

多铁性材料：过去、现在、未来

2010年美国物理学会的 James C. McGroddy 奖授予了三位美国科学家：加州大学圣芭芭拉分校 Nicola A. Spaldin 教授、罗格斯大学 Sang-Wook Cheong 教授和加州大学伯克利分校 Ramamoorthy Ramesh 教授，以表彰他们“在推进对多铁性氧化物的认识以及应用方面所作的奠基性贡献”。2010年10月份的 Physics Today (2010年第10期,第38—43页)刊登了这三位教授为此撰写的精彩文章,对多铁性材料研究的过去、现在和未来进行了评述与展望.全文主要内容如下:

电和磁的联系最早可追溯到1820年,奥斯特偶然发现电流会影响周围磁针的指向.随后,安培和法拉第等人发展了电磁学理论.19世纪60年代,麦克斯韦集电磁学大成,总结出经典电动力学统一理论.这些发现对人类社会产生的影响众所周知.

本文将要重点介绍多铁性材料中自发地存在铁磁序与铁电序.多铁材料中一个引人注目的性质是磁电耦合,指的是磁场可以改变电极化方向,电场可以调制磁化状态(见图1).

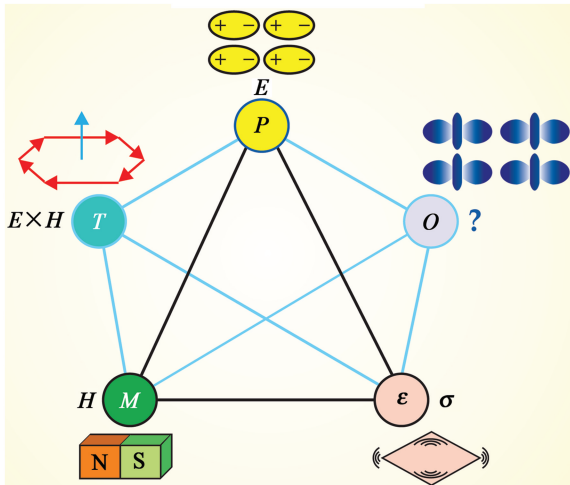


图1 多铁性材料中的相互作用.基本铁序:铁电 P ,铁磁 M ,铁弹 ϵ ,可以通过对应外场(分别为电场 E ,磁场 H ,压力 σ)使相应的极化矢量实现反转.它们相互间的交叉调控意味着多铁性耦合,例如磁场调控电极化状态和电场调控磁化状态.除此,物理学家正在探索铁环 T 作为一种基本铁序的可能性.此处 O 代表其他可能的(铁)序,例如轨道序、涡旋序、手性序等

早在1894年,居里通过对称性分析,推断在某些材料中电场可以诱导磁化,磁场可以诱导电极化.1959年,Dzyaloshinskii 预言 Cr_2O_3 存在磁电效应,随后被 Astrov 的实验证实.第一个磁电耦合材料诞生了!

2000年,Hill发表了题为《为什么磁性铁电体如此稀少》的论文^[1],阐述了磁性和铁电性具有天生的互斥性.这种互斥性应该理解为形成共价键和库仑排斥之间的竞争;共价键的形成导致离子位置偏移中心,表现铁电性;

库仑排斥作用强时,离子位置保持在中心,不表现铁电性,而表现铁磁性.

由于磁性与铁电性本质互斥,它们在一种材料中的共存甚至耦合需要新的物理机制.用磁性离子与铁电性离子搭建原胞,可以实现两者共存.最典型的例子就是 BiFeO_3 材料,其中 Fe^{3+} 离子贡献磁性, Bi^{3+} 离子具有 $6s^2$ 孤对电子,贡献铁电性.2003年,Ramesh 小组制备了高质量的 BiFeO_3 外延薄膜,在其中发现了很大的铁电极化强度,可以媲美传统铁电体^[2].2009年,Cheong 小组合成了大块高质量 BiFeO_3 单晶,证实了这种材料具有很大的铁电极化强度^[3]. BiFeO_3 以其优异性质:室温多铁性(铁电居里温度和反铁磁奈耳温度都高于室温)以及较大的铁电极化强度,引起物理研究者的广泛关注.

同样在2003年, Kimura 和 Tokura 等人发现 TbMnO_3 单晶具有铁电性,并且其铁电极化方向可以在磁场的控制下从晶体 c 方向翻转到 a 方向^[4].随后,中子散射实验发现, TbMnO_3 中 Mn^{3+} 离子的自旋在低温下形成摆线螺旋结构.这种螺旋磁结构破坏了空间反演对称性,导致了铁电极化.紧接着,理论物理学家从多个角度阐述了其物理机制^[5],总结起来是,Dzyaloshinskii - Moriya (DM) 作用的反过程导致离子位移与电子云的偏移.同时,实验物理学家发现了诸多其他复杂氧化物中也具有类似的螺旋自旋序和铁电极化^[6].

DM 作用的反过程很弱,制约了螺旋自旋多铁体中的铁电极化强度.2004年,Cheong 等人找到了其他一些具有特殊磁性结构的多铁材料.这类材料体系中自旋一般呈现“上上下下”形式的共线排列(因此自旋对呈现“平行—反平行—平行—反平行”交错),再加上电荷有序或者氧离子偏移方向的交错(也呈现“正负正负”交错).两个交错序叠加可以破坏空间反演对称性,导致铁电极化.这种多铁机制被称为“交换收缩”,理论上可以实现较大的铁电极化强度,这类多铁性材料包括 TbMn_2O_5 ^[7]、 $\text{Ca}_2\text{CoMnO}_6$ ^[8],以及正交相 HoMnO_3 ^[9] 等.

除了电极化强度小和磁性弱外,多铁性材料普遍存在在工作温度低的缺点.最近, Kimura 等人在 CuO 和 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 等材料中实现了突破,其中 CuO 多铁温度超过 200K ^[10],而 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 则在室温下表现出低场磁电效应^[11].

在实验取得突破的同时,大批优秀的理论工作也在不断地涌现.这些理论工作一方面解释了多铁性材料中铁电极化的起源、磁性相图、磁电耦合以及电磁振子,另一方面通过理论预言,引导实验学家去探索具有更优异性能的多铁性材料.最近七年中(从2003年, BiFeO_3 和 TbMnO_3 体系中的研究工作算起),关于多铁性材料的研

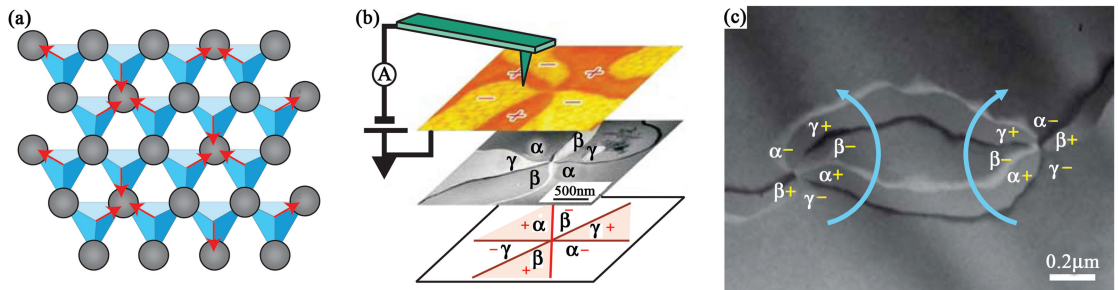


图2 多铁畴涡旋。(a)温度在 100 K 以下时, YMnO_3 表现铁电性。灰色球代表 Y^{3+} 离子, 每个 Y^{3+} 离子周围三个 O^{2-} 离子发生偏移(灰色箭头)。这样, O^{2-} 三聚体的偏移可以形成三种铁电畴(分别为 α, β, γ , 两两之间的电极化方向夹角是 120° , 再加上极化值可以是+或者-, 因此共有六种铁电畴); (b) 顶层是导电原子力显微镜图像, 铁电畴形成苜蓿叶状拓扑缺陷, 即多铁畴涡旋。中间层是暗场透射电镜。底层是铁电畴的示意图; (c) 暗场透射电镜实验观测到一个(正)涡旋与反涡旋对。涡旋的正反是根据其涡旋中 $\alpha-\beta-\gamma$ 的方向定义的

究迅猛发展, 成为过渡金属氧化物材料大家族的一个热点方向。目前多铁性材料研究呈现百花齐放、实验理论齐头并进的态势。Spaldin、Cheong 和 Ramesh 等三位原作者认为, 未来最有价值的研究方向是多铁性材料的界面, 包括多铁畴壁和外延异质结界面。最近, 这三位科学家的研究组已经开始向这些方向进军, 开展了初步的实验探索。Ramesh 研究组开展了 BiFeO_3 异质结中电磁调控的研究, 为设计基于 BiFeO_3 的多铁性器件打下基础。例如, 通过 BiFeO_3 与铁磁性氧化物(如 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) 界面的磁电耦合, 可以用电场控制 BiFeO_3 的电极化方向, 从而控制铁磁材料的交换偏置^[12]。Cheong 研究组在大块 BiFeO_3 单晶中实现了铁电单畴, 研究了其光伏特性和铁电极化控制的整流效应^[3]。他们还在具有六角晶格的 YMnO_3 材料中发现了有趣的拓扑缺陷: 多铁畴涡旋^[13](见图 2)。这样的涡旋/反涡旋总是成对出现, 具有拓扑保护性。这些前沿课题正在不断地拓展与深化多铁性材料的研究, 并引领下一轮研究热潮。

让我们加入到这股热潮中, 做出自己的一份贡献!

参考文献

- [1] Hill N A. J. Phys. Chem. B, 2000, 104:6694
- [2] Wang *et al.* Science, 2003, 299:1719
- [3] Choi T *et al.* Science, 2009, 324:63
- [4] Kimura T *et al.* Nature, 2003, 426:55
- [5] Katsura H, Nagaosa N, Balatsky A V. Phys. Rev. Lett., 2005, 95:057205; Sergienko I A, Dagotto E. Phys. Rev. B, 2006, 73:094434; Mostovoy M. Phys. Rev. Lett., 2006, 96:067601; Xiang H J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101:037209; Malashevich A, Vanderbilt D. Phys. Rev. Lett., 2008, 101:037210
- [6] Kimura T. Annu. Rev. Mater. Res., 2007, 37:387
- [7] Hur N *et al.* Nature, 2004, 429:392
- [8] Choi Y J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 100:047601
- [9] Sergienko I A, Sen C, Dagotto E. Phys. Rev. Lett., 2006, 97:227204
- [10] Kimura T *et al.* Nature Mater., 2008, 7:291
- [11] Kitagawa Y *et al.* Nature Mater., 2010, 9:797
- [12] Wu S M *et al.* Nature Mater., 2010, 9:756
- [13] Choi T *et al.* Nature Mater., 2010, 9:253

(东南大学物理系 董帅; 南京大学物理学院、微结构国家实验室 刘俊明 编译自 Physics Today, 2010, (10):38)