

多铁性异质结: $1+1 \neq 2^*$

段纯刚^{1,†} 赵永刚^{2,††}

(1 华东师范大学极化材料与器件教育部重点实验室 上海 200241)

(2 清华大学物理系 低维量子物理国家重点实验室 北京 100084)

2013-10-29收到

† email: wxbdcg@gmail.com

†† email: ygzha@tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20140203

Multiferroic heterojunctions: $1+1 \neq 2$

DUAN Chun-Gang^{1,†} ZHAO Yong-Gang^{2,††}

(1 Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(2 Department of Physics and State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要 基于异质结界面而得以实现的复合型多铁性或磁电耦合性质本质上是一种呈展现象,即这种性质不是其组成成分单独所具有的特性,这体现了材料体系从简单到复杂过程中的某种跳跃式发展过程,即 $1+1 \neq 2$ 。文章主要介绍了近年来在多铁性异质结上的一些研究进展,包括界面磁电效应、多铁性隧道结以及基于异质结构的电控磁性等。这些进展表明,异质结研究极有可能是多铁性研究走向实用化的突破口。

关键词 多铁性, 异质结, 磁电耦合, 电控磁性

Abstract Multiferroicity or magnetoelectric coupling that occurs in composite materials is realized through interfaces of the heterostructures. It is essentially a so-called emergent phenomenon, which is not exhibited in either of the heterostructure constituents alone. This represents a kind of sudden leap process in the evolution from simple to complex material systems, i.e. $1+1 \neq 2$. This paper focuses on recent studies of multiferroic heterojunctions, including interface magnetoelectric effects, multiferroic tunnel junctions, and electric-field control of magnetism based on heterostructures. These achievements suggest that heterostructures might represent a breakthrough for practical applications utilizing multiferroicity.

Keywords multiferroic, heterojunction, magnetoelectric coupling, electric-field control of magnetism

多铁性研究的复兴主要源于当代社会对多功能和智能化材料的迫切需求^[1-3]。一个智能化的材料首先得具备感知多种物理条件(如光、电、磁、热、压等)的能力,而对外界条件变化的反馈和控制则需要通过材料物性之间的耦合来实现。很遗

憾,在天然化合物中很难找到这样的材料,或者即使有,其应用范围也往往远离人类的日常工作条件。但是随着人类对物质结构的深入理解以及材料制备手段的日臻成熟,我们可以逐步将具备某个功能的组分材料复合到一个总目标材料上,这样就有可能实现材料的多功能性。

材料的复合不是一个简单的 $1+1$ 的叠加问题,这其中最关键的技术是如何让组分材料之间

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB922301, 2009CB929202)、国家自然科学基金(批准号: 61125403)、上海市优秀学术带头人计划资助项目

有机组合,使得最后的合成材料能稳定存在,同时保持组分材料的功能,并实现不同物性的耦合,而这也是目前复合材料的主要研究方向。令人鼓舞的是,虽然上述努力由于要求的苛刻很难实现,但是一旦成功往往会给材料赋予原来不曾具备的新物性,也就是说,有可能 $1+1\neq 2$,而这带来的巨大影响是令人震撼的,如半导体异质结构的制备就引领了人类信息技术的革命。

人们对复合型多铁体的研究正是基于以上的考虑。由于磁性和铁电性在一定程度上具有互斥倾向^[4],因而室温下的单相多铁体十分罕见,更不必奢谈同时具备铁磁性和铁电性的单相材料。但是室温下能工作的铁电体和铁磁体则很常见,如果选取合适的组合,有可能制备出符合需要的复合型多铁体。如图1所示,复合材料的构成可以由其组分的联通方式划分^[5],而对于多铁性复合材料来说,最为常见的是4种,即0—3,1—3,2—2和3—3型。联通方式的不同决定了复合成分界面的不同,而不同的界面状态则可能呈现出迥然不同的物性。即使采用同样的联通方式,如最常用的2—2薄片型,由于界面生长的质量不同,也会带来很大的性能差异。

事实上,早在1948年,Tellegen就提出了复

合磁电材料的概念,而van Suchtelen和van den Boomgard等研究者的努力,则使得复合型多铁性得以成功展示^[6]。需要指出的是,早期的铁电—铁磁复合结构中更多的是利用外磁场变化产生电压(即正磁电效应),复合材料界面仅起着力学传递作用,因而其主要用途是探测磁场,而我们如今更关心的是如何实现电控磁性,即逆磁电效应。基于界面应力传导的电控磁性方法如图2所示,它主要利用了铁电体的电致伸缩和铁磁体的压磁效应。这种方法的一个缺点是应力不能保持,因此,断电后不能维持电场诱发的磁体磁性变化,即属于断电易失类电控磁性。但采用合适的材料和结构,这个缺点也可以得到克服。例如在 $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}(\text{CoFeB})$ 和 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3(\text{PMN-PT})$ 形成的异质结构中(图3(a)),由于在大于矫顽场的正负电场作用下,铁电畴取向分布不对称,从而形成不同的铁弹应力,而几乎无磁晶各向异性的CoFeB的磁性则忠实地反映了这种应力变化,从而可以实现室温下电场对其磁矩的可重复性稳定调控和非易失性(图3(d))^[7]。

最近十几年来,由于分子束外延(MBE)、脉冲激光沉积(PLD)和原子层沉积(ALD)等高精度薄膜制备方法的成熟,人们能够得到原子尺度清晰

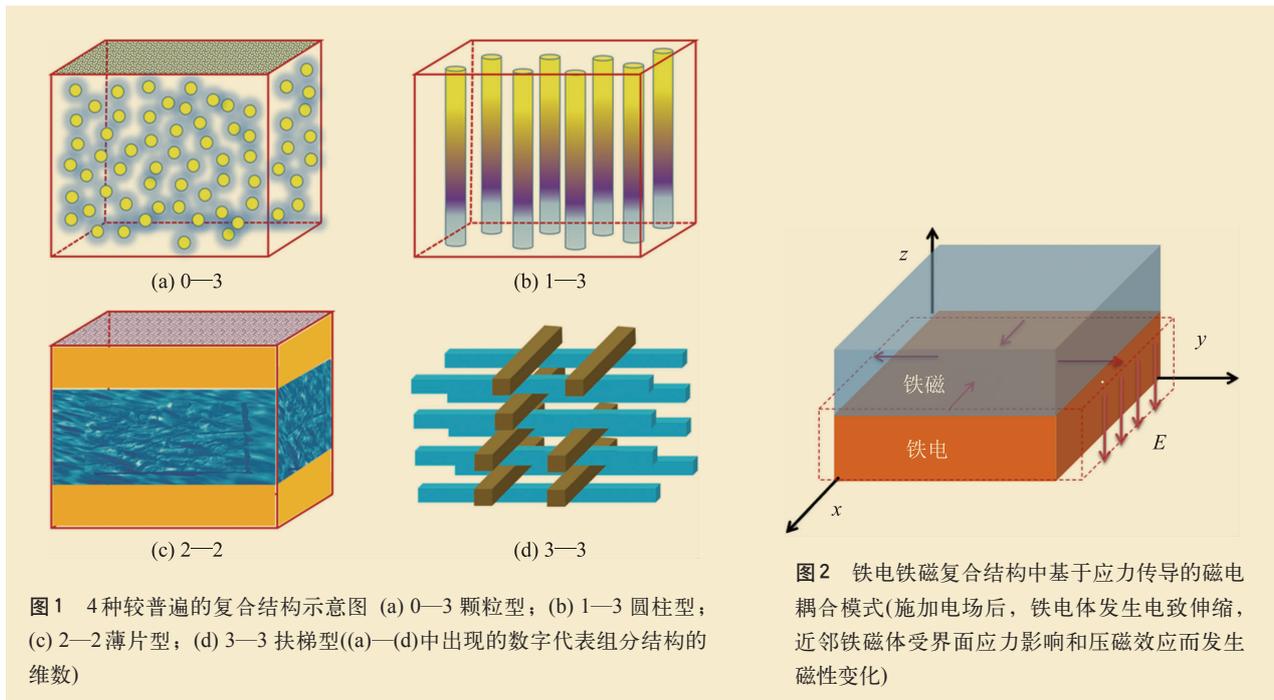


图1 4种较普遍的复合结构示意图 (a) 0—3 颗粒型; (b) 1—3 圆柱型; (c) 2—2 薄片型; (d) 3—3 扶梯型((a)—(d)中出现的数字代表组分结构的维数)

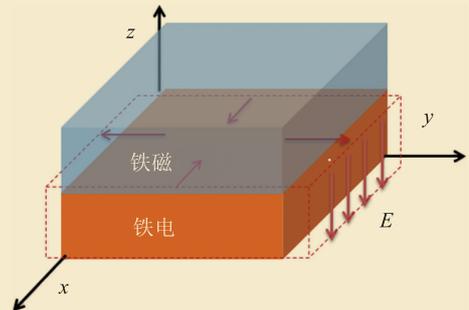


图2 铁电铁磁复合结构中基于应力传导的磁电耦合模式(施加电场后,铁电体发生电致伸缩,近邻铁磁体受界面应力影响和压磁效应而发生磁性变化)

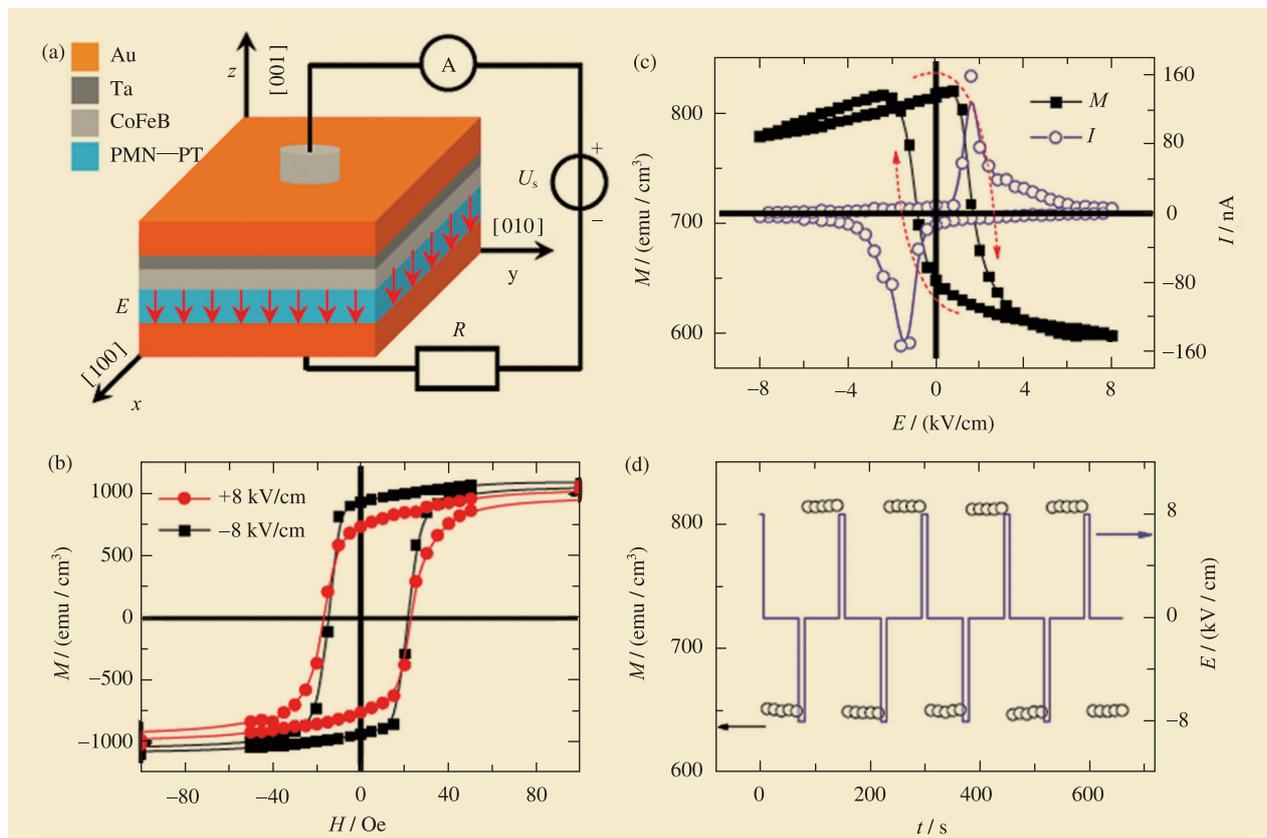


图3 在CoFeB/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.7}Ti_{0.3}O₃复合结构中实现稳定的电控磁化强度变化^[7]

可辨的界面结构，这直接引发了复合材料制备的革命，也大大丰富了人类对微观世界物性的认识。例如高质量的绝缘体氧化物界面LaAlO₃/SrTiO₃出现了具有高迁移率的二维电子气^[8]，甚至可能出现超导^[9]或呈现磁性^[10]，而采用MBE等手段制备的REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE为稀土元素)和锰氧化物镧钙锰氧(La_{1-x}Ca_xMnO₃)或镧锶锰氧(La_{1-x}Sr_xMnO₃)的异质结构^[11]，则显示了材料的超导性质会受到外延薄膜磁性的影响。另外，采用外延技术得到的钙钛矿氧化物超晶胞SrTiO₃/BaTiO₃/CaTiO₃，可以使材料的极化性质得到大大增强^[12]。事实上，由于在氧化物界面存在的电荷、自旋、轨道和晶格之间的复杂而又微妙的相互作用，氧化物电子学已经迅速成为一门新兴学科，并逐渐开始向传统半导体材料在信息存储领域的统治地位提出挑战^[13]。

我们先来看看铁电和铁磁材料制作成外延异质结后会有什么有趣的现象发生。这里我们选取

最为常见的铁磁材料金属铁(Fe)和铁电材料钛酸钡(BaTiO₃)为例。这两个材料在室温下都能展现出它们的磁性或铁电性，更重要的是，它们的原胞晶格长度比较接近，因而有可能实现外延生长并制备成异质结构，如图4所示。通过第一性原理计算^[14]，我们发现，在钛酸钡和铁的界面处存在原子的杂化成键，结果原本非磁性的钛和氧原子被诱导出磁矩，而界面处铁原子的磁矩也比体内铁原子的磁矩大。更为有趣的是，这种诱发的磁矩与Fe—Ti成键度有关，从而会受到铁电极化的影响，即铁电极化的反转会导致界面磁性的改变，可以使界面处的每个原胞发生近0.5个玻尔磁子的变化，这是一种很强的磁电效应，仅就界面处而言，甚至超过用机械关联实现磁电耦合的复合型多铁体BaTiO₃/CoFe₂O₄的耦合系数^[15]。

界面磁矩的变化只是铁电极化反转给上述异质结带来的效应之一，进一步的研究表明，界面

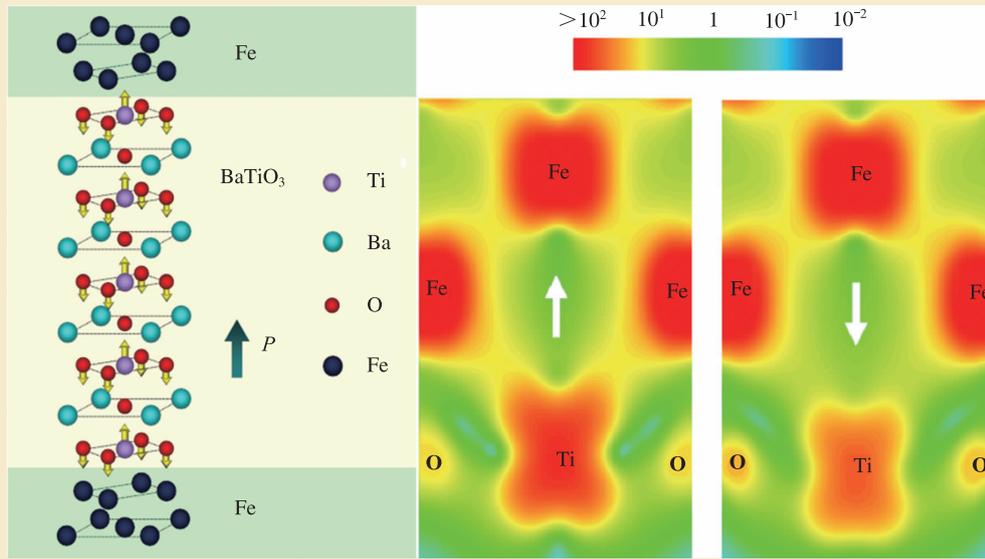


图4 左图为BaTiO₃/Fe的复合结构,其中BaTiO₃处于极化状态,长箭头表示极化(P)方向,小箭头表示原子相对位移;右图为不同铁电极化状态时BaTiO₃/Fe界面处少数自旋态的电荷密度,其中Fe, O和Ti附近的电荷密度变化(这里也代表自旋密度的变化)反映了Fe—Ti—O成键的强度变化(引自文献[14])

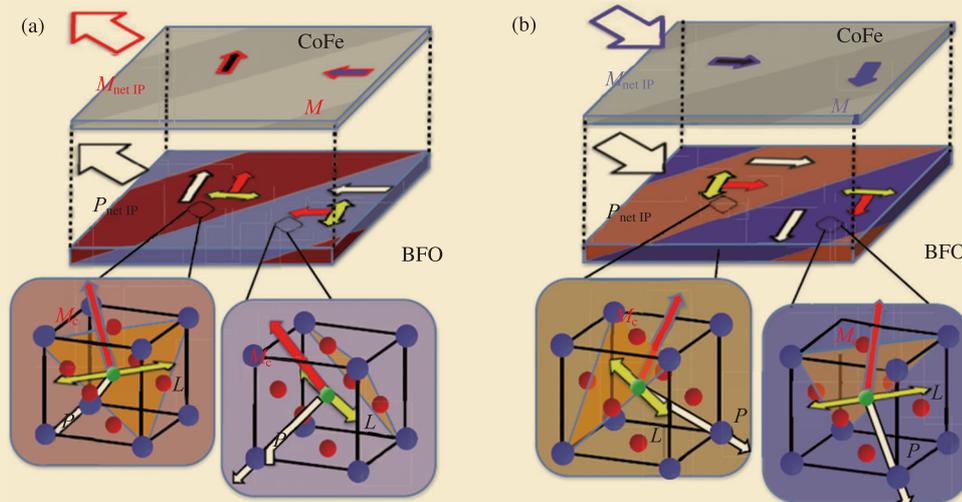


图5 CoFe/BiFeO₃(BFO)异质界面处的一对一磁电耦合 (a)初始状态; (b)施加电场后(其中 M 代表磁极化, P 代表铁电极化, $M_{\text{net IP}}$ 代表净平面磁极化, M_c 代表BFO中由邻近磁矩倾斜形成的净磁矩, L 则是BFO反铁磁的易轴。引自文献[17])

处铁原子的轨道磁矩也会发生变化,从而会改变其磁晶各向异性(MAE)^[16]。也就是说,我们可以通过电场来控制铁电层的极化,从而影响近邻铁磁层的磁晶各向异性,虽然还没有直接导致其磁极化的反转,但却可以大大降低磁极化反转所需的磁场大小,这实际上就是一种“电辅助磁记录”的方式。

这里需要指出的是,由于铁电性和铁磁性分别对应体系的空间和时间反演对称性的破缺,铁电极化的反转并不会直接导致体系磁矩的反转(翻转180°),因而需要更高层次的复合体系或多次调控才能实现电控磁矩反转^[18]。采用CoFe/BiFeO₃

(BFO)异质结,通过精确控制BFO中铁电畴的形成,实验学者最近首次实现了室温下的电控磁矩反转^[17]。如图5所示,单畴菱方相BFO的铁电极化方向只能沿8个<111>方向之一,其转动只能是71°,109°或180°,且翻转71°所需的矫顽场最小。两个相邻的71°铁电畴在平面上的极化投影 $P_{\text{net IP}}$ 会在施加平面电场后发生180°反向,由于BFO中的(111)铁磁面紧随铁电极化方向转动,而反铁磁的BFO和铁磁的CoFe界面处存在较强的磁性耦合(交换偏置作用),这就导致BFO的铁电极化反转间接地导致CoFe的磁矩翻转180°,从而实现电控磁矩反转。

电控磁矩反转也可以有其他形式,但是同样需要更复杂的体系来完成。近期有研究者^[19]提出一个铁电薄膜与铁磁/非磁/铁磁三层膜的复合结构模型(见图6),这种异质结中存在着两种不同的耦合效应,即多铁界面处的磁电耦合效应以及三层膜中的层间交换耦合效应。在具体计算研究时,实际选取了PbTiO₃(PTO)/Fe/Au/Fe来作为研究对象。由于界面磁电效应^[14],当PTO极化处于向上状态时,位于PTO/Fe界面附近的Ti原子被诱导出了磁矩,而在极化向下时,其磁矩可忽略不计,而界面处的Fe磁矩在两种不同极化方向的情况下也出现了明显的变化。更重要的是,在PTO极化方向向上时,如果两Fe层的磁化强度呈反平行排列,则其体系具有较低的总能,而当极化方向变为负时,体系的总能在两Fe层磁化强度平行排列时处于较低的数值。通过进一步研究体系中层间交换耦合效应,研究者认为,极化方向的反转改变了两Fe层间的交换耦合作用,从而造成了磁化强度相对取向的变化。

上面的研究还有一个直接推论,即体系的自旋输运会受到铁电层的极化状态影响。通过计算不同状态下的磁电阻值,人们发现这种体系的巨磁阻(GMR)效应可以达到30%左右。实际上人们在这之前就已经认识到可以用电场控制电子的输运过程,并由此产生了铁电隧道结^[21]和多铁性隧道结^[20]这些新型器件概念。采用铁磁金属/铁电超薄膜/铁磁金属这样的复合结构,就能实现多铁性隧道结的制备。多铁性隧道结中铁电状态和铁磁金属的相对磁性取向,决定了体系的4种隧穿电阻状态。正如理论计算表明,在SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃中,在不同的铁电和铁磁组态下,隧穿电阻存在4个显著不同的值(见图7),对应4种物理状态^[20],这显示了一种多态存储的可能性。令人惊喜的是,在铁电和多铁性隧道结研究上,实验和理论的相互推动作用非常显著,已经取得了令人瞩目的进展^[22-26]。以Fe/BaTiO₃/La_{1-x}Sr_xMnO₃多

铁性隧道结为例^[23],实验上已经能制备高质量的隧道结构,并明确地展示了铁电极化对隧道结的隧穿磁电阻效应(TMR)的影响(见图8)。

综上所述,我们可以看到,铁电/铁磁异质结作为一个共同体所呈现的磁电耦合或多铁效应,显然是其组成成分中的单一种成分不可能具有的性质,本质上这是一种呈展(emergent)现象^[27]。类似的现象还有:在两个绝缘体界面之间竟然出现

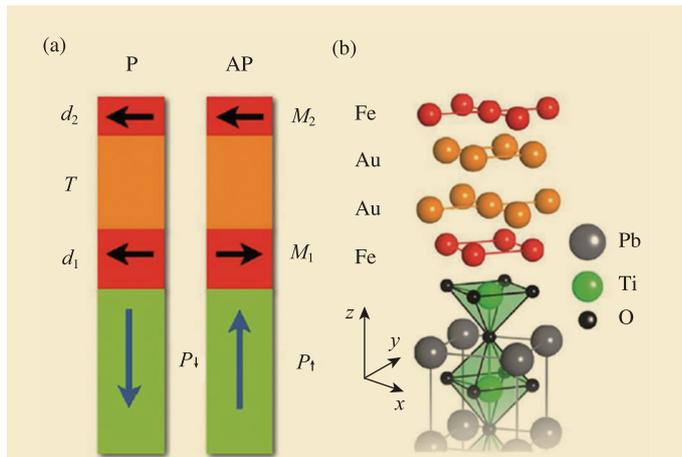


图6 (a)通过铁电极化反转引起的磁矩反转的示意图,当界面磁电效应足够强且上下磁性层的耦合很敏感时,就能实现对磁化强度M₁和M₂取向排列的控制(其中下方带箭头的P代表铁电极化方向,而上方的P和AP分别代表上、下铁磁层磁化方向平行和反平行);(b)原子尺度上的异质结结构(引自文献[19])

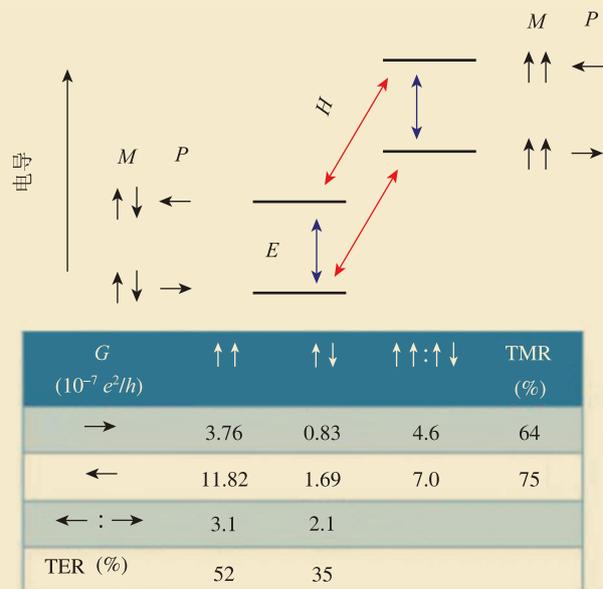


图7 复合多铁性隧道结SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃的四态现象(TMR为隧穿磁电阻效应,TER为电致隧穿电阻(引自文献[20])

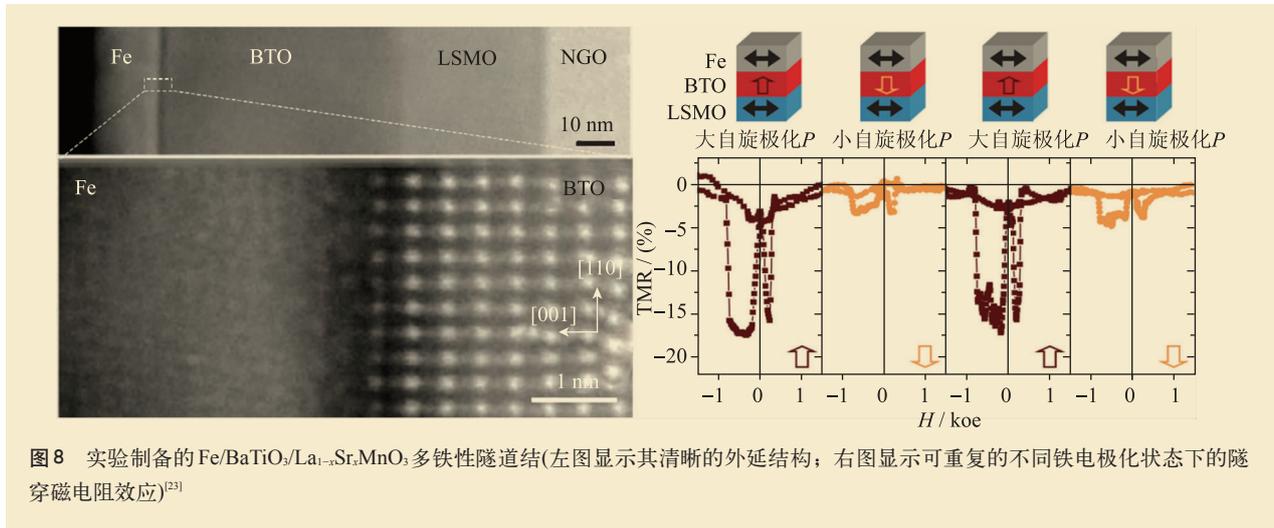


图8 实验制备的Fe/BaTiO₃/La_{1-x}Sr_xMnO₃多铁性隧道结(左图显示其清晰的外延结构;右图显示可重复的不同铁电极化状态下的隧穿磁电阻效应)^[23]

了具有高迁移率的二维电子气等。这些性质是我们在实现新复合材料前很难预料到的, 它们的出现也为我们研制具有新颖性质的人工材料注入新的活力。而如果要实现一些特定的功能, 如电致磁矩反转, 往往需要构建更复杂的异质结来完成, 这已经远远不是天然材料能够胜任的, 从而凸显出了人的主观能动性在材料设计上的重要作用, 也体现了智能材料的实现方式。我们有理由相信, 随着我们对材料物性(特别是材料的耦合性质)的深入了解, 更由于我们制备材料的精准度的

提升, 我们能设计出越来越复杂的异质结构, 使其具备多种功能或物性, 甚至智能化, 而人工异质结复合材料也必然因此在未来的人类生活中扮演越来越重要的角色。

致谢 感谢美国内布拉斯加大学(Univ. of Nebraska)的E.Y.Tsymbal教授和S. S. Jaswal教授, 清华大学南策文教授, 南京大学刘俊明教授、万贤纲教授的合作和有益讨论, 感谢博士生方跃文、陈爱天对文中部分图片绘制提供的帮助。

参考文献

- [1] Wang K F, Liu J M, Ren Z F. *Adv. Phys.*, 2009, 58: 321
- [2] Spaldin N A, Cheong S W, Ramesh R. *Phys. Today*, 2010, 63 (10): 38
- [3] Ma J, Hu J, Li Z *et al.* *Adv. Mater.*, 2011, 23: 1062
- [4] Hill N A. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 6694
- [5] Newnham R E, Skinner D P, Cross L E. *Mater. Res. Bull.*, 1978, 13: 525
- [6] Nan C W, Bichurin M I, Dong S *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2008, 103: 031101
- [7] Zhang S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 137203
- [8] Ohtomo A, Hwang H Y. *Nature*, 2004, 427: 423
- [9] Reyren N *et al.* *Science*, 2007, 317: 1196
- [10] Brinkman A *et al.* *Nat. Mater.*, 2007, 6: 493
- [11] Vas'ko V A, Larkin V A, Kraus P A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78: 1134
- [12] Lee H N, Christen H M, Chisholm M F *et al.* *Nature*, 2005, 433: 395
- [13] Ramirez A P. *Science*, 2007, 315: 1377
- [14] Duan C G, Jaswal S S, Tsymbal E Y. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97: 047201
- [15] Zavaliche F *et al.* *Nano Lett.*, 2005, 5: 1793
- [16] Duan C G, Velev J P, Sabirianov R F *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92: 122905
- [17] Heron J T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107: 217202
- [18] Duan C G. *Front. Phys.*, 2012, 7: 375
- [19] Fechner M, Zahn P, Ostanin S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 197206
- [20] Velev J P, Duan C G, Burton J D *et al.* *Nano Lett.*, 2009, 9: 427
- [21] Tsymbal E Y, Kohlstedt H. *Science*, 2006, 313: 181
- [22] Garcia V, Fusil S, Bouzouane K *et al.* *Nature*, 2009, 460: 81
- [23] Garcia V *et al.* *Science*, 2010, 327: 1106
- [24] Maksymovych P, Jesse S, Yu P *et al.* *Science*, 2009, 324: 1421
- [25] Wen Z, Li C, Wu D *et al.* *Nat. Mater.*, 2013, 12: 617
- [26] Yin Y W *et al.* *Nat. Mater.*, 2013, 12: 397
- [27] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M *et al.* *Nat. Mater.*, 2012, 11: 103