

中子散射技术在功能性材料中的应用

王国华¹ 焦金龙¹ 马杰^{1,2,3,†}

(1 上海交通大学 物理与天文学院 上海 200240)

(2 南京大学 先进微结构协同创新中心 南京 210093)

(3 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心 沈阳 110016)

2019-08-21 收到

† email: jma3@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20191103

Neutron scattering studies on functional materials

WANG Guo-Hua¹ JIAO Jin-Long¹ MA Jie^{1,2,3,†}

(1 School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2 Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(3 Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

摘要 中子散射技术能够有效探测物质微观尺度的特性,尤其是在磁性探测方面具有独特的优势,因而在科学研究方面应用越来越广泛。文章结合作者的研究领域,介绍了中子散射技术在研究一些功能性材料中的应用及成果。包括铁电材料BiFeO₃中自旋,声子的激发谱,热电材料PeTe中声子特殊的动态行为,以及磁性材料Mn_{1-x}Co_xV₂O₄中自旋波的特性,并分析了材料中自旋、电子、晶格、轨道的相互耦合作用。

关键词 中子散射, 铁电材料, 热电材料, 自旋阻挫材料, 磁激发, 声子谱

Abstract Because it can effectively detect the properties of materials, especially magnetic properties, on the microscopic scale, neutron scattering is becoming more and more widely used in scientific research. In this article we introduce the application and achievements of this technology in analyzing the properties of various functional materials, including the spin and phonon excitation spectrum in ferroelectric BiFeO₃, the special dynamics of phonons in thermoelectric PeTe, and the characteristics of spin waves in magnetic Mn_{1-x}Co_xV₂O₄. Based on these results, we analyze the interactions among the spins, electrons, lattice and orbitals in these materials.

Keywords neutron scattering, ferroelectric material, thermoelectric material, spin frustrated material, magnetic excitation, phonon spectrum

为了满足由于社会的发展而引发的人们在日常生活中越来越繁缛的需求,科研工作者们发明并制备一系列具有特殊物性的化合物。同时,为了详细了解这些材料的特性,我们常常需要在原子尺度上对其进行相应的表征、测试。中子作为一种具有特殊物理性质的核子,其相应的散射技

术在研究材料的内部结构和物理特性时有着无法替代的优势:(1)中子具有静质量并且不带电荷,所以中子能够穿透电子云,直接测量到原子核的相应信息,从而能够更加准确地研究材料的结构特性。具体表现为中子测量具有较大的穿透深度,可以研究三维体材料;(2)相对于同步辐射技

术(散射截面与原子序数的平方成正比),中子散射的散射截面与原子序数没有联系,所以中子散射技术在探测较轻原子(比如氢、锂元素)及同位素材料方面具有很大的优势;(3)中子的质量相对于合金的质量要小很多,因此中子探测技术几乎是无损探测,这样能够最大程度地保留物质原本的特性;(4)中子具有磁矩,在研究磁性材料的磁结构方面有着无法取代的地位;(5)中子的能量一般在毫电子伏特到几电子伏特这个量级上,在研究强关联体系动力学上具有独特的优势。由此可见,中子技术可以在物理、化学、材料以及生物等学科领域中具有广泛的应用^[1, 2]。

本文以多铁性材料、热电材料以及磁性材料为例,主要介绍中子散射技术对相应多功能材料的研究^[3-5]。

1 中子散射对多铁性材料BiFeO₃的研究

多铁性材料是一类同时具有磁有序和铁电有序的多功能先进复合材料,在自旋电子设备和激励系统中具有很高的应用价值^[6, 7]。在该类材料体系中,不但声子可以与铁电序发生耦合,而且磁振子也可以与磁有序相互作用。另外,声子与磁振子之间的相互作用还可以诱发激发态的混合行为。因此,探究声子和磁振子的行为及其相互作用,对于理解多铁特性的基本驱动力和调控相关特性至关重要。而中子散射技术恰恰可以满足这一要求,能够直接观测到激发态的特性。

BiFeO₃(BFO)的铁电居里温度是1100 K,反铁磁奈尔温度是640 K,是唯一已知的室温多铁材料,同时BFO还具有很大的自发极化常数($P \approx 80 \mu\text{Ccm}^{-2}$),因此具有非常高的研究和应用价值^[8-15]。近年来,随着中子技术的发展,科研工作

者们利用中子衍射技术对BFO的晶体结构和磁结构进行了测量,并结合非弹性中子散射技术测试相应的动力学激发谱,对BFO中强烈的自旋轨道耦合以及自旋声子耦合效应开展了一系列的研究。

2012年,韩国首尔国立大学的Je-Geun Park教授课题组首次利用非弹性中子散射技术对单晶BFO在整个布里渊区的自旋波散射谱进行了测量,并利用哈密顿方程对自旋波进行了模拟,研究了该多铁材料中的磁相互作用^[16]。自旋波如图1所示,由于整个激发谱由低能和高能两部分组成,所以他们分别在不同的中子源测试:其中低能部分数据来自日本的J-PARC散裂中子源的AMATERAS的时间飞行谱仪,入射中子能量为90 meV,并且通过利用其谱仪的多重复频技术,另外的两个较低的入射中子能量可以同时得到,分别为23.63 meV和10.513 meV;高能部分数据来自英国

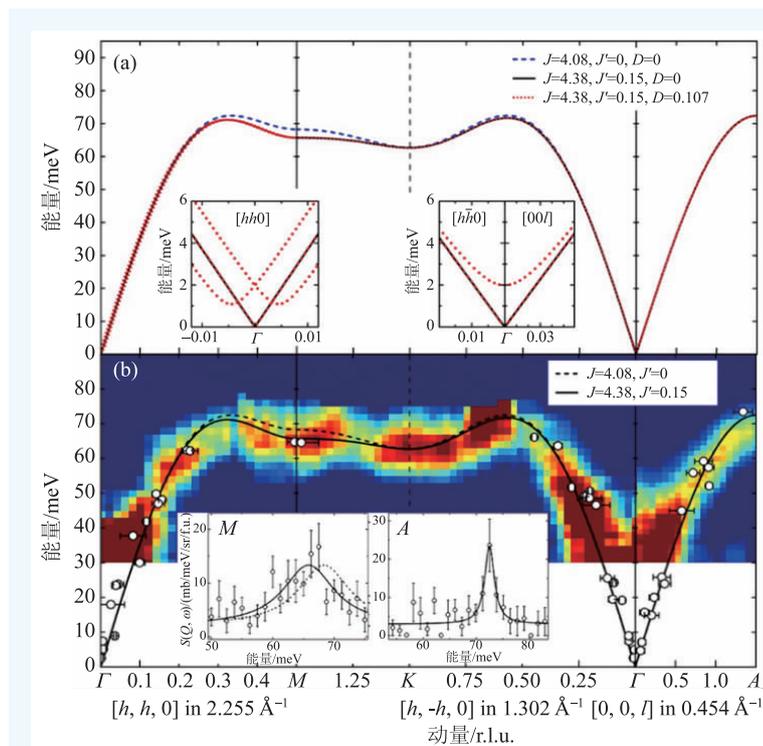


图1 (a)三种不同的哈密顿量的计算结果,两个插图是为了解释DM相互作用对自旋波不同方向的影响;(b)实验测得的自旋波谱,圆圈是利用日本J-PARC散裂中子源的AMATERAS仪器测试的数据,等高线画出的是英国ISIS散裂中子源的MERLIN仪器的测量结果。图中实线是理论计算的结果,虚线是只考虑最近邻相互作用的理论计算结果。插图是定 Q 切面的在 M 和 A 点的激发^[16]

ISIS 散裂中子源的 MERLIN 谱仪，入射中子能量选择的是 250 meV。

在理论计算方面，磁激发谱的哈密顿量如公式(1)所示：

$$H = J \sum_{\text{NN}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J' \sum_{\text{NNN}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - D \cdot \sum_i (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\delta}), \quad (1)$$

上式中右边第一项表示最近邻相互作用，第二项表示次近邻相互作用，第三项表示由于各向异性导致的 Dzyaloshinskii-Moriya(DM)相互作用。为了更清楚地研究磁相互作用和 DM 相互作用对自旋波的影响，J. Jeong 等人分别利用不同的参数对自旋波进行计算，如图 1(a)所示：次近邻的相互作用主要影响在高频部分，而 DM 相互作用的影响主要在低频部分。另外，通过同时考虑次近邻相互作用和 DM 相互作用，理论模型得到的结果能够和实验数据吻合，相关的相互作用参数分别为 $J=4.38 \text{ meV}$ ， $J'=0.15 \text{ meV}$ 和 $D=0.107 \text{ meV}^{[16]}$ 。

同时，M. Matsuda 等人利用三轴谱仪研究了 BFO 中完整的磁散射关系，不仅清晰地观察到磁激发谱，而且观察到了由磁各向异性引起的两个磁能隙，如图 2 所示，300 K 的数据显示在 1.1 meV 有一个尖锐的峰和 2.5 meV 附近出现一个稍宽的峰^[17]。这两个峰可以分别被 DM 相互作用和单一离子的磁各向异性两种不同的起源定性所解释。为了从理论上定量地描述自旋波的散射，可以在哈密顿量中除了最近邻和次近邻相互作用以及 DM 相互作用之外，还加入一项单一离子各向异性能， $-K \sum_i (\mathbf{S}_i^{||})^2$ 。这一项的引入能够更加完美地解释磁激发中的能隙。最后得到各项的相互作用参数分别为 $J_1=6.4 \text{ meV}$ ， $J_2=0.29 \text{ meV}$ ， $D=0.1623 \text{ meV}$ ， $K=0.0068 \text{ meV}$ 。

随后 Zhijun Xu 等人研究了 BFO 中从 5 K 到 700 K 的磁激发谱^[18]。他们发现：低温下散射关系能够用一个很

简单的哈密顿量来描述，这个哈密顿量只考虑最近邻、次近邻和第二次近邻相互作用；随着温度的升高，在室温下(这个温度远低于奈尔温度 $T_N \sim 650 \text{ K}$)自旋波出现明显的波速的软化和激发能的展宽，如图 3 所示。通过分析发现 Fe-3d 轨道和

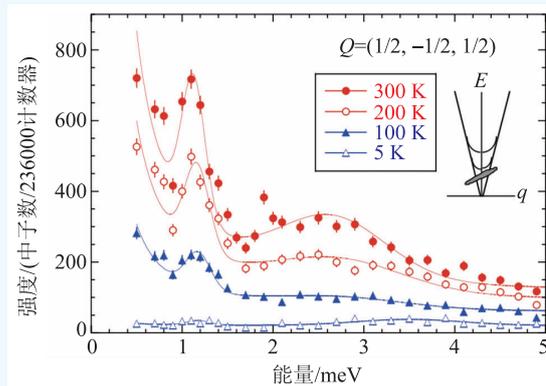


图 2 以 $(1/2, -1/2, 1/2)$ 为中心的不同温度的低能磁激发。插图是表示散射和谱仪分辨率之间关系的示意图^[17](测试是在美国橡树岭国家实验室的 CTAX 冷中子散射谱仪上完成的)

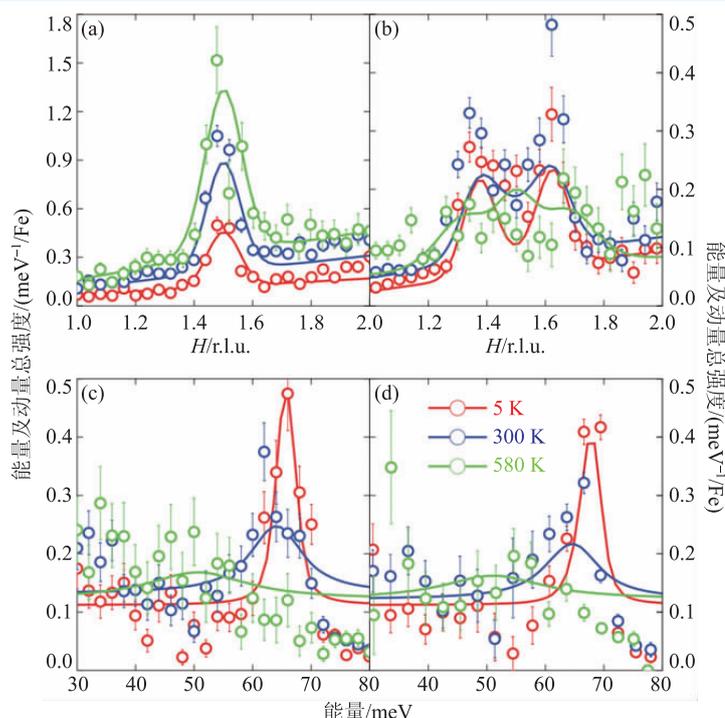


图 3 BFO 中不同温度磁激发的线性轮廓 (a) 沿着 $[H, 0.5, 0.5]$ 能量为 10 meV 的等能面切割；(b) 沿着 $[H, 0.5, 0.5]$ 能量为 40 meV 的等能面切割；(c) 在 $[2, 0.5, 0.5]$ 处的定 Q 切割；(d) 在 $[1.75, 0.75, 0.75]$ 处的定 Q 切割。中子散射的入射中子能量为 120 meV，实线是理论计算的结果^[18]

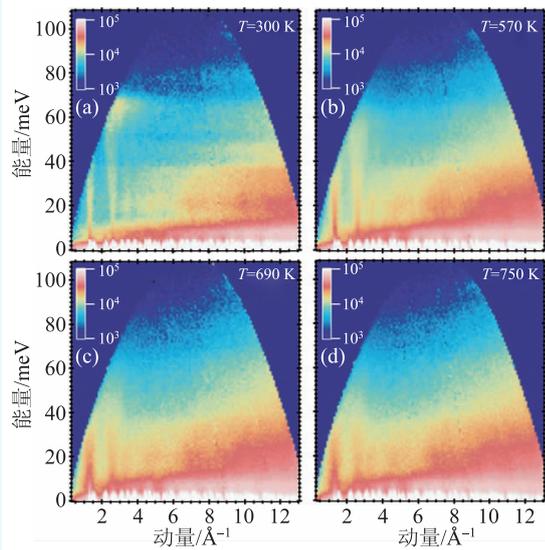


图4 在 ARCS 测试的不同温度的散射函数 $S(Q, E)$ ^[19]

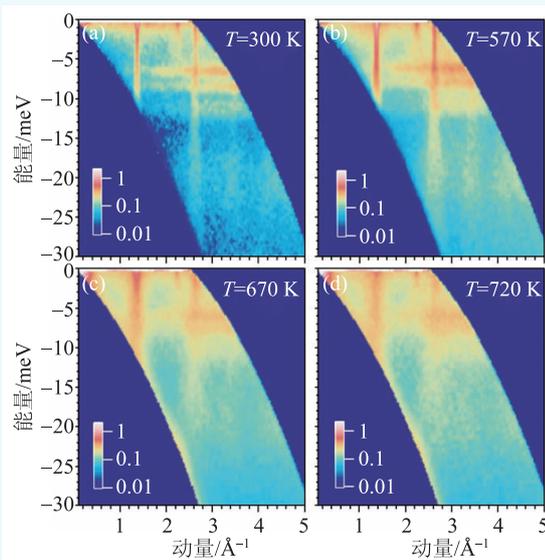


图5 在 DCS 测试的不同温度的散射函数 $S(Q, E)$ ^[19]

O-2p 轨道之间的杂化对磁激发能谱的展宽具有很大的贡献。

另外，O. Delaire 等人利用中子散射测量了多晶 BFO 在不同温度的全 Q 空间的激发谱，其中包含磁振子和声子的激发^[19]。研究了磁相互作用和声子的态密度随温度的变化，发现声子的态密度随着温度的变化具有强烈的非简谐性，并且 Bi 离子的声子模式在奈尔温度附近有明显的异常，这说明在 BFO 中存在强烈的自旋声子耦合。对 BFO

的非弹性中子散射实验分别在美国橡树岭国家实验室散裂中子源(SNS)的 ARCS 线站和美国国家计量标准局(NIST)的 DCS 线站上完成。根据分辨率和入射中子能量的不同，SNS 的数据主要表现高能部分，如图 4 所示；NIST 的数据主要表现为低能部分，如图 5 所示。

在 $T=300\text{ K}$ 时(图 4(a))，低 Q 部分($Q < 4\text{ \AA}^{-1}$)出现明显的磁性布拉格峰，并且其能量一直延伸至 70 meV 附近，信号强度随温度的升高而逐渐减小，在 670 K 时消失，与文献报道的 $T_N=640\text{ K}$ 以及自旋波的激发谱的最大能量^[18]基本一致。磁性布拉格峰在 $300\text{—}640\text{ K}$ 之间出现明显的展宽和强度的降低(图 4，图 5)是受 Fe^{3+} 离子磁结构因素的影响，其激发谱的高能部分受到强阻尼。为了研究是否存在自旋能隙，图 6(a)分析了 300 K 的磁散射强度 $S_{\text{mag}}(E)$ 在 $Q=1.37\text{ \AA}^{-1}$ 时的自旋波积分，并且与附近 Q 的声子背景进行比较。从图中可以清楚地看出，自旋波产生的磁散射强度一直持续到 $|E|$ 为 0.3 meV ，由此估计磁各向异性引起的能隙最大为 0.3 meV 。需要注意的是，这个能隙与文献[11]中由比热数据推断出的(6 meV)并不一致。图 6(b)为从 ARCS 得到的非弹性中子散射的磁激发谱在 $2 \leq Q \leq 6\text{ \AA}^{-1}$ 之间的积分。 300 K 的激发谱在 65 meV 附近出现一个最大值。O. Delaire 等人利用简单的共线海森堡 G 型反铁磁模型来估算非畸变的钙钛矿结构中自旋波中磁子的态密度，从而得到相关的交换耦合作用。需要说明的是：这个模型虽然只简单考虑了最近邻(J)和次近邻(J')磁相互作用，但是可以正确地描述具有类似磁结构的铁氧体材料化合物 ErFeO_3 、 TmFeO_3 ^[20]，以及具有紧密磁性结构的 LaFeO_3 ^[21] 和 YFeO_3 ^[22] 中的自旋波。计算得到 $J=1.6$ 和 $J'=-0.253\text{ meV}$ 。如图 6 (b)所示，计算的磁子态密度与 300 K 的实验数据吻合得很好。随着温度从 300 K 增加到 570 K ，自旋波谱有明显的软化和展宽。磁振子—磁振子和磁振子—声子相互作用可能都是造成这种软化的原因，强烈的软化可能和 T_N 以下的异常磁化有关。在 T_N 温度以上，我们观察到以 0 meV 为中心的洛伦兹分布，这是顺磁行为的典型特征。高 Q 部分

($6 < Q < 10 \text{ \AA}^{-1}$)主要表现为声子的激发,在图4和图5中,水平方向强度随 Q 增加而增强的谱带为平均方向的声子色散。图5中分别在 $|E|$ 为6.5、8、11 meV处清晰地观测到3个主要激发能带,分别对应于声学支的顶部和低能的光学支,主要是由于Bi离子的振动引起。为了探究声子与磁子的相互作用,对声子谱进行积分,提取泛化声子态密度,如图7所示,发现随着温度的升高,声子态密度出现明显的展宽。为了更清晰地了解声子的态密度与温度的关系,我们详细分析了在6.5、8.5、11 meV的3个峰随温度的变化。

用高斯峰型来拟合数据,峰的中心随温度的变化显示在图8中。从图中能够看出,3个峰在200—570 K之间经历了一个明显的并且逐渐的软化。但是这种软化在 T_N 附近停止了。这说明自旋声子存在强烈的耦合。

通过利用非弹性中子散射对BFO中的磁激发和声子激发进行了研究,得到了磁相互作用能,发现在这个材料中不仅存在自旋—轨道耦合,而且存在强烈的自旋—声子相互作用。

2 中子散射在热电材料中的应用

中子散射技术在对晶体结构和晶格动力学的研究中同样发挥着不可替代的作用:不仅能够清晰地观测到结构的微小变化,还能够测量到相关的声子激发谱,从而可以有效地了解热运输的细节以及相关的声子散射机制。这对于调控、改良材料热导,设计高效热电材料具有非常重要的意义。

PbTe是一种广泛研究的铁电材料,其铁电性主要来源于Pb 6p—Te 5p键^[23-25]:在不掺杂时,PbTe为顺电相;当在Pb位掺杂微量的Sn或者Ge之后,PbTe就呈现出铁电相^[24]。温度下降到 T_c (铁电转变温度),软横光学支声子频率在布里渊区中心减慢至零,即在低对称的铁电相中冻结^[24, 26]。与铁电材料类似,PbTe中的横光学支声子也可以在布里渊区中心软化至低能量,并且随着温度的增加,能量有所升高^[27, 28]。但是不同的是其横光

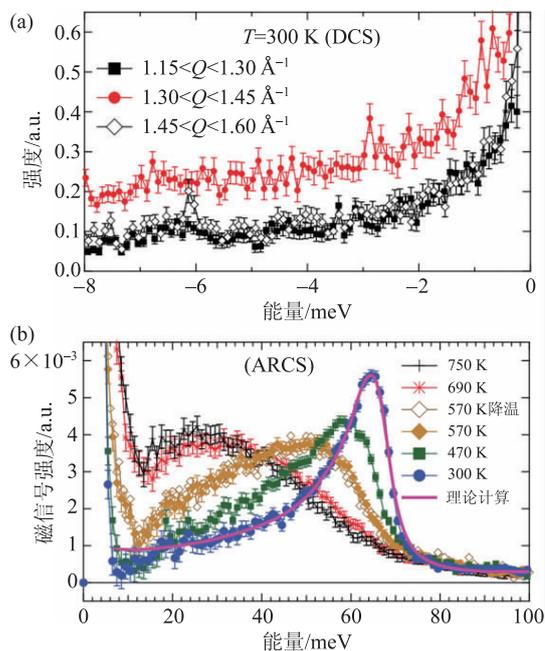


图6 (a)非弹性散射自旋波的积分 $1.3 < Q < 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ 。与背景声子信号相比较 $1.15 < Q < 1.30 \text{ \AA}^{-1}$, $1.45 < Q < 1.60 \text{ \AA}^{-1}$; (b)从ARCS得到的非弹性中子散射的磁激发谱,在 $2 < Q < 6 \text{ \AA}^{-1}$ 之间积分。实线表示计算得到的磁激发谱^[19]

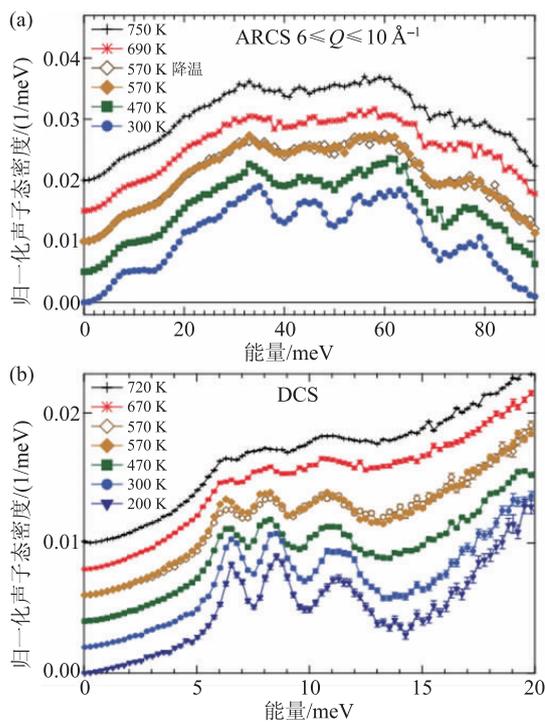


图7 (a)在ARCS测得的声子态密度数据;(b)DCS测得的低能部分的声子态密度,Bi离子主导的部分态随着温度的升高出现明显的展宽^[19]

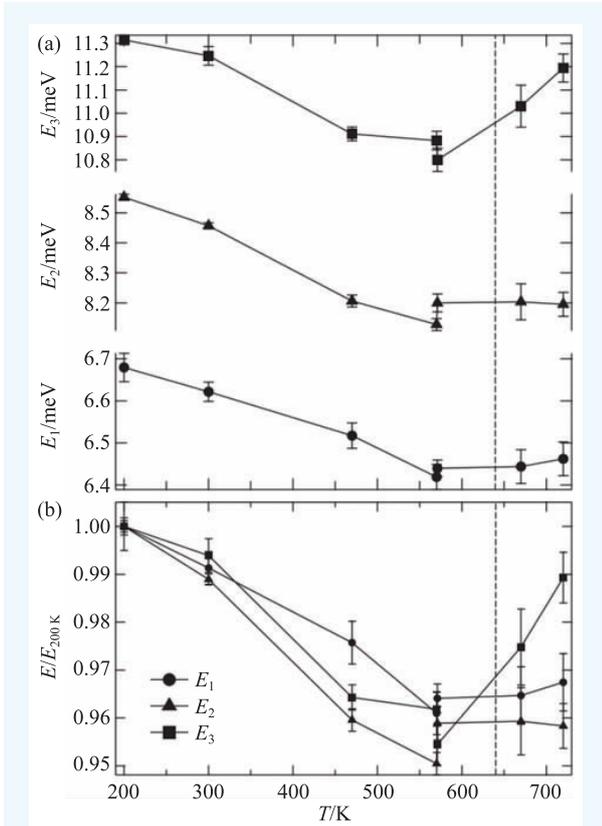


图8 (a)态密度中三能量峰的中心随温度的变化, 对应能量分别为 $E_1=6.5$ meV、 $E_2=8.5$ meV、 $E_3=11$ meV; (b)3个能量中心随温度的相对变化(相对于200 K处)^[19]

学支模式并没有完全软化, 所以没有呈现出铁电性^[24, 28]。之前有关电子结构和声子的第一性原理计算研究表明, 横光学支的频率值对材料的体积很敏感^[29-31], 并且可以和纵声学支耦合, 从而进一步抑制了声子的传播。

在400—800 K之间, PbTe具有较低的晶格热导, 从而表现出良好的热电性能^[32]。经过适量的掺杂处理, PbTe体系同时可以具有很大的塞贝克系数和很好的电导率^[33, 34]。虽然PbTe体系作为典型的多铁与热电体系吸引了广大科研工作的极大兴趣并且已经被研究多年, 但是其低热导的诱因仍然不是很清楚: 一般在高对称性的晶格(例如二元氯化钠结构)不会具有很低的晶格热导; 较低的晶格热导起因于声子的散射, 例如无序的合金、非同构的纳米材料、具有缺陷或者错位的材料等等^[35-38]。由于声子谱与晶格热导的直接联系, 测量相应声子谱是揭示PbTe体系中低晶格热导机制

的最直接的方法。因此, 利用非弹性中子散射并结合第一性原理计算对该类材料进行了研究, 并发现在PbTe中铁电横波光学支和纵波声学支之间存在较强的非简谐耦合^[39], 从而直接影响纵波声子的热运输, 导致低的热导。

图9(a)、(c)、(e)分别是PbTe在300 K时不同布里渊区中心的声子色散图谱, 其中的白色线是用DFT计算出来的简谐声子的色散关系。图9(a)为中心[113]的布里渊区内沿(00L)方向的声子谱。根据计算纵声学支(LA)和横光学支(TO)应该在 $q=0.4 \text{ \AA}^{-1}$ 能量为7.5 meV的地方交叉。在我们测试的图谱中, TA与低能LA和计算结果吻合得很好; 但是低能TO与高能LA分支和计算结果却不完全相同。理论上, TO并没有和LA发生实验测量得到的交叉现象, 而是在整个布里渊区内形成光滑的曲线。也就是说在实验观察到的交叉处出现了一种互相排斥的现象, 即TO与LA之间可能存在很强的非简谐相互作用。因为[113]布里渊区的复杂性(整个布里渊区中横波和纵波同时存在), 所以无法单独测量LA与TO。由于声子具有普适性, 即同一声子支在不同布里渊区内的行为保持一致, 因此验证非简谐性的方法是去另一个相对简单的布里渊区测试LA与TO的各自行为。

如图9(c)所示, [002]布里渊区内沿(00L)方向的声子谱仅存在纵波。纵光学支(LO)在 $0.5 < q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ 区域很清晰, 在 $0 < q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ 区域变得很弱, 但是在 $q=0.5 \text{ \AA}^{-1}$ 的地方, 在LA和LO之间发现一些额外的激发强度, 如图中红色方框标注的区域。我们认为这一区域的激发和三者的相互作用有关。LA和LO在 $q=0.5 \text{ \AA}^{-1}$ 地方的能量差大约为4 meV, 刚好等于TO在布里渊区中心(Γ 点)的能量。

另外, 图9(e)为中心[113]处沿着(HH0)方向的色散关系。在TO分支 q 为0附近出现一个明显的异常, 本来随着 q 逐渐接近 Γ 点, 能量逐渐接近6.5 meV, 但是在 Γ 点附近, 能量出现一个突降, 突然降到2.5 meV。这一发现与铁电材料中由于TO和TA相互作用引起的“瀑布”效应十分相似^[40, 41]。为了更清楚地研究LA和TO的特性, 我们对布里渊区中心[002]的声子谱进行固定 Q 扫

描,如图10所示,发现LA在 $q=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 处有一个异常,并且同时观察到其声子谱线线宽明显变宽。这一异常特征说明PbTe的LA具有很强的非简谐性,从而导致LA软化与弱化。我们利用三轴衍射谱仪在中心[113]进行了不同温度固定 Q 扫描,如图11所示,TO随着温度的升高,逐渐向高能方向移动。在高温区域非弹性中子散射峰型变得很复杂:TO明显的变成了双峰;随着温度升高其中低能量峰变得越来越弱,高能峰逐渐变强。

结合第一性原理计算,我们发现了在PbTe中横波光学支和纵波声学支之间存在较强的非简谐耦合。这种相互作用延伸至倒空间直接影响纵波声子的热输运,从而降低了晶格热导。

3 中子在磁阻挫材料 $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 中的应用

中子散射技术除了能够观测晶体结构和声子激发谱的详细信息之外,还广泛应用于磁性材料的磁结构及其相关动力学的研究中,为了解磁性材料内部复杂的相互作用提供清晰的图像。其中的一个典型例子就是几何阻挫化合物:这一体系的轨道、自旋、晶格、电子等相关自由度之间常常存在复杂的相互作用,例如基于库仑相互作用和泡利不相容原理而得到的磁相互作用的有效哈密顿量是由空间重叠的电子轨道决定的,从而是电子的轨道自由度往往对低温奇异的物理特性起着重要的作用,表现出一系列奇异的物理特性,如金属-绝缘体转变、巨磁阻效应、多铁效应等等^[42-48],因此输运测量的数据对分析其源驱动力的理解十分有限,需要中子散射技术测量细节信息。这一研究的一个典型示例就是钒基尖晶石氧化物, AV_2O_4 。经过之前的多年研究已知: AV_2O_4 的复杂而有趣的物理现象应该起源于自旋阻挫、轨道序、巡游性等独特的内禀属性间存在着相互合作和竞争,但是这类体系中的具体细节,如各项异性对能隙、电子态密度对自旋相互作用等一系列的影响还不是很清楚^[49-53]。下面将以

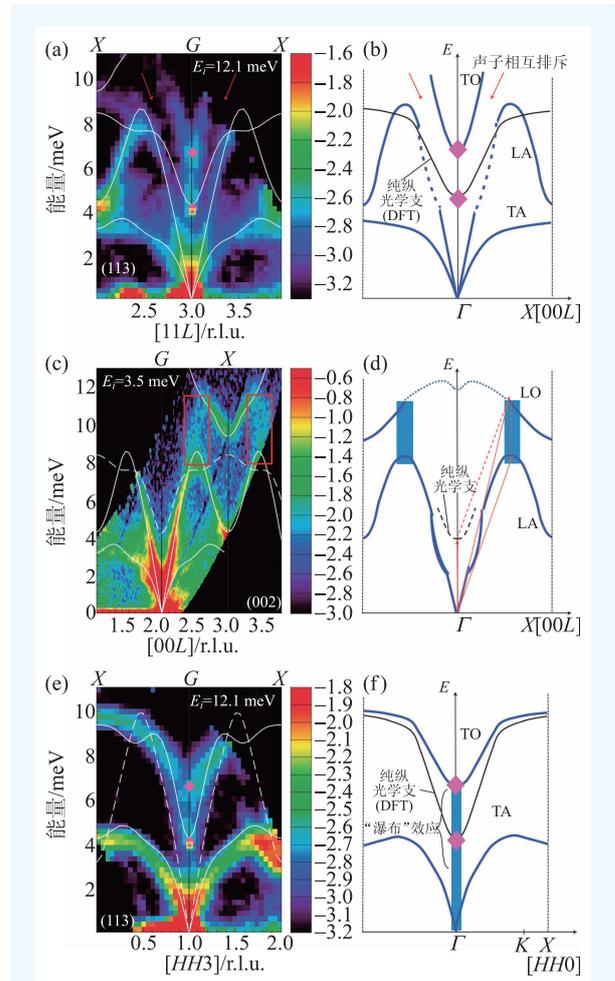


图9 (a)、(c)、(e)是PbTe在300 K的声子色散关系,实线和虚线是通过DFT计算的简谐色散关系^[39]; (b)、(d)、(f)分别为(a)、(c)、(e)所对应的示意图

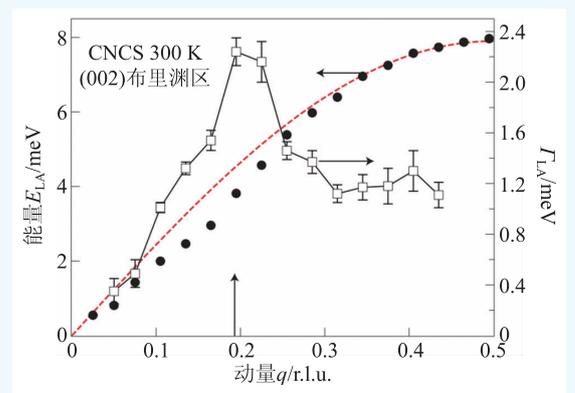


图10 PbTe在300 K布里渊区[002]沿着[001]方向LA声子色散谱(E_{LA})以及其线宽(Γ_{LA})的异常特征^[39]

$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 为例,具体分析其结构的变化以及复杂的相互作用^[54]。

图12(a)和图12(b)展示了 $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 的

(002)、(220)和(004)一系列 Bragg 峰随温度的变化关系：(1)随着温度降低，作为具有晶格结构与磁结构(220)和(004)的强度基本不发生变化，磁衍射峰(002)的强度为零(由于晶体对称性的缘故，(002)衍射峰在此四方相中仍没有被观察到，而是仅仅沿着 ab 面形成了非线性反铁磁结构，即它的出现标志着在 T_{NC} 处发生线性到非线性的磁相变)；(2)温度低于 T_C 时，发生从顺磁向线性亚铁

磁的磁相变，衍射峰(220)和(004)的强度开始变大。但是(002)的强度为零；(3)温度低于 T_{NC} 时，磁衍射峰(002)开始出现，(220)的强度明显减小，相应的非线性磁相变开始出现。需要特别说明的是，由于非线性反铁磁结构的贡献，衍射峰(004)的强度先增加，再减小。

对于这一系列衍射峰的 Co^{2+} 离子掺杂依赖关系如图 12(c)所示：(1)在 $x \leq 0.2$ 时，立方相到四方相的结构相变与非线性磁相变同时发生， T_S 和 T_{NC} 是相等的；(2)在 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 时，立方相到四方相的结构相变与非线性磁相变开始分离， $T_S < T_{NC}$ ；(3)在 $x \geq 0.8$ 时，尽管 XRD、比热、磁化率测试的结果均证实了晶体结构相变的消失，但是磁相变仍然存在，且有 $T_{NC} < T_C$ 。对于 $x=0.8$ ，相应的温度分别为 $T_C \sim 150$ K 和 $T_{NC} \sim 80$ K。因此，随着 Co^{2+} 含量的增加， T_C 和 T_{NC} 增加但 T_S 逐渐降低。

有关 Co^{2+} 离子掺杂的结构相变微观机理可以定性地通过分析 AO_4 四面体和 VO_6 八面体亚晶格的结构来分析讨论。在高温立方相(Fd-3m)中， AO_4 四面体为正四面体。随着 Co^{2+} 的掺杂，由于 Co^{2+} 半径小于 Mn^{2+} 离子， $A-O$ 键长从 2.041 \AA ($x=0$) 降低至 1.984 \AA ($x=0.8$)。如图 12(d)所示，类似于沿着 $A-O$ 键方向施加了压力；同时， VO_6 八面体沿着 $\langle 111 \rangle$ 方向拉伸， $V-O$ 键长从 $2.023(1) \text{ \AA}$ ($x=0$) 缩短至 $2.012(1) \text{ \AA}$ ($x=0.8$)。因此， $V-V$ 键的键长随着掺杂量的增加也逐渐减小，如图 12(e)所示。 V^{3+} 离子间的电子跳跃增强，材料的导电性提高。随着温度降低晶体结构的空群最后由各向同性的立方相转变为四方相(I41/a)。但是需要指出的是，与其他尖晶石结构钒基氧化物不同，当 $x \geq 0.8$ 时， $Mn_{1-x}Co_xV_2O_4$ 体系中随温度变化的结构相变消失了(温度直到 5 K)，而是保持着立方晶格^[55-61]。

$Mn_{1-x}Co_xV_2O_4$ 体系的磁结构也

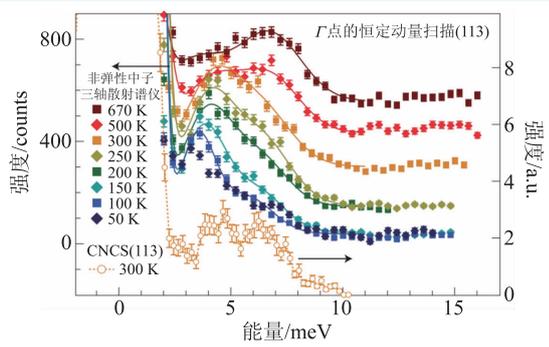


图 11 PbTe 的 TO 声学支在布里渊区中心 [113] 处的能量随温度的变化关系^[39]

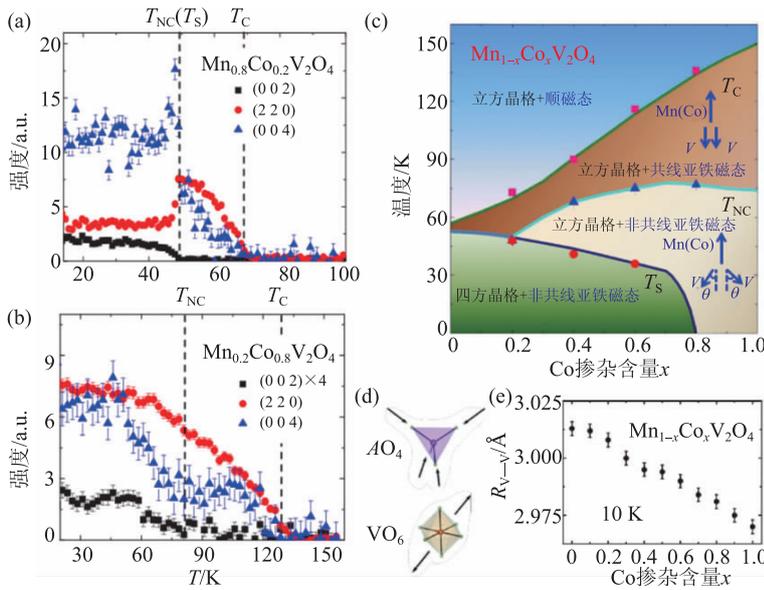


图 12 在 $Mn_{0.8}Co_{0.2}V_2O_4$ (a) 和 $Mn_{0.2}Co_{0.8}V_2O_4$ (b) 中 Bragg 峰(002)(方形)、(220)(圆形)和(004)(三角形)随温度的变化关系(背景信号已经扣除)；(c) 温度和 Co 掺杂含量 x 的演变相图。通过磁化率或者比热测量(实线)以及中子散射实验(方形，三角形和圆形)，得到对应的 T_C 、 T_{NC} 和 T_S 三个相变温度；(d) AO_4 ($A=Mn^{2+}$ 或者 Co^{2+} 离子)四面体和 VO_6 八面体的畸变发生方向；(e) 在 10 K 下 Co 掺杂含量 x 与 $V-V$ 间距(R_{V-V})之间的关系^[54]

随 Co^{2+} 离子掺杂而发生变化。如图 12(c) 所示, 随着 Co^{2+} 离子掺杂的增加, 由于 Co^{2+} 离子半径比 Mn^{2+} 离子半径较小, 所以 T_c 逐渐升高。但是, 比较有意思的现象是 T_{NC} 并没有随着 T_s 消失而消失, 而是一直存在。另外, V^{3+} 离子与 $\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 离子之间的夹角(θ)随 Co^{2+} 离子的掺杂量的增大而减小。尽管之前的研究建议 T_{NC} 可能和 V^{3+} 离子的轨道序有关, 但是 $x \geq 0.8$ 的数据表明 T_{NC} 的出现应该是由其他原因所致, 并且应该和 Co^{2+} 离子有密切相关的联系。为了确定 $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 体系中非线性的磁态的起源, 我们利用非弹性中子散射谱对自旋波进行了测量。图 13(a—c) 选取了 $\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_4$ 样品在 $[111]$ 布里渊区内, 沿 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 等高对称方向的色散关系。与 MnV_2O_4 [48] 激发谱类似, 两个与 A^{2+} 离子和 V^{3+} 离子之间的相互作用相关的磁激发模式可以清楚地被观察到 [48, 62, 63]。图 13(g) 展示了在 $(1.75, 1.75, 0)$ 处, 自旋激发随 Co^{2+} 离子掺杂的依赖关系: 自旋波的波矢传播速度与 Co^{2+} 离子含量成正比。

与 MnV_2O_4 [62] 和 FeV_2O_4 [48] 类似, 易轴各向异性可以通过沿着每个 V_4 四面体的对角线的偏离程度影响自旋波的能隙, 因此 V^{3+} 离子磁矩偏离 c 轴的程度与能隙的大小成正比。从图 13(h) 可以看到, 自旋波能隙出现的温度与 T_{NC} 一致, 并且随 Co^{2+} 离子掺杂量增大而升高。另外, 在 8 K 时, 能隙的大小几乎与 Co^{2+} 离子的掺杂量无关。根据 Heisenberg 模型, 能隙与 $(J_{\text{AB}} \times D_{\text{B}})^{1/2}$ 成正比。因此, 与 V^{3+} 离子的巡游性相关的交换相互作用 J_{AB} 和与阻挫相关的各向异性因子 D_{B} 之间, 随着 Co^{2+} 离子的增加相互竞争, 诱发了不随组成变化的约 2 meV 能隙 [64]。

根据以上讨论, V^{3+} 离子的电子巡游性可以被密度泛函理论进一步证实, Co^{2+} 离子的掺杂可以加强晶格和磁子相互作用的各向同性。如果 Co^{2+} 离子掺杂不增强 J_{AB} 相互作用, V 四面体对角线上剩余的磁各向异性可以将 V 自旋态转变为全进/全出结构。但是, 由于 J_{AB} 变强, 相对于半径小的 Co^{2+} 离子的掺杂, V 自旋的基态仍然保持着之前的对称二进/二出态。如图 13(d—f) 所示, 自旋波理论计算与测量结果是一致的。因此, 即使没有

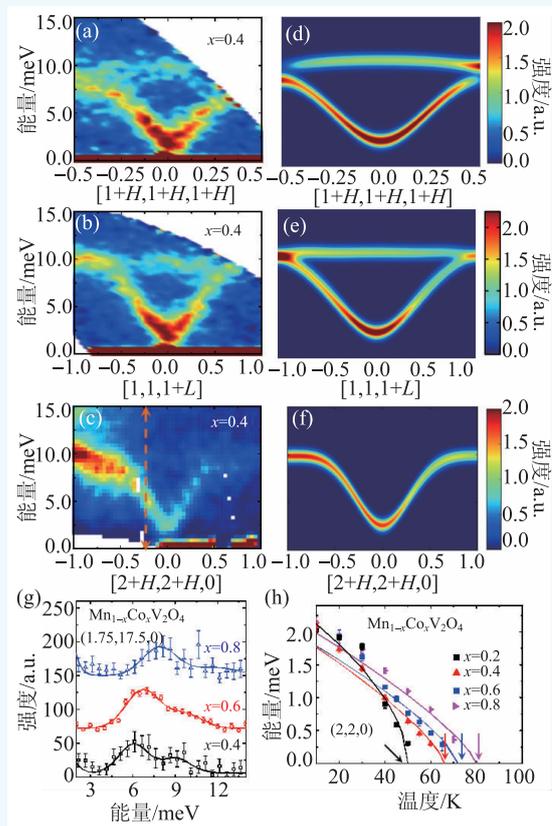


图 13 (a—c) $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 在 8 K 的非弹性中子散射磁激发谱, 在 (c) 图中的箭头指的是截取恒定 Q 值的位置; (d—f) 通过式(1)计算得到的激发谱; (g) 在 8 K 时, $(1.75, 1.75, 0)$ 处自旋激发谱随样品组成的变化。实线为 Gauss 拟合的结果; (h) 在磁区域中心 $(2,2,0)$ 处的自旋波能隙随温度的变化关系 [54]

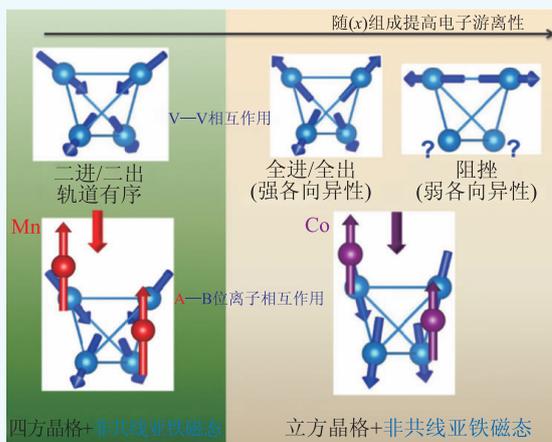


图 14 在 $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 体系中, 晶体结构和磁结构随着 Co 离子含量 x 演变的示意图 [54]

轨道序的情况下, 电子巡游性仍有助于 CL 和 NC 相的出现。

另外, 需要指出的是诱导巡游性与 R_{V-V} 是密切相关的。在10 K下, 随着 x 增加至0.2, R_{V-V} 几乎保持不变; 但是随着 x 进一步增大, R_{V-V} 开始下降。基于DFT计算我们发现更小的 R_{V-V} 能够诱导电子的巡游行为, 从而抑制轨道序。因为巡游性的出现可以进一步导致轨道序的消失, 所以随着 Co^{2+} 离子的掺杂导致 T_s 相变温度下降直至消失。

图14总结了不同 x 含量的晶体结构和自旋态的起源。对于低的 Co^{2+} 离子掺杂, V^{3+} 离子的轨道序可以通过触发四方结构相变来缓解磁阻挫, 并诱导出二进/二出的自旋基态。此时, J_{AB} 为Mn/Co—V相互作用, 只是增加了倾斜的角度但依然维持着二进/二出的自旋态。如果只考虑各向同性的V—V相互作用(J_{BB})和剩余的局域 V^{3+} 离子各向异性, Co^{2+} 离子掺杂就会产生一种全进/全出的自旋态。但是, Co^{2+} 离子和 V^{3+} 离子之间强的反铁磁交换作用 J_{AB} 稳定了高 Co^{2+} 离子掺杂化合物中观察到的二进二出的自旋态。因此, 一些外界扰动(比如压力、磁场)会进一步

加强电子的巡游性, 削弱残余各向异性, 增强磁阻挫。

4 结语

通过以上讨论, 可以发现中子技术能够清晰地呈现材料中的声子及磁子激发谱, 为分析材料的内部复杂的相互作用提供了直接的证据。再结合第一性原理计算, 能够研究声子各不同支及自旋激发的详细内容, 从而理解这些新奇现象的产生机理, 为调控物性、设计相关材料提供实验基础与理论依据。因此, 中子技术已经发展成为研究材料内部微观机理一项非常重要的手段。我国已经先后建成了两个反应堆中子源——北京中国先进研究堆(CARR)和四川中国绵阳研究堆(CMRR), 和一个散裂中子源——中国散裂中子源(CNSN)。这些中子源的充分利用必然能够为我国相关科技的发展提供非常有利的帮助。

参考文献

- [1] Price D L, Skold K. Introduction to Neutron Scattering. Methods of Experimental Physics. Academic Press, 1986
- [2] Squires G L. Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering. Cambridge: Cambridge University Press, 2012
- [3] Furrer A, Mesot J, Strässle T. Neutron Scattering in Condensed Matter Physics. Singapore: World Scientific, 2009
- [4] Lovesey S W. Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter. Oxford: Clarendon Press, 1984
- [5] Chatterji T. Neutron Scattering from Magnetic Materials. Amsterdam: Elsevier, 2006
- [6] Wang K F, Liu J M, Ren Z F. Adv. Phys., 2009, 58: 321
- [7] Catalan G, Scott J F. Adv. Mater., 2009, 21: 2463
- [8] Lebeugle D, Colson D, Forget A *et al.* Phys. Rev. B, 2007, 76: 024116
- [9] Ramazanoglu M, Ratcliff II W, Choi Y J *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 174434
- [10] Lebeugle D, Colson D, Forget A *et al.* Appl. Phys. Lett., 2007, 91: 022907
- [11] Lu J, Gunther A, Schrettle F *et al.* Eur. Phys. J. B, 2010, 75: 451
- [12] Rovillain P, Cazayous M, Gallais Y *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 180411(R)
- [13] Singh M K, Katiyar R S, Scott J F. J. Phys.: Condens. Matter, 2008, 20: 252203
- [14] Teague J R, Gerson R, James W J. Solid State Commun., 1970, 8: 1073
- [15] Sosnowska I, Neumaier T P, Steichele E. J. Phys. C, 1982, 15: 4835
- [16] Jeong J, Goremychkin E A, Guidi T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 108: 077202
- [17] Matsuda M, Fishman R S, Hong T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 109: 067205
- [18] Xu Z J, Wen J S, Berlijn T *et al.* Phys. Rev. B, 2012, 86: 174419
- [19] Delaire O, Stone M B, Ma J *et al.* Phys. Rev. B, 2012, 85: 064405(R)
- [20] Shapiro S M, Axe J D, Remeika J P. Phys. Rev. B, 1974, 10: 2014
- [21] McQueeney R J, Yan J Q, Chang S *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 184417
- [22] Ma J. Ph. D. Thesis, Iowa State University, 2010
- [23] Bate R T, Carter D L, Wrobel J S. Phys. Rev. Lett., 1970, 25: 159
- [24] Jantsch W. Springer Tracts in Modern Physics. Vol 99. Springer,

1983

- [25] Waghmare U V, Spaldin N A, Kandpal H C *et al.* Phys. Rev. B, 2003, 67: 125111
- [26] Cochran W. Adv. Phys., 1960, 9: 387
- [27] Cochran W, Cowley R A, Dolling G *et al.* Proc. R. Soc. Lond. A, 1966, 293: 433
- [28] Alperin H A, Pickart S J, Rhyne J J *et al.* Phys. Lett. A, 1972, 40: 295
- [29] An J, Subedi A, Singh D J. Solid State Commun., 2008, 148: 417
- [30] Zhang Y, Ke X, Chen C *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 80: 024304
- [31] Rabe K M, Joannopoulos J D. Phys. Rev. B, 1985, 32: 2302
- [32] Wood C. Rep. Prog. Phys., 1988, 51: 459
- [33] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S *et al.* Science, 2008, 321: 554
- [34] Nolas G S, Sharp J, Goldsmid H J. Basic Principles and New Materials Developments. Springer, 2001
- [35] Christensen M, Abrahamsen A B, Christensen N B *et al.* Nature Mater., 2008, 7: 811
- [36] Koza M M, Johnson M R, Viennois R *et al.* Nature Mater., 2008, 7: 805
- [37] Nolas G S, Yang J, Goldsmid H J. Thermal Conductivity, Theory, Properties, and Applications. Kluwer, 2004
- [38] Schweika W, Hermann R P, Prager M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 125501
- [39] Delaire O, Ma J, Marty K *et al.* Nature Materials, 2011, 10(8): 614
- [40] Gehring P M, Park S E, Shirane G. Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 5216
- [41] Hlinka J, Kamba S, Petzelt J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91: 107602
- [42] Khomskii D I. Transition Metal Compounds. Cambridge University Press, 2014
- [43] Imada M, Fujimori A, Tokura Y. Rev. Mod. Phys., 1998, 70:

1039

- [44] Ramirez A P. J. Phys.: Condens. Matter, 1997, 9: 8171
- [45] Khomskii D. Physics, 2009, 2: 20
- [46] Van Den Brink J, Khomskii D I. J. Phys.: Condens. Matter, 2008, 20: 434217
- [47] Dong S, Liu J M, Cheong S W *et al.* Adv. Phys., 2015, 64: 519
- [48] Chung J H, Kim J H, Lee S H *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 77: 054412
- [49] Tokura Y, Nagaosa N. Science, 2000, 288: 462
- [50] Goodenough J B. Phys. Rev., 1955, 100: 564
- [51] Ren Y, Palstra T T M, Khomskii D I *et al.* Nature, 1998, 396: 441
- [52] Li Z Y, Li X, Cheng J G *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 94: 165159
- [53] Matsuura K, Sagayama H, Uehara A *et al.* Physica B, 2018, 536: 372
- [54] Ma J, Lee J H, Hahn S E *et al.* Phys. Rev. B, 2015, 91: 020407(R)
- [55] Kismarhardja A, Brooks J S, Zhou H D *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 87: 054432
- [56] Lee S H, Louca D, Ueda H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2004, 93: 156407
- [57] Blanco-Canosa S, Rivadulla F, Pardo V *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 187201
- [58] Wheeler E M, Lake B, Islam A T M N *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 82: 140406
- [59] Chern G W, Perkins N, Hao Z. Phys. Rev. B, 2010, 81: 125127
- [60] Tsunetsugu H, Motome Y. Phys. Rev. B, 2003, 68: 060405
- [61] Di Matteo S, Jackeli G, Perkins N B. Phys. Rev. B, 2005, 72: 020408(R)
- [62] Suzuki T, Katsumura M, Taniguchi K *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 127203
- [63] Nanguneri R, Savrasov S Y. Phys. Rev. B, 2012, 86: 085138
- [64] Bramwell S T, Harris M J. J. Phys.: Condens. Matter, 1998, 10: L215

读者和编者

《物理》有奖征集 封面素材

为充分体现物理科学的独特之美，本刊编辑部欢迎广大读者和作者踊跃投寄与物理学相关的封面素材。要求图片清晰，色泽饱满，富有较强的视觉冲击力和很好的物理科学内涵。

一经选用，均有稿酬并赠阅该年度《物理》杂志。

请将封面素材以附件形式发至：physics@iphy.ac.cn；联系电话：010-82649470；82649029

《物理》编辑部