构? 了解其背后的物理机制, 有助于寻找和设计新的磁致多铁材料。

决定磁结构有很多因素, 包括晶格结构、离子配位数、以及费米能级附近的电子结构。在强关联的氧化物体系中, 多种相互作用竞争使得物理问题相当复杂, 经常会涉及多种(磁性相关)相互作用的竞争, 也正是这些复杂的竞争, 导致了诸多奇特的现象, 其中就包括各种奇特的磁结构。

一般而言, 上述多铁性的磁结构均介于理想的铁磁与理想的反铁磁之间, 因此可以认为是铁磁到反铁磁的一种中间过渡状态。以一维 Ising 经典自旋链为例(图 4(a), (b)), 只考虑最近邻交换作用 J_1 , 哈密顿量为 $H = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j$ 。如果 $J_1 < 0$, 则系统基态是铁磁性, 即所有的自旋同向; 如果 $J_1 > 0$, 则基态是 Néel 型反铁磁, 即所有近邻自旋对均为反向排列。但如果在此基础上引入次近邻的交换作用 J_2 , 则体系可能出现新的磁性, 当 $J_2 > |J_1|/2$ 时, 体系的基态变成了 ++- 结构的磁性, 这正是上述 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ 中的磁结构。如果该链中自旋是海森伯型, 当 $J_2 > -J_1/4 > 0$, 则会出现周期为 $2\pi/\arccos[-J_1/(4J_2)]$ 的螺旋磁序。

这样的简单模型可以定性地描述如何获得一些多铁性的磁结构, 但实际材料体系要复杂得多。体系中可能有若干相互竞争的交换作用 J , 以及单离子磁各向异性, DM 相互作用, 并且这些相互作用通常与晶格自由度耦合在一起。2011 年, 向红军等人发展了一套从第一性原理到经典海森伯模型映射的方法, 可以从密度泛函理论计算出发, 获得具体材料体系的各种自旋相互作用参数^[34], 这将有助于探索具体的材料体系中复杂的磁结构。

具体到材料, 目前被研究较多的是钙钛矿结构的 RMnO_3 的磁结构, 通过量子的双交换模型^[35], 或者基于经典自旋

模型^[36, 37], 在引入次近邻交换作用之后, 都可以不同程度上模拟出和实际材料类似的磁相图: 随着 R 离子的缩小, 体系从 A 型反铁磁(面内铁磁)进入螺旋磁序区, 最后进入 E 型反铁磁区, 而后两者是多铁性的。除了模型计算外, 还可通过第一性原理计算, 得到 TbMnO_3 体系中近邻、次近邻 Mn 之间的交换作用 J 和 DM 作用系数 D ^[15]。

除了静态的磁相图, 经典自旋模型在考虑了一系列相互作用之后, 可以模拟出螺旋型磁序的动力学性质——电磁振子(electromagnon)^[38]。类似的研究还包括对多铁性 RMn_2O_5 的经典自旋模型的模拟^[39], 具体内容读者可参阅本专题的其他文章。

理论上磁结构研究较多的体系是 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$, 第一性原理计算表明, 其中 ++- 型反铁磁和 +-+ 型反铁磁的能量非常接近, 并且 Co 离子具有较大的轨道角动量^[28, 40]。因为 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ 体系是由于交换收缩机制导致的铁电极化, 理论计算表明, 其饱和铁电极化应该非常可观^[28], 但实验上至今观测到的铁电极化却非常微弱^[28]。而且奇怪的是, 实验上发现, 只有当 Co 和 Mn 偏离理想的 1:1 时, 体系的 ++- 长程序才得以建立, 而当化学配比为理想的 1:1 时, 长程磁序却被破坏, 并且对应的铁电极化微弱^[41]。这一点是否和

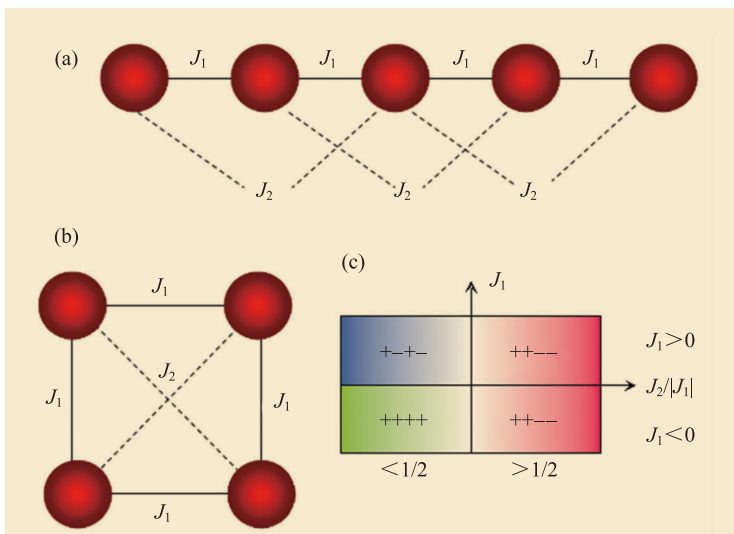


图 4 近邻 J_1 -次近邻 J_2 磁性作用示意图 (a)一维自旋链; (b)二维方格子, 次近邻沿着对角线方向; (c)一维 Ising 自旋链基态相图。+-代表自旋上/下。其中 ++- 型磁结构有可能是多铁性的

$\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ 体系中自旋链之间的交换失措有关, 还有待进一步研究。

4 寻找、设计新磁致多铁材料

根据近十年研究总结出来的物理规律, 研究者一直在努力寻找、设计新的磁致多铁性材料, 以期克服原有材料工作温度低、铁电极化小、磁性弱等缺点。

4.1 筛选新体系

根据上面所述规律, 磁交换作用的竞争导致了那些可以破坏空间反演对称性的磁序, 但另一方面, 这样的竞争引起了磁失措, 降低了磁有序的温度, 因此磁致多铁性的工作温度一般都很低。研究者可以通过以下几个途径去克服该弱点。2008年, Kimura 等人精心筛选出 CuO 体系。 CuO 是高温超导铜氧化物的母体, 具有准二维的结构和很强的磁交换作用, 即有很大的 J , 并且在 210—230 K 的温度区间出现了螺旋式的磁序, 诱发了铁电极化^[42]。这个发现一下子将磁致多铁的温度大大提高, 虽然其工作温区还很窄, 极化也很小, 但其影响是深远的, 极大地鼓舞了研究者寻找高温磁致多铁的信心。随后 Kimura 和 Tokura 研究组分别在传统的强磁性材料铁氧体系列中找到了工作温区较高, 甚至室温以上的多铁材料^[43, 44]。但铁氧体的晶格结构相当复杂, 其中的磁电机理可能是非共线磁序导致的铁电极化。

除了这些实验上的进展外, 理论研究也预言了不少可能的磁致多铁性材料。例如 RNiO_3 体系具有类似于 E 型反铁磁的磁序, 被第一性原理预言具有多铁性^[45], 但至今尚未获实验证实。 BaMnO_3 以及应力作用的 SrMnO_3 虽然不是原汁原味的磁序导致的铁电性, 但其磁序通过交换收缩机制可以影响极化的大小, 第一性原理计算做出了这样的预言^[46, 47], 并得到了后续实验的证实^[48]。第一性原理还预言了半掺杂锰氧化物 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 具有多铁性, 其机制和 CE 型磁性电荷有序有关^[49], 但

至今还没得到实验证实。

近年来一个受关注的新磁致多铁体系是四重钙钛矿型 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 。2009年, 董帅等人通过双交换模型计算, 在 1/4 掺杂锰氧化物相图中, 预言了一种新型的多铁相, 即正交条纹相, 其具有复杂的条纹状非共线结构, 其中铁电极化的起源既有 DM 作用, 也有交换收缩, 其复杂磁结构的机制不同于传统的次近邻次交换收缩, 而是来源于电子的自组装, 因此可能具有相对 RMnO_3 较高的磁转变温度(约 100 K)^[50]。随后的研究将正交条纹相推广到了其他公度掺杂比例(1/2, 1/3, 1/4……), 这一系列的条纹相具有非常奇特的性质, 例如宏观简并性、降维性等等, 已经超越了多铁研究的范畴^[51]。

但实验上要实现这样的相, 条件却异常苛刻, 需要非常小的锰氧化物晶格, 但 Jahn-Teller 畸变必须弱, 并且要尽量避免无序效应。但通常的掺杂锰氧化物都不可避免有无序效应, 并且一般小晶格的锰氧化物对应的 Jahn—Teller 畸变也较大。但即使如此, 四重钙钛矿型 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 具有最接近该要求的性质。2011年, 董帅、刘俊明等人实验证实了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 确实具有磁致多铁性, 并且多铁性温度为 90 K^[52]。随后 Johnson 等人用单晶测得铁电极化高达 $0.285 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 是当时在块材体系中观察到的最大磁致多铁极化^[53]。中子散射揭示了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的磁结构, 非常复杂, 目前只能解析出其 45—90 K 温度区间的磁结构^[53]。由于 A 位也存在磁性的离子 Mn^{3+} , 其磁结构也不同于最初理论动机的条纹相。Johnson 等人认为, 其对应了一种新型的磁致多铁机制, 被称为铁轴型多铁^[52]。随后向红军等人通过第一性原理计算研究了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, 认为对其中铁电极化的主要贡献来源于交换收缩, 并且该体系具有很大的 DM 作用, 它决定极化的方向^[54]。

4.2 改造“旧”体系

除了寻找“新”磁致多铁材料, 通过深入研究“旧”材料, 可以设计出新的磁致多铁性。例

如 DyMnO_3 ，类似其近亲 TbMnO_3 ，最初的研究已经很清楚地解释了Mn的螺旋磁序是导致其铁电的起源。但随后经过更深入细致的研究，发现Dy—Mn磁距之间的交换收缩机制同样贡献了铁电极化，因此 DyMnO_3 一种材料中包含了两种磁致铁电的机制，这也是为什么 DyMnO_3 中具有较大的铁电极化的原因^[55]。类似的机制还发生在正交结构的 HoMnO_3 中，虽然前人的研究认为其是E型反铁磁结构，但Cheong研究组对偶然得到的一块 HoMnO_3 单晶研究却发现了不同的结果，Mn的磁距并没有形成与晶格周期公度的E型反铁磁，而是非公度的正弦调制型，因此Ho与Mn之间的交换收缩导致铁电极化^[56]。因此对于 HoMnO_3 ，研究者还需要进一步检查其磁结构。这样的A位稀土磁性离子与B位过渡金属离子耦合导致的铁电性在 RFeO_3 系列中体现最为突出，甚至有研究表明， SmFeO_3 的磁致多铁转变温度可以高达600多K^[57]，这无疑是非常振奋人心的结果，但有待进一步的实验理论验证。

另外，模型计算还认为，在螺旋型 RMnO_3 体系中，对于 ab 平面螺旋序，除了DM作用外，交换收缩也会贡献出一部分铁电极化，这可能是

RMnO_3 在所有的螺旋自旋序的多铁中铁电极化较大的缘故^[36]。

虽然体态 TbMnO_3 具有很强的磁电耦合效应，但是，对于实际应用来说，它存在致命的缺陷：过小的电极化强度和过低的奈尔温度。由于外延性应力可以大大改变物质的特性，因此，向红军等人从理论上提出用外延性生长薄膜的办法来改善 TbMnO_3 的多铁性质^[58]。通过理论研究发现，在较大的外延拉应力的情况下， TbMnO_3 薄膜会进入一种新的多铁态。相对于体态 TbMnO_3 来说，这种新的多铁态的电极化增大了两个数量级，而且它的奈尔温度也大大提高了，从原来的28 K提高至100 K左右。更为重要的是，对于这种新的多铁态来说，它的铁电畴和反铁磁畴是紧密地相互锁定在一起的。研究表明，通过外电场作用，这种新的多铁态可以从一种状态转换到另一种状态，因此 TbMnO_3 薄膜是实现磁电耦合多功能的良好平台。

总之，随着磁致多铁性物理机制研究的不断深入，该类多铁性材料磁电耦合的表现形式越来越丰富，性能越来越突出。希望磁致多铁材料的应用能早日到来！

参考文献

- [1] Wang J *et al.* Science, 2003, 299: 1719
- [2] Kimura T *et al.* Nature, 2003, 426: 55
- [3] Fiebig M. J. Phys. D: Appl. Phys., 2005, 38: R123
- [4] Cheong S W, Mostovoy M. Nat. Mater., 2007, 6: 13
- [5] Wang K F, Liu J M, Ren Z F. Adv. Phys., 2009, 58: 321
- [6] 王克峰, 刘俊明, 王雨. 科学通报, 2008, 53: 1098
- [7] Dong S, Liu J M. Mod. Phys. Lett. B, 2012, 26: 1230004
- [8] Khomskii D. Physics, 2009, 2: 20
- [9] Kenzelmann M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2005, 95: 087206
- [10] Katsura H, Nagaosa N, Balatsky A V. Phys. Rev. Lett., 2005, 95: 057205
- [11] Dzyaloshinsky I. J. Phys. Chem. Solids, 1958, 4: 241
- [12] Moriya T. Phys. Rev., 1960, 120: 91
- [13] Sergienko I A, Dagotto E. Phys. Rev. B, 2006, 73: 094434
- [14] Kimura T *et al.* Phys. Rev. B, 2003, 68: 060403(R)
- [15] Xiang H J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 037209
- [16] Malashevich A, Vanderbilt D. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 037210
- [17] Malashevich A, Vanderbilt D. Phys. Rev. B, 2009, 80: 224407
- [18] Walker H C *et al.* Science, 2011, 333: 1273
- [19] Ishiwata S *et al.* Science, 2008, 319: 1643
- [20] Kimura T. Annu. Rev. Mater. Res., 2007, 37: 387
- [21] Kimura T, Lashley J C, Ramirez A P. Phys. Rev. B, 2006, 73: 220401(R)
- [22] Arima T. J. Phys. Soc. Jpn., 2007, 76: 073702
- [23] Murakawa H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 105: 137202
- [24] Sergienko I A, Şen C, Dagotto E. Phys. Rev. Lett., 2006, 97: 227204
- [25] Picozzi S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 227201
- [26] Ishiwata S *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 81: 100411(R)
- [27] Nakamura M *et al.* Appl. Phys. Lett., 2011, 98: 082902
- [28] Choi Y J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 100: 047601
- [29] Zhang Y, Xiang H J, Whangbo M H. Phys. Rev. B, 2009, 79: 054432

- [30] Kagawa F *et al.* Nat. Phys., 2010, 6: 169
 [31] Xiang H J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 107: 157202
 [32] Xiang H J *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 88: 054404
 [33] Yang J H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 109: 107203
 [34] Xiang H J *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 84: 224429
 [35] Dong S *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 155121
 [36] Mochizuki M, Furukawa N. Phys. Rev. B, 2009, 80: 134416
 [37] Mochizuki M, Furukawa N, Nagaosa N. Phys. Rev. B, 2011, 84: 144409
 [38] Mochizuki M, Nagaosa N. Phys. Rev. Lett., 2010, 105: 147202
 [39] Cao K, Guo G C, He L X. J. Phys.: Condens. Matter, 2012, 24: 206001
 [40] Wu H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 026404
 [41] Kiryukhin V *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 187202
 [42] Kimura T *et al.* Nat. Mater., 2008, 7: 291
 [43] Kitagawa Y *et al.* Nat. Mater., 2010, 9: 797
 [44] Tokunaga Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 105: 257201
 [45] Giovannetti G *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 103: 156401
 [46] Rondinelli J M, Eidelson A S, Spaldin N A. Phys. Rev. B, 2009, 79: 205119
 [47] Lee J H, Rabe K M. Phys. Rev. Lett., 2010, 104: 207204
 [48] Sakai H *et al.* Phys. Rev. B, 2012, 86: 104407
 [49] Giovannetti G *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 103: 037601
 [50] Dong S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 103: 107204
 [51] Liang S *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 84: 024408
 [52] Zhang G Q *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 84: 174413
 [53] Johnson R D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 108: 067201
 [54] Lu X Z *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 108: 187204
 [55] Zhang N *et al.* Appl. Phys. Lett., 2011, 98: 012510
 [56] Lee N *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 84: 020101
 [57] Lee J H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 107: 117201
 [58] Hou Y S *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 88: 060406

物理新闻和动态

触觉如人类皮肤的 纳米丝晶体管阵列

一个美国工程师团队制成了敏感如皮肤的纳米晶体管阵列，可以将机械运动转换成电子信号，其灵敏程度可以与手指尖相比。

对于研究机器人的专家来说，用电子学来重现人类的触觉是很困难的。现有的触觉传感器是利用在被触到时电阻值会改变的材料制成的，这种装置的分辨率低，其像素在1 mm左右。由美国佐治亚技术研究所 (Georgia Institute of Technology) 的 Zhong Lin Wang 所领导的团队利用压电效应这种独特的物理现象，将像素的尺寸减小到20—50 μm ，使灵敏度提高了至少30倍。

当压电半导体受到机械力时，组成它的晶体的对称性就会被破坏，使得沿材料长度方向产生极化

的晶体管包含一个源极，一个漏极和一个栅极，用来控制它们之间的电流。与通常的场效应管不同，压电晶体管只由源极和漏极组成。其材料内部的压电极化起着栅极的作用，通过控制电子在纳米丝的两端的流动来调整电流。

在新的工作中，Wang 等制作了一个由8千4百多个触敏晶体管组成的阵列作为触觉感知像素。在一薄层透明的基底上，平行放置铟锡氧化物条作为底电极。在每一纳米丝上镶有金触点。然后用低温热液化学生长技术将这些纳米丝组合起来。最后，安装金触点以及与底电极垂直放置的条形顶电极，再将整个阵列用聚合物加以密封，起到防潮和防腐蚀作用。

电荷。几年前，Wang 利用这一原理使用氧化锌纳米丝制作了一种压电晶体管。通常

每一个晶体管含有1500根纳米丝，每一根纳米丝的直径为500 nm。灵敏元件可以探测10 kPa那样小的压力变化，这类似于按键时施加在键盘上的轻微压力。所做成的“压电晶体管芯片”面积不到1 cm^2 。为了使这种芯片得到实际应用，一个关键步骤是使这样集成的阵列产业化。

除了可以为机器人提供更适应的触觉以外，这种技术还可以改进人类假肢的功能，并且提供了一种与电子学仪器对话的新途径，例如，用于电子签字的改进。这种阵列可以记录签字的图形，签字时所施加的压力，以及写字时的速度，使得电子签字更安全。有关论文发表在2013年4月25日出版的 *Science* 上。

(树华 编译自 *Physics World News*, 26 April, 2013)