

单相多铁性材料——极化和磁性序参量的耦合与调控

王克锋, 刘俊明*, 王雨

南京大学物理系, 固体微结构物理实验室, 南京 210093;

香港理工大学应用物理系

* 联系人, E-mail: liujm@nju.edu.cn

2007-10-26 收稿; 2008-01-06 接受

国家自然科学基金(批准号: 50332020)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2002CB613303, 2006CB921802)资助项目

摘要 单相多铁性材料是指同时表现出铁电性和磁性的单相化合物, 最近的研究还拓展到具有铁性磁涡旋的体系。一方面, 多铁性材料同时具有铁电性和磁性; 更为重要的是, 铁电性与磁性之间存在磁电耦合效应, 从而可能实现铁电性和磁性的相互调控。因此, 多铁性材料是一种新型多功能材料, 在自旋电子学和其他领域有着广阔的应用前景。从凝聚态物理角度看, 多铁性现象本身也对铁电学、磁学和强关联电子物理提出了很多基本问题和挑战, 成为量子调控研究的一个热点领域。多铁性物理在最近几年开始复兴, 并取得了很大进展。综述了多铁性物理这一领域的研究现状和存在的主要问题。首先, 简单介绍多铁性与磁电耦合效应的概念以及它们之间的联系, 重点阐述实现多铁性的困难, 亦即铁电性和磁性的互斥性。其次, 详细介绍了单相体系中实现铁电性与磁性共存的一些可能物理机制, 其中重点介绍两个新的物理机制: ()非共线螺旋状磁结构引起的铁电性和()电荷有序相导致的铁电性。这两类系统中磁性和铁电性之间在量子层次上存在很强的耦合和互相调控效应。随后, 叙述了多铁性系统中存在的元激发——电磁振子, 以及铁性磁涡旋效应。最后, 指出了多铁性材料可能的应用以及尚未解决的问题。

关键词
铁电性
磁性
多铁性
磁电耦合效应
螺旋状自旋有序相
电磁振子

磁性与铁电材料在现代科技中得到了广泛的应用。铁磁材料(ferromagnetics)具有自发磁矩, 且其可以随外加磁场变化而翻转(开关), 从而实现信息存储。现代电子产业, 包括计算机等, 广泛使用磁存储技术。例如, 巨磁电阻效应(giant magnetoresistant effect, GMR)被发现后马上在磁存储器件中得到应用, 发展成为磁电子学(magnetoelectronics)或自旋电子学(spintronic), 创造了空前巨大的经济效益。因此, GMR效应的发现者获得了2007年度诺贝尔物理学奖, 而自旋电子学目前正朝着磁随机存储器(magnetic random access memory, MRAM)及其实用化快速发展^[1~4]。在工业生产等领域非常重要的传感器技术则主要基于铁电材料。铁电材料(ferroelectrics)具有自发电极化, 这一电极化可以随外加电场变化而翻转

(开关)。很多铁电体同时也是铁弹体(ferroelastics), 其电极化的改变通常伴随着形状(或晶格常数)的变化, 因此被广泛用于传感器或声波换能器等方面^[5]。更进一步, 与目前广泛应用的存储器相比, 基于铁电材料的铁电随机读取存储器(ferroelectric random access memory, FeRAM)具有非挥发性和读取速度快等优点, 因此也有巨大应用前景^[6]。

随着科学技术的进步, 对器件小型化的要求越来越高, 这就需要发展同时具有两种或两种以上功能的新材料, 以研制能同时实现多种功能的新型器件。由于各种物理效应同处一个体系, 它们之间不可避免地将发生互相作用, 从而可能实现不同功能间的互相调控, 为发展新的多功能器件提供机会。考虑到磁性和铁电性在现代科技中的广泛应用, 人们自然而然想到能否

将磁性和铁电性结合在一起, 获得同时具有磁性和铁电性的材料, 如图 1 所示. 使用这类材料将有助于传感器以及磁存储等器件小型化和多功能化. 而如图 1 所示的电极化与磁矩间相互调控, 以及其他源于铁电性和源于磁性的物理性质之间相互调控(如图 2 所示的各种物性交互关联), 有可能突破目前自旋电子学的瓶颈——自旋状态的读取与控制, 有望以此为基础发展新的原型器件. 多铁性可能应用的一个最突出实例是: 磁记录读取速度快而写入慢, 铁电记录读取复杂而写入快; 如果使用多铁性体为记录介质, 就可能同时实现超高速率的读写过程.

从基础研究角度看, 铁电性和磁性本身一直是凝聚态物理和材料科学研究的热点. 多铁性现象与磁电耦合在量子力学层次上对相关学科提出了一系列问题和挑战. 例如, 早期的经验研究预测在一种材料中实现铁电性与磁性共存非常困难, 因为这两种性质以及对应的极化和磁性序参量被证明几乎是完全互斥的. 迫切需要面对的挑战就是探索实现铁电性和磁性内禀共存的微观条件, 这需要我们对产生铁电性与磁性在量子力学层次上的可能交集进行阐述.

更为重要的是, 实现铁电性和磁性共存并不意味着能获得强的磁电耦合与相互调控, 已有的研究工作似乎预示着实现两者互相调控远比实现两者共存要困难许多. 因此非常关键的挑战是铁电性和磁性互相耦合调控的微观机制, 以及如何实现两者之间的强耦合. 这是一个典型的量子调控课题.

铁电性与磁性的耦合涉及到自旋同晶格或声子之间的耦合, 而具有多铁性的体系大多属于过渡金属复杂氧化物, 特别是具有钙钛矿结构单元的复杂氧化物(如锰氧化物), 它们都属于强关联电子体系, 其中存在电子-电子关联、电子-声子关联、多重元激发等. 对多铁性的研究和理解也必将推动对强关联电子物理的理解进入更深更广的层次.

其实, 对于多铁性的认识已有漫长的历史. 早在一个世纪前铁电性被发现的时候就一直与磁性这一更加古老的性质联系在一起, 因为唯象地看它们之间有很多相似性. 虽然探索在一种化合物中实现铁电性和磁性共存遭遇重重困难, 但是相关的努力和尝试在半个世纪前就开始了^[7-18], 尽管在很长一段时间内这一研究领域没有得到广泛的关注. 对这一历史脉络的梳理在 Fiebig 的评述中得到了充分体现^[18].

直到最近, 在一些自旋失措磁性氧化物体系中观察到了铁电性与磁性在量子范畴内的内禀共存和显著的磁电耦合效应. 更有本征意义的是揭示了这些体系中铁电序与自旋序之间的调控效应, 表现为自旋翻转与铁电翻转的协同进行, 具有重要的指征价值, 预示着量子调控在多铁性体系中的初步实现.

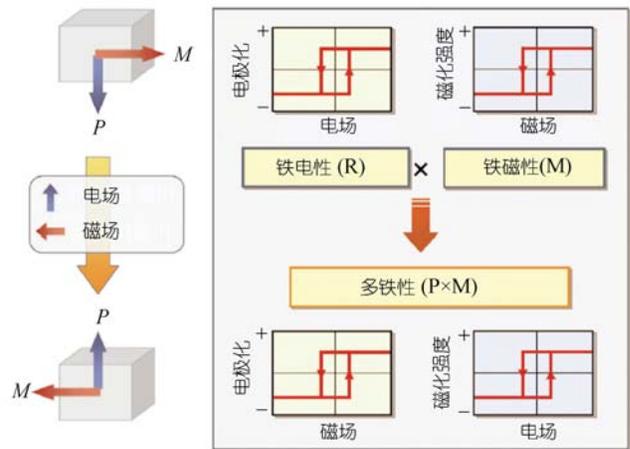


图 1 铁电性和磁性共存的多铁性材料及铁电性和磁性相互调控^[8]

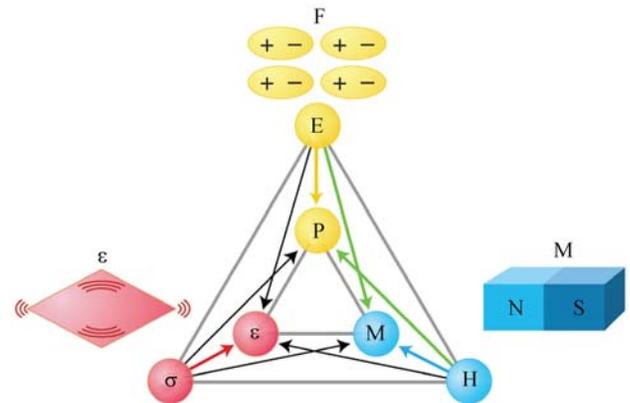


图 2 固体中各效应之间的耦合示意图^[11]

与此同时, 人们对磁性和铁电性的认识也有了很大的发展, 而制备技术的发展也导致获取高质量(单晶与外延薄膜、异质结)样品成为现实, 从而为揭示多铁性的本征物理根源提供了可能性. 多铁性这一古老而年轻的研究领域在最近几年重新得到了广泛的关注且取得了长足的发展^[8-13].

最近几年已有数篇关于多铁性研究的综述文章发表, 如 Fiebig^[18], Tokura^[8], Cheong^[12]和 Ramesh^[13]等. 但目前关于这一领域的中文综述文章并不多, 靳

常青教授最近有一篇相关文章发表^[11]. 本文的主要目的是从一个稍微不同的视角对最近几年有关多铁性单相材料的研究进行评述. 首先, 简单介绍多铁性与磁电耦合效应的研究脉络、基本概念以及它们之间的联系, 重点阐述铁电性和磁性相互排斥的物理根源. 随后, 详细介绍单相多铁体系中实现铁电性和磁性共存的一些思路和相关研究工作, 其中将重点阐述最近才揭示出来的非共线螺旋磁结构所产生的本征铁电性和电荷有序相导致的本征铁电性, 评述所观测到的巨大磁电耦合效应和相互调控行为. 然后介绍多铁系统中元激发——电磁振子的初步观测, 铁性磁涡旋系统在随后介绍. 最后指出多铁性材料可能的应用以及尚未解决的问题.

1 磁电耦合效应和多铁性

1.1 磁电耦合效应和多铁性

多铁性(multiferroicity)的研究与磁电耦合效应(magnetoelectric effects, ME)的研究密不可分. 顾名思义, 所谓磁电耦合是指物质中磁场和电场的耦合, 外加电场导致物质磁化或外加磁场导致物质出现电极化(电压). 1888年, Röntgen发现如果将一个运动的介电体材料放置于一电场中, 介电体会被磁化. 但这不是介电体本征的物理效应. 1894年, Curie通过对称性分析指出, 在一些晶体中可能存在本征的磁电耦合效应. 经过一系列并不很成功的实验之后, Debye第一次给出了磁电耦合效应这一名词. 相关历史发展可参阅文献[14~16]. 磁电耦合效应研究的重要突破一直等到对 Cr₂O₃ 体系磁电耦合效应的成功实验^[17], 当时所测得的磁电耦合系数为 4.13 ps/m. 在随后的时间里, 陆陆续续有 80 余种化合物被观测到存在磁电耦合效应^[18]. 一个磁电材料中的自由能可以表示为

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots, \quad (1)$$

其中 E 和 H 分别是电场和磁场. 对自由能微分可以得到电极化

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j + \dots, \quad (2)$$

以及磁化

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} H_j E_i + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots, \quad (3)$$

其中 P_s 和 M_s 分别是自发极化和自发磁化, 张量 $\hat{\alpha}$ 对应于电场导致磁化或磁场导致电极化的线性磁电耦合效应, 是线性磁电系数张量. 上述各式中后面几项对应于高阶的磁电耦合效应^[18].

但是过去三十年, 磁电耦合效应的主要突破并不是针对单相化合物取得的, 而是另辟蹊径在复合磁电材料中取得的. 最简单的复合磁电材料是将片状的压电/铁电材料和磁致伸缩材料叠在一起形成层状结构^[18~20]. 还有其他一些形式的复合磁电材料^[21~24], 如颗粒形式的复合以及自组织生长的纳米尺度柱状复合(如图3所示)等. 研究发现在强的直流偏置磁场下, 很小的交流磁场就能够导致很大的磁电极化或磁致电压. 在电-力共振峰附近, 最大的磁致电压系数达 90 V/(cm·Oe) (1 Oe=79.58 A/m)^[18]. 这一数值已具有实用价值, 因此磁电耦合效应在微波器件、磁场传感器以及存储器中的读写头等领域都有明确的应用前景. 目前, 通常认为复合材料中的磁电耦合效应是磁致伸缩和压电的乘积效应, 基本上是一个宏观力学传递过程.

遗憾的是, 到目前为止, 磁电耦合效应在单相材料中通常比较弱. 而提高单相材料中磁电耦合效应最有效的方法是利用一些介电常数/磁化率较大的材料内部非常大的内电场或内磁场, 从而实现大的电磁场耦合. 而铁电材料(铁磁材料)具有大的介电常数(磁化率). 因此具有铁电性的铁磁材料(铁磁铁电体、铁电磁体)将有可能表现出较大磁电耦合系数. 瑞士日内瓦大学的 Schmid 将同时具有两种或两种以上基本铁性(如铁磁性、铁电性和铁弹性)的材料称为多铁性材料(multiferroics)^[25]. 目前关于多铁性材料的定义还有许多模糊之处, 由于铁弹性一般伴随着铁电性出现, 因此通常将铁弹性略之不提. 总的来看, 文献中狭义的多铁性材料是指同时具有铁电性和铁磁性的单相材料. 但由于目前还没有发现铁电性和铁磁性共存的单相材料, 因此多铁性材料这一范畴也包括反铁磁和反铁电性. 而更广义的定义还包括磁电复合材料在内. 由于篇幅所限, 本文将主要集中于单相的多铁性材料. 为免引起误解, 本文中 will 使用单相多铁性材料这一名词, 包括反铁磁性和反铁电性.

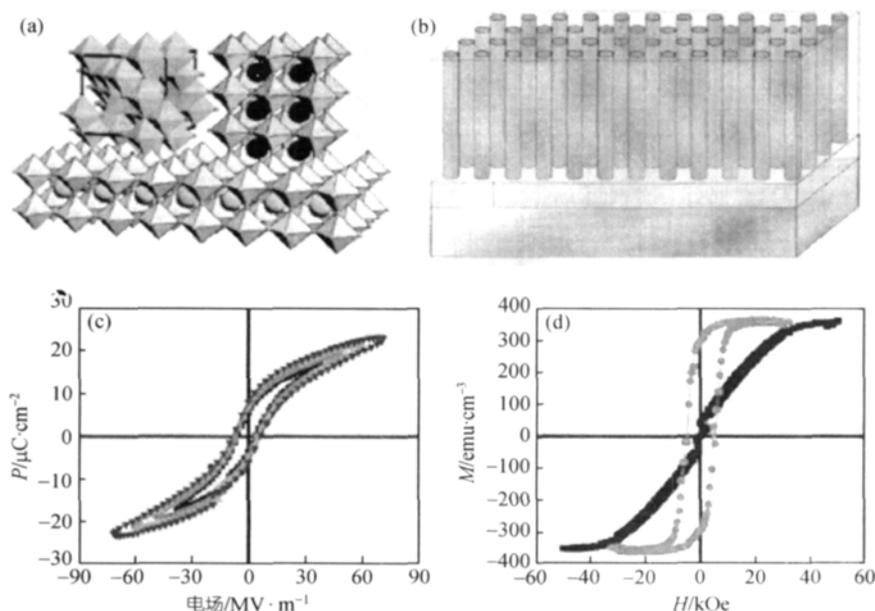


图3 自组织生长的 CoFe_2O_4 和 BaTiO_3 柱状复合纳米结构材料结构示意图((a)和(b))以及铁电和磁滞回线((c)和(d))^[24]

1.2 铁电性和磁性的互斥性

目前,应用最广泛的也是最重要的铁电材料,如 BaTiO_3 和 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 等,都是钙钛矿结构(perovskite structure)过渡金属氧化物^[5,6].而很多磁性材料,如铁氧化物类,也都是钙钛矿或类钙钛矿结构的过渡金属氧化物.因此,探索多铁性材料的尝试大部分都集中在钙钛矿结构化合物中.现在已经发现了数百种磁性氧化物和铁电氧化物,但遗憾的是这两大类材料之间几乎没有重合之处.从表面上来看,铁电性和磁性似乎是互斥的,这就是在单相材料中集成铁电性和磁性的困难所在.

从经验角度来看,几乎所有的钙钛矿铁电氧化物中 B 位离子都是具有空 d 轨道的过渡金属离子(亦即具有 d^0 构型的离子),如 Ti^{4+} , Ta^{5+} , W^{6+} 等.似乎具有 d^0 构型的过渡金属离子对于铁电体来说是必须的.然而,轨道全部填满的电子自旋会相互抵消,从而不表现出磁性.磁性氧化物需要具有轨道未完全填满的过渡金属离子,如 Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} 等离子,它们都具有未完全填满的 d 轨道,其氧化物是典型的磁性材料.因此,从经验来看,铁电性和磁性过渡金属氧化物对过渡金属离子 d 轨道填充方式的不同要求导致了这两种有序状态的互斥性.

以上只是从经验角度讨论了铁电性和磁性的互斥性.为了探索在单相材料中集成这两种有序状态

的方法,需要对这两种有序态,尤其是铁电有序态作更进一步的分析.正如前面所述,铁电体具有自发极化,且能被外加电场开关.铁电体会经历一个从高温高对称的正常介电体到低温低对称性的自发极化铁电体的相变过程,如图4所示.对于钙钛矿结构氧化物,如果其成键状态完全是离子性的,由于相邻离子的电子云之间短程库仑相互作用势在中心对称结构中最小,它的结构将是中心对称的,从而也就不是铁电态.因此必然存在另外一种成键态或相互作用来导致晶格的畸变,导致铁电相.

目前有两种理论描绘了导致铁电相的畸变结构.先看最普遍的一种,畸变结构起源于过渡金属阳离子(在钙钛矿结构 ABO_3 中占据 B 位置)同其周围阴

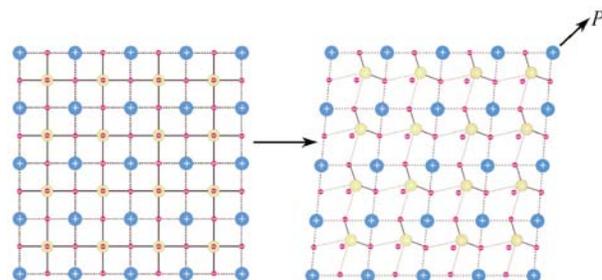


图4 钙钛矿结构过渡金属氧化物 BaTiO_3 的高温顺电相(左)和低温铁电相(右)示意图.低温下, Ti 离子偏离氧八面体中心位置,导致自发电极化^[10]

离子的配位场杂化(ligand-field hybridization). 过渡金属离子(如 Ti^{4+} 离子)中空的 d 轨道将会同其周围的氧离子产生较强的共价键, 金属离子倾向于从氧八面体中心朝其中一个氧离子方向移动, 与之形成共价键. 与此同时, 它与其余氧离子的键结合会被消弱, 如图 5(a)所示. 这样, pd 轨道杂化矩阵元 t_{pd} 变成了 $t_{pd}(1 \pm gu)$, 其中 u 是畸变量, g 是比例常数. 在线性近似下相应的能量项是 $\sim(-t_{pd}^2/\Delta)$, 其中 Δ 是电荷转移能. 这一能量与晶格畸变产生的弹性能相抵消, 因此线性近似不会导致晶格畸变. 但在二阶近似下, 这样的畸变会导致能量降低, 降低部分 δE 为

$$\begin{aligned} \delta E &\cong -(t_{pd}(1+gu))^2/\Delta - (t_{pd}(1-gu))^2/\Delta + 2t_{pd}^2/\Delta \\ &= -2t_{pd}^2(gu)^2/\Delta. \end{aligned} \quad (4)$$

因此, 如果总的能量降低 $\sim u^2$ 超过了弹性能 $\sim Bu^2/2$, 晶格畸变就是自发的, 从而实现 B 位离子偏离中心对称位置, 朝某一氧离子方向发生偏移, 晶格发生畸变. 从图 5(b)可以看出, 如果过渡金属离子 d 轨道是空的, 将只有成键态被占据(如图中实线箭头所示), 这时这一结构具有较低的能量, 将比较容易实现^[10,26]. 但如果 d 轨道上有额外的电子, 这一电子将不得不占据能量较高的反键态(如图中虚线箭头所示), 因此总能量收益将会降低, 从而使得上述过程的实现变得困难. 这一理论说明钙钛矿结构氧化物中形成铁电性与形成磁性对于过渡金属离子 d 轨道

填充方式的要求是不同的, 或者说是相互排斥的, 从而导致了铁电性和磁性两种有序状态的互斥性. 当然, 这一模型似乎过于简单, 还需要考虑其他一些效应. 如有研究者提出, 铁电性和磁性的互斥是因为局域磁矩打破了过渡金属离子同氧离子间配位场杂化共价键所形成的单态^[10]. 这一问题还有待进一步的研究.

1.3 集成铁电性和磁性的途径

如上所述, 铁电体中过渡金属阳离子同其周围阴离子的配位场杂化需要阳离子具有空 d 轨道, 从而排斥磁性. 但很多迹象表明铁电性和磁性之间并不是绝对互斥的, 它们之间有统一的可能性. 首先, 从最基础的 Maxwell 方程来看, 早期被认为是相互独立的电场和磁场实际上是互相耦合的, 变化的磁场能够产生电场, 而电荷的运动(电流)能产生磁场. 其次, 真空和极化介质中的电场和磁场理论形式上非常类似, 从而导致量子力学起源几乎完全不一样的铁电性和磁性之间存在很多类似的现象, 如在外场(电场或磁场)下的回线效应、畴结构以及临界温度附近序参量的发散性等. 极化介质中电场和磁场行为的相似性表明, 可能同一材料中实现铁电性和磁性的共存. 另一方面, 铁电体中过渡金属阳离子同其周围阴离子的配位场杂化(共价键)可以看成是电子从填满的氧离子 p 轨道到阳离子空 d 轨道的虚跃迁(virtual hopping)过程. 而在磁性材料中, 导致自旋长程有序和宏观磁化的是相邻离子未抵消的剩余自旋间交换作用(exchange interaction). 这种交换作用也来源于电子在离子间的虚跃迁过程. 从这一点看, 铁电性和磁性也有相似之处, 存在两者共存的可能性.

经过多年努力, 目前已经积累了若干实现铁电性和磁性共存的方法和思路. 概念上最简单的方法, 也是最早被研究的方法非常类似于磁电复合材料的设计思路——制备具有两种不同功能单元的材料, 其中一种单元是非中心对称的, 能够导致铁电性和介电响应, 而另一种单元则包含磁性离子. 这样就可能在单相材料中同时实现铁电性和磁性. 另一方面, 除过渡金属阳离子同其周围阴离子配位场杂化外, 还存在另外一种导致铁电畸变的机制. 这一机制通常发生在具有 $(ns)^2$ 价电子构型的阳离子上, 如 Bi^{3+} , Pb^{2+} . 这类离子通常占据钙钛矿结构(如 ABO_3 结构)中的 A 位置, 也就是说铁电性由 A 位离子畸变导致. 如果在 B 位采用具有部分占据的 d 轨道磁性阳离子来

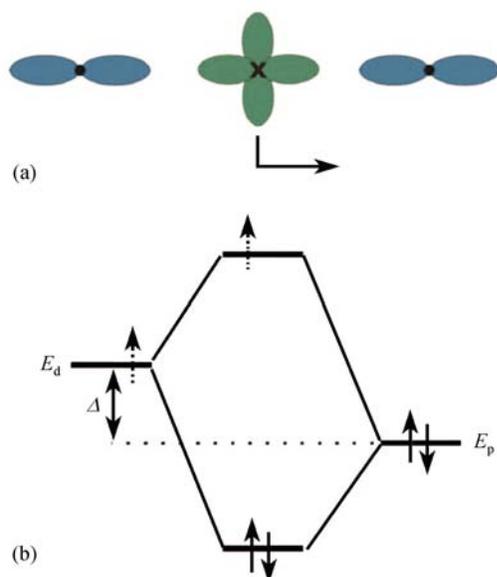


图 5 (a) 过渡金属离子朝其周围的一个氧离子移动以形成共价键; (b) 相应的能级示意图^[10]

实现磁性,就不会与铁电性产生矛盾,从而提供另外一种方法来实现磁性和铁电性的共存.

这两种方法实际上都可以视为不同结构单元分别对应铁电性和磁性,因此可以预测两者之间的耦合不会很强.最有利于实现磁性和铁电性之间互相耦合调控的体系是由自旋有序态本身或者与之相联系的晶格结构畸变引起的铁电性.幸运的是,这一梦想最近获得实现,研究工作的确发现了一些多铁性材料,其铁电性来源于特定自旋有序态形成的超自旋流和电荷序形成的空间电极化,因此是一种完全新的铁电形成机制,且具有明确的量子调控可能性.前者包括六角晶格结构或正交结构的锰氧化物,其中同磁有序相联系的晶格畸变或螺旋状/圆锥状的自旋排列导致铁电性;后者包括电荷有序相的锰氧化物和 LuFe_2O_4 体系等,其中非中心对称分布的电荷有序态导致铁电性.下面将详细讨论这些机制.

2 单相材料中铁电性和磁性共存的机制

2.1 离子复合导致多铁性

如上所述,在同一种材料中可能由不同单元分别导致铁电性和磁性.通常需要一个结构单元非中心对称,而另一个单元包含磁性离子.典型的体系是 $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ^[27],其中 BO_3 结构单元是铁电激活的,而 Fe^{3+} 离子是磁性离子,从而实现铁电性和磁性共存.另外一种多铁性材料是 $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ ^[28].这些材料也表现出铁电性与磁性的耦合,如在 $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ 体系中,外加磁场方向的旋转能导致自发电极化的改变^[28].沿着这一思路还可以找到其他很多类似的多铁性材料,如 $\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ 和 $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{10}\text{Cl}$ ^[29].应注意到这些材料都不是钙钛矿结构.

最早尝试制备钙钛矿结构多铁性材料的是前苏联科学家.他们提出制备B位置上同时包含具有 d^0 电子构型的铁电激活过渡金属离子和磁性过渡金属离子的钙钛矿结构固溶体,也可以看作对一些钙钛矿铁电材料B位用磁性 3d 金属离子部分掺杂替代,以求实现磁性和铁电性共存.最著名的例子是 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+})\text{O}_3$ (PFN),其中 Fe^{3+} 离子和 Nb^{5+} 离子分别是磁性和铁电激活离子.实验和理论都证明在特定温度下,PFN同时表现出反铁磁性和铁电性,反铁磁 Néel 温度是 143 K,铁电 Curie 温度是 385 K^[30-32].PFN 薄膜中饱和和电极化可达 $\sim 65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (如图 6(a)所示^[33]),这一数值已可比拟典型铁电材料.

虽然这类材料中铁电性和磁性来源于不同离子或结构单元,但两者之间仍然存在一定的耦合.按照 Kimura 等人^[34]提出的多铁性 Ginzburg-Landau 理论,系统热力学势 Φ 可表示为

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 - PE + \alpha' M^2 + \frac{\beta'}{2} M^4 - MH + \gamma P^2 M^2, \quad (5)$$

其中 P 和 M 分别是电极化强度和磁化强度, $\gamma P^2 M^2$ 项是电极化和磁矩间的耦合作用项.一般情况下,比例常数 γ 很小,因此磁矩改变只会导致铁电行为的微小变化.由于介电常数 $\varepsilon \propto \partial^2 \Phi / \partial P^2$, 磁电耦合体现为介电常数在磁相变点 T_N 处有微小异常,并在磁有序区域表现出不同的温度依赖性.可以建立介电常数变化与系统磁矩之间的关系:如果将 T_N 温度以上的介电-温度关系外推到低温区间,并且与 T_N 以下区间实际测得的介电常数比较,其差别为 $\delta\varepsilon$,则根据上述 Ginzburg-Landau 理论,有 $\delta\varepsilon \sim \gamma M^2$.这一关系得到了实验的证实^[35].PFN 单晶样品介电常数与温度关系如图 6(c)所示,介电常数在反铁磁 Neel 温度附近存在异常;在 130~140 K 的范围内, $\delta\varepsilon$ 同 M^2 存在很好的线性关系,如图 6(d)所示,证明 PFN 中的确存在很弱的磁性与铁电性耦合.磁性和 Mössbauer 谱测量还观测到低温下存在很弱的铁磁性,如图 6(b)所示.这一铁磁性的机制目前还不清楚,可能来源于磁性和铁电性之间的耦合效应^[35].

除 PFN 外,还有一些 $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ 材料属于此类,比较典型有 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}^{3+}\text{W}_{1/2}^{5+})\text{O}_3$ ^[36] 和 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}^{3+}\text{Ta}_{1/2}^{5+})\text{O}_3$ ^[29],其行为与 PFN 类似.由于铁电性和磁性来源于不同的过渡金属离子,虽然两类离子位于同一格位,但是不太可能出现很强的铁电性/磁性耦合和磁性/铁电性之间互相控制.

2.2 孤对电子导致多铁性

除了配位场杂化外,另外一种导致晶格结构铁电畸变的机制源于具有 $(ns)^2$ 电子构型的离子会丢失其空间反演对称性.在一般氧化物系统中,某一离子最外层 s 轨道上两个电子能够以 sp 轨道杂化形式(如 sp^2 , sp^3)参与化学成键.但在有些系统中,这一过程未能完成, s 轨道上两个电子没有参与成键.这样的两个电子被称为孤对电子(lone pairs). Bi^{3+} 和 Pb^{3+} 离子即拥有这样两个孤对电子.但 $(ns)^2$ 构型的孤对电子实际上是不稳定的,它们会同第一激发态 $(ns)^1(np)^1$ 甚

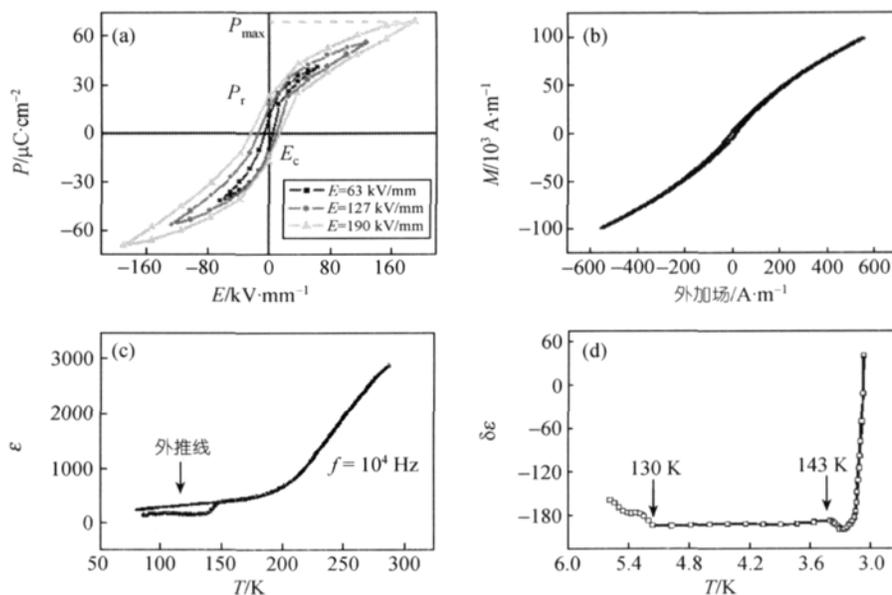


图6 (a) PFN 薄膜的电滞回线; (b) PFN 单晶在 3 K 下磁滞回线; (c) PFN 单晶介电常数同温度的关系; (d) 磁相变温度以下实际介电常数与外推得到的理论值差别与磁化强度平方的关系^[33,35]

至是氧离子的 p 轨道混合, 导致离子态丢失反演对称性, 偏离中心位置, 从而导致铁电畸变^[37~39]. 如在典型的铁电体 PbTiO_3 和 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 中, 孤对电子机制和过渡金属离子与周围氧离子间的配位场杂化同时存在^[37]. 考虑到具有孤对电子的离子如 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 一般占据钙钛矿结构 ABO_3 中的 A 位置, 因此可以通过在 B 位引入磁性过渡金属离子来克服铁电性与磁性的不相容性.

从物理图像和磁电耦合角度看, 这一思路与前面两小节阐述的思路并无特别不同, 但是属于这一体系的两种材料—— BiFeO_3 和 BiMnO_3 却在 2003 年至今得到了广泛而深入的研究, 并成为推动当前多铁性研究热潮最主要的材料体系. 其中 6s 轨道上有孤对电子的 Bi^{3+} 离子偏离中心位置导致铁电性, 而 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 离子则引入磁性. 既然如此, 我们需要对这两类材料稍加介绍.

先看 BiMnO_3 , 它是一类比较特殊的材料, 自发磁矩和自发电极化都较大, 在低温下表现出铁磁性, 不同于其他反铁磁或弱磁性多铁性材料, 因而有潜在应用前景. BiMnO_3 具有单斜钙钛矿结构^[40], 铁电转变温度为 $T_{FE} \sim 800 \text{ K}$, 晶格结构发生畸变, 如图 7(a) 和(b)所示^[41]; 铁磁转变发生在 $T_{FM} \sim 100 \text{ K}$ ^[41]. 第一性

原理计算 BiMnO_3 的电子局域函数(electron localization function, ELFs)证实上述观点^[39]. 我们在实空间考察成键情况以及孤对电子的情况. 图 8(a)是立方结构 BiMnO_3 在 Bi-O 平面以及 Mn-O 平面上的电子局域函数分布, 同时将 LaMnO_3 相应的结果放在一起以便比较. 图中每一小图右上方是标度条, 从下到上蓝色代表完全没有电子局域的区域, 而白色则代表电子完全局域的区域. 可以看到, Mn-O 平面上这两种系统的电子分布情况相似, 但在 Bi-O 平面上, Bi 离子的 6s 孤对电子在 Bi 离子周围呈球形分布. 不过, 这种球形分布的孤对电子是可约的(简并的), 因此不稳定, 会导致晶格的畸变, 直到这一分布变为不可约^[37~39]. 在晶格畸变后的单斜结构中, 球状分布的孤对电子变为不可约的瓣状分布(图 8(b)), 表明 BiMnO_3 中晶格畸变和铁电性的确来源于 Bi 离子 6s 孤对电子不稳定性.

BiMnO_3 中铁电性和磁性来源于不同的单元(离子), 因此两者之间的耦合也不会太强烈. 虽然观测到介电常数在磁相变点位置有微小变化, 但这种变化对外加磁场非常不敏感, 结果如图 7 示. 施加 9 T 磁场在磁相变点附近仅导致不到 0.6% 的介电常数变化, 结果显然不尽如人意^[41].

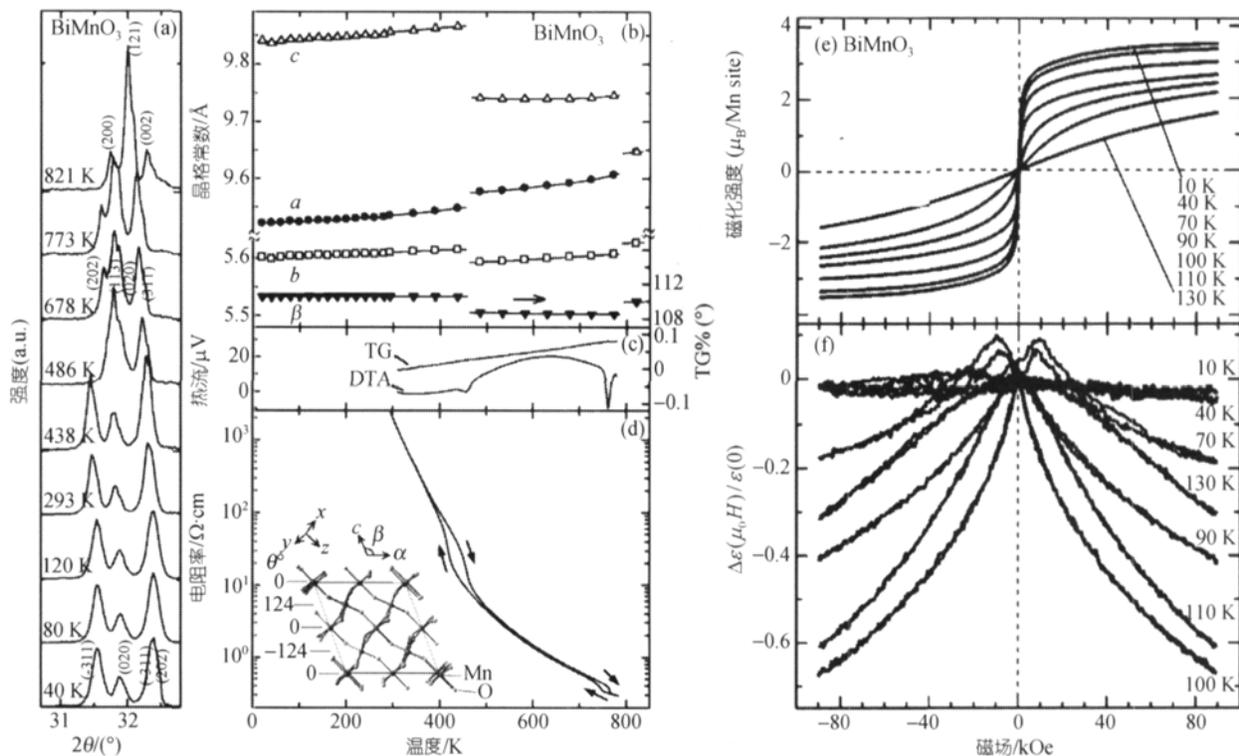


图 7 BiMnO₃ X 射线衍射(a)、晶格常数(b)、热分析曲线(c)以及电阻率(d)同温度的关系, (d)中的小图是其晶格结构; (e) BiMnO₃ 不同温度下的磁滞回线; (f) 不同温度下介电常数随磁场的变化关系^[41]

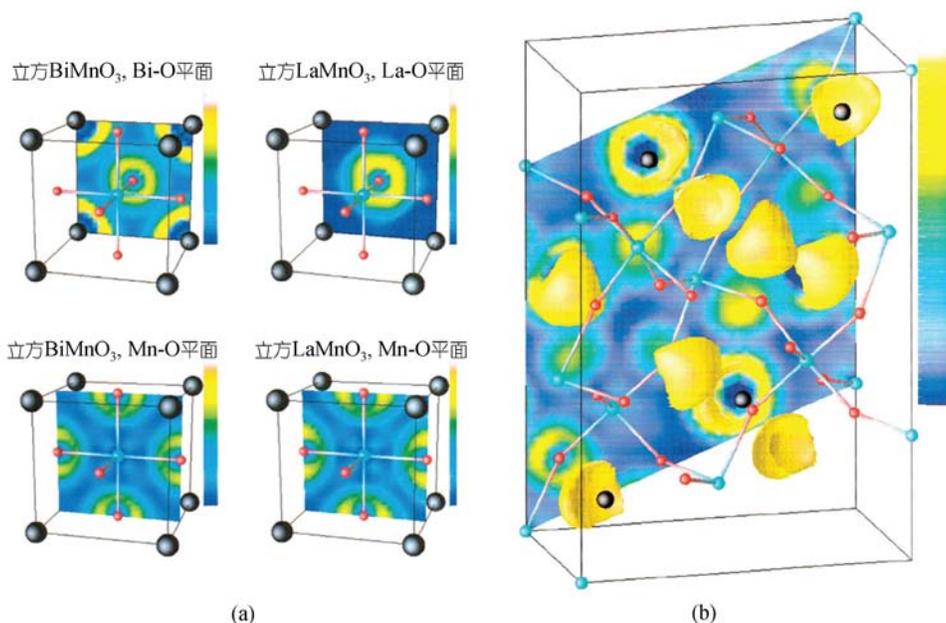


图 8 (a) 立方晶格 BiMnO₃ 和 LaMnO₃ 在 Bi-O 和 Mn-O 平面的电子局域函数分布图; (b) 畸变的单斜结构 BiMnO₃ 在 Bi-O 平面的电子局域函数分布图^[39]

再看 BiFeO_3 , 它是到目前为止唯一同时在室温以上表现出铁电性和磁性的材料. 室温下 BiFeO_3 具有棱形畸变钙钛矿结构, 空间群为 $R3c$, 晶格常数为 $a = b = c = 5.633 \text{ \AA}$ 和 $\alpha = \beta = \gamma = 59.4^\circ$ ^[42-44], 晶格结构示意图如图 9(a)所示. 相对于立方钙钛矿结构, 以周围氧离子为坐标, Bi 离子会沿[111]方向移动, 而氧八面体则绕[111]轴扭曲畸变, 导致沿[111]方向的极化, 其铁电相变发生在 $T_C \sim 1103 \text{ K}$ ^[43]. 这一高的相变温度也预示其很大的自发极化, 理论预测室温下其饱和电极化可达 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 不过, 早期研究由于实验条件所限、样品中 Bi 挥发所导致 Fe 变价和非化学计量比、存在各种杂相等原因, 样品有很大漏电流, 在单晶样品中沿[001]方向也仅测得 $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的电极化(转换为[111]方向约 $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)^[44]. 陶瓷样品中测得的电极化更小.

通过改进制备方法, 单晶样品中已得到了约 60

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的饱和电极化和很好的电滞电极化回线, 如图 9(b)所示^[45]. 对于陶瓷样品, 为提高质量, 发展了一种新的快速液相烧结(rapid liquid-phase sintering)方法, 能很好抑制样品中杂相生成, 得到增强的铁电性^[46]. 借助这一方法, 可以进一步对 Bi 离子位进行稀土离子掺杂, 抑制 Bi 挥发和 Fe 离子变价, 大大降低样品漏电流, 得到了比较好的铁电性^[47-49]. 快速退火方法也被用来改善 BiFeO_3 陶瓷的性能^[50]. 另一方面, 实际应用中更需要薄膜样品. 目前薄膜样品中得到了非常接近理论值的饱和电极化($\sim 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 得益于薄膜样品具有与块体菱形结构不同的单斜晶格结构, 而电极化对晶格结构或晶格常数的微小变化非常敏感^[51].

BiFeO_3 的磁结构比较特殊, 其基态是反铁磁态, 磁相变发生在 $T_N \sim 643 \text{ K}$. 然而中子散射实验揭示其反铁磁自旋序是不均匀的, 呈现一种空间调制结

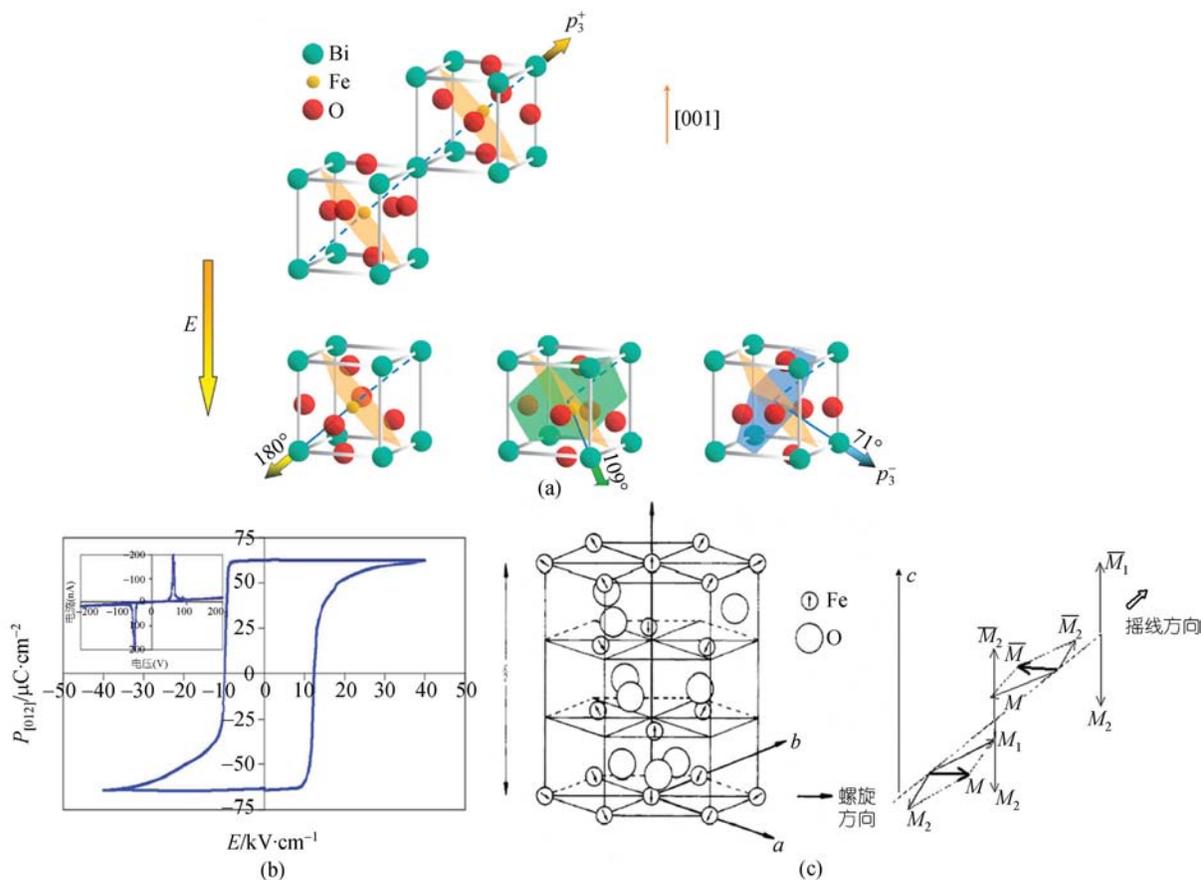


图 9 (a) BiFeO_3 由两个立方钙钛矿晶胞组成的 $R3c$ 结构示意图^[56]. 阳离子相对于氧离子沿[111]方向移动, 而氧八面体则绕[111]轴扭曲畸变, 导致沿[111]方向的极化. 沿[100]方向施加电场, BiFeO_3 会出现沿其他三个等效方向的极化. (b) 单晶 BiFeO_3 样品的电极化与电场的关系. 饱和电极化为 $\sim 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场为 $\sim 12 \text{ kV}/\text{cm}$. (c) BiFeO_3 的自旋结构示意图^[43,45]

构^[43], 其自旋表现为非公度正弦曲线排列, 波长(或周期)为~62 nm, 如图9(c)所示. 这一调制结构导致各个离子磁矩相互抵消, 因此宏观尺寸的 BiFeO_3 只表现出很弱的磁性. 可想而知, 如果微结构特征尺寸小于这一正弦结构波长, 离子磁矩的抵消将不完全, 从而表现出增强的磁性. 这正是较薄的薄膜样品中不仅出现增强电极化, 也出现增强磁性的原因^[51]. 而纳米尺寸的 BiFeO_3 样品更是表现出较强的磁化曲线. 图10是不同尺寸纳米颗粒样品的磁化曲线, 可以看到随着颗粒尺寸从40 nm降低到4 nm, 其磁化强度增加了一个数量级^[52]. 更为奇特的是, 纳米尺寸 BiFeO_3 样品可以表现出很强的光催化特性^[53].

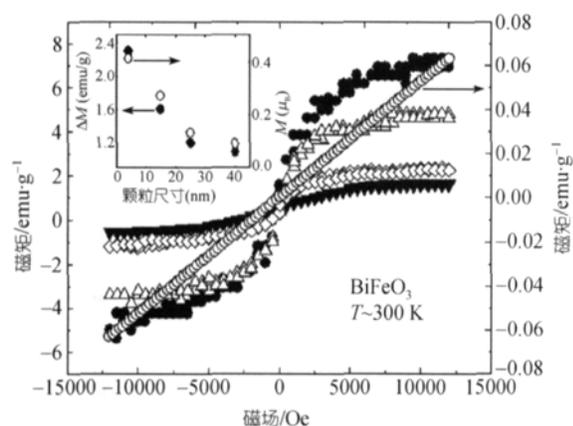


图10 尺寸从40 nm到4 nm的 BiFeO_3 纳米颗粒磁性磁化强度从高到低的曲线分别对应于尺寸为5 nm, 14 nm, 25 nm, 40 nm的粉末样品和块体样品^[51]

与 BiMnO_3 类似, BiFeO_3 中磁性和铁电性的耦合也比较弱. 然而其中反铁磁畴和铁电畴与外加电场存在一定程度上的耦合. 采用一种改进型的压电力显微镜(in-plane piezo-force microscopy, IPPFM)并施加外电场可以观测铁电畴的形态^[54,55], 而采用X射线光发射电子显微镜(X-ray photoemission electron microscopy, PEEM)则可以同步观测磁畴形貌. BiFeO_3 中除了沿[111]方向的极化外, 施加沿 z 方向的电场会产生其他三个等效方向的电极化, 从而导致电极化的翻转, 如图9(a)所示, 图中还给出了各个等效方向的极化相对于[111]方向极化的翻转角度. 通过上述两种方法联用, Ramesh 研究组^[56]得到了(001)取向 BiFeO_3 薄膜中清晰的反铁磁畴和铁电畴图像, 并发现外加电场在导致铁电极化开关的同时也导致反铁磁畴的翻转, 结果如图11所示. 图中圆圈标示出

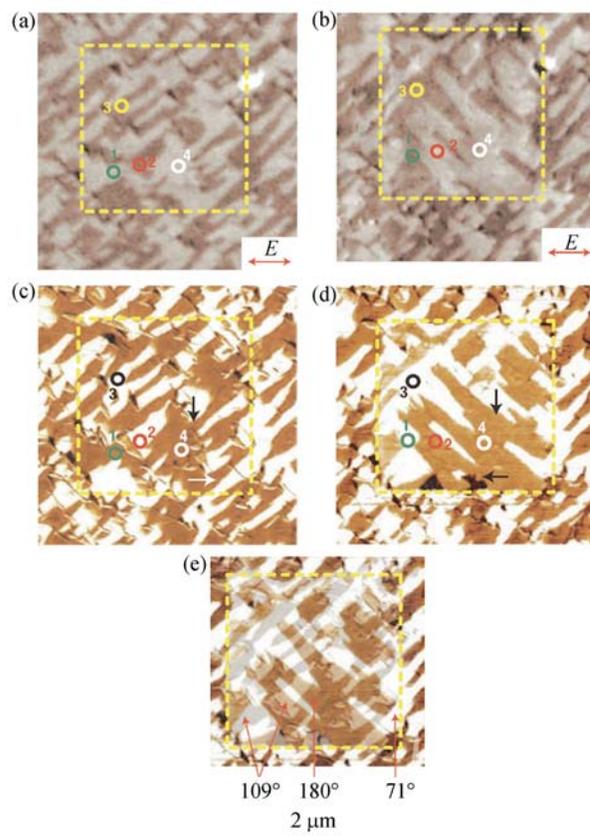


图11 (a)和(b)分别为施加电场前和施加电场后样品的 X射线光发射电子显微图像, (c)和(d)为相应的 PFM 图像, (e)为同一区域的 PFM 图像, 图中标出了极化的方向^[56]

施加外电场后铁电畴发生改变的区域, 在 PEEM 图像中可以看到这些区域反铁磁畴也发生了改变. 这一结果是从微观层次阐释单相多铁材料体系中磁电耦合行为的重要进展.

当然, 按照本节开始时介绍的设想, 还可以制备出其他铁电性来源于 Bi 离子的多铁性材料. 例如, Aurivillius 结构的 $\text{Bi}_{4+n}\text{Ti}_3\text{Fe}_n\text{O}_{12+3n}$ 系列材料也同时表现出磁性和铁电性^[57]. 值得一提的是, 为了增强 BiFeO_3 中的磁性和铁电性, 理论研究指出由于 Fe 和 Cr 离子间存在超交换相互作用(superexchange interaction)^[58,59], $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ 应该具有很大的磁化和电极化^[60]. 只是由于很难合成 Fe 和 Cr 离子有序排列的材料, 得到的只是 Fe/Cr 无序固溶体, 实验效果也不理想^[61]. 而基于 Pb 离子孤对电子的多铁性材料 PbVO_3 最近也已经制备出来^[62]. 尽管如此, 仍然是因为铁电

性和磁性来源于不同的离子, 磁性和铁电性的耦合依然很弱, 距离实际应用路途遥远.

2.3 六角晶系锰氧化物中的几何铁电性

前面介绍的几种铁电性来源都与成键配对相联系, 倾向于极化态的结构不稳定性是铁电转变的主要原因. 还有另外一种机制, 结构畸变同电子成键没有关系, 铁电性仅仅来源于一类复杂的晶格畸变. 这一机制被称为“几何”铁电性(geometric ferroelectricity). 六角晶格的 RMnO_3 ($\text{R}=\text{Ho-Lu}$ 或 Y)属于这种情况. 其 B 位上只有磁性 Mn 离子, A 位上也不是具有孤对电子的离子, 但同时表现出磁性和铁电性. 典型体系是 YMnO_3 , 它在 $T_C \sim 950 \text{ K}$ 处发生铁电相变, 在 $T_N \sim 77 \text{ K}$ 处发生反铁磁相变^[63,64]. 虽然 YMnO_3 等类六角晶格锰氧化物与 LaMnO_3 等锰氧化物具有相同分子式, 但它们的晶格结构完全不同. 六角晶格 YMnO_3 的晶格结构如图 12(a)所示, MnO_5 三角双棱锥体由平面内氧离子(O_p)相连接形成层状结构, 而相邻的 MnO_5 层由 Y 离子层分隔开. 不同的晶体结构将会导致不同的电子构形. LaMnO_3 中 Mn 离子处于 MnO_6 八面体的中心; 但 YMnO_3 中 Mn 离子处于 MnO_5 三角双棱锥体的中心, 处于五重配位状态(5-fold coordination). 相应地, Y 离子也不像 La 离子处于 12 重配位态, 而是处于 7 重配位态. 因此, 不同于 LaMnO_3 中 Mn 离子 d 轨道劈裂成三重简并的 t_{2g} 轨道和两重简并的 e_g 轨道, YMnO_3 中 Mn 离子 d 轨道劈裂成两个能量较低的两重简并态(e_{1g} 和 e_{2g})和一个能量较高的单重简并态 a_g . 而 Mn^{3+} 离子的四个 d 电子将占据能量最低的两个两重简并态, 不存在轨道简并. 因此, YMnO_3 中 Mn 离子不再是 Jahn-Teller 激活的(图 12(b)).

20 世纪 60 年代, 研究认为 YMnO_3 的铁电态具有空间群 $P6_3cm$, 且其非共线的 Mn 自旋在三角格子上形成反铁磁序^[63]. 由此认为其铁电极化来源于 Mn 离子朝其周围某一个顶角氧原子(O_T)移动, 导致偏离中心位置的畸变^[63]. 然而最近更加精细的结构分析揭示, Mn 离子实际上非常接近 MnO_5 双棱锥体中心位置, 不足以导致铁电畸变^[65]. 而且第一性原理计算也表明, Mn 离子偏离中心对称位置的结构具有较高能量, 因此是不可能发生的^[65]. 详细的结构分析发现, 在顺电的 $P6_3/mmc$ 结构中所有离子都限制在平行于 ab 面的平面内, 而在铁电的 $P6_3cm$ 的结构中垂直于六角晶格 c 轴的镜像对称性丢失, 如图 12(a)和 13 所

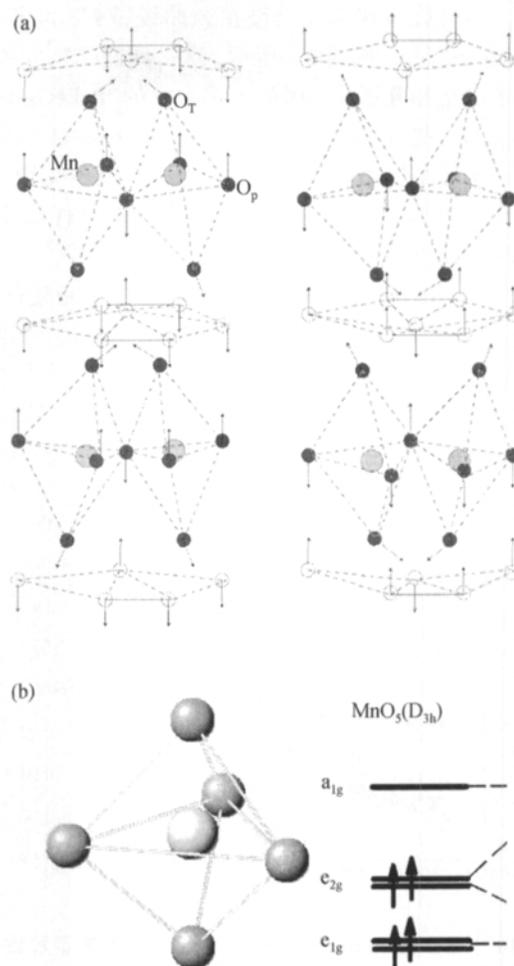


图 12 (a) YMnO_3 晶格结构示意图. 图中所示的是两种形式的极化状态, 箭头表示铁电极化状态下各个离子偏离中心对称位置的方向. (b) YMnO_3 中 Mn^{3+} 离子的电子构型示意图^[65]

示. 相对于顺电相, 铁电相中发生了两方面的晶格畸变. 一方面, MnO_5 多面体发生倾斜, 导致 c 方向上晶格常数减小, 顶角上的 O 离子(O_T)在平面内朝两个较长的 Y- O_p 键移动; 另一方面, Y 离子偏离高温顺电相时所处的平面, 维持它到 O_T 离子的距离不变, 如图 12(a)所示. 图中箭头表示各离子相对中心对称位置的移动方向. 因此高温顺电相中键长为 2.8 \AA 的两个 Y- O_p 键中的一个缩短为 $\sim 2.3 \text{ \AA}$, 另一个伸长为 $\sim 3.4 \text{ \AA}$, 从而导致铁电极化的出现, 如图 13 所示^[65]. 作为另外一个证据, X 射线吸收谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)表明, 偏离中心位置的 Y 离子 4d 轨道同 O 离子 2p 轨道强烈杂化, 导致谱图中 Y 和 O 离子 Born 有效电荷异常^[66], 也说明在 YMnO_3 中是 Y-O 对导致铁电性.

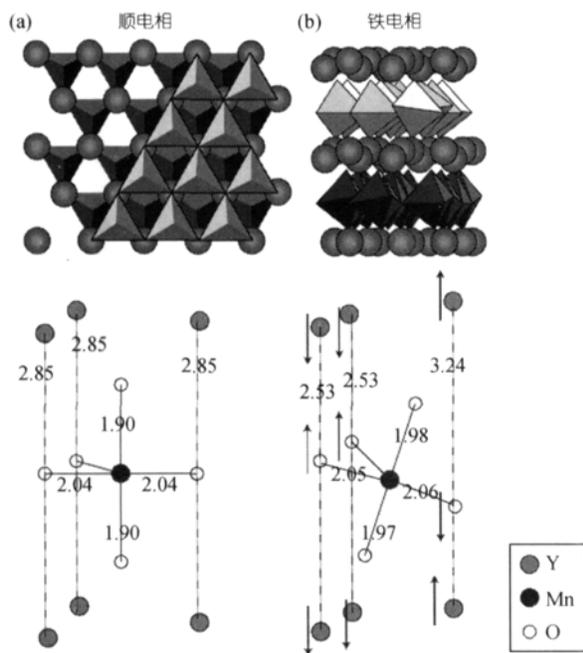


图 13 顺电(a)和铁电(b)状态下 YMnO_3 晶格结构示意图

上图中球代表 Y 离子, 双棱锥体为 MnO_5 多面体. 为更清楚表现两个状态下的离子位置, 上图中两个图的视角不同. 下图中的数字代表键长, 单位为 \AA . 箭头代表铁电畴变下离子的移动方向^[65]

从以上分析可以看出, YMnO_3 中偶极子矩和铁电化主要来源于 Y-O 键, 而不是 Mn-O 键, 这是钙钛矿结构氧化物 A 位离子产生铁电性的又一个实例. 但上述晶格畸变产生的物理原因却仍然没有最终的答案. 事实上, 结合结构分析和第一性原理计算, Van Aken 等人发现轨道的杂化和共价性在六角晶格 RMnO_3 体系的铁电转变中作用不明显. 相反, 长程偶极子间的相互作用以及氧原子的旋转可能起很大作用. 上述晶格畸变另外一个可能的原因是密堆积的要求. 为了达到密堆积要求, 刚性的 MnO_5 多面体发生倾斜, 导致空间反演对称性破缺和铁电性产生^[10].

总而言之, 六角晶格 RMnO_3 中 R-O_p 对中心对称位置的明显偏移与一般钙钛矿氧化物铁电体完全不一样, 这似乎预示着一种新的铁电产生机制. 这类系统中磁性和铁电性也存在一定程度的耦合. 通过二次谐波方法, Fiebig 等观察到其中反铁磁畴和铁电畴之间互相耦合. 对称性分析预示应该存在四种形式的 180° 畴: $(+P, +I)$, $(+P, -I)$, $(-P, +I)$, $(-P, -I)$, 其中 $\pm P$ 和 $\pm I$ 是电极化和磁化, “+”和“-”代表其方向. 研究

发现, 任何铁电畴壁(domain wall)的出现必然伴随着相同位置反铁磁畴壁的出现^[67]. 由此, 在这类畴壁两边, 两种序参量 P 和 M 的乘积符号相同.

另外一个典型的六角晶格锰氧化物多铁性材料是 HoMnO_3 ^[68,69], 其铁电转变发生在 $T_C \sim 875 \text{ K}$, 而 Mn^{3+} 离子的反铁磁序出现在低于 $T_N \sim 75 \text{ K}$ 的温度范围. 其铁电相也具有 $P6_3cm$ 的空间群, 沿着六角晶系 c 轴方向饱和电极化约为 $5.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[68]. 但是, HoMnO_3 中除了 Mn^{3+} 离子外, 具有未完全填充 f 轨道的 Ho^{3+} 离子也具有磁性且自旋在 $T_{\text{Ho}} \sim 4.6 \text{ K}$ 之下形成有序排列. 不同温度下 HoMnO_3 的磁结构如图 14 所示, HoMnO_3 的磁有序状态由处于 $6c$ 位置的 Mn^{3+} ($3d^3$) 离子和分别处于 $2a$ 和 $4b$ 位置的两类 Ho^{3+} ($4f^{10}$) 离子各自形成的三个磁子晶格套构而成. 各向异性导致 Mn^{3+} 离子自旋限制在 ab (也就是 xy) 平面内的三角晶格上, 从而导致了自旋失谐 (spin frustration). 而 Ho^{3+} 离子自旋则沿 $z(c)$ 方向形成了类似 Ising 模型的反铁磁或亚铁磁排列. 这种自旋失谐结构与铁电性形成的联系具有重要意义, 这在下文将得到初步体现.

与其他多铁性体系相比较, 六角晶系锰氧化物中铁电性/磁性间的耦合较强, 外加电场甚至能够控制磁有序的量子态, 使得多铁性体系成为量子调控研究的一个新亮点. 在 HoMnO_3 中通过二次谐波方法来研究自旋排列, 发现外加电场能够控制 Mn^{3+} 离子的自旋排列状态^[68]. 值得注意的是, HoMnO_3 同 YMnO_3 相比多出了由 Ho^{3+} 离子组成的磁子晶格. 这一子晶格对外加电场更加敏感, 外加电场使得 Ho^{3+} 离子的亚铁磁或反铁磁排列变成具有较强宏观磁矩的铁磁排列, 如图 14 所示. 这是一个漂亮的结果, 而电场对磁状态的控制机制可能是 Ho^{3+} - Mn^{3+} 相互作用和铁电晶格畸变共同导致的微观磁电耦合效应^[68], 充分的论证还需要深入细致的工作.

其他一些六角晶格锰氧化物多铁性材料也表现出类似的性质^[69,70]. 而值得注意的是, 通过现代材料制备技术, 可以把本来是立方或正交结构的锰氧化物制备成具有六角晶格的材料. 例如, 在六角晶格的 Al_2O_3 单晶衬底上制备具有原本为正交结构的锰氧化物, 如 TbMnO_3 等, 得到了很好的六角晶格的 TbMnO_3 薄膜^[71]. 与正交相的块体材料相比, 六角晶格的 TbMnO_3 薄膜具有增强的铁电性 (TbMnO_3 本来就是多铁性材料, 见下一节).

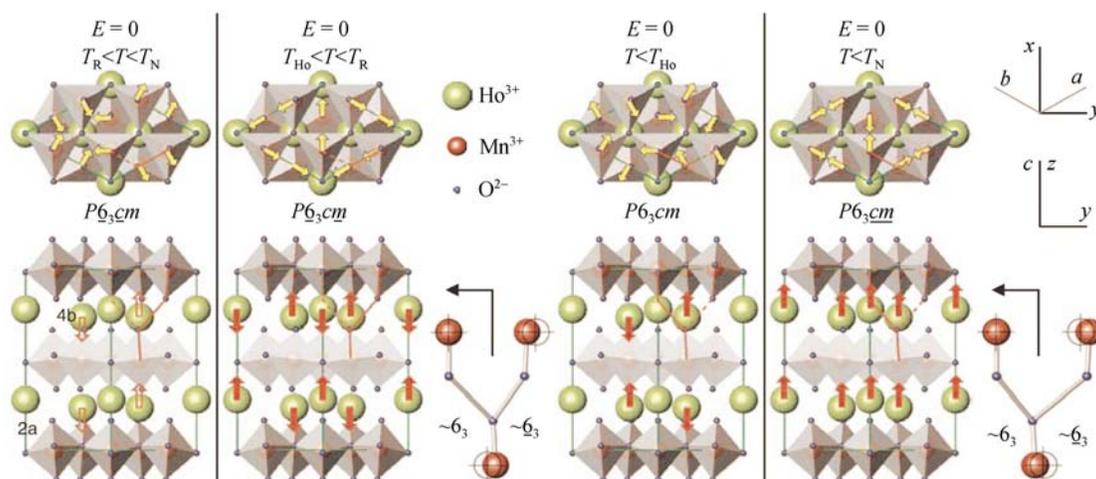


图 14 不同温度和外加电场下 HoMnO₃ 中的自旋排列示意图^[68]

2.4 非共线螺旋状自旋序导致的铁电性

前面介绍的几类体系都实现了铁电性和磁性共存,但除了六角晶格锰氧化物等极少数情况之外,其他体系中铁电性和磁性来源于不同的结构单元,观测到的铁电性/磁性耦合都较弱,更谈不上磁性和铁电性的互相调控.由此推论,实现强烈的磁电耦合及可靠的磁性/铁电性相互调控应该是铁电性产生机制与磁性产生机制相互本征关联.实现这一关联的一个途径是直接由自旋有序排列导致的铁电性.既然铁电性是自旋有序构型的结果,改变自旋构型(如通过外加磁场或其他外场)就可以调制铁电性,或者改变铁电性也一定会反作用于自旋构型.在这种意义上,磁性/铁电性相互调控才是本征、内禀的.

但实现这一途径的主要困难正如 1.2 节所述,磁性和铁电性对过渡金属离子的 d 轨道构型有不同要求.

() 对称性分析

我们暂时抛开磁电耦合的微观起源,直接从对称性角度来分析铁电性和磁性共存和相互调控的可能性,这有助于我们找到解决问题的方法.

铁电性需要空间反演对称性的破缺,电极化 P 和电场 E 在空间反演 $r \rightarrow -r$ 操作下会改变符号,但在时间反演 $t \rightarrow -t$ 操作下保持不变.而恰恰相反,自旋序需要时间反演对称性的破缺,磁化强度 M 和磁场 H 在时间反演下改变符号,但在空间反演下保持不变^[11].因此铁电性和磁性共存的多铁性必须满足时间反演对称性和空间反演对称性的同时破缺.由于这一限制, P 和 M 之间的耦合只能是非线性的.

因为极化晶格畸变所需能量正比于 $+P^2$,与(4)式中的四阶项 $-P^2M^2$ 正好抵消,因此四阶项不可能导致铁电性.但正如 2.1 和 2.2 节所述,可能正是这一项导致了 PFN 或 BiMnO₃ 等系统中介电常数在磁相变点处的微小变化.

如果自旋排列是空间不均匀的,亦即 M 是空间变化的,这时空间反演对称性也破缺了,因此可能会导致铁电性的出现.此时三阶耦合项 $PM\partial M$ 将会出现.由于这一项同 P 的关系是线性的,因此一个较弱的耦合也能导致电极化的出现.按照这一理论,对于立方晶格,可能的磁有序导致电极化的方式为

$$P \propto [(M \cdot \partial)M - M(\partial \cdot M)], \quad (6)$$

注意到, M 随空间变化最常见的体系就是自旋失措系统.这类系统中存在若干种相互竞争的磁性相互作用,导致基态是自旋失措态.最典型的是一维自旋链^[72],如果相邻自旋间是铁磁作用 $J < 0$,那么系统基态将是自旋取向一致的均匀的相.但如果系统中同时还存在次近邻反铁磁耦合作用 $J' > 0$,在一定情况下就会导致自旋失措,基态可能变为螺旋状的自旋有序状态: $S_n = S[e_1 \cos Qx_n + e_2 \sin Qx_n]$ (如图 15(a)),上式中 e_1 和 e_2 为两正交的单位矢量,与这两个矢量一起组成正交右手系的矢量 e_3 是自旋旋转轴,波矢 Q 由 $\cos(Q/2) = -J'/(4J)$ 给出,其方向为传播方向,即一维系统中平行于链的方向.

在这样一种磁基态下,坐标符号的改变会导致螺旋态中所有自旋旋转方向的改变,因此它同时导致了时间和空间反演性的破缺,有可能导致铁电极化的出现.类似的推理一样适用于二维和三维自旋

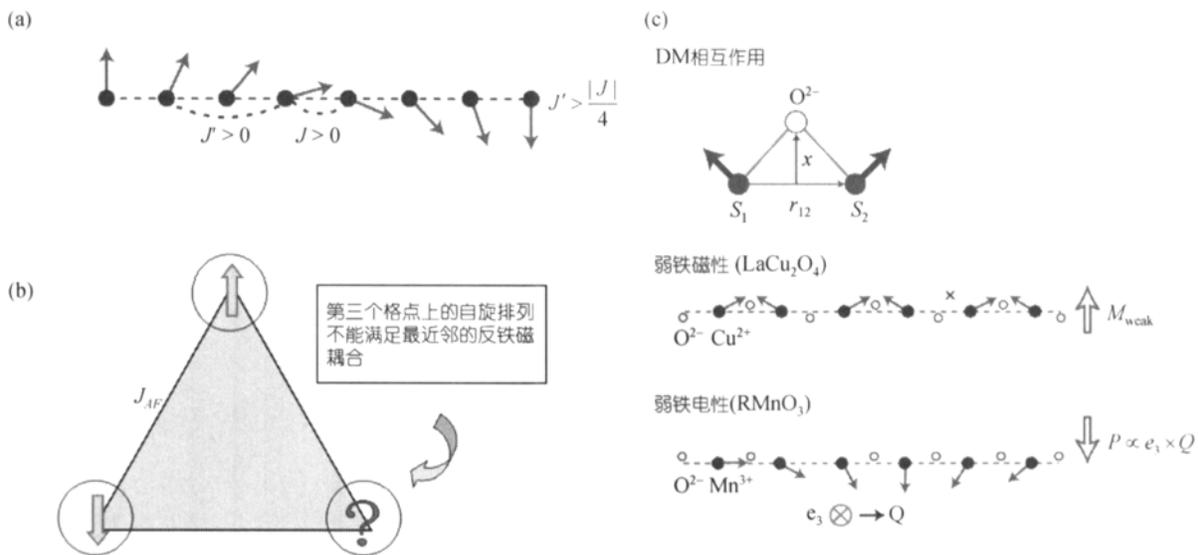


图 15 (a)和(b)分别为 一维和二维三角晶格中自旋失谐的示意图; (c) DM 相互作用及其在 La_2CuO_4 和 RMnO_3 中效应的示意图^[10]

系统, 只是其中的组态更为复杂. 总而言之, 两种以上相互竞争的自旋相互作用会导致自旋组态失谐, 出现螺旋状自旋序. 而这种螺旋构型可能产生铁电性.

() 可能的微观机制

有了上述对称性分析的预言, 下一步是理解其对应的微观图像. 微观上, 螺旋态自旋序导致铁电极化的机制相当复杂, 目前还没有明确的答案. 一个可能的机制是反对称的 Dzyaloshinskii-Moriya(DM)相互作用^[73,74]. 这一相互作用是超交换相互作用的相对论修正, 可以表示为 $D_{n,n+1} \cdot S_n \times S_{n+1}$, 其中 $D_{n,n+1}$ 是 Dzyaloshinskii-Moriya 矢量, S_n 是格点 n 上的自旋^[75,76]. 这一相互作用的强度正比于自旋-轨道耦合常数^[75], 从而证实了自旋-轨道耦合在新型多铁性体系中的本征和关键作用.

DM 相互作用会导致非共线的自旋结构. 如在 La_2CuO_4 中, 正是由于 DM 相互作用导致反铁磁耦合 Cu-O 面内出现弱铁磁性, 如图 15(c)所示^[77]. 过渡金属氧化物中, 相邻自旋间的耦合作用通常是通过配位体氧离子产生的, 其 DM 矢量 $D_{n,n+1}$ 正比于 $x \times r_{n,n+1}$, 其中 $r_{n,n+1}$ 是连接两自旋格点或磁性离子 n 和 $n+1$ 的矢量, x 是氧离子偏离这一连线的位移矢量, 如图 15(c)所示. 因此 DM 相互作用的能量随 x 增加而增加. 与 La_2CuO_4 情况不同, 在螺旋状自旋序中, 一方面 DM 相互作用与其他诸如双交换或超交换作用相互竞争,

使得螺旋状自旋序更稳定; 另一方面, 由于任意一对相邻自旋对的 $S_n \times S_{n+1}$ 的符号都是一致的, 所以 DM 相互作用会使所有氧离子都朝垂直于自旋链的方向移动, 如图 15(c)所示, 导致垂直于链方向的电极化. 对于二维和三维的情况, 可以进行类似的分析, 极化方向与 Q 和 e_3 都正交, 或表示为

$$P \sim Q \times e_3. \quad (7)$$

对于这一机制还有另外一种微观解释, 认为它是起源于 S_n 在 S_{n+1} 的交换场中进行自旋进动 (spin precession) 而导致的自旋流^[74]. 这一起源对锰氧化物体系似乎很有说服力.

() 实验结果

现在利用上述图像来解释具体材料的实验结果. 首先看一维的情况. 对一维链状磁体, 在 $|J'/J| > 1/4$ 时会出现失谐的螺旋形自旋序, 示于图 15(a)^[78]. LiCu_2O_2 是典型的准一维磁性材料, 示于图 16(a). 图中蓝色所示的各个准一维自旋梯间耦合 (J_{\perp}) 远小于一维自旋梯内部的耦合 J_1 和 J_2 ^[78]. 因此这些准一维自旋梯可视为相互独立的一维自旋链, 如图 16(b)所示, 等效耦合作用强度大约为 $J_1 = 5.8 \text{ meV}$, $J_2/J_1 = 0.29 > 1/4$ ^[79,80], 因此这些自旋梯表现出非共线的、失谐的、螺旋状自旋排列, 传播矢量为 $(0.5, \xi = 0.174, 0)$ ^[81]. 按照上述理论, 这一自旋序将会导致沿 c 方向的铁电极化 P_c ^[78], 如图 16(c)所示. 实验发现, 介电常数在某一温度下表现出奇异性, 而在此温度之下观

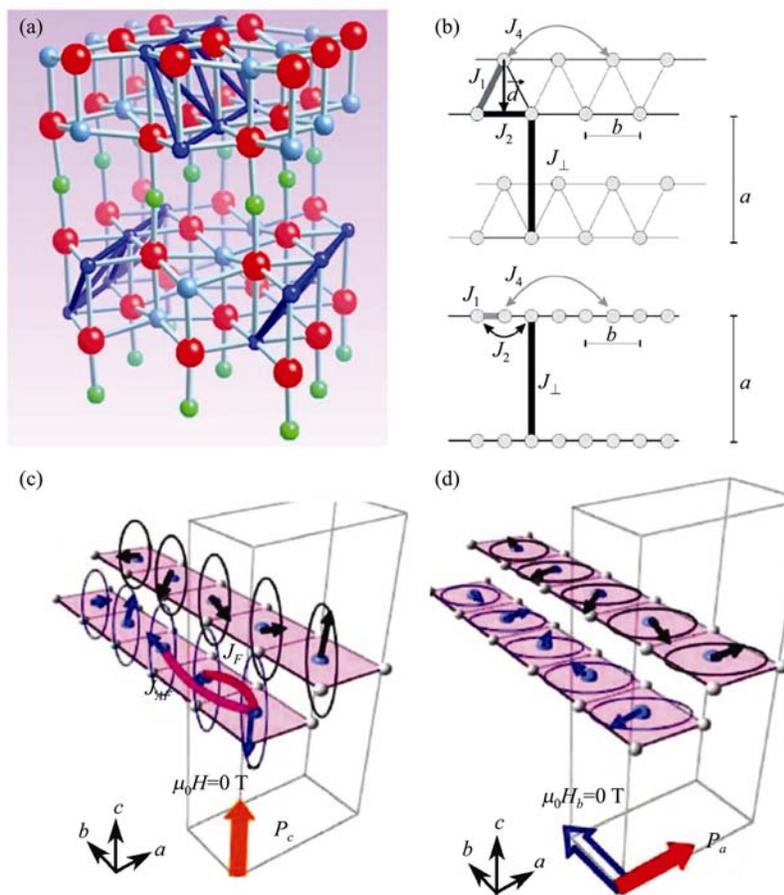


图 16 LiCu_2O_2 的晶格结构(a)和磁相互作用(b)示意图, (c)和(d)分别为不加外磁场和施加沿 b 方向磁场后准一维自旋梯的自旋排列和相应的电极化方向^[82]

测到沿 c 方向的自发极化 P_c , 如图 17(a)所示. 更吸引人的是磁场能导致极化的显著变化, 沿 b 方向的外加磁场导致自旋所处平面从 bc 面变为 ab 面, 因此相应的铁电极化也会从沿 c 轴方向变为沿 a 轴方向, 如图 16(c), (d)和 17(c), (d)所示. 从图 17 中还可以看出, 随着磁场增加, 沿 c 方向的极化 P_c 逐渐减小, 而沿 a 方向的极化 P_a 逐渐增加.

二维情况下自旋失措和空间不均匀磁性更容易出现. 最典型的例子是二维三角晶格自旋排列, 如图 15(b)所示. 这样的晶格即使不存在相互竞争的相互作用, 而仅仅只有最近邻的反铁磁相互作用, 也会发生自旋失措. 可以看到, 如果第一个自旋方向确定, 第二个自旋与第一个自旋形成反铁磁排列, 第三个自旋则不可能与前两个自旋形成反铁磁排列, 这时自旋失措就发生了. 当然, 实际情况下二维三角晶格

自旋失措远较这一简单模型复杂, 其中可能存在各种相互竞争的磁性相互作用. CuFeO_2 是一典型的准二维三角磁体, 其中 Cu 和 Fe 离子分别组成了三角状层状结构, 如图 18(a)中插图所示^[82]. 没有磁场的情况下, 由于磁晶各向异性以及易磁化轴沿 c 方向, 自旋会倾向于垂直于三角状层排列, 其磁基态不是失措的自旋排列, 而是一种共线的公度结构. 按照上述理论应该不会出现铁电极化. 但是如果施加外磁场, 自旋会转向到磁场方向. 实验证实, 在磁场处于 6~13 T 范围内, 磁基态变为失措的非共线非公度螺旋结构, 而超过 13 T 的磁场则会使磁状态变回零场下的状态, 如图 18(a)和(b)所示. 按照上述理论, 电极化将仅在螺旋结构的磁有序状态下出现. 实验结果同理论预期完全符合, 从图 18(c)中可以看到介电常数在磁相变点的位置表现出明显的异常, 而从图 18(d)中可以

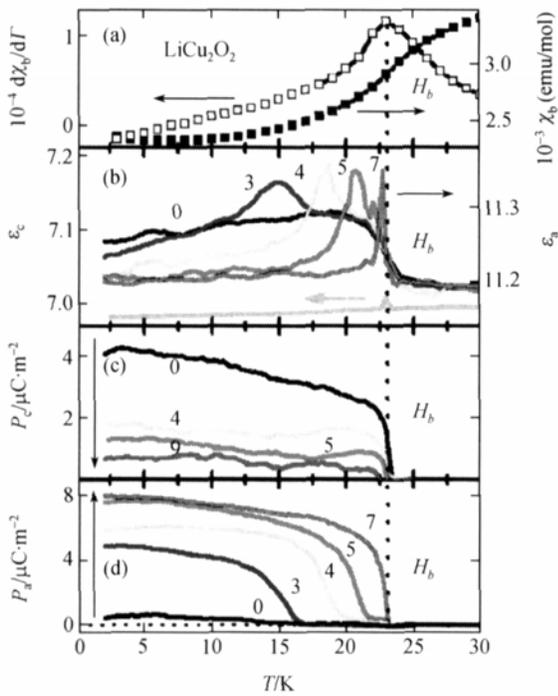


图 17 LiCu_2O_2 的磁化(a)、介电常数(b)、沿 c 方向的极化(c)和沿 a 方向的极化(d)与温度和磁场的关系
(b)、(c)和(d)图中各条曲线上的数字为沿 b 方向外加磁场的大小, 单位为 T^[82]

看出, 极化仅在 6~13 T 的磁场范围内出现. 除施加磁场外, Fe 位非磁性离子掺杂也能导致螺旋结构磁有序的出现, 从而导致铁电极化^[83].

Kagome 梯状化合物 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 也是一种准二维自旋系统, 如图 19 所示^[84-86], 实验也观测到同时出现的非公度螺旋结构磁有序和铁电性.

三维情况更加复杂. 比较典型的例子是锰氧化物 TbMnO_3 . 室温下其晶格结构为正交畸变的钙钛矿结构(具有空间群 $Pbnm$), 其中 Mn^{3+} 离子电子构型为 $t_{2g}^3 e_g^1$, 与庞磁电阻母系化合物 LaMnO_3 相同. LaMnO_3 中, 交错的 $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ 型轨道序(orbital ordered state)导致 ab 面内自旋铁磁排列, 沿 c 轴方向 ab 面间自旋反铁磁排列. Tb 相对于 La 具有更小的离子半径, 因此会导致更严重的晶格畸变, 从而会在 ab 面内引入次近邻反铁磁相互作用, 其强度可同 ab 面内最近邻铁磁相互作用相近. 这两个相互作用间的竞争导致 ab 面内自旋失谐, 因此 TbMnO_3 在 $T_N \sim 41$ K 之下 Mn^{3+} 离子的磁矩会沿 b 轴方向形成一非公度的共线正弦反铁磁序, 磁相变如图 20(b)所示, 而这一自旋序传播矢量为 $q=(0, k_1, 1)$, 如图 20(a)所示^[87-89]. 但是, 铁电性只在螺旋状的自旋序结构中出现, 因此

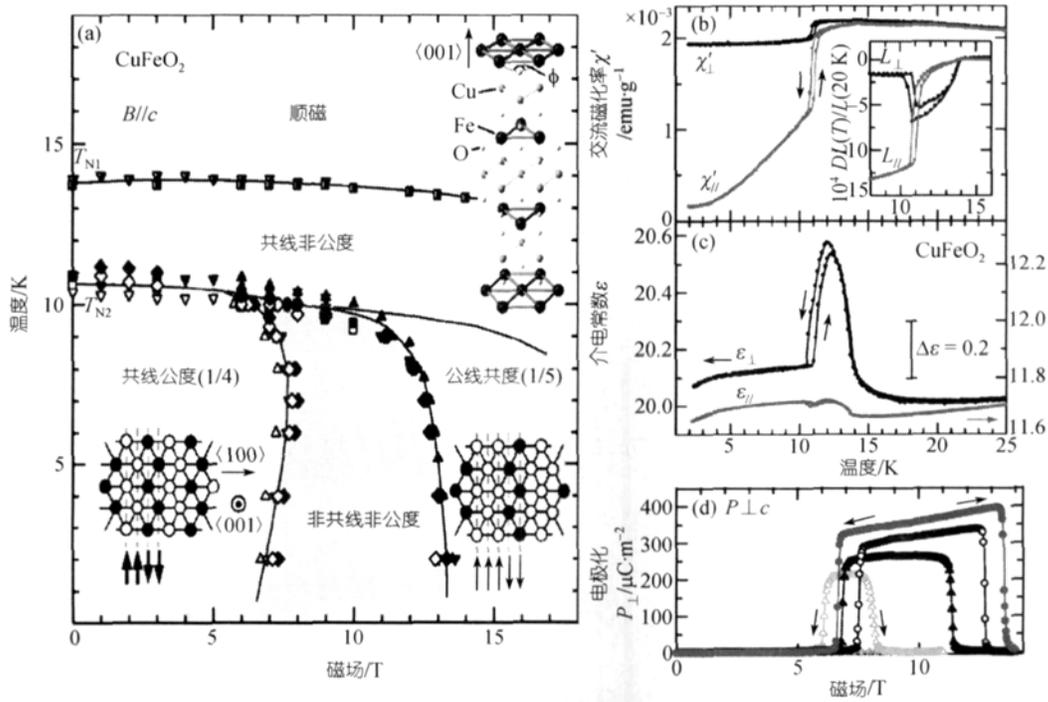


图 18 (a) CuFeO_2 的磁场-温度相图, 图中右上角是其晶格结构示意图; (b)和(c)为其平行于 c 轴和垂直于 c 轴的磁化率和介电常数随温度的关系; (d) 在不同的温度下(从上到下依次为 2, 7, 9, 10, 11 K)垂直于 c 轴的电极化同外加磁场的关系^[81]

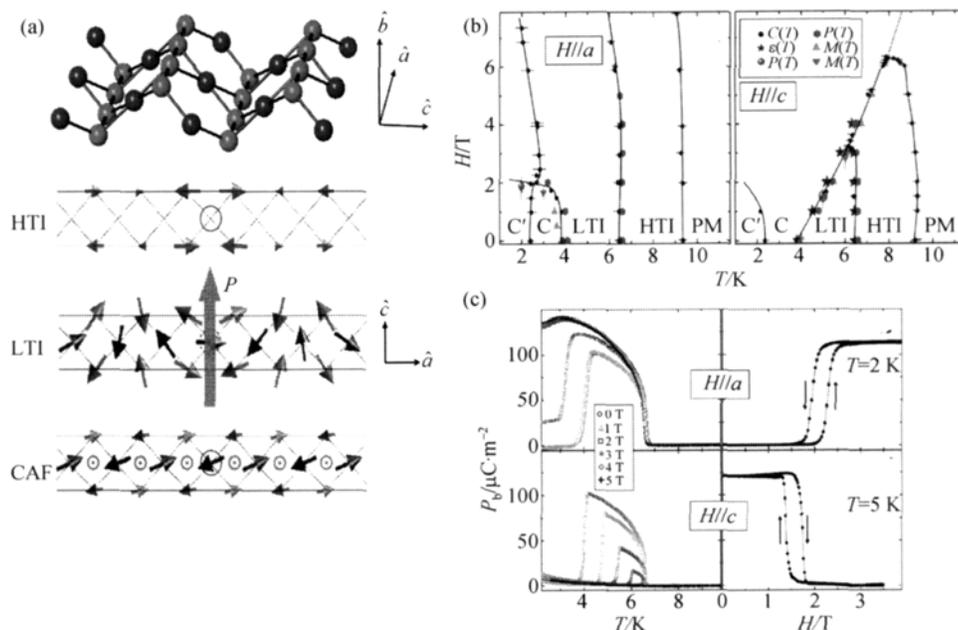


图 19 (a) $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的二维 Ni 子晶格结构以及三种自旋排列示意图, 其中 LTI 相是一种螺旋结构, 会导致沿 b 方向的电极化; (b) 磁场沿 a 方向和 c 方向时 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的磁场-温度相图; (c) 沿 b 方向的电极化同磁场和温度的关系^[84]

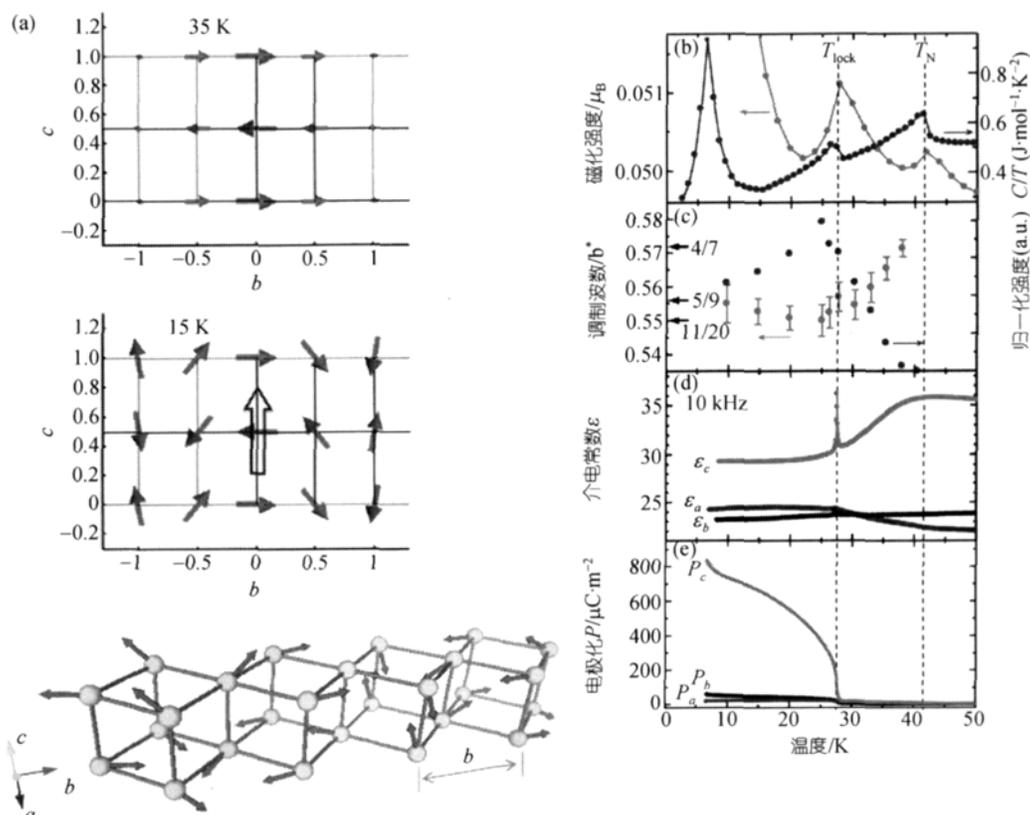


图 20 (a) 上图为 35 K 下非公度的共线正弦反铁磁序示意图, 中图和下图为 15 K 下螺旋状自旋有序相分别在 bc 平面以及立体示意图; (b)~(e) 分别为 TbMnO_3 的磁化率和比热、调制波矢、沿三个晶轴方向的介电常数及自发电极化同温度的关系^[87]

此时 TbMnO_3 是顺电相。

随着温度进一步降低, k_1 会慢慢降低(图 20(c)). 当温度降到 $T_{\text{lock}} \sim 30$ K 以下时, k_1 将保持在 0.28 这一常数而不再变化, 相应的磁结构也从正弦序变为螺旋状结构. 螺旋状自旋序传播矢量 k_1 沿 b 轴方向, 自旋绕 a 轴旋转. 按照前面所述的理论, 铁电极化方向应该是 $P \sim [e \times k_1]$, 也就是平行于 c 轴. 实验结果与这一理论预期符合很好. 在 30 K 处, 沿 c 方向介电常数出现异常, 如图 20(d) 所示; 而在此温度之下, 仅在 c 方向观察到了自发极化, 如图 20(e) 所示.

TbMnO_3 中自发极化以及铁电性是由于磁性晶格畸变导致的二阶序参量, 而晶格的变化也伴随着磁有序的变化, 因此可以想象其中应该存在磁性和铁电性的较强耦合. 事实上, 与准一维的 LiCu_2O_2 类似, 外加磁场可以改变 TbMnO_3 中自发电极化的方向. 在无外加磁场时, 由于磁晶各向异性, 自旋会在易磁化平面内旋转, 而相应的旋转轴则是较难磁化的方向. 在较强外加磁场下, 自旋会倾向于沿磁场 H 的方向排列, 导致螺旋状自旋有序相中自旋旋转轴改变, 最终导致铁电极化改变. 在 TbMnO_3 中沿 b 方向施加一超过 5 T 的磁场会在一个特定的温度 T_{flop} 之下显著抑制沿 c 方向的极化 P_c . 随着磁场进一步增加, T_{flop} 会向高温移动, P_c 存在的范围会慢慢变窄, 如图 21(c) 所示. 与此同时, 这一磁场会导致沿 a 方向的电

极化 P_a 出现, 且其出现的温度范围恰好在 P_c 被抑制的温度 T_{flop} 之下(图 21(d)). 也就是说, b 方向的外加磁场使得自发极化从 c 方向变到了 a 方向^[87].

在 TbMnO_3 中, 外加磁场未能完全抑制沿 c 方向铁电极化的原因可能是 Tb 离子也具有磁性, 在低温下表现出螺旋状磁结构^[87]. 在 $(\text{Eu}, \text{Y})\text{MnO}_3$ 中, 由于稀土离子磁性很弱, 上述过程更为显著^[90]. 与此同时, 沿 c 方向和 a 方向的介电常数也表现出可观的磁场效应(巨磁致电容效应, colossal magneto-capacitance effect), 如图 21 所示. 总的来说, 沿 c 方向介电常数出现奇异的温度随磁场增加向低温移动, 而沿 a 方向介电常数随磁场增加出现一个奇异峰^[87,88].

已经看到, 在这类氧化物中外加磁场调控铁电极化成为现实, 但是其逆过程——外加电场或电极化改变调控磁化行为比较困难, 到目前为止还没有实现. 目前也仅仅证明电场或相应的自发极化方向改变会导致螺旋状自旋序方向改变^[91]. 在非弹性中子散射(inelastic neutron scattering)实验中, 对应于中子自旋平行(I_{\uparrow})和反平行(I_{\downarrow})于散射矢量的两个卫星峰($4, \pm q, 1$)强度在铁电相中有明显区别, 如图 22(a) 所示. 这时施加一反方向电场可以导致铁电极化反向, 相应的 I_{\uparrow} 和 I_{\downarrow} 相对强度也发生了反转. 这表明外加电场导致自发铁电极化反向的同时, 还引起螺旋状自旋序取向(逆时针或顺时针)的变化, 如图 22(b) 所示.

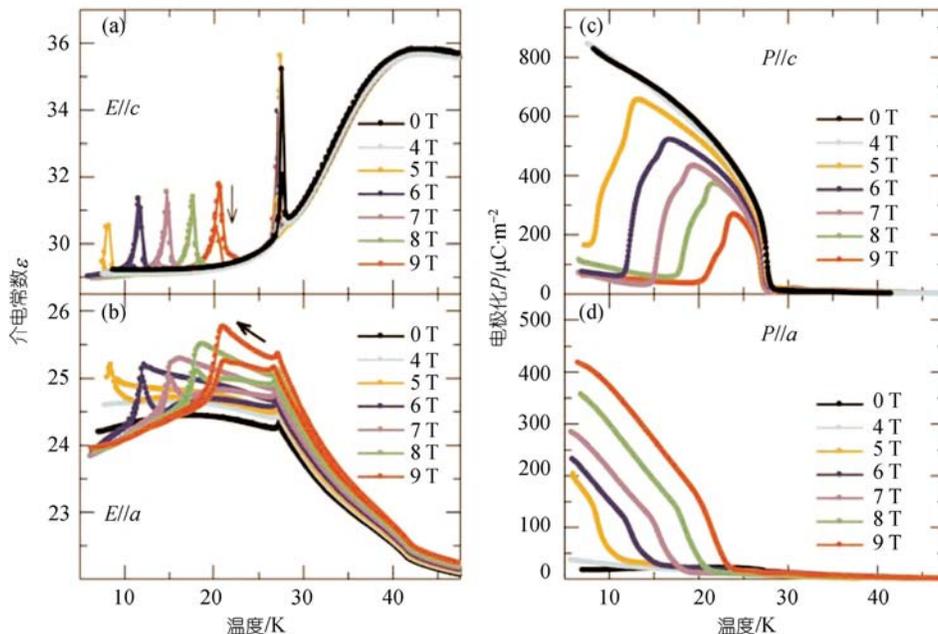


图 21 不同磁场下 TbMnO_3 沿 c 和 a 方向介电常数及电极化同温度的关系^[87]

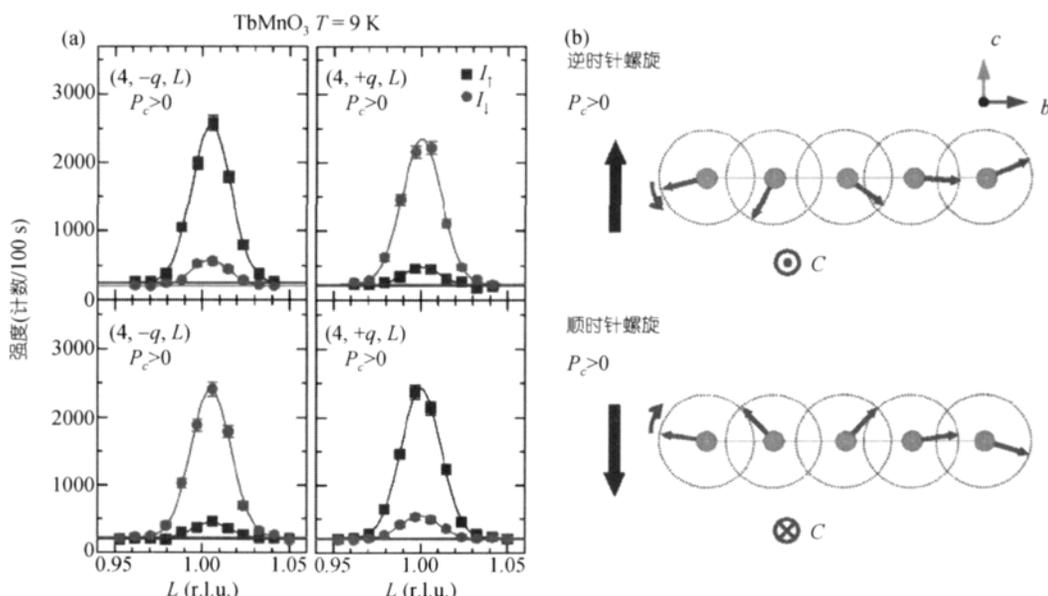


图 22 TbMnO₃ 沿 c 方向外加电场引起电极化反向, 导致螺旋状自旋有序相排列方向改变^[87]

虽然这一效应非常小, 也仅在 T_C 之下才能实现, 且不是真正实现外加电场导致的磁化开关效应, 但它间接证明了这类材料中磁性和铁电性的互相耦合是本征的且相互作用是可逆的。

具有螺旋状自旋序的锰氧化物都表现出类似效应。锰氧化物 $R\text{MnO}_3$ 的相图如图 23 所示, 如果稀土离子尺寸处在一定范围内(图中阴影区域), 螺旋状磁结构和铁电性将会出现^[88]。离子半径更小的稀土离子(Ho 等)锰氧化物则会出现 2.3 节所述的铁电性。对

于离子半径较大的锰氧化物, 例如 EuMnO_3 , 稀土离子用 Ho 或 Y 等尺寸更小的离子替代, 会使本不出现铁电性的材料出现铁电性^[91]。

除此之外, 还有些其他三维磁性材料表现出螺旋状磁有序导致的多铁性, 如 MnWO_4 ^[92], $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ^[93] 等材料。观测到外加磁场导致自发电极化方向的改变。值得一提的是, 除氧化物外, 一些具有自旋失措磁性的硫化物, 如 $(\text{Cd}/\text{Hg})\text{Cr}_2\text{S}_4$ 也表现出多铁性以及磁性和铁电性的耦合(如巨磁致电容效应)^[94,95]。

() 圆锥自旋结构

螺旋状自旋序导致铁电性这一结果具有重要意义, 但是也带来本征的问题。由于螺旋状自旋序中各个磁矩相互抵消, 这些材料的宏观自发磁矩都很小。而实际应用需要的是自发磁矩尽可能大的多铁性材料, 因为大磁矩和大铁电极化是开发多铁性材料的前提之一。将上述理论延伸到圆锥状(conical)自旋序结构中, 可以看到情况会有很大改观。圆锥状自旋序同时存在螺旋分量和均匀铁磁分量, 如图 24(a)所示, 可以表示为

$$S_n = S_{\perp} [e_1 \cos Qx_n + e_2 \sin Qx_n] + S_{\parallel} e_3. \quad (8)$$

这些自旋在一个平面上的投影形成了螺旋状结构, 从而导致铁电性, 而在垂直于这一平面的投影方向相同, 从而存在较大宏观自发磁化。典型的材料体系是 CoCr_2O_4 ^[96,97], 其中 Cr^{3+} 离子自旋沿 $[110]$ 方向形成圆锥状排列, 如图 24(b)所示。因此存在较大自发磁化

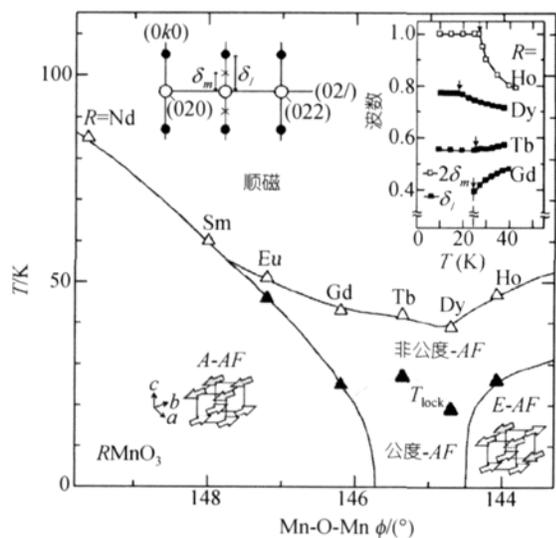


图 23 锰氧化物 $R\text{MnO}_3$ 在温度-稀土离子半径(相应的 Mn-O-Mn 键角)空间的相图^[88]

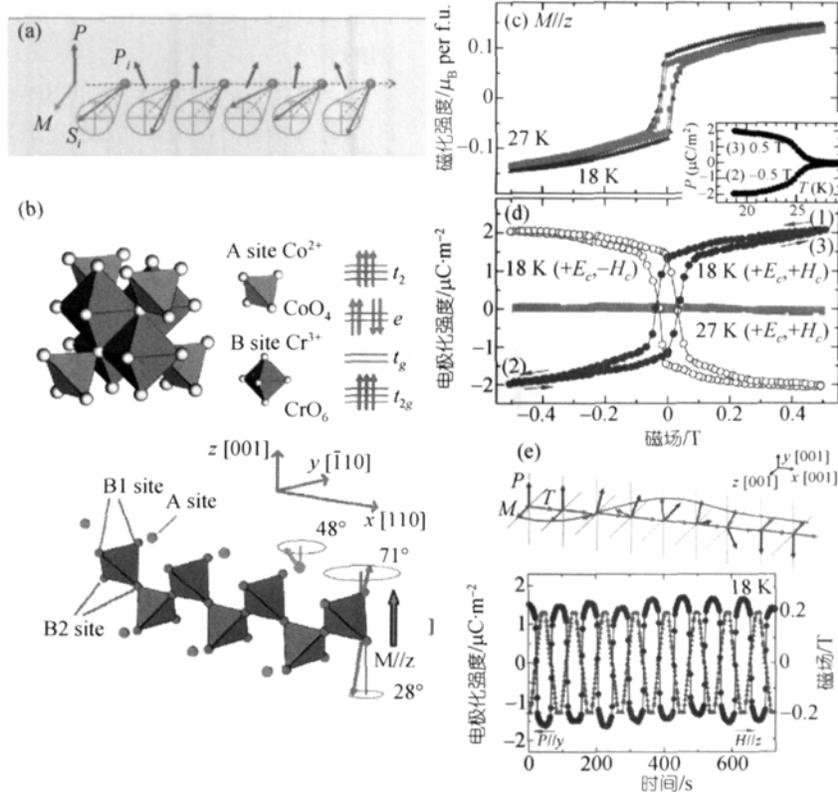


图 24 (a) 圆锥状的一维自旋序及其产生电极化的示意图; (b) CoCr_2O_4 晶格结构示意图; (c), (d) CoCr_2O_4 磁化强度、电极化同外磁场的关系; (e) 随时间变化的外磁场导致电极化变化, 上图为自旋结构示意图^[96]

(图 24(c)), 而且也存在沿 $[\bar{1}10]$ 方向的电极化(图 24(d))^[96]. 外加磁场会导致自发磁化翻转, 同时也会导致自发电极化反向. 这两个过程的完成是同步的(图 24(e)), 因此对于多铁性实际应用具有实在的意义^[96].

2.5 电子铁电性

在典型铁电材料中, 阳离子和阴离子的相对位移和晶格畸变对于铁电性起主要作用. 而最近, 理论和实验都发现电子关联也能导致电偶极矩, 从而导致铁电性. 这一铁电性被称为电子铁电性(electronic ferroelectricity)^[98]. 由于电子铁电性起源于电子关联, 而关联电子体系中电子的电荷、轨道和自旋自由度耦合非常强烈, 因此电子铁电性可能为关联电子体系中实现铁电性、磁性和其他性质的相互调控提供另外一种途径.

在一些窄带的强关联电子体系中, 电荷载流子在低温下会局域化, 形成周期排列的结构, 也就是电荷有序态(charge-ordered state, CO). 最典型的例子是

Fe_3O_4 , 其中存在二价和三价铁离子, 在 ~ 125 K 时 Fe_3O_4 会发生金属-绝缘体转变(Verwey 转变), 在转变温度之下二价和三价铁离子有序排列, 系统变为电荷有序态绝缘体^[99]. 另一典型例子是稀土掺杂锰氧化物, 如 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 在一定的温度之下, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子(也就是可以导电的 e_g 电子)在晶格上有序排列, 如图 25 所示. 锰氧化物中, 由于 e_g 轨道是双重简并的, Jahn-Teller 效应较强, 电荷有序态通常还伴随着轨道占据在实空间的有序排列, 也就是轨道有序态(orbital ordered state, OO)^[100].

如果电荷有序的排列方式破坏了空间反演对称性, 也可能出现电偶极子和宏观电极化. 具有混合化合价的 LuFe_2O_4 即属于这样一类系统^[101]. LuFe_2O_4 的晶格结构是稀土离子、铁离子和氧离子组成的三角格子堆砌, 数量上相等的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子在三角格子中占据相同的格点, 如图 26(a)和(c)所示. 同铁离子平均价态 2.5^+ 相比, 可认为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子分别多出或缺少半个电子. 温度低于 ~ 350 K 下, 由于具有相反等效电荷的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子间存在库仑相互作用, 形成

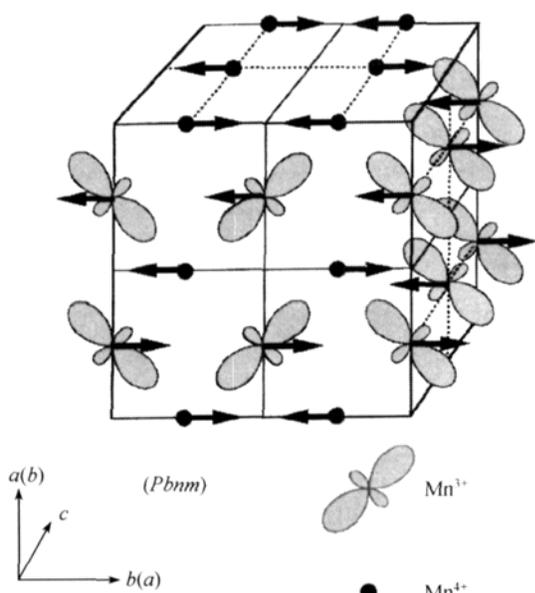


图 25 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 在低温下的电荷有序相和轨道有序相示意图^[100]

Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子数目比分别为 2:1 和 1:2 的两层交替堆砌, 构成电荷有序相, 其二维和立体结构示意图如图 26(a)和(c)所示. 图 26(b)是 20 K 下电荷有序超结

构沿 $[110]$ 轴向上的电子衍射图案^[102], 直接证明了超结构的存在.

有趣的是, 由于这样的超结构中相邻两层 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 电荷中心不重合, 因此会出现电偶极子(从 Fe^{3+} 离子指向 Fe^{2+} 离子), 而电偶极子有序排列导致了电极化, 如图 26(c)中箭头所示. Ikeda 等人采用热释电流方法在单晶 LuFe_2O_4 样品中测到 $\sim 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的极化. 随着温度增加, 电极化在磁转变温度 $\sim 250 \text{ K}$ 附近有所下降, 而在电荷有序转变温度 $\sim 350 \text{ K}$ 之上则大幅度下降, 超过 350 K 之后极化消失, 如图 27 所示.

另外一类电荷有序化合物是本节开始时提到的锰氧化物. 这里我们来看一类特殊锰氧化物—Ruddlesden Popper 系列层状化合物 $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, 它们也能形成与 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 类似的电荷/轨道有序相. $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 由双层 MnO_6 八面体组成. 这一材料表现出两种电荷有序相: 高温下的 CO1 和低温下的 CO2 相, 如图 28 所示. 值得注意的是, 锰氧化物由于存在轨道简并性, 伴随着电荷有序相也会出现轨道有序相, 其轨道有序结构表现为 ab 平面内轨道序呈一种链状的准一维结构(zig-zag chains). 通过同步 X 射线成像(synchrotron X-ray oscillation pho-

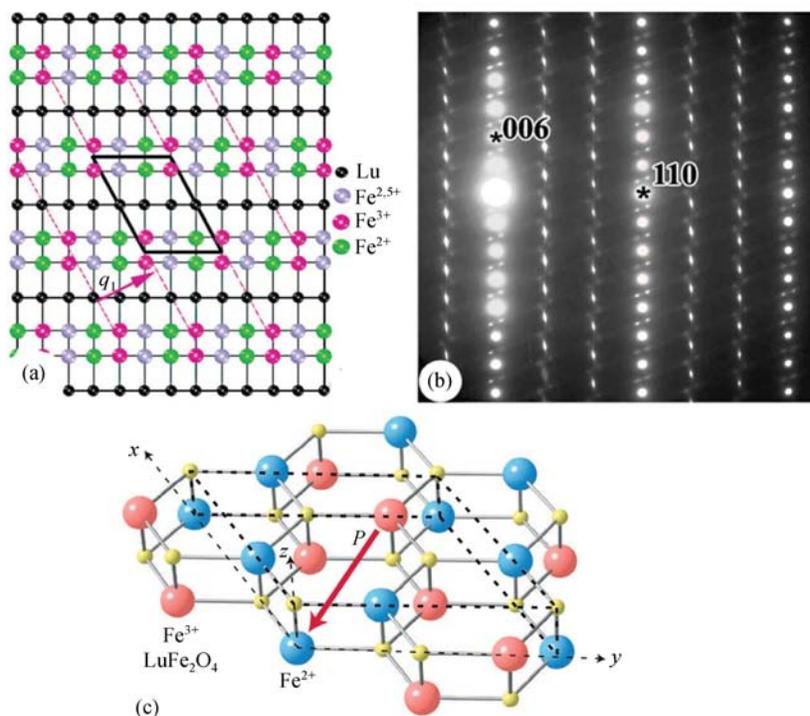


图 26 (a)和(c)分别为低温下 LuFe_2O_4 电荷有序相沿着 z 方向的二维和立体结构示意图, (c)中的箭头指出了电极化的方向; (b) 20 K 下 LuFe_2O_4 沿 $[1\bar{1}0]$ 方向的电子衍射图案^[101,102]

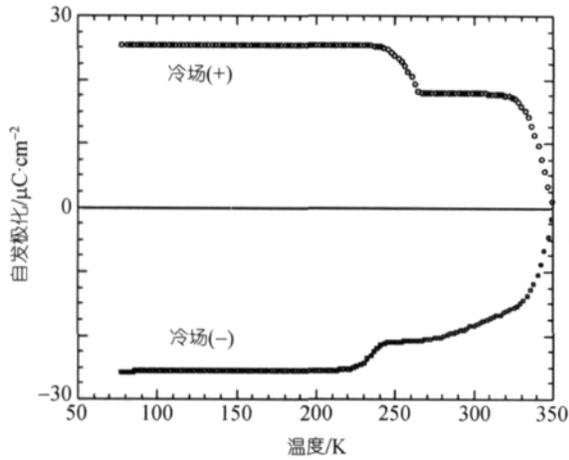


图 27 LuFe₂O₄单晶样品中采用热电流法测得的电极化同温度的关系^[101]

tography), 实验揭示两种电荷/轨道有序相的重要差别是轨道有序的一维链相对旋转 90°, 示于图 28 中间一排^[103]. 在高温非电荷/轨道有序相中, 每个 MnO₆ 八面体均沿 *b* 方向扭曲. 而在一个双 MnO₆ 层中, 两 MnO₆ 八面体的扭曲由共顶点的 O 离子朝 +*b* 和 -*b* 方向移动来连接起来. 这样, 沿 *b* 轴和 *c* 轴方向出现了交替的 Mn-O-Mn 键, 如图 28(a)所示. 随着温度降低, 电荷/轨道有序相出现了, 电荷有序排列同交替的 Mn-O-Mn 键一起导致每一双 MnO₆ 八面体层中出现沿 *b* 方向的电极化, 如图 28(b)和(c)中的箭头所示.

在 CO1 相中, 电荷有序形状沿 *c* 方向堆砌, 相邻双 MnO₆ 八面体层相对移动(1/2, 0, 0). 这样相邻层电极化方向相反, 相互抵消. 但在 CO2 相中, 相对于 CO1 相的轨道一维有序链发生 90°转动, 导致 Mn³⁺

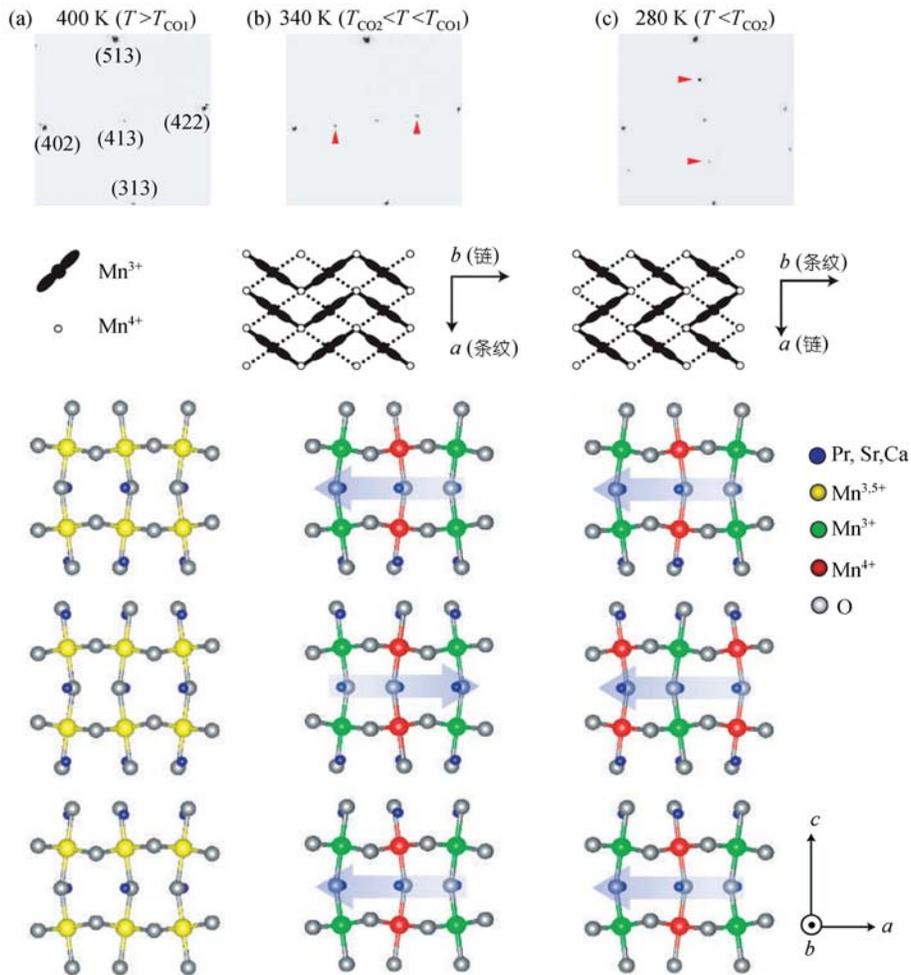


图 28 Pr(Sr_{0.1}Ca_{0.9})₂Mn₂O₇ 在三个温度区间内的同步 X 射线成像照片、电荷/轨道有序相的示意图以及晶格结构示意图 (从上至下)^[103]

和 Mn^{4+} 离子重新排列以及电荷有序相沿 c 方向堆砌方式改变, 相邻两层间电荷有序排列的相对移动变为 $(0, 1/2, 0)$, 如图 28(c) 所示. 这样, 每一层沿 b 方向的电极化方向都相同, 导致 CO_2 相中各层电极化方向相同, 出现铁电相. 光学二次谐波实验证明 CO_2 相中空间反演对称性是破缺的^[103]. 但由于这一材料电阻率比较低, 直接证明铁电相和电极化的存在比较困难, 因此对这一材料中的电极化和铁电行为还需要进一步的研究.

传统上对电荷有序相的认识是, 电荷在实空间有序分布, 例如 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ 系统中 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子在晶格上有序交替排列(CE 型). 这样一个图像被称为格点中心电荷有序相(site-centered charge ordered state), 如图 25 和 29(a) 所示. 最近有实验和理论提出, $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 在低温下的实际电荷有序相可能不是 Mn^{3+} 离子和 Mn^{4+} 离子的交替排列, 而是 Mn-Mn 二聚体(Mn-O-Mn)键的交替排列. 也就是说, 载流子(可以导电的 e_g 电子)不是局域在某一格点上, 而是局域在 Mn-O-Mn 键中. 这种电荷有序相被称为键中心电荷有序相(bond-centered charge ordered state), 如图 29(b) 所示^[104,105]. 然而, 有些锰氧化物中的电荷有序相既不是格点中心的, 也不是键中心的, 而可能是两者的叠加, 如图 29(c) 所示. 这样一种奇特的电荷有序相会导致局部电偶极矩的出现, 从而可能出现铁电自发极化. 在 $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 中, 相邻的偶极矩方向相反, 相互抵消, 因此不会出现铁电自发极化. 但在掺杂浓度稍稍偏离 0.5 的 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ 中, 就可能存在净偶极矩, 因此将存在自发极化^[105]. 理论分析和计算得到的相图如图 30 所示.

然而, 这些只是理论分析. 由于锰氧化物高的电导率和其他一些困难, 实验上还未能观察到自发电极化, 还有待进一步的研究.

类似的例子还有不少. 这里讨论比较复杂的体系 RMn_2O_5 , 其中电荷有序相以及自旋失错的自旋有序相可能同时对铁电产生起作用^[106,107]. RMn_2O_5 的结构示意如图 31 所示, 其中存在处于氧棱锥体中的 Mn^{3+} 离子($S=2$)和处于氧八面体中的 Mn^{4+} 离子($S=3/2$). 沿着 c 轴, Mn 离子是按 $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}-Mn^{3+}$ 周期循环的, 最近邻相互作用为反铁磁, 因此会导致相邻自旋反方向排列. 由于一个周期中自旋数(Mn 离子个数)为奇数, 因此不能形成完全的反铁磁排列, 从而导致自旋失措出现. 这一系统中公度的磁有序相

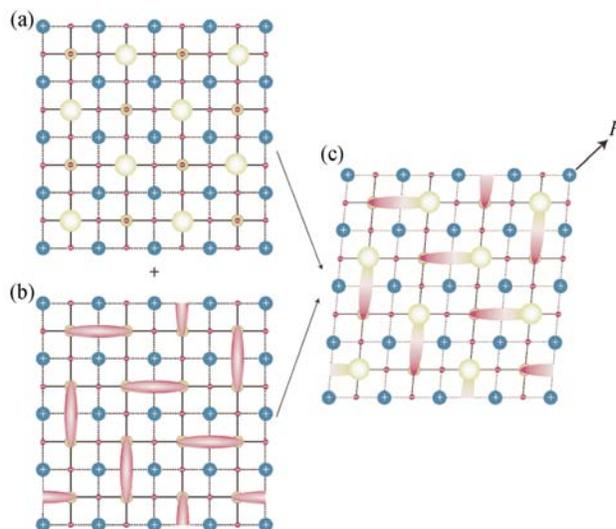


图 29 混合化合价锰氧化物中格点中心的电荷有序相(a)、键中心的电荷有序相(b)以及两者的混合形式(c)的示意图^[106]

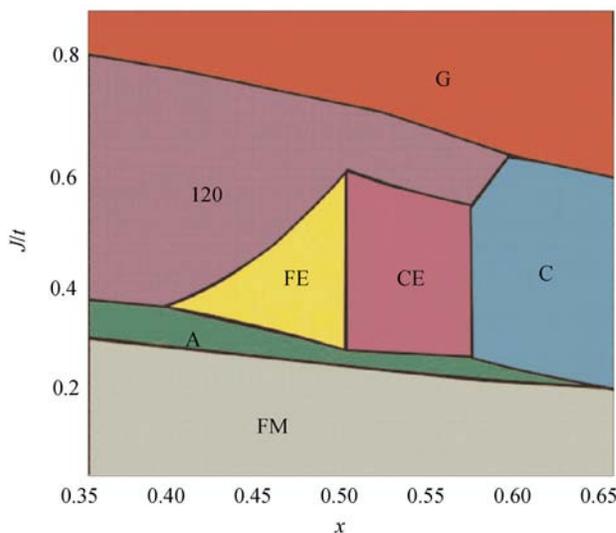


图 30 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ 的理论相图

图中 FM, C, CE 和 A 分别代表铁磁态、C 型、CE 型和 A 型反铁磁态^[106]

由沿 a 轴呈反铁磁的 zig-zag 链(如图 31 中粗线所示)组成. 由于 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子是有序排列的, 而相邻 zig-zag 链的 $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ 离子对自旋基本上是反平行的, 虽然它们的自旋大小不一样. 由于交换能的作用, 相反自旋的离子将会互相靠近, 而自旋平行的离子会互相排斥(图 31(b)). 这样会在 RMn_2O_5 的晶格中形成如图 31(a)中黑色箭头所示的畸变, 导致沿 b 方向的电极化 P_1 ^[106]. 随着温度降低, 在 $T_3=20\sim 25$ K 之下

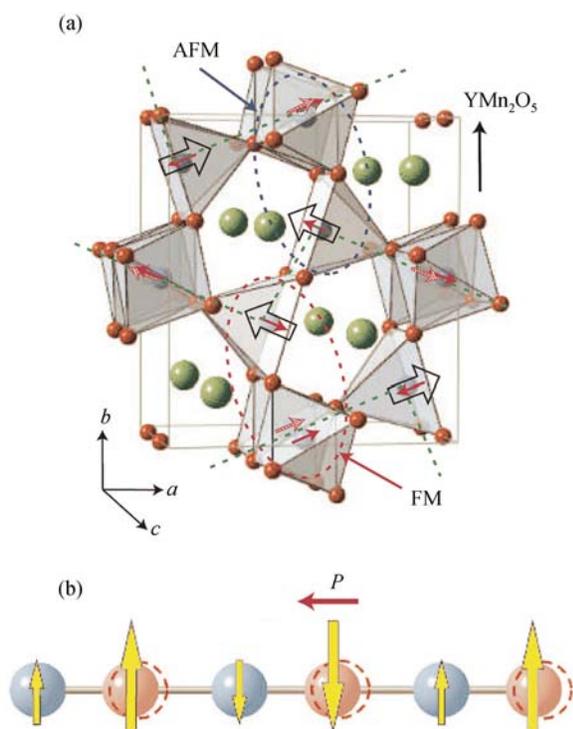


图 31 (a) RMn_2O_5 晶格结构和自旋排列示意图; (b) 电荷有序相中由于交换能的作用, 相反自旋的离子将会互相靠近, 而自旋平行的离子会互相排斥^[12]

磁性会变成非公度的自旋有序相, 每一 zig-zag 链中的 Mn 离子自旋沿 a 方向被调制, 而另外的 zig-zag 链中自旋会朝 b 轴方向微微旋转。这一过程在磁化曲线中表现为在这一温度附近沿 a 和 b 方向的磁极化率分别表现出突然的增加和降低, 如图 32(a)所示。而在低温下, 这样一个过程也同时导致了铁电极化的降低。当温度低于 ~ 15 K 时, 稀土离子 Tb^{3+} 的净自旋会形成螺旋状排列, 也导致沿 b 方向的电极化, 其方向同 Mn 离子导致的极化方向相反, 但数值要比 Mn 离子的电极化大。沿 a 方向的磁场会使 Tb 离子自旋沿 a 方向排列, 使得 Tb 离子导致的极化消失, 导致净电极化的反向, 如图 32(b)所示。

3 多铁性系统中的元激发

凝聚态物理学的一个基本原理是对称性的自发破缺必然伴随有元激发(elemental excitations)的产生^[108]。在传统铁电体中, 位移型结构相变(空间反演对称性的破缺)同一个软声学模(soft phonon)相联系。这一声学模的频率同序参量(也就是极化率)倒数的平方根成正比: $\omega^2 \propto 1/\chi(0)$ 。可以看出, 这一软声子

模同铁电相变点处介电常数的发散以及空间反演对称性破缺直接联系^[6,108]。在磁有序系统中, 伴随着自旋有序化和时间反演对称性破缺, 元激发——自旋波(spin waves)或磁振子(magnons)会出现^[108]。

多铁性体中存在空间和时间反演对称性同时破缺, 而其中晶格自由度和磁性紧密耦合, 这必然会导致多铁性系统中存在复杂的元激发。多铁性系统中, 由于铁电性不仅仅起源于单纯的晶格自由度, 因此其中软声子模的特征不是非常明显。所以在多铁性材料中必然存在一种同晶格自由度(声子)紧密耦合的自旋元激发——电激活的磁振子(electro-active magnon)或电磁振子(electromagnon), 也就是被电场激发的自旋波^[109]。这一元激发在 1970 年就被理论所预言^[109], 但是直到最近才为实验所证实。

如 2.3 节所述, 自旋序导致的铁电性通常发生在非共线螺旋状自旋有序相中。而外加磁场会压制这种自旋有序相, 从而抑制相应的元激发, 也就是电激活的磁振子。材料的元激发同其光学性质之间的联系也相当紧密, 上述过程最终表现在从直流一直到太赫兹频段内反射系数的显著变化。因此, 宽频介电谱对外加磁场的响应可能会提供电磁振子的相关信息。事实上, 实验发现 GdMnO_3 和 TbMnO_3 的介电谱分别在频率 $\nu_0=(23\pm 3)$ cm^{-1} 和 $\nu_0=(20\pm 3)$ cm^{-1} 处出现宽化的类弛豫峰^[110]。这一弛豫峰强度随着温度降低逐渐增加, 但在螺旋形磁相变点处达到饱和, 如图 33 所示。而外加磁场会显著抑制介电常数实部和虚部中表现出来的这种弛豫峰。更有趣的是, 当电磁场的交流电场分量方向从 $e//a$ 变到 $e//b$, 但保持磁场分量方向不变时, 弛豫峰被显著抑制。但是, 如果保持电场分量方向不变, 将磁场分量从 $h//c$ 变到 $h//b$ 时, 弛豫峰保持不变, 如图 33 中的插图所示。以上结果同沿 b 方向传播的螺旋状自旋有序结构相吻合, 表明这一元激发同电场相关, 可能来自于电磁振子的贡献。

除宽频介电谱外, 磁场下远红外透射谱也能给出关于电磁振子的相关信息^[111]。 $\text{Tb}(\text{Y})\text{Mn}_2\text{O}_5$ 在温度高于 41(45) K 时是顺电相, 而在温度低于 24(20) K 时成为铁电相。在 7 K 下, 这两种单晶样品的远红外透射谱在最低声子吸收峰(~ 97 cm^{-1})之下于 7.9(9.6) cm^{-1} 处还存在一强烈吸收峰, 在温度升高超过 24(20) K 时吸收峰消失, 如图 34 所示。同时, 这一吸收峰对电场方向也比较敏感。因此, 可以认为这一吸收峰应该来源于电磁振子的贡献。

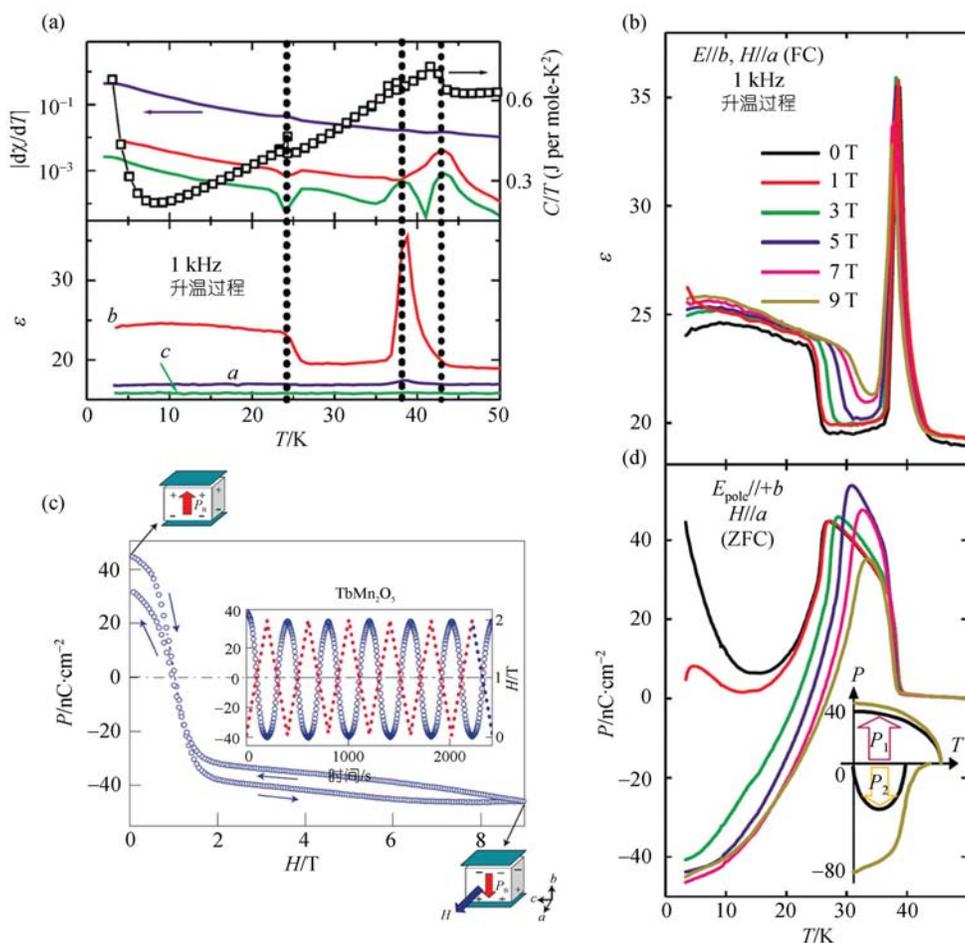


图 32 (a) TbMn₂O₅ 中沿 *a*, *b*, *c* 三个方向的磁化率对温度的导数、介电常数以及比热和温度的关系; (b) 沿 *a* 方向外加磁场下介电常数的同温度的关系; (c) 沿 *b* 方向的电极化同沿 *a* 方向的外加磁场之间的关系, 其中的插图显示了随时间改变方向的交变磁场以及随之改变方向的电极化; (d) 沿 *a* 方向的外加磁场下沿 *b* 方向的电极化同温度的关系^[106]

非弹性中子散射(inelastic neutron scattering, INS) 是研究自旋系统中元激发的最有效方法. 采用这一手段, 实验得到了 TbMnO₃ 分别在顺电相和铁电相下自旋波的色散关系, 分别如图 35(a)和(b)所示^[112]. 在铁电相和螺旋自旋序下存在三个低能量的磁振子, 如图 35(c)所示, 而图 35(d)给出了这三个激发的示意图. 能量最低的磁振子对应于螺旋状自旋序的滑动模式(sliding mode), 而另外两个能量分别处于 1.1 和 2.5 meV 的磁振子对应于螺旋状自旋序中螺旋平面的旋转. 这两个能量较高的磁振子同电极化是互相耦合的, 且其位置同前面介绍的红外透射谱结果相吻合, 应该是声子-磁振子的杂化模, 亦即电磁振子.

还有其他一些实验也证明, 在多铁性系统中存在复杂的元激发模式^[113,114]. 这里不再一一详述. 但

多铁性体中元激发的研究尚处于初级阶段, 其复杂的行为乃至其是否真正存在都还有待更进一步的研究.

4 一些可能的应用及原型器件

多铁性材料具有共存的铁电性和磁性, 是一种新型多功能材料, 提供了同时用电极化和磁化来编码储存信息的可能性. 更有价值的是, 共存的磁性和铁电性之间存在强烈的耦合, 从而可能实现磁性和铁电性的互相调控. 因此, 仅就目前的预测来看, 多铁性材料在传感器、自旋电子学等领域有广阔的应用前景; 许多潜在的应用正随着研究工作的深入而不断揭示出来^[115~120].

最简单和直接的应用是利用电极化(电压)对外

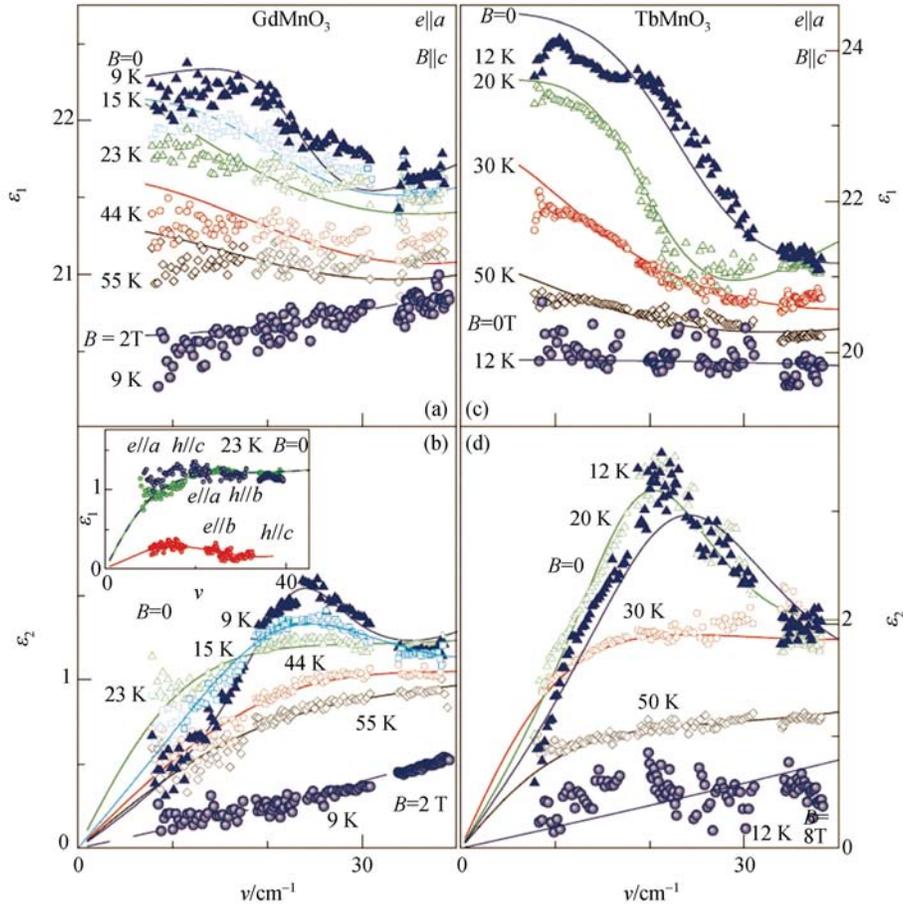


图 33 不同温度和电磁场构形下 $GdMnO_3$ 和 $TbMnO_3$ 的介电谱^[110]

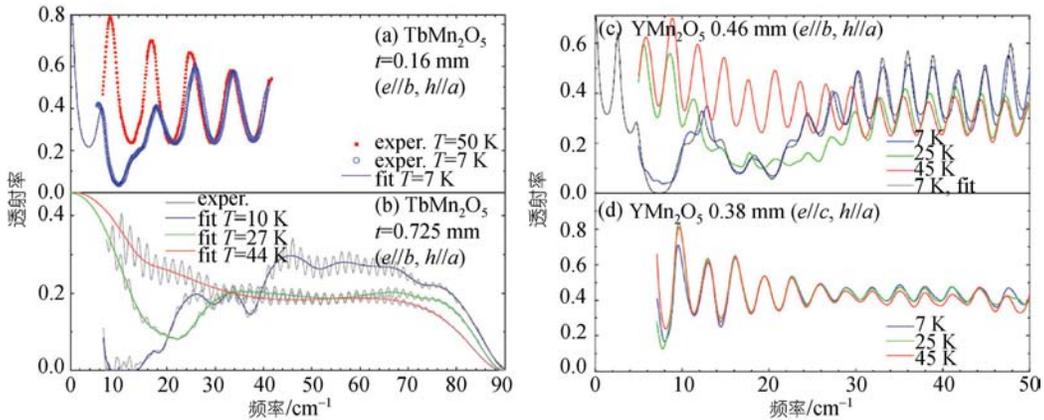


图 34 $TbMn_2O_5$ ((a)和(b))和 YMn_2O_5 ((c)和(d))在不同温度和构形下的远红外透射谱^[111]

加磁场的敏感性来制作磁场传感器，如图 36 所示。这一应用这里不再详述，而其逆过程——外加电场或电极化的改变对系统磁矩的影响，似乎更具吸引力。遗憾的是，目前几乎所有的单相多铁性材料都是反

铁磁的，不表现出宏观磁矩或者宏观磁矩很小，外加电场或电极化的改变即使导致磁化方向的变化，在宏观上也难以体现出来。因此，反铁磁状态对外加电场的响应很难监测。

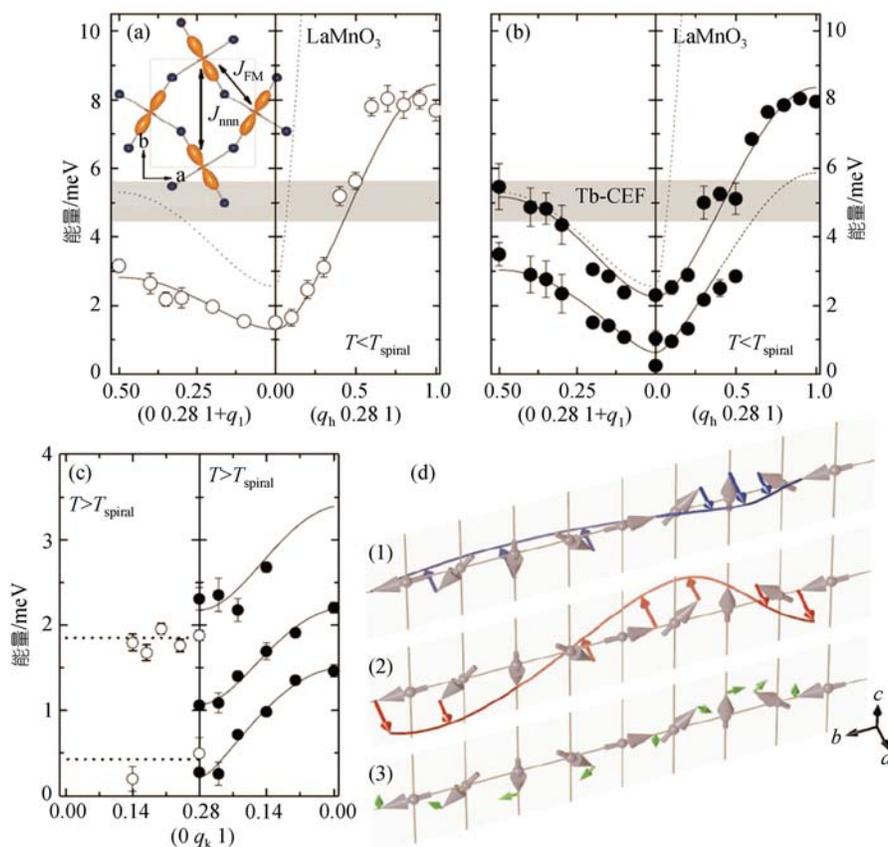


图 35 (a)和(b)分别为 TbMnO₃ 中顺电相和铁电相下由非弹性中子散射实验得到的自旋波色散关系, 图中虚线是 LaMnO₃ 的色散关系, 以便比较; (c)为两种相下的元激发谱, (d)为铁电相下螺旋状自旋序的三个磁振子模式的示意图^[112]

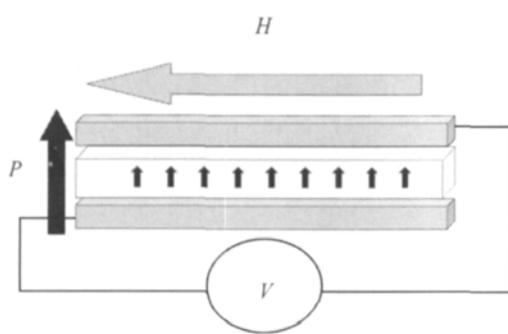


图 36 采用多铁性材料测量磁场的示意. 图中中间层(白色区域)为多铁性材料层, 而上下两层(灰色)为铁磁金属. 外加磁场在多铁性材料中产生垂直于磁场方向的极化, 从而得到了一个电压

Ramesh 等提出可以利用反铁磁对铁磁的磁钉扎(magnetic pinning)来实现对这一效应的观测. 他们指出可以在反铁磁的多铁性材料薄膜上生长一层软磁材料(非常类似于 GMR 器件——自旋阀中的情况), 结构如图 37 所示. 由于磁钉扎效应, 外加磁场导致

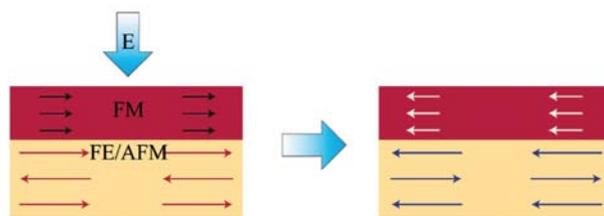


图 37 反铁磁-铁电多铁性材料薄膜上生长一层软铁磁材料. 这样多铁性材料会对铁磁层产生磁钉扎效应. 而外加电场导致多铁性材料磁性的改变通过磁钉扎效应会使铁磁层磁化反向^[115]

反铁磁多铁性材料磁矩改变, 由此导致软铁磁层磁化方向改变, 从而实现信息的读取^[115].

基于这一想法, 有人在(0001)方向外延生长的 YMnO₃ 薄膜上生长一层 NiFe 合金薄膜, 观测到 YMnO₃ 薄膜的反铁磁性的确对 NiFe 合金磁矩(亦即永磁合金 Py)起到了钉扎和交换偏置(exchange bias)作用^[116]. 考虑到多铁性材料中铁电性与磁性总是存在一定程度的耦合和调控, 反铁磁性和铁电性的耦

合必然会影 响铁磁层的性质, 因此研究者认为电场应该会影响反铁磁对铁磁层的交换偏置. 实验首先采用 Cr_2O_3 这一表现出磁电耦合效应但不是多铁性材料的反铁磁体作为钉扎层, 制备 Cr_2O_3 /铁磁合金双层结构^[117]. 采用 YMnO_3 这一多铁性体作为钉扎层的交换偏置系统 $\text{Pt}/\text{YMnO}_3/\text{Py}$ (结构如图 38(b)中的插图所示) 表现出更为显著的性质^[118], 如图 38 所示. 图 38(a) 是不同外加电场下系统于 2 K 时的磁滞回线. 可以看到在外加偏置电场 $V_c=0$ 时, 回线明显偏离中心, 表明存在一个大约为 60 Oe (1 Oe=79.58 A/m) 的偏置磁场. 而随着温度增加, 系统磁矩迅速下降, 偏置场也随之下降, 如图 38(a) 中的小图所示. 这可能是由于 YMnO_3 具有很低的面内磁晶各向异性 (magnetic anisotropy) 所致. 外加电场使得 $M(H)$ 回线偏置逐渐消失, 当外加电场增加到 1.2 V 时, 回线变成了完全中央对称形状. 这一过程表明, 适当强度的电场可以导致 Py 磁化反转. 如图 38(b) 所示, 在 3 kOe 的磁场下将样品冷却到 2 K 之后, 于 -100 Oe 磁场下测量系统的磁矩, 可以发现随着外加电场增加, 系统磁矩反向. 这一实验表明, 通过这样一个耦合系统能够实现电

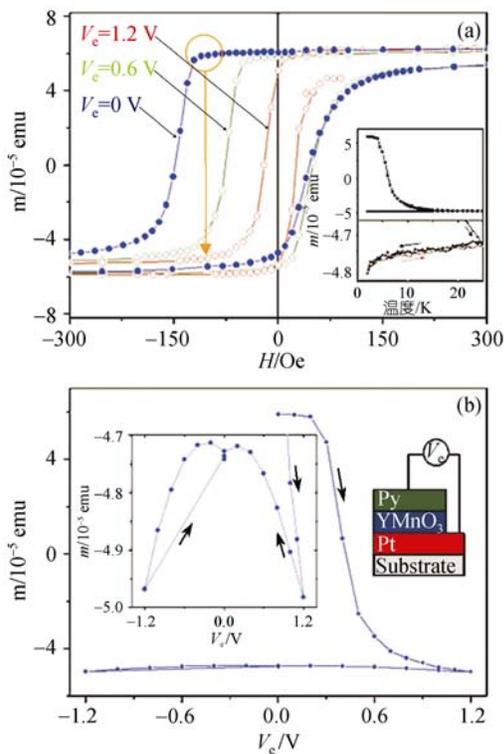


图 38 (a) $\text{Pt}/\text{YMnO}_3/\text{Py}$ 结构在不同外加电场 V_c 下的 $M(H)$ 回线, 插图给出了磁化强度同温度的关系; (b) 磁化强度同外加电场 V_c 的关系, 插图给出了系统结构示意图^[118]

场对磁矩方向的调控. 应注意到, 如果再减小甚至改变外加电场的方向却不能使磁矩还原.

外加电场对系统的输运性质也有很大的调控作用. 图 39 所示为 5 K 下不同外加电场下系统的各向异性磁电阻效应 (anisotropic magnetoresistance effect, AMR), θ 是外加磁场同测量电流方向之间的夹角. 可以发现, 当外加电场增加时, ~ 270 K 附近出现一额外的电阻极小. 这是因为外加偏置电压使得共轴交换偏置能量势垒降低^[118].

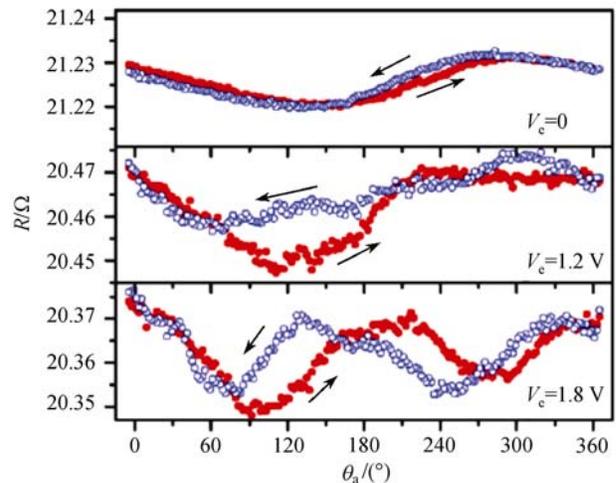


图 39 不同外加电场 V_c 下 $\text{Pt}/\text{YMnO}_3/\text{Py}$ 结构的各向异性磁电阻效应^[118]

最近, 铁电随机读取存储器取得了很大进展, 读写时间缩短到 5 ns, 存储密度达到了 64 Mb. 然而有一个重要的问题——非破坏性读取问题, 还没得到解决. 而恰恰相反, 磁随机存储器 (MRAM) 的读取是非破坏性的, 但由于其读取时间较慢以及磁写入所需功率较大等缺点, 最近的发展不是很快, 直到 2006 年 Freescale 公司才宣布研制成功一很小容量的 MRAM 用于测试. 多铁性材料的出现使得联合 FeRAM 和 MRAM 各自优点——低功率电写入操作和非破坏性磁读取操作成为可能. 因此有可能同 EEPROMs (electrically erasable programmable read-only memories) 等竞争. 最近, 法国 Fert 教授 (GMR 效应的发现人, 2007 年获得 Nobel 物理学奖) 研究组采用多铁性材料 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$ (LBMO) 超薄薄膜材料作为磁隧道结 (magnetic tunneling junction, MTJ) 中绝缘层 (barrier), 发现这一系统的电阻表现出四态行为^[119]. 该隧道结分别采用磁性的 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 和非磁性金属 Au 作为底电极和上电极, 其结构和能级示

意图如图 40 所示. 2 nm 厚的 LBMO 薄膜仍然保持铁电性和铁磁性, 如图 41 所示. 该结构表现出正常的隧道磁电阻效应, 即当底电极 LSMO 和绝缘层 LBMO 的磁化方向一致时, 系统具有较低的电阻率; 而当两者磁化方向相反时, 电阻率较高(图 42).

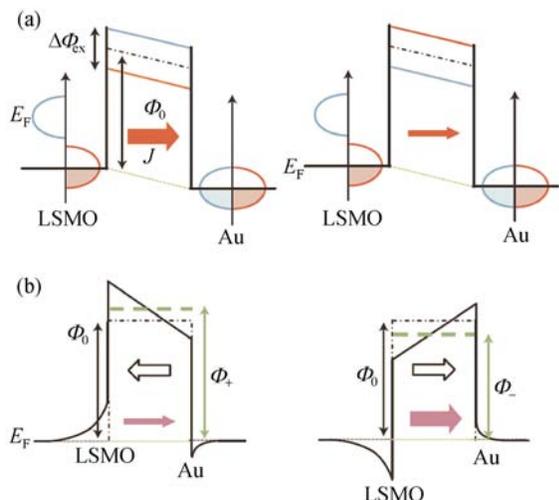


图 40 各种情况下 LSMO/LBMO/Au 结构的能量示意图^[119]

除了多铁性 LBMO 薄膜绝缘层的磁化行为能影响隧道结的电阻之外, 其铁电行为也能影响隧道结的电阻, 使隧道结表现出较大电致电阻效应. 图 43(a) 是这一系统的 $I-V$ 特性曲线, 可以看到很清楚的回线特征: 当外加电场从 +2 V 到 -2 V 时隧穿电流 I 较小.

因此外加电场会对系统的 TMR 效应有很大影响, 如图 43(c)所示. 施加正方向电场 +2 V 后, 隧道结电阻会较高. 这样, 在这一系统中就实现了电阻四态系统, 如图 43(d)~(g)所示, 可以在其中实现信息存储.

5 铁性磁涡旋系统的研究

铁性材料(即铁磁材料、铁电材料和铁弹材料)的特性分别基于磁矩、电极化和弹性形变的“形成畴”(forming domains)特性. 这种特性使得这些材料在技术上非常重要, 如在数据存储中用作铁电记忆装置或用作写在硬盘上的铁磁畴. 最近, 根据磁涡旋(vortices 或 toroidization)的有序排列又提出了第四种形式的铁性, 铁性磁涡旋(ferrotoroidicity).

原子自旋或轨道电流导致的磁涡旋会产生一涡旋矩(toroidic moment), 这一特性矩可用时间上奇异的极化矢量 $T = 1/2 \sum_i r_i \times S_i$ 来描述, 其中 S_i 和 r_i 分别为第 i 个磁矩及其位置矢量, 而且这一矢量在时间反演和空间反演下都会反向(改变符号). 最简单的磁涡旋如图 44(a)所示: 一个圆环面上套有电流线圈, 而每个电流线圈都对应着一磁矩. 这一系统会表现出一个垂直于圆环面的磁涡旋矩 T (如图中绿色箭头所示). 涡旋矩具有内在的磁电耦合效应, 在图 44(a)所示的系统中, 圆环面所在平面内的磁场 H (如图 44(b)所示)会导致沿平面内某一方向上环状电流的聚集, 导致沿这一方向的电极化 P . 这也是磁涡旋系统目前

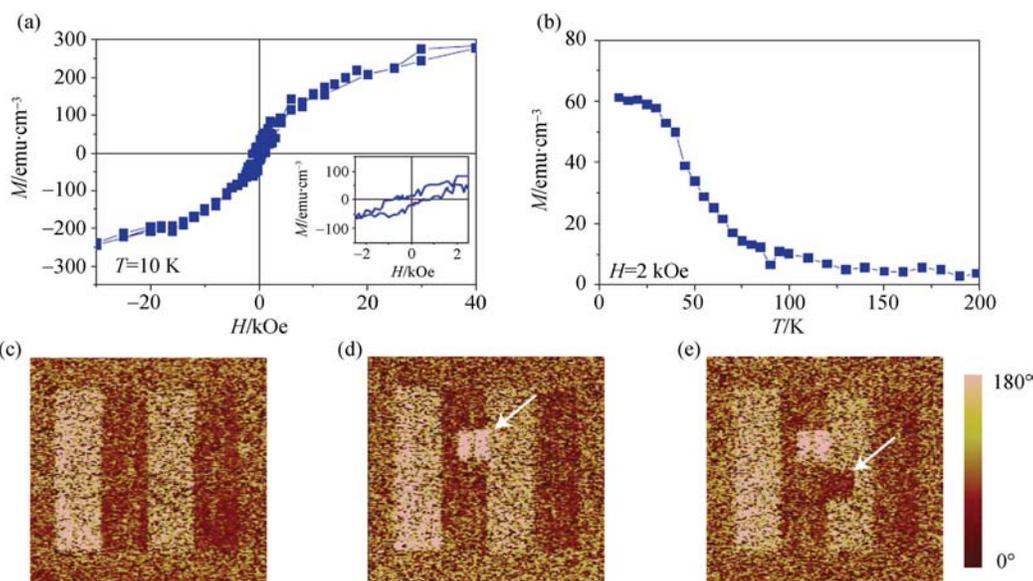


图 41 2 nm 厚的 LBMO 薄膜磁滞回线回线(a)、磁化强度同温度的关系(b)以及不同条件下的 PFM 图像((c)~(e))^[119]

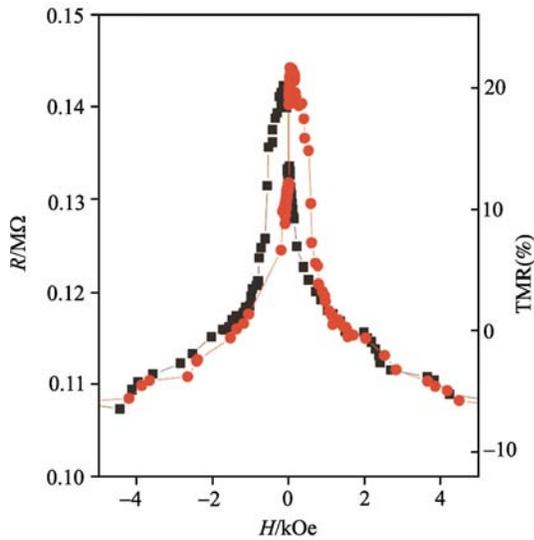


图 42 LSMO/LBMO/Au 结构的隧道磁电阻效应^[119]

得到重视的原因之一。

磁涡旋矩有序排列的系统就是铁性磁涡旋系统。涡旋矩 T 可以作为铁性磁涡旋的序参量，并且还能导致不同的直流或光学磁电效应。也有研究者采用涡旋矩

描述多铁性材料中电极化和磁性序参量的耦合^[8,25]。一般具有铁电性和铁磁性的多铁性系统中 $T \propto P \times M$ ，但实际上不一定需要铁电性和铁磁性才能产生宏观的 T 。例如，GaFeO₃ 是一典型的铁性磁涡旋系统，具有沿 b 方向的电极化。但实际上相邻两 Fe 离子的位移是相反的，只是数值不一样，因此宏观上仍然表现出电极化，可以视为一种亚铁电体。而 Fe 离子自旋呈现亚铁磁排列，易磁化轴是 c 轴(如图 45 所示)，因此表现出宏观的 T ^[8,25]。这表明 P 和 M 的耦合以及宏观的 T 不一定需要宏观的 P 和 M 同时存在。这也是目前将反铁磁性和反铁电性等情况包括在多铁性这一概念中的原因。而铁性磁涡旋同多铁性材料之间的关系目前还没有统一的认识，两者的定义也还有模糊之处。如铁性磁涡旋系统 GaFeO₃，也有研究者认为它是一种多铁性材料。这些都还需要进一步的研究。

涡旋矩，也就是 P 和 M 的耦合，会导致光学磁电效应(optical ME)，包含两类效应。一方面，它会导致与光波极化方向无关的二色性或双折射效应(图 45(c) 所示)，与起源于同光波极化方向相关的 Farady(Kerr)

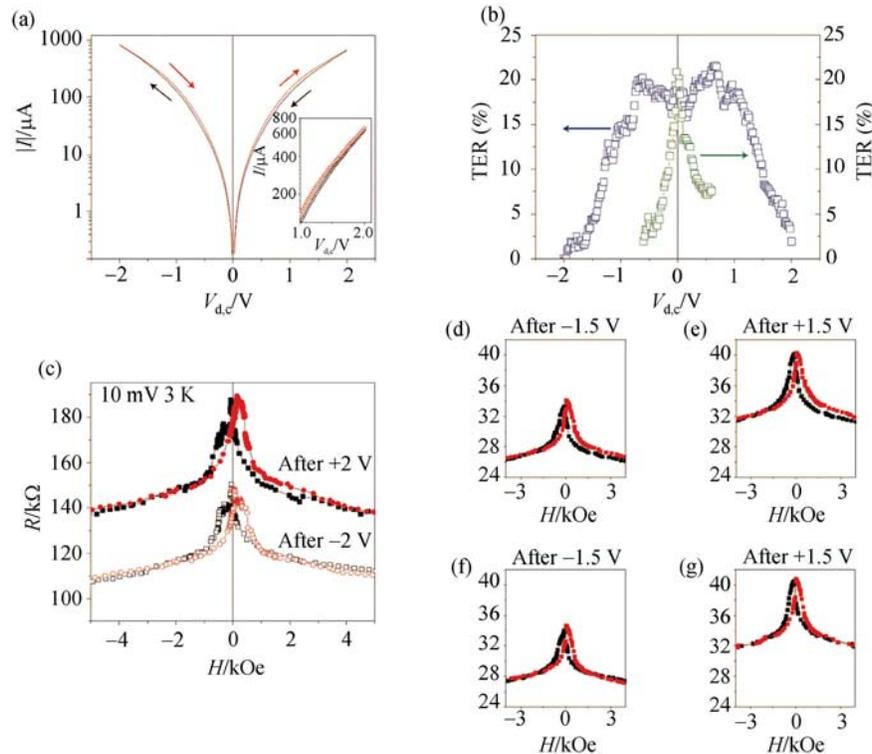


图 43 (a) LSMO/LBMO/Au 结构的隧道电流同外加电场的关系，箭头标示出了施加电场的顺序；(b) 为根据这一关系计算得到的隧道电致电阻效应以及隧道磁电阻效应同外加电场的关系；(c) 为施加 +2 V 和 -2 V 电场后样品的隧道磁电阻效应；(d)~(g) 为这一结构中得到的四种电阻态^[119]

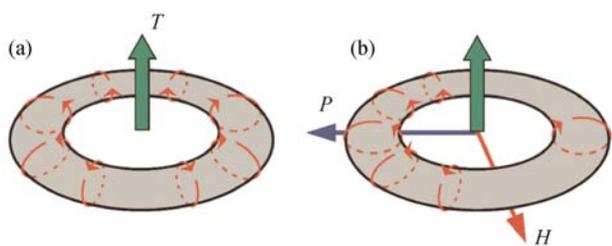


图 44 磁涡旋矩示意图

具有奇数个电流线圈的圆环面会导致一个垂直于圆环面的磁涡旋矩,如图(a)所示. 这样一个系统中如图(b)所示的外加磁场 H 会将电流线圈推向一边,从而导致电极化 P ^[125]

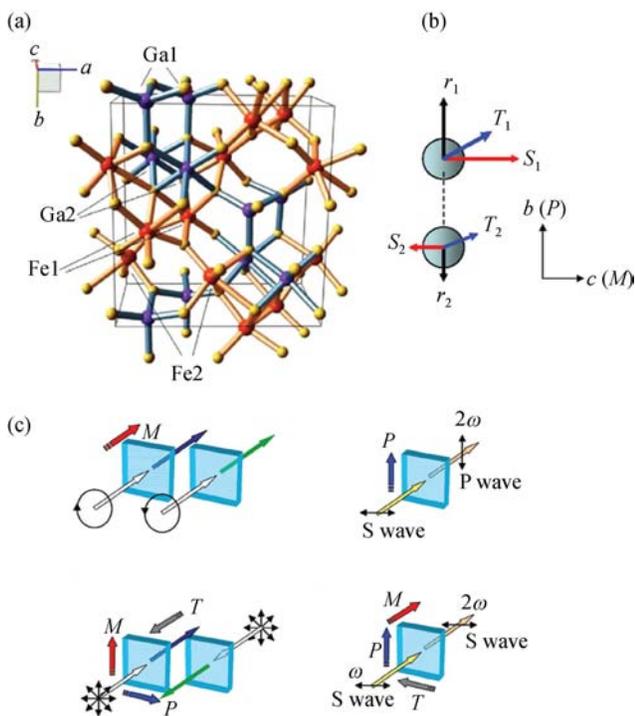


图 45 (a)和(b)分别为 GaFeO_3 的结构和磁涡旋矩 T 的示意图; (c)为各类磁光效应的示意图^[8]

旋转不同,可能来源于ME效应在光频范围内由光波的磁场分量导致的极化(电场). 另一方面,在多铁性材料中还存在二阶非线性光激活效应(second-order nonlinear optical activity). 二次谐波效应是指晶体中频率为 ω 的电磁场(入射光) E 会导致频率为 2ω 的电极化 P , 而这一电极化又会作为源释放出倍频的光波,可表示为 $P(2\omega) = \epsilon_0 \hat{\chi} E(\omega)E(\omega)$, 其中 $\hat{\chi}$ 是二次谐波极化率. 由于存在 T , 除了沿 P 方向极化的二次谐波光外,还能激发沿 T 方向极化的二次谐波光,如图45(c)所示. 因此沿 T 方向极化的入射光能产生沿 P 和 T 方向极化的两种二次谐波(second harmonic genera-

tion, SHG). 这一效应具有潜在的应用价值,但目前相关研究工作还很少. 有意思的是,这一效应可以用来探测铁性磁涡旋以及多铁性系统中磁畴和铁电畴之间的耦合,而利用其他技术实现这一点却并不容易.

从对称性的角度来看,所有物理系统都能用其在空间和时间反演对称性下的变化特性来表征. 前面也提过,铁电性和铁磁性分别对应于空间反演和时间反演下变化符号,而铁弹性在空间和时间反演下都不变化,如图46所示. 从这一角度看,为了将这一表格填满,就必须存在一种在时间和空间反演下都变化的铁性系统,而铁性磁涡旋正是这样一种铁性系统. 因此有研究者将铁性磁涡旋归为基本铁性的一种. 而我们前面所讲的多铁性系统同时具有两种序参量,其中一种破坏了时间反演对称性,而另外一种破坏了空间反演对称性,因此也是时间和空间不对称的. 从这一点上看,铁性磁涡旋同多铁性系统有内在的联系,这也是这一系统引起注意以及我们将其作为本文一节的原因.

	空间	不变	变化
时间		不变	变化
不变	铁弹性 	铁电性 	
变化	铁磁性 	铁性磁涡旋 	

图 46 各种铁性序中时间和空间反演的关系^[125]

类似于铁弹性通常与铁电性相联系,由于铁性磁涡旋需要有磁矩(自旋)的涡旋状排列,因此通常与反铁磁性联系在一起. 图47是几种典型的磁矩反铁磁排列示意图. 从图中可以很清楚看出, (a)和(b)具有大小相同但方向相反的环状矩,而(c)中的反铁磁排列也会出现环状矩,但(d)所示的自旋排列则不会出现环状矩.

除 GaFeO_3 外,典型的铁性磁涡旋系统还有 LiCoPO_4 和 LiNiPO_4 ^[121~125]. 以前一材料为例, LiCoPO_4 在顺磁态下具有空间群 mmm 的橄榄石结构,

具有磁矩的 Co^{2+} 离子处于 $(1/4+\varepsilon, 1/4, -\delta)$ 位置, 其中 ε 和 δ 是空间群允许的小位移, 如图 48 所示. 在 21.9 K 之下, Co 离子自旋沿 y 方向形成反铁磁结构, 空间群变为 mmm' ^[121]. 但最近的中子散射实验证明, Co 离子自旋会偏离 y 轴一个很小的角度 $\varphi = 4.6^\circ$, 如图 48(a) 所示^[122], 空间群相应变为 $2'$. 这一体系中不存在螺旋状磁结构, 所有自旋反平行排列 $S_n \parallel (0, \cos\varphi, \sin\varphi)$, 沿 y 方向还表现出很弱的铁磁性. 按照涡旋矩的定义, 图 48(a) 中各个离子的自旋在 xz 平面内(图 48(b)). 虽然 2 和 4 离子同 1 和 3 离子的贡献正好相反, 但由于 $r_{1,3} > r_{2,4}$, 因此 1, 3 离子顺时针的贡献要大于 2, 4 离子逆时针的贡献, 因此系统表现出垂直于 xz 平面的净涡旋矩 T_y . 而 S_x 或 φ 的符号改变会导致反铁

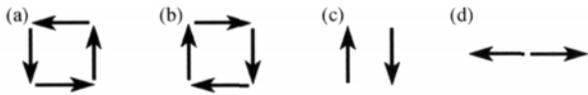


图 47 同磁涡旋有关的几种自旋排列

(a)和(b)具有大小相同但方向相反的磁涡旋矩, 而(c)中的反铁磁排列也会出现磁涡旋矩, 但(d)所示的自旋排列则不会出现磁涡旋矩

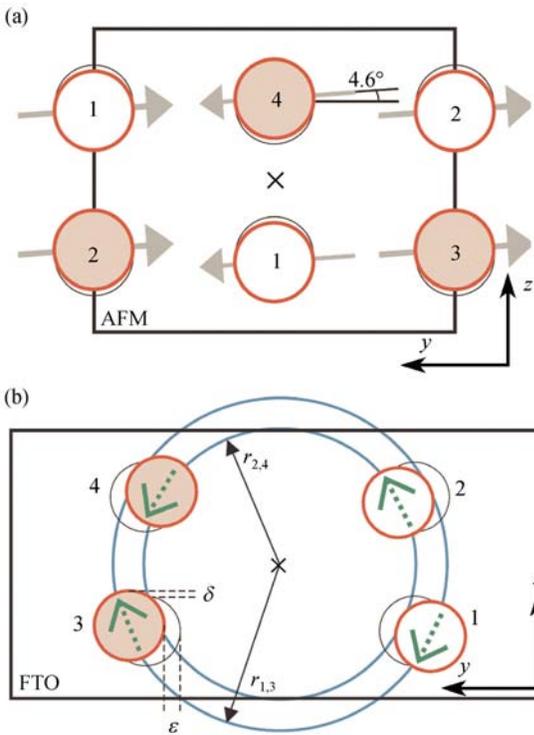


图 48 LiCoPO_4 基态下 Co^{2+} 离子在 yz 平面(a)和 xz 平面(b)内的自旋排列示意图

图中实心圆和空心圆分别代表处于 $x \sim 3/4$ 和 $x \sim 1/4$ 位置上的 Co 离子, 而灰色箭头代表其自旋方向^[125]

磁或铁性涡旋矩序参数($\pm I, \pm T$)的反转. 共振 X 射线散射等实验已经证实这一排列和铁性涡旋矩的存在^[124]. LiNiPO_4 系统的情况完全类似, 只不过其自旋沿 z 方向排列^[123].

这两个铁性磁涡旋系统表现出很大的磁电耦合效应^[123]. 按照对称性分析, 低温下其磁基态的对称性允许存在线性磁电耦合效应, 其中 LiNiPO_4 系统磁电耦合张量 α 有两个非零分量 α_{xz} 和 α_{zx} (LiCoPO_4 的情况完全类似, 将 z 改为 y 即可)^[123]. 图 49 是 LiNiPO_4 系统在磁相变温度 ~ 20 K 以下沿 z 方向的电极化与沿 x 方向外加磁场的关系. 可以看到, x 方向的磁场导致了 z 方向的极化. 更有趣的是, 在磁相变温度附近这一关系还表现出蝴蝶状曲线(butterfly loop). 而随着温度进一步降低这一曲线逐渐消失. 蝴蝶状曲线通常对应自发矩的出现(如在典型的铁电和铁磁系统中), 因此这一现象也间接证明了净涡旋矩的存在^[123].

铁性系统最重要的一个特征就是畴和畴界的存在. 虽然铁性磁涡旋同反铁磁性联系在一起, 但由于两者具有不同的对称性, 因此会导致铁性磁涡旋系统中出现独立于反铁磁畴的铁性磁涡旋畴. 但铁性磁涡旋系统的畴结构一直没被观测到. 直到最近, 研究者通过光学手段在 LiCoPO_4 观测到与反铁磁畴共存的铁性磁涡旋畴结构, 这给铁性磁涡旋提供了最有力的证据^[125]. 在 LiCoPO_4 中, 反铁磁序使对称性从 mmm 降低为 mmm' , 因此会形成两类反铁磁畴($\pm I$). 而沿 y 方向的弱铁磁序进一步使对称性变为 $2'mm'$. 但由于弱铁磁序同反铁磁序参量一对一耦合在一起, 因此不会表现出铁磁的畴结构. 自旋绕 x 轴的旋转使得对称性变为 $2'$, 对称操作数目减为 2, 因此对应着两类铁性磁涡旋的畴($\pm T$).

综合来看, 这一系统中可能观测到两种反铁磁畴和两种铁性磁涡旋畴. 如前所述, 二次谐波是观测这类系统中畴结构的有力工具. 在一阶近似下, 序参量 O 的变化会导致二次谐波极化率 $\hat{\chi}$ 的反向, 因此相反的两个畴其二次谐波光会有 180° 的相对相移, 从而可以区分畴和畴界. 另外, 因为每一种铁性序会以不同的方式影响对称性, 从而影响到 $\hat{\chi}$, 因此可以通过二次谐波光极化方式的不同来研究各种铁性的畴结构.

采用接近单反铁磁畴的 $\text{LiCoPO}_4(100)$ 取向单晶样品, $\hat{\chi}_{zz}$ 分量的二次谐波光成像图如图 50(a)所示,

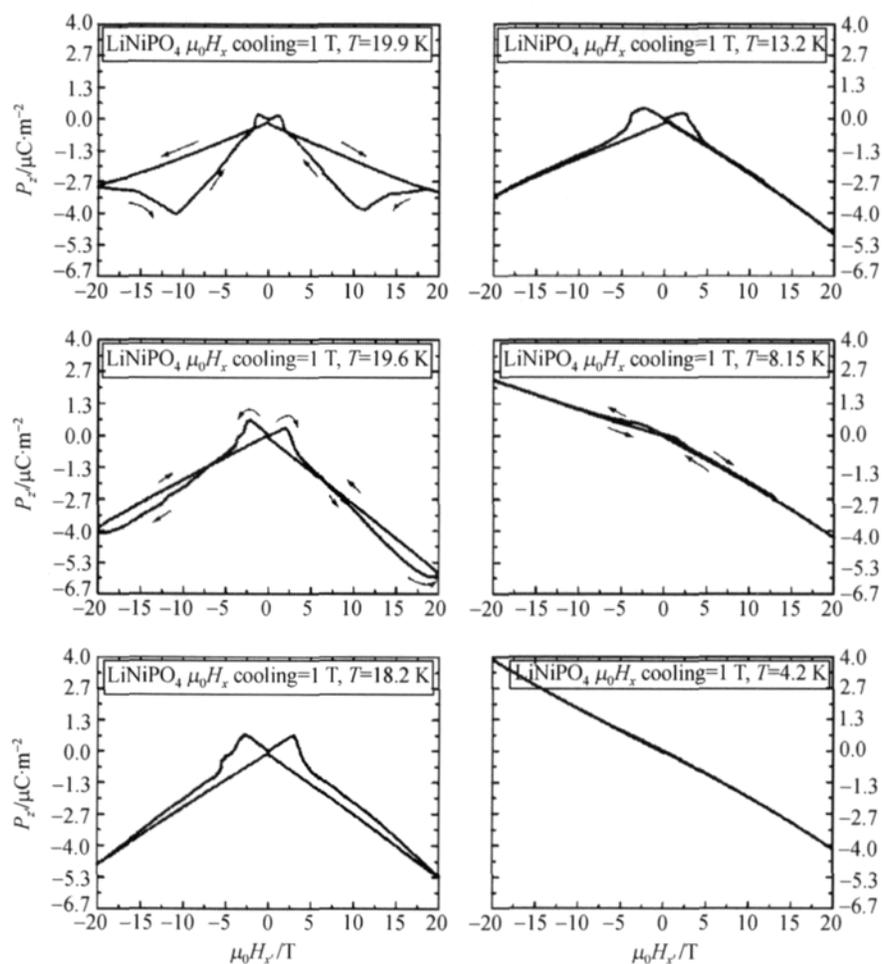


图 49 LiNiPO₄ 系统在磁相变温度附近电极化同磁场 H_x 的关系^[123]

图中可以清晰地看到左下角存在一个反铁磁畴和畴界(图中黑线所示), 其余部分均为单一的反铁磁畴(中央附近深黑色区域是样品破损区域). 而 $\hat{\chi}_{yyz}$ 和 $\hat{\chi}_{zyy}$ 分量的二次谐波光图像则表现出完全不同的图案. 从 $\hat{\chi}_{yyz} + \hat{\chi}_{zyy}$ 分量二次谐波光成像(图 50(b))可以看出, 即使在单一反铁磁畴内也还存在明暗对比的图样, 表明还存在其他铁性序的畴结构. 而二次谐波光的极化方向沿 x 轴反转 90° (亦即变为 $\hat{\chi}_{yyz} - \hat{\chi}_{zyy}$) 导致明暗区域的反转, 如图 50(c) 所示. 这一反转只可能来源于两种不同铁性序的二次谐波干涉. 研究人员因此认为这一额外的畴结构应该来源于铁性磁涡旋有序相. 根据以上分析得到的畴结构如图 50(d) 所示. 这一样品中存在三个畴: 最大的畴(反铁磁, $+l$; 铁性磁涡旋矩特性, $+T$; 标示为“++”)以及 $(+l, -T)$ 和 $(-l, +T)$ ^[125].

6 存在的问题和结语

近几年对多铁性材料的研究热潮导致对多铁性物理的深刻理解并成功探索可能的应用. 相继发现一些新的多铁性材料以及观测到很强的铁电/磁性耦合或调控效应, 一些物理新机制也被提出来解释多铁性及其中的效应. 然而, 相比于研究工作取得的成果, 所揭示的问题和挑战似乎更多. 我们进行一些初步的归纳, 虽然未必全面, 却希望可以引发更广泛和深入的实验和理论研究工作:

(1) 多铁性——铁电性和磁性共存机制问题. 虽然目前发现了如上所述的几种机制来实现铁电性和磁性在单相材料中共存, 但其中仍然存在很多问题, 尤其是在螺旋状自旋序导致的多铁性系统中还有很多基本问题. 首先, 螺旋状自旋序导致铁电性的微观机制还没得到真正的解决. DM 相互作用是否是最重

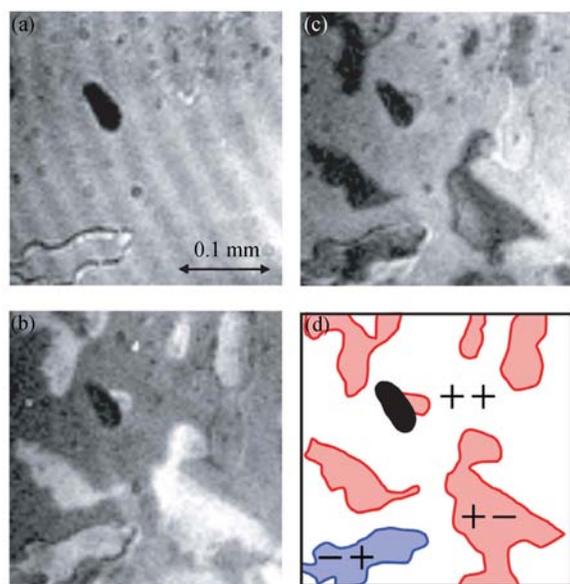


图 50 一个接近单反铁磁畴的 $\text{LiCoPO}_4(100)$ 样品在 10 K 下采用二次谐波光成像得到的铁性磁涡旋矩特性畴的图像

(a), (b)和(c)分别是采用 2.25 eV 的二次谐波光 χ_{zz} , $\chi_{yy}=\chi_{xy}$ 和 $\chi_{yy}=-\chi_{xy}$ 得到的图像, 图中左下角的黑色线条是唯一的反铁磁畴壁。(d)是根据以上各图得到的这一样品中各种畴的示意图, 分别为最大的畴(反铁磁, $+I$; 铁性磁涡旋矩特性, $+T$; 标示为“++”)以及 $(+I,-T)$ 和 $(-I,+T)$ 。所有图中中心附近的一块黑色区域是样品破损区域^[125]

要的作用? 在定量上是否能够解释多铁性以及在其中发现的铁电性同磁性之间的强烈耦合? 螺旋状自旋序相对铁电性是必须的吗(如在 RMn_2O_5 中的情况)? 是否还存在其他能导致铁电性的自旋序? 这些重要的物理问题都还有待进一步的研究。如中国科技大学的何立新研究组通过第一性原理计算认为, 在 RMn_2O_5 中的不考虑自旋-轨道耦合效应以及非共线的自旋序也能出现铁电极化, 因此他们提出其中的铁电性仅仅是来源于一种非中心对称的自旋序^[126]。目前看来, 多铁性一定要具有铁电性, 也就是说要有非对称中心。因此似乎只要能破坏中心对称的磁性结构应该都会产生一定的铁电性。接下来的理论和实验工作一方面应该在上述已知的框架下寻找新的材料, 另一方面也需要寻找新的能破坏中心对称的磁性结构或磁性材料。另外, 自然界有一类铁电体是含质子的化合物, 包括一些磷酸盐, 甚至含结晶水。其铁电性的产生是由于质子在两个能量等价位置来回隧穿, 从而形成电偶极矩。我们称之为质子型铁电体。目前还没有对这类铁电体做多铁研究。所以将多铁性推广到这类系统应该是创新性的。

(2) 电荷有序相导致的铁电性中也存在很多问题。这一机制首先还只有一个简单的物理图像, 即使定性的描述也还没有统一的认识。而正如文中所述, 虽然理论分析预言 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 和 $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中存在铁电性, 但迄今为止实验上还未能直接观测到铁电性, 所以这两类材料是否是铁电体也还有待进一步的研究。对 LuFe_2O_4 中非中心对称的电荷有序相导致电偶极矩和净极化的出现的机制还没有明确的认识。我们知道, 在 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 和 $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中存在各种能量尺度上接近的相互作用的竞争, 可以说正是这种竞争导致了锰氧化物中两种电荷有序相(格点中心和键中心电荷有序相)的竞争共存和净极化的出现。从这一点上看, 我们认为在 LuFe_2O_4 系统中应该也存在各种相互作用和电荷有序相的竞争共存, 而这类竞争对其铁电性以及庞磁电容(介电)效应应该起了重要作用。对它的理论描述应该注意这一点。

(3) 多铁性系统中的复杂元激发的问题。按照凝聚态物理学的基本原理, 在多铁性材料中应该存在元激发。但文中所述的电磁振子还存在很多问题和争议。多铁性系统中同铁电性和磁性相耦合的复杂元激发, 从基本的定义到具体的表现都还需要更进一步的研究。

(4) 虽然已经发现了若干多铁性材料, 但其中大部分材料的磁化和铁电极化都很小。例如, 铁电极化比典型的铁电材料要小一到两个数量级, 这样小的铁电性无法付诸实际应用。而其磁序一般表现为反铁磁性或弱磁性, 也严重阻碍实际应用。更为严重的是, 目前发现的多铁性材料绝大部分只在极低温下才表现出铁电性和磁性的共存, 这给实际应用带来了巨大的困难。目前迫切需要寻找室温下表现出较大磁矩和铁电极化的材料。一方面要深入研究现有机制, 探讨现有机制下室温多铁性出现的可能性; 另一方面也还需要寻找新的多铁性的机制。

(5) 多铁性系统中铁电性和磁性之间的互相调控问题是多铁研究的本征问题。虽然在一些多铁性材料中已经发现磁场导致电极化方向改变的效应, 但只有极少数材料表现出磁场导致电极化反向的过程, 而这一过程在实用中有很大的优点。另一方面, 相反过程——电场对系统磁化的影响, 也只在极少数材料中被发现, 而且效应也不显著。因此需要寻找存在铁电性和磁性之间互相调控更加显著的材料, 这也需要寻找新的多铁性以及铁电性与磁性之间互相调控的

机制. 日本东京大学 Tokura 教授参照庞磁电阻锰氧化物中在双量子临界点附近可以实现很大的庞磁电阻效应这一思路, 提出在多铁性系统中, 也可以在多铁性(铁电性)到顺电相的双临界点附近的体系中, 应该也能得到很大的铁电性与磁性之间的调控效应^[8]. 我们认为, 系统中显著的各种性质间的调控效应需要能量尺度上接近的多种相互作用间的相互竞争, 寻找铁电性和磁性之间显著的互相调控也应该从这方面着手.

(6) 人工结构中的多铁性问题. 由于实验技术的不断提高, 目前凝聚态物理学和材料科学研究领域更多地拓展到各种人工结构, 诸如超晶格等的制备和物理性质研究. 人工结构材料可以不受一些自然条件的限制, 表现出一些新的物理现象. 例如, 已经有人提出在 Fe/BaTiO₃ 超晶格结构中可以实现电场对

磁化的调控^[127]. 而采用三种不同的材料, 如 LaAlO₃/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/SrTiO₃ 的超晶格结构可以在界面处得到铁电极化^[128,129], 但其中的物理机制还远不清楚. 可以预期在人工结构材料中将会得到新的多铁性系统以及磁性和铁电性之间调控的新机制.

(7) 铁性磁涡旋系统的研究. 关于铁性磁涡旋系统目前还存在很大的争议. 首先, 是否将其作为一种基本的铁性还存在争议. 而更为基本的这类系统的定义也还没有完全确定^[130]. 铁性磁涡旋系统与多铁性系统的关系及其在实验上的特性也还需要更多的研究来表征.

总的来说, 由于多铁性材料中同时存在铁电性和磁性, 使得这一体系有很大的应用前景, 得到了很大的重视. 这一体系的研究也必然推动对铁电性、磁性以及强关联电子体系的研究.

致谢 本文的撰写得到南京大学闵乃本教授和邢定钰教授的指导. 清华大学南策文教授、中国科学技术大学李晓光教授、浙江大学陈湘明教授等对本文的撰写也给予了很大支持. 在此一并表示感谢!

参考文献

- Ziese M, Tohornton M J. Spin Electronics. Berlin: Springer, 2001
- Prinz G A. Magnetoelectronics. Science, 1998, 282: 1660—1661
- Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, et al. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. Science, 2001, 294: 1488—1490
- Zutic I, Fabian J, Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications. Rev Mod Phys, 2004, 76: 323—410
- Lines M E, Glass A. Principle and Application of Ferroelectric and Related Materials. Oxford: Oxford University Press, 2001
- Scott J F. Ferroelectric Memories. Berlin: Springer-Verlag, 2000
- Tokura Y. Multiferroics as quantum electromagnetic. Science, 2006, 312: 1481—1482
- Tokura Y. Multiferroics—toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid. J Magn Magn Mater, 2007, 310: 1145—1150
- Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. Multiferroic and magnetoelectric materials. Nature, 2006, 442: 759—765
- Khomskii D I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. J Magn Magn Mater, 2006, 306: 1—8
- 迟振华, 靳常青. 单相磁电多铁性体研究进展. 物理学进展, 2007, 27: 225—238
- Cheong S W, Mostovoy M. Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity. Nature Mater, 2007, 6: 13—20
- Ramesh R, Spaldin A N. Multiferroics: Progress and prospects in thin films. Nature Mater, 2007, 6: 21—29
- Schmid H. Magnetic ferroelectric materials. Bull Mater Sci, 2007, 17: 1411—1414
- Freeman A J, Schmid H. Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals. London: Gordon and Breach, 1995
- Spaldin N A, Fiebig M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. Science, 2005, 309: 391—392
- Rado G T, Folen V. Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains. Phys Rev Lett, 1961, 7: 310—311
- Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. J Phys D: Appl Phys, 2005, 38: R123—R152
- Zeng M, Wan J G, Wang Y, et al. Resonance magnetoelectric effect in bulk composites of lead zirconate titanate and nickel ferrite. J Appl Phys, 2004, 95: 8069—8073
- Dong S X, Li J F, Viehland D. Vortex magnetic field sensor based on ring-type magnetoelectric laminate. Appl Phys Lett, 2004, 85: 2307—2309
- Cai N, Nan C W, Zhai J Y, et al. Large high-frequency magnetoelectric response in laminated composites of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys and polymer. Appl Phys Lett, 2004, 84: 3516—3518
- Nan C W, Li M, Huang J H. Calculations of giant magnetoelectric effects in ferroic composites of rare-earth-iron alloys and ferroelec-

- tric polymers. *Phys Rev B*, 2001, 63: 144415—144423
- 23 Dong S X, Cheng J R, Li J F, et al. Enhanced magnetoelectric effects in laminate composites of Terfenol-D/Pb(Zr,Ti)O₃ under resonant drive. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 4812—4814
- 24 Zhang H, Wang J, Lofland S E, et al. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructure. *Science*, 2003, 83: 4812—4814
- 25 Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 1994, 162: 317—338
- 26 Cohen R E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 1992, 358: 136—138
- 27 Levitin R Z. The magnetoelectric properties of GdFe₃(BO₃)₄. *JETP Lett*, 2004, 79: 531
- 28 Ascher E, Rieder H, Schmid H, et al. Some properties of ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, Ni₃B₇O₁₃I. *Appl Phys Lett*, 1966, 37: 1404—1405
- 29 Smolenskii G A, Chupis I E. Ferroelectromagnetism. *Usp Fiz Nauk*, 1982, 137: 415—448
- 30 Ivanov S A, Rundlof H. Investigation of the structure of the relaxor ferroelectric Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ by neutron powder diffraction. *J Phys: Cond Matt*, 2000, 12: 2393—2400
- 31 Brunskill I H, Depmeier W. High temperature solution growth of Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ and Pb(Mn_{1/2}Nb_{1/2})O₃. *J Cryst Growth*, 1981, 56: 541—546
- 32 Vokov V A. Ferroelectric antiferromagnetics. *Sov Phys JETP*, 1962, 15: 447—451
- 33 Yan L, Li J F, Viehland D. Deposition conditions and electrical properties of relaxor ferroelectric Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ thin films prepared by pulsed laser deposition. *J Appl Phys*, 2007, 101: 104107
- 34 Kimura T, Kawamoto S, Yamada I, et al. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃. *Phys Rev B*, 2003, 67: 180401
- 35 Yang Y, Liu J M, Huang H B, et al. Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ single crystals. *Phys Rev B*, 2004, 70: 132101
- 36 Wongmaneeerung R, Tan X, McCallum R W, et al. Synthesis and multiferroic properties of Bi_{0.8}Λ_{0.2}FeO₃ (Λ=Ca,Sr,Pb) ceramics. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 242901
- 37 Trinquier G, Hoffman J R. Lead monoxide. Electronic structure and bonding. *J Phys Chem*, 1984, 88: 6696—6711
- 38 Waston G W, Parker S C. Ab initio calculation of the origin of the distortion of α-PbO. *Phys Rev B*, 1999, 59: 8481—8486
- 39 Seshadri R, Hill N A. Visualizing the role of Bi 6s “Lone Pairs” in the off-center distortion in ferromagnetic BiMnO₃. *Chem Mater*, 2001, 13: 2892—2899
- 40 Aton T, Chiba H, Ohoyama K. Structure determination of ferromagnetic perovskite BiMnO₃. *J Solid State Chem*, 1999, 145: 639—642
- 41 Kimura T, Kawamoto S, Yamada I, et al. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃. *Phys Rev B*, 2003, 67: 180401
- 42 Smolenskii G A, Chupis I. Ferroelectromagnets. *Sov Phys Usp*, 1982, 25: 475—493
- 43 Fischer P, Sosnowska I. Temperature dependence of the crystal and magnetic structure of BiFeO₃. *J Phys C*, 1980, 13: 1931
- 44 Sosnowska T, Peterlin N. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrote. *J Phys C*, 1982, 15: 4835
- 45 Lebeugle D, Colson D, Forget A, et al. Very large spontaneous electric polarization in BiFeO₃ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 022907
- 46 Wang Y P, Zhou L, Zhang M F, et al. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1731
- 47 Yuan G L, Or S W, Liu J M, et al. Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ multiferroic ceramics. *Appl Phys Lett*, 2007, 89: 052905
- 48 Yuan G L, Or S W, Chan H L W, et al. Reduced ferroelectric coercivity in multiferroic Bi_{0.825}Nd_{0.175}FeO₃ thin film. *J Appl Phys* 2007, 101: 024106
- 49 Gao F, Cai C, Wang Y, et al. Preparation of La-doped BiFeO₃ thin films with Fe²⁺ ions on Si substrates. *J Appl Phys*, 2006, 99: 094105
- 50 Zhang S T, Lu M H, Wu D, et al. Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO₃ ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 262907
- 51 Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, 299: 17190—1722
- 52 Mazumder R, Sujatha Devi P, Bhattacharya D, et al. Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 062510
- 53 Gao F, Chen X Y, Yin K B, et al. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO₃ nanoparticles. *Adv Mater*, 2007, 19: 2889—2891
- 54 Zavaliche F, Shafer P, Ramesh R, et al. Polarization switching in epitaxial BiFeO₃ films. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 252902
- 55 Zavaliche F, Das R R, Kim D M, et al. Colossal dielectric and electromechanical responses in self-assembled polymeric nanocomposites. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 182901
- 56 Zhao T, Scholl A, Zavaliche F, et al. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature. *Nature Mater*, 2006, 5: 823—829
- 57 Tsai M H, Tsang Y H, Dey S K. Co-existence of ferroelectricity and ferromagnetism in 1.4 nm SrBi₂Ta₂O₁₁ film. *J Phys: Cond Matter*, 2005, 15: 7901—7915

- 58 Goodenough J B. Magnetism and Chemical Bonds. New York: Wiley, 1963
- 59 Ueda K, Tabata H, Kawai T. Ferromagnetism in LaFeO₃-LaCrO₃ superlattices. *Science*, 1998, 280: 1064–1066
- 60 Baettig P, Ederer C, Spaldin N A. First principles study of the multiferroics BiFeO₃, Bi₂FeCrO₆, and BiCrO₃: Structure, polarization, and magnetic ordering temperature. *Phys Rev B*, 2005, 72: 214105
- 61 Kim D H, Lee H N, Biegalski M D, et al. Large ferroelectric polarization in antiferromagnetic BiFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ epitaxial films. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 042906
- 62 Martin L W, Zhan Q, Suzuki Y, et al. Growth and structure of PbVO₃ thin films. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 062903
- 63 Bertaut E F, Pauthenet R, Mercier M. Structure and magnetic properties of YMnO₃. *Phys Lett*, 1963, 7: 110
- 64 Filipetti A, Hill N A. Why are there any magnetic ferroelectrics? *J Magn Magn Mater*, 2002, 242-245: 976–979
- 65 Van Aken B, Palstra T T M, Filipetti A, et al. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. *Nature Mater*, 2004, 3: 164–170
- 66 Cho D Y, Kim J Y, Park B G, et al. Ferroelectricity driven by Y d⁰-ness with rehybridization in YMnO₃. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 217601
- 67 Fiebig M, Lottermoser Th, Frohlich D, et al. Observation of coupled magnetic and electric domains. *Nature*, 2002, 419: 818–820
- 68 Lottermoser T, Lonkai T, Amann U, et al. Magnetic phase control by an electric field. *Nature*, 2004, 430: 541
- 69 Abrahams S C. Hexagonal YMnO₃. *Acta Cryst B*, 2001, 57: 845–847
- 70 Katsufuji T. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO₃ (R=Y, Yb, and Lu). *Phys Rev B*, 2001, 64: 104419
- 71 Lee J H, Murugavel P, Ryu H, et al. Epitaxial stabilization of a new multiferroic hexagonal phase of TbMnO₃ thin films. *Adv Mater*, 2006, 18: 3125–3129
- 72 Bursill P. Numerical and approximate analytical results for the frustrated spin-1/2 quantum spin chain. *J Phys: Cond Matter*, 1995, 7: 8605–8618
- 73 Sergienko J A, Dagotto E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. *Phys Rev B*, 2006, 73: 094434
- 74 Katasura H, Nagaosa N, Balatsky A. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 057205
- 75 Dzyaloshirskii I. Theory of helical structures in antiferromagnets I: Nonmetals. *Sov Phys JETP*, 1964, 19: 960–971
- 76 Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys Rev*, 1960, 120: 91–98
- 77 Cheong S W, Thompson J D, Fish Z. Metamagnetism in La₂CuO₄. *Phys Rev B*, 1989, 39: 4395–4398
- 78 Park S, Choi Y J, Zhang C L, et al. Ferroelectricity in an S=1/2 chain cuprate. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 057601
- 79 Masuda T, Zheludev A, Bush A, et al. Competition between helimagnetism and commensurate quantum spin correlations in LiCu₂O₂. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 177201
- 80 Drechsler S L, Malek J, Richter J, et al. Comment on “Competition between helimagnetism and commensurate quantum spin correlations in LiCu₂O₂”. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 039705
- 81 Masuda T, Zheludev A, Roessli B, et al. Spin waves and magnetic interactions in LiCu₂O₂. *Phys Rev B*, 2005, 72: 014405
- 82 Seki S, Yamasaki Y, Shiomu Y, et al. Impurity-doping-induced ferroelectricity in the frustrated antiferromagnet CuFeO₂. *Phys Rev B*, 2007, 75: 100403(R)
- 83 Kimura T, Lashley J C, Ramirez A. Inversion-symmetry breaking in the noncollinear magnetic phase of the triangular-lattice antiferromagnet CuFeO₂. *Phys Rev B*, 2006, 73: 220401(R)
- 84 Ye F, Fernandez-Baca A, Fishman R S, et al. Magnetic interactions in the geometrically frustrated triangular lattice antiferromagnet CuFeO₂. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 157201
- 85 Lawes G, Kenzelmam M, Rogada N, et al. Competing magnetic phases on a kagomé staircase. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 247201
- 86 Lawes G, Harris A B, Kimura T, et al. Magnetically driven ferroelectric order in Ni₃V₂O₈. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 087205
- 87 Kimura T, Goto T, Shintani H, et al. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 2003, 426: 55–58
- 88 Goto T, Lawes G, Ramirez A P, et al. Electricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 257201
- 89 Arima T, Goto T, Yamasaki Y, et al. Magnetic-field-induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric GdMnO₃ and TbMnO₃ compounds. *Phys Rev B*, 2005, 72: 100102(R)
- 90 Hemberger J, Schrettle F, Pimenov A, et al. Multiferroic phases of Eu_{1-x}Y_xMnO₃. *Phys Rev B*, 2006, 75: 035118
- 91 Yamosaki Y, Sagayama H, Goto T, et al. Electric control of spin helicity in a magnetic ferroelectric. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 147204
- 92 Taniguchi K, Abe N, Takenobu T, et al. Ferroelectric polarization flop in a frustrated magnet MnWO₄ induced by a magnetic field. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 097203
- 93 Kimura T, Lawes G, Ramirez A P. Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 137201
- 94 Hemberger J H, Lunkenheimer P, Fichtl R, et al. Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr₂S₄. *Nature*, 2005, 434: 364–367

- 95 Weber S, Lunkenheimer P, Fichtl R, et al. Colossal magnetocapacitance and colossal magnetoresistance in HgCr_2S_4 . *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 157202
- 96 Yamasaki Y, Miyasaka S, Kaneko Y, et al. Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 207204
- 97 Lawes G, Melot B, Page K, et al. Dielectric anomalies and spiral magnetic order in CoCr_2O_4 . *Phys Rev B*, 2006, 74: 024413
- 98 Portengen T, Ostreich O, Sham L J. Theory of electronic ferroelectricity. *Phys Rev B*, 1996, 54: 017452
- 99 Verwey E J, Haayman P W. Electronic conductivity and transition point of magnetite. *Physica*, 1941, 8: 979–982
- 100 Tokura Y, Nagaosa N. Orbital physics in transition-metal oxides. *Science*, 2000, 288: 462–468
- 101 Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, et al. Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 . *Nature*, 2005, 436: 1136–1138
- 102 Zhang Y, Yang H X, Tian H F, et al. Charge-stripe order in the electronic ferroelectric LuFe_2O_4 . *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 247602
- 103 Tokunaga Y, Lottenmoser T, Lee Y, et al. Rotation of orbital stripes and the consequent charge-polarized state in bilayer manganites. *Nature Mater*, 2006, 5: 937–941
- 104 Efremov D V, den Brirk J V, Khomskii D I. Bond-versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. *Nature Mater*, 2004, 3: 853–856
- 105 Ederer C, Spaldin N A. Magnetolectrics: A new route to magnetic ferroelectrics. *Nature Mater*, 2004, 3: 849–851
- 106 Hur W, Park S, Sharma P A, et al. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, 2004, 429: 392–395
- 107 Chapon L C, Radaelli P G, Blake G R, et al. Ferroelectricity induced by acentric spin-density waves in YMn_2O_5 . *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 097601
- 108 Anderson P W. *Basic Notions in Condensed Matter Physics*. New York: Westview Press, 1984
- 109 Bar'yakhtar V G, Chupis I E. Quantum theory of oscillations in a ferroelectric ferromagnet. *Sov Phys Solid State*, 1970, 11: 2628–2631
- 110 Oimenov A, Mukhin A A, Yu Ivanov W, et al. Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites. *Nature Phys*, 2006, 2: 97–100
- 111 Sushkov A B, Valdes Aguilar R, Park S, et al. Electromagnons in multiferroic YMn_2O_5 and TbMn_2O_5 . *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 027202
- 112 Senff D, Link P, Hradil K, et al. Magnetic excitations in multiferroic TbMnO_3 : Evidence for a hybridized soft mode. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 137206
- 113 Pimenov A, Rudolf T, Mayr F, et al. Coupling of phonons and electromagnons in GdMnO_3 . *Phys Rev B*, 2006, 74: 100403(R)
- 114 Valdes Aguilar R, Sushkov A B, Zhang C L, et al. Colossal magnon-phonon coupling in multiferroic $\text{Eu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{MnO}_3$. *Phys Rev B*, 2007, 76: 060404(R)
- 115 Ramesh R, Spaldin N A. Multiferroics: Progress and prospects in thin films. *Nature Mater*, 2007, 6: 21–29
- 116 Marti X. Exchange biasing and electric polarization with YMnO_3 . *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 032510
- 117 Borisov P. Magnetolectric switching of exchange bias. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 117203
- 118 Lankhim V, Skuimryer V, Matri X, et al. Electric-field control of exchange bias in multiferroic epitaxial heterostructures. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 227201
- 119 Gajek M, Bibes M, Fusil S, et al. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nature Mater*, 2007, 6: 296–302
- 120 Binek C, Dondin B. Magnetolectronics with magnetoelectrics. *J Phys: Cond Matter*, 2005, 17: L39–L44
- 121 Santoro R P, Segal D J, Newnham R E. Magnetic properties of LiCoPO_4 and LiNiPO_4 . *J Phys Chem Solids*, 1966, 27: 1192–1193
- 122 Vaknin D, Zarestky J L, Miller L L, et al. Weakly coupled antiferromagnetic planes in single-crystal LiCoPO_4 . *Phys Rev B*, 2002, 65: 224414
- 123 Kornev I, Bichurin M, Rivera J P, et al. Magnetolectric properties of LiCoPO_4 and LiNiPO_4 . *Phys Rev B*, 2000, 62: 12247–12253
- 124 Arima T. Resonant magnetolectric X-ray scattering in GaFeO_3 : Observation of ordering of toroidal moments. *J Phys Soc Jpn*, 2005, 74: 1419–1422
- 125 Van Aken B B, Rivera J P, Schmid H, et al. Observation of ferrotoroidic domains. *Nature*, 2007, 449: 702–705
- 126 Wang C J, Guo G C, He L. Ferroelectricity driven by the noncentrosymmetric magnetic ordering in multiferroic TbMn_2O_5 : A first-principles study. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 177202
- 127 Duan C G, Jaswal S S, Tsymbal E Y. Predicted magnetolectric effect in Fe/BaTiO_3 multilayers: Ferroelectric control of magnetism. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 047201
- 128 Ogawa Y, Yamada H, Ogaswara T, et al. Nonlinear magneto-optical Kerr rotation of an oxide superlattice with artificially broken symmetry. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 217403
- 129 Yamada H, Kawasaki M, Lottermoser T, et al. $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ interfaces with coupled charge-spin-orbital modulation. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 052506
- 130 Ederer C, Spaldin N A. Towards a modern theory of toroidal moments in bulk periodic crystals. *Cond-Mat/0706.1974v1*