

张静 秦臻◎著

多铁 BiMn_2O_5
及分子磁体 $(\text{EDT-TSF})_2\text{FeCl}_4$ 等
物性的理论研究



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

张 静 秦 臻◎著

多铁 BiMn_2O_5

及分子磁体 $(\text{EDT-TSF})_2\text{FeCl}_4$ 等

物性的理论研究



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

多铁材料是一类有趣的兼具电磁和结构序参的化合物，因此在同一个相中它可能同时存在铁电、铁磁和铁弹性。本书采用基于密度泛函理论的计算方法，研究了新型多铁材料及有机磁体的电子结构，电荷转移及磁电相互作用。研究了钙钛矿铁电体的自发极化和非线性光学性质，结果表明锡酸铟是一个直接带隙的半导体材料，有着较大的自发极化，大的介电常数和非线性光学系数显示了它是一个高竞争力的介电及非线性光学材料。对于单相多铁材料，计算了其电子结构和自发极化及磁性质，研究了铋原子的孤对电子诱发的结构扭曲对铁电性的影响。

本书可供多铁材料相关专业研究和从业人员参考使用。

图书在版编目（C I P）数据

多铁 BiMn_2O_5 及分子磁体 $(\text{EDT-TSF})_2\text{FeCl}_4$ 等物性的理论研究 / 张静, 秦臻著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2015. 9

ISBN 978-7-5170-3682-1

I. ①多… II. ①张… ②秦… III. ①铁电材料—研究 IV. ①TM22

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第229483号

书 名	多铁 BiMn_2O_5 及分子磁体 $(\text{EDT} - \text{TSF})_2\text{FeCl}_4$ 等物性的理论研究
作 者	张静 秦臻 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京时代澄宇科技有限公司
印 刷	北京京华虎彩印刷有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 6.75印张 160千字
版 次	2015年9月第1版 2015年9月第1次印刷
定 价	25.00元

凡购买我社图书，如有缺页、倒页、脱页的，本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前言

多铁性材料是指材料中包含两种及两种以上铁的基本性能,这些基本性能包括铁电性(反铁电性)、铁磁性(反铁磁性、亚铁磁性)和铁弹性。近年来,随着信息技术的高速发展,器件的小型化、集成化和多功能化成为一种发展趋势,这导致了人们对集电性、磁性于一身的多铁性材料产生了极大的研究兴趣。铁磁铁电多铁性材料之所以受到越来越多的关注,不仅是因为他们具有两种母相成分的特性,更重要的是由于铁电性和磁性相互作用而产生的附加功能。多铁性材料的磁电耦合效应,使得我们在基于电荷序和自旋序设计器件之外有了一个新的自由度来设计新型磁电器件,并为微电子技术和信息技术带来革命性的进步。因此,这一研究领域在国际国内受到广泛关注。从最基本的物理效应来看,由于自旋序和电荷序之间可能存在着交互作用,多铁性材料最重要的一个特定就是自旋磁矩对外加电场的响应以及铁电自发极化对外部磁场的响应。由此引发的一系列研究工作明显地拓展了多铁性体系应用的领域。此外,由于磁电耦合的存在也为多于双态存储记录提供了实现的可能,譬如利用电极化来实现写入的同时可以利用磁场来读出。

通常,铁磁性材料大多为含有 3d 和 4f 轨道的金属或矿物等无机类材料,有机分子大多数因为具有闭壳层结构表现出抗磁性,传统的观点认为有机化合物与铁磁性无缘。实际上,人们早在 20 世纪 60 年代就开始了有机磁体的理论研究,到了 80 年代才开始有了有机磁体的实验研究。和无机材料相比,有机铁磁材料具有密度小、重量轻、不易氧化和易于加工成型等优点。因此,有机磁体的研究具有非常重要的科学价值。经过多年的研究,人们对有机磁体才有了基本的认识。类似于无机铁磁体,有机铁磁性材料需要满足下面两个条件:①存在顺磁中心(自旋);②自旋之间的铁磁相互作用必须有效。因此,有机分子的自旋之间的相互作用的性质和大小成了设计和合成有机磁体的核心内容。作为费米子的电子,它的波函数必须满足反对称的条件。有机分子体系自旋之间的作用大小取决于电荷转移积分和其基态与激发态的能量差。对于有机分子体系来说,由于电子数目较多,想要得到电荷转移积分和不同的态的波函数有一定的困难,所以人们提出了相应的理论模型来实现对有机磁体设计的目标。寻找新的高竞争力的多铁性材料和有机磁性材料是其走向应用的非常重要的一步。在实际的器件中,铁电和多铁材料大都以纳米尺寸的薄膜或多层膜的形式存在的,其表面和界面效应产生的表面和界面态会影响它的磁性、铁电及压电等性质。

本书采取密度泛函(微扰)理论方法,对于近年来受到广泛关注的铈酸锂类型的

铁电及多铁性材料等，开展该类多铁材料的自发极化、声子色散关系以及自旋轨道耦合作用等研究，探索其磁性和铁电性起源，寻求通过掺杂或替代等方式提高其磁电耦合等性能的有效途径。此外，利用双电极结构构造匹配的多铁隧道结，计算其表面和界面电子态，探索该类多铁材料的磁电耦合相互作用对其自发极化的影响。介绍多铁及有机磁体的基本概念和理论计算方法；对于有机磁体，主要考察电荷转移和自由基对磁性相互作用的影响；多铁材料主要研究其铁电性起源，并考察自旋轨道耦合对其磁电耦合作用的影响，论述其内在的作用机理。本书的研究将为钙钛矿型多铁材料在磁光存储、感应及微电子器件等的应用方面提供材料基础和理论参考，有着重要的学术意义和应用价值。

作 者

目 录

前言

第 1 章 多铁性材料和分子磁体的基本概念	1
1.1 物质磁性和铁电性的基本理论	2
1.2 有机磁体的研究现状	4
1.3 多铁材料的研究进展	8
第 2 章 理论基础	11
2.1 密度泛函理论	11
2.2 赝势平面波法和全势线性缀加平面波法简介	15
第 3 章 分子磁体的电子结构和磁性质	17
3.1 $[M(N_3)_2(HCOO)][(CH_3)_2NH_2]$ ($M=Fe$ 和 Co) 的电子结构和磁性质	17
3.2 $(EDT-TSF)_2MCl_4$ ($M=Ga$ 和 Fe) 的电子结构和导电性研究	23
第 4 章 稀磁半导体的磁性质研究	30
4.1 Co 掺杂闪锌矿 ZnO 的电子结构和磁性质	30
4.2 Cu 掺杂闪锌矿 ZnO 的半金属性研究	35
4.3 Mn 掺杂闪锌矿 ZnO 的半金属铁磁性和光学性质	39
第 5 章 单相铁电材料的铁电性及非线性光学性质	47
5.1 铌酸锂类型 $ZnSnO_3$ 的铁电性及非线性光学性质	47
5.2 铌酸锂类型的 $ZnGeO_3$ 的铁电及非线性光学性质	55
5.3 本章小结	64
第 6 章 单相多铁材料的铁电性及磁性质	65
6.1 多铁材料 $BiMn_2O_5$ 的铁电及磁性质研究	65
6.2 多铁 $PrMn_2O_5$ 的磁性及铁电性	74
6.3 本章小结	82
第 7 章 氢键铁电体的铁电性质研究	83
7.1 $[M^{II}Cl_3(H-MPPA)]$ ($M=Co$ 和 Zn) 的铁电性起源	84
7.2 $[M^{II}Cl_3(H-MPPA)]$ ($M=Co$ 和 Zn) 的介电性质	89
7.3 本章小结	90

第 8 章 总结和展望 91

8.1 总结 91

8.2 展望 92

参考文献 94

第 1 章 多铁性材料和分子磁体的基本概念

物质的磁性是指能激发磁场,并且在外磁场中受到作用力的一种性质,是物质的固有属性。物质的磁性普遍存在且多种多样,因此得到了广泛的研究和应用。无论是我们的身边的物质,还是远至各种星系和星际中的物质,小至微观世界的基本粒子,大到宏观世界的各种材料,都具有或多或少的磁性。早在 3000 多年前,人们已经发现了物质的磁现象。公元前 3 世纪,我国利用磁石制造出司南,即为世界上最早的指南针。1820 年,丹麦物理学家奥斯特(H. C. Oersted)发现了电流具有电磁效应并建立了磁与电的初步联系,自此人们开始对磁性现象有了相对深入的理解。20 世纪初,量子力学的出现使人们可以从微观角度来深入讨论物质磁性的起源和规律,并逐步建立了磁性物理有关的科学理论。原子具有磁矩的结论是在量子力学的基础上建立起来的。过渡金属原子通常具有一定大小的磁矩,这种磁矩来自于电子的轨道运动和电子的自旋两个方面。磁性物理学的发展直接推动了磁性材料的制备和应用,近年来研究人员在非晶态磁性、纳米磁性材料和薄膜磁性材料的研究中取得了很多重要的进展。

相对于磁性物理,人们对铁电物理的研究要晚很多。一般认为,铁电体的研究始于 1920 年,当年法国人 Valasek 发现了罗息盐^[1]($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的特异的介电性能,从而导致了“铁电性”概念的出现。铁电物理学研究的一个核心问题是铁电材料的自发极化(spontaneous polarization)。作为一种极性矢量,自发极化的出现导致在晶体中形成了一个特殊的方向。铁电材料中原子的构型使其正负电荷中心沿该方向发生相对位移,形成了电偶极矩。自从发现罗息盐以后,人们对这类材料产生了浓厚的兴趣,铁电体的研究因此取得了很大的突破。1940—1958 年,铁电材料的唯象理论开始建立。1950—1970 年,铁电体的软模理论开始出现并且基本上得以完善。从 20 世纪 80 年代至今,人们主要研究各类非均匀系统。从物理学的角度看来,铁电研究有最重要的 3 种理论,它们分别是朗道(Landau)和德文希尔(Devonshire)等的热力学理论^[2-5],斯莱特(Slater)的模型理论^[6,7]、Cochran 和 Anderson 的软模理论^[8-13]。近年来,铁电材料的研究在诸如铁电液晶与铁电聚合物,尺寸效应的研究,第一性原理的计算以及集成铁电体的研究等领域都取得了许多新的进展。

目前,磁性材料与铁电材料的应用已经渗透于现代科技的各个领域。譬如,电子信息产品一般会利用铁磁体来存储信息。相应地,传感器工业则强烈地依赖于一类被称为铁电体的材料,这类材料具有自发电极化,而且它的电极化方向可以随着外加电场方向的变

化而改变。需要指出的是,许多铁电体同时也是铁弹体,它的形状改变也会伴随着电极化的改变。利用铁电体兼具铁弹性的特点,性能良好的该类材料可以用于声纳探测器,首先它们可以将声波转化为电信号,与此同时将电信号转变成了驱动器的运动。在同一个相中具有两种或两种以上“铁性”性质的材料被称为多铁材料^[14-21]。当前人们研究较多的一类是铁电铁磁性多铁材料。随着大规模集成电路的发展和应用,器件小型化成了必然的要求,这种趋势促使人们开始寻找集铁电性和铁磁性于一身的多功能材料。利用多铁材料制备的器件具有非常明显的优点,考虑到该类材料的多功能性,一个单独的器件可以执行多种任务。此外,铁电铁磁类多铁性材料受到越来越多的关注并不仅是因为它们兼具铁电和铁磁两种母相成分的特点,更为重要的是其铁电与铁磁性相互耦合而产生的附加功能。例如,外部电场对自旋序的调控和外磁场对电极化的调控使得我们在基于电荷序和自旋序设计的器件之外有了一个新的自由度来设计新器件。

1.1 物质磁性和铁电性的基本理论

磁性是物质的基本属性之一。当外加磁场改变时,系统的能量会发生变化,这时表现出系统的宏观磁性。从微观的角度来看,物质中带电粒子的运动形成了物质的磁矩,当磁矩的取向有序时,就形成了物质的磁性。物质的磁性可以简单地分为强磁性和弱磁性两大类。弱磁性通常只有在外磁场存在的情况下才表现出来。根据磁化方向和磁场的异同,弱磁性又可以划分为抗磁性和顺磁性。抗磁性起源于电磁感应,而顺磁性则是来自于原磁矩在外场下的取向。

强磁性主要特点是在没有外加磁场的条件下存在着自发磁化。为了使体系整个能量降低,物质内部不同小的区域的自发磁化方向不尽相同,这些小的区域定义为磁畴。当没有外加磁场时,系统的总磁矩相互抵消。在外磁场下,磁畴内部自发磁化方向的改变可以显示很强的磁性。强磁性还有一个重要的特征是其存在一个临界温度,即居里温度点 T_c 。高于居里温度时,热运动的作用会导致自发磁化消失。根据物质不同的自发磁化方式,可以将其划分为铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性和螺旋磁性等。除了反铁磁外,其余的磁性分类通常都可称为铁磁性。我们知道,原子由带正电的原子核和带负电的电子构成,由于电子的轨道磁矩与自旋磁矩都要比原子核大很多倍,因此物质磁性的主要是以电子为载体。通常,基于磁化率的特点可以对物质磁性进行简单的区分。在外加磁场 H 中,物质的磁化强度 M 和外磁场 H 之间存在如下的关系

$$M = \chi H \quad (1.1)$$

抗磁性物质的磁化率 χ 为负数,其数值绝对值在 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 之间;而顺磁性物质的磁化率为正值,其数值在 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ 之间。顺磁性和抗磁性的物质和铁磁性物质相比,它们

的磁性要弱很多。在外磁场的作用下，运动中的电子都会受到电磁感应，因此抗磁性是所有物质的共性。但是，大多数物质的顺磁性掩盖了其抗磁性，因此真正的抗磁性物质在自然界并不是普遍存在的。常见的抗磁性物质有有机化合物、某些非金属和惰性气体等。通常，顺磁性物质的原子或分子一个必须满足的条件为其具有稳定的磁矩，这些原子、分子或离子的电子壳层中具有奇数个电子。顺磁性物质的磁化率 χ - T 关系曲线可以分为两种类型，第一类遵从居里（Curie）定律

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.2)$$

式中 C ——居里常数。

实际上只有很少一部分物质的 χ - T 遵从这一规律；第二类服从居里-威斯（Curie Weiss）定律，即

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (1.3)$$

式中 θ_p ——顺磁居里温度。

当温度高于居里温度时，铁磁性材料的 χ - T 多数满足这个规律。

铁磁性物质通常具有以下 5 个特点：①具有大的饱和磁化强度，磁化率为正值，其数值在 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ 之间；②存在铁磁性消失的临界温度，即居里温度；③有磁滞现象；④大多数铁磁性物质存在磁晶各项异性且具有一定的晶体结构；⑤存在磁致伸缩现象。铁磁性物质（ferromagnetic materials）是指易于磁化的一类物质，例如 3d 过渡族金属铁、钴、镍和 4f 族金属铒、镱、铕等。

在某些物质的内部，存在着两种磁子晶格，两者位于不同的位置且互相贯穿，其中每一个子晶格内部离子的磁矩是平行排列的，但两个子晶格中的磁矩大小相等、彼此之间反平行排列，这类物质的磁性可称为反铁磁性。这种材料磁性的特点是磁化率 $\chi > 0$ ，但 χ 的数值往往比较小。当温度低于奈耳温度时，反铁磁性物质中的磁矩呈现有序排列；当温度高于奈耳温度时，该类物质从反铁磁性转变为顺磁性。反铁磁体磁化率随温度的变化遵从式（1.3）所述的居里-外斯定律。反铁磁性物质包括许多过渡元素的化合物。亚铁磁性物质为不同亚晶格的原子磁矩呈相反的物质，例如尖晶石结构 Fe_3O_4 （ Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ），由于二者自旋量子数不等而存在净磁矩。

铁电物理学的核心问题是研究铁电体的自发极化（spontaneous polarization）。作为一种极性矢量，自发极化的出现导致在晶体中形成了一个特殊的方向。晶胞中原子构型使正负电荷重心发生了相对位移，形成了电偶极矩。在晶体的 32 个点群中间，只有 10 个属于自发极化点群，它们分别是 1（ C_1 ）、2（ C_2 ）、3（ C_3 ）、4（ C_4 ）、6（ C_6 ）、m（ C_s ）、3m（ C_{3v} ）、mm2（ C_{2v} ）、4mm（ C_{4v} ）和 6mm（ C_{6v} ）。通常情况下，只有属于这 10 个点群的晶体，才具有自发极化性质。

铁电晶体在整体上呈现自发极化，它的正负两端分别有一层正和负的束缚电荷。在晶

体内部, 束缚电荷产生一个电场, 其方向和自发极化的方向相反。一般而言, 铁电体自发极化的方向并不相同, 但是一个小区域内, 各个晶胞的自发极化方向趋于相同, 这个小区域就是铁电畴 (ferroelectric domains)。其中, 畴与畴之间的界壁称为畴壁。虽然都称为畴, 但是铁电畴与铁磁畴有着本质的差别。铁电畴壁的厚度一般比较薄, 大约为几个晶格常数的数量级, 但铁磁畴壁往往非常厚, 可达到几百个晶格常数的数量级, 而且在铁磁畴壁中其自发磁化方向可逐步发生改变, 而铁电体的畴壁则是不可能的。在外电场的作用下, 铁电畴总是要趋向于与外电场方向一致, 这种形象被称为电畴“转向”。实际上, 在外电场作用下电畴的运动是通过新畴的出现、发展和畴壁的移动来实现的。在外电场作用下, 铁电材料的电滞回线 (ferroelectric hysteresis loop) 是铁电畴运动过程的宏观描述。此外, 有一类物质在转变温度时, 相邻的晶胞彼此之间沿反平行方向产生自发极化, 这类晶体称为反铁电体。

多铁材料是指材料的同一个相中包含两种或两种以上铁的基本性能, 其基本性能包括铁电性、铁磁性和铁弹性 3 个方面。多铁材料的 3 种基本性能意味着: 在有外加磁场时, 能产生一种可以重排的自发磁化; 在有外加电场时, 能产生一种可以重排的自发极化; 在有外加应力时, 能产生可以重排的自发形变^[22-28]。从最基本的物理效应来看, 由于自旋序和电荷序之间可能存在着交互作用, 多铁类材料最重要的一个特点就是自旋磁矩对外加电场的响应以及铁电自发极化对外部磁场的响应。由此而来, 其引发的一系列研究工作明显地拓展了多铁性体系应用的领域^[29-32]。举例来说, 通过外部电场实现自旋序的调控和通过外磁场对铁电极化的调控可以使得人们基于自旋有序和电荷有序的器件设计之外有了一个全新的自由度来设计新的器件。此外, 由于磁电耦合的存在也为多于双态存储记录提供了实现的可能, 譬如利用电极化来实现写入同时可以利用磁场来读出。除此之外, 在深入研究电子强关联问题时可以将多铁材料作为一大类新的实验对象。我们注意到高温超导、庞磁电阻和电子强关联系统^[33-36]等重大物理问题通常是密不可分的。最近几年, 由于自旋电子学和大规模集成铁电应用飞速发展, 多铁材料蕴含的丰富的物理现象再度引起人们的广泛关注。近年来, 人们将上述 3 类具有多重有序并且存在交互作用的体系均纳入了多铁材料的体系, 对于该类材料的研究也取得了很多重要的成果。总之, 多铁材料的研究是目前凝聚态物理和材料科学中的一个快速发展的新领域, 它蕴含着丰富多彩的物理和材料科学的研究课题并有着广阔应用前景。

1.2 有机磁体的研究现状

通常, 铁磁性材料大多为含有 3d 和 4f 轨道的金属或矿物等无机类材料, 有机分子大多数因为具有闭壳层结构表现出抗磁性, 传统的观点认为有机化合物与铁磁性无缘。实际上, 人们早在 20 世纪 60 年代就开始了有机磁体的理论研究, 到了 80 年代才刚开始有了

有机磁体的实验研究。和无机材料相比,有机铁磁材料具有密度小、重量轻、不易氧化和易于加工成型等优点。因此,有机磁体的研究具有非常重要的科学价值。经过多年的研究,人们对有机磁体有了基本的认识。

类似于无机铁磁体,有机铁磁性材料需要满足下面两个条件:①存在顺磁中心(自旋);②自旋之间的铁磁相互作用必须有效。因此,有机分子的自旋之间的相互作用的性质和大小成了设计和合成有机磁体的核心内容。作为费米子的电子,它的波函数必须满足反对称的条件。有机分子体系自旋之间的作用大小取决于电荷转移积分和其基态与激发态的能量差。对于有机分子体系来说,由于电子数目较多,想要得到电荷转移积分和不同的态的波函数有一定的困难,所以人们提出了相应的理论模型来实现对有机磁体设计的目标。下面分别简单介绍一下这些理论模型。

1. 洪德定则

P. Day 等人首先提出用轨道正交的方法^[37-39]来获得有机铁磁性材料。假设两个含有自旋的分子单元 A 和 B 相互靠近,体系的波函数可以通过其基态和激发态的耦合而得到。当有机分子的顺磁中心的自旋占据的轨道相互正交时,其空间波函数的基态是高自旋态,自旋之间为铁磁耦合,这刚好满足洪德定则。利用洪德定则,碳烯、氧分子和氮稀等的自旋状态便可以得到合理的解释。目前,运用该定则已经成功地合成了一些包含无机络合物的有机磁性材料。

2. 分子内的磁性相互作用

在有机磁性材料中,顺磁中心使得分子具有未配对电子,在空间上形成了自旋密度。分子的自旋密度往往有自旋极化和自旋退局域化两种相互作用。部分占据轨道的未配对电子可以使相邻的成键轨道发生自旋极化,使它的一个电子更接近成键状态。对于原子内部的电子来说,洪德定则决定其自旋倾向于平行排列;形成化学键的原子与原子之间自旋则倾向于反平行。要想清晰的描述自旋极化的图像,需要充分考虑有机磁性分子内的构型相互作用,将分子内的基态和激发态进行混合。激发态通常可以由原子 A 的部分占据轨道跃迁到它的次最低占据轨道,也可以是原子 B 的占据轨道跃迁到原子 A 的次最低占据轨道。另外一种分子内的构型相互作用是自旋退局域化,共轭或超共轭效应使得自旋磁矩分布于有机分子各处。除了自旋极化和退局域化外,超交换相互作用也经常用来分析有机分子内的磁性耦合。

3. 分子间的磁性相互作用

有机磁体的磁相互作用取决于分子内和分子间两种构型相互作用,下面主要讨论一下分子间的磁性相互作用模型。如果分子间的距离较远,轨道之间没有交叠,这时候磁性耦合作用主要用偶极子交换作用来解释;假如分子间距离近,分子轨道有交叠,这种情况下磁耦合可以用分子间的构型相互作用解释。

磁偶极子交换作用的分子轨道没有交叠,因此磁偶极间的相互作用往往比较弱,宏观

的磁性通常在极低温度下才可以观察到。相对于自旋电子轨道重叠的短程相互作用，磁偶极子交换作用属于长程相互作用。我们知道，稀土元素化合物的磁矩主要集中在 f 轨道电子，由于 f 电子被周围的外层电子所屏蔽，导致除了磁偶极子之间的相互作用外，其他类型的自旋耦合作用往往比较弱，因此该类化合物的磁性主要用磁偶极相互作用来解释。

实际上，磁偶极子的交换相互作用大多都很弱，有机磁性分子内的耦合是由分子与分子之间的构型相互作用来确定的。不同的分子磁体的结构不同，要考虑的构型相互作用复杂程度也有很大差异。如果只考虑相互作用的分子的自旋占据轨道 (SOMO) 的电子转移，这种构型相互作用称之为 McConnell 模型^[40,41]，该模型又可以分为自旋极化和电荷转移两种模式。图 1.1 显示了链状复合物 ABABAB 的两个分子如何通过 SOMO 的电荷转移从而实现铁磁态以及反铁磁态的简单示意图。



图 1.1 未配对电子自旋之间的铁磁以及反铁磁相互作用

早在 1967 年，McConnell 就指出链状复合物 ABABAB 的三线态的电荷转移基态与激发态之间的相互作用可以稳定自旋之间的铁磁耦合。如果复合物的自由基同时正自旋以及负自旋密度，二者在空间排列的过程正负自旋密度的原子靠近，由于正负自旋密度不相等，因此导致自由基间具有铁磁相互作用。图 1.2 给出了两个烯丙基自由基之间的铁磁相互作用。目前，McConnell 的理论模型已经被很多实验结果所证实。

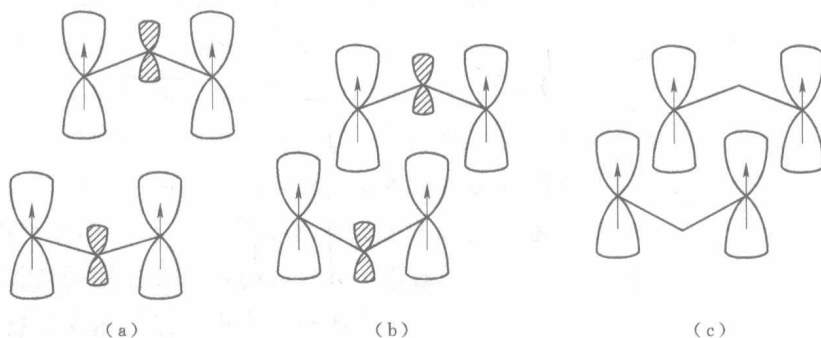


图 1.2 两个烯丙自由基之间的铁磁相互作用

分子中电荷转移的研究始于 20 世纪 40 年代左右，Robert Mulliken 和 Albert Szent-Gyorgi 在讨论所谓 “donor - acceptor” 系统时，发展了在分子系统中的电荷转移和能量转移的研究。同样的，1974 年，M. Ratner 和 A. Aviram 发表文章显示了分子整流器（分子二极管）的理论存在的可能性。1988 年，A. Aviram 从理论上详细描述了分子场效应管。美国海军实验室的 F. Carter 提出了更多的包括分子逻辑元件的概念。以前，分子电子学的研究都是停留在理论上，并没有制备出具体的器件。直接测量单个分子的电子特征需要

分子尺度电接触制备技术的进一步发展，这不是一件简单的工作。因此第一个测量单分子电导的工作直到 1997 年才由 M. Reed 和他的合作者作出来。从那时开始，这个领域的分支才迅速的发展起来。另外，因为直接测量分子电导已经成为可能，以前理论工作者的理论预测也被充分的证实了。由电荷转移作用形成的分子络合物，也称电子给体—受体络合物，即由富电子分子和缺电子分子形成的络合物。电子受体可分为 σ 受体和 π 受体。前者主要是卤代烷，后者是带负电性基团的烯、醌衍生物和芳香衍生物。电子给体也可分为两类： n 给体和 π 给体。前者主要是含有 N、O、S、P 原子， n 电子。后一类主要是芳香稠环化合物，可看成是 π 给体，又称 n 给体。电子给体和受体在不照光下，两分子间的化合物称基态电子转移络合物 (CTC)。一些弱的给体、受体在基态不产生电荷转移反应，但在光照时能形成激发态电荷转移络合物。简称激基态络合物。电荷转移络合物具有电子传导性，可产生有机半导体、导体、超导体。电荷转移络合物往往具有颜色，其中许多不稳定，在溶液中与其组分以平衡状态存在，有些可形成稳定固体。然而，相对于大多数在小于 100nm 的量子领域里的操作，分子中电子疏运过程依然在一个宏观尺度被探测和证明。例如量子隧道效应、负电阻、声子辅助跳跃、极化子以及其他类似的效应。因此，宏观尺度活性有机电子器件比分子尺度器件早描述了 20 年左右。也就是在 1974 年，J. McGinness 和他的合作者描述了假定的“可操作的分子电子器件的第一个实验的描述。这是一个电压控制的开关。这个开关的“开”状态几乎是一个金属性的导体。一般认为有机化合物和高分子化合物都是不导电的绝缘体。如果改变高分子化合物的化学结构，可以改变它的导电性，制成高分子导体、半导体和超导体。能形成长共轭体系的高分子化合物，有可能成为半导体。例如，聚乙炔 $[\text{CH}=\text{CH}]_n$ 中 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 是一个共轭体系，聚乙炔中的许多单体单元如果形成长共轭体系，聚乙炔就成为高分子半导体。能形成高分子半导体的还有聚丙烯腈、聚蒽、聚酞菁和三氮杂茂等。随着半导体和金属聚合物作为一个跨学科领域的出现，产生了大量相当重要的新概。该领域起源于 20 世纪 70 年代对 n 型和 p 型掺杂共轭聚合物的研究。导电聚合物的可逆掺杂性使它们的电导值可以从相当于绝缘体到金属的范围内变化。由于导电聚合物具有独特的电化学特性，它已成为科学技术研究中非常活跃的一个领域。20 世纪 80 年代，大量的有机合成化学家都投入合成具有优良性能的新共轭聚合物的研究当中。随后稳定可控的金属聚合物也得到了发展，这同样具有很重要的意义。经过这些努力，当前的导电聚合物材料往往具备金属和半导体优良的电光性能与聚合物优良的加工性和力学性能的结合。随着高分子半导体纯度的提高，这些材料已可用于塑性电子器件。在这方面，剑桥大学半导体共轭聚合物电致发光的发现具有十分重要的意义。更普遍的塑性电子器件包括二极管、光二极管、光电池、传感器、发光二极管、激光器、场效晶体管以及全聚合物集成电路。因此，由高分子半导体制造电子器件和光电器件的出现已成为 20 世纪 90 年代的一个热点。不论科学如何进步，新器件如何涌现，一些专家对高分子半导体能否达到商用器件所要求的纯度和寿命仍持怀疑态度。在半导体物理发展的 50 年间，共轭聚合物被认为是很不纯且很难表征的材料。因此，最新研

制出寿命达 10000~20000h 的高亮度聚合物发射显示器被认为是相当重要的一步。高分子半导体可以满足商用要求制造消费型产品。

分子导线是构成分子电路的重要组成部分,它必须满足以下几个条件:与周围环境绝缘、较高的电导率、有稳定连接分子器件各单元的连接点、能在端点进行化学反应、一定的长度等等性质。目前具有 π 共轭键的分子体系受到较大的关注。Tour 于 2000 年提出了一种合成可控长度的分子导线的可行的方法。在这种方法下,分子的长度随反应的步数增加而成倍的增加,生成的分子长度总比反应物的分子长度长一倍。最重要的是利用这种合成方法可以在特定长度的分子的两端通过化学反应加上具有“alligator-clip 作用的基团,这样就能很方便很容易的和金属电极或者其他有机分子形成稳定连接。

1.3 多铁材料的研究进展

最早被发现的兼具铁磁和铁电性的材料是镍-碘方解石 ($\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$),它的化学式包含多个原子,而且每个晶胞中包含的化学式比较多,由于大量的内部离子之间的相互作用阻止了基本要素间的隔离,因而产生了多铁性,这也是磁电极化与结构序参相结合的起源。早期,人们对多铁性材料的研究并不是作为一个整体领域开始的,研究工作往往比较分散而且零落。从基本的定义来看,多铁性材料至少同时存在电荷序和自旋序,而且其电荷序和自旋序之间存在相互作用。此外,还有可能出现第三种序参量(即铁弹序)参与其中的情况。1994 年瑞士的 Schmid 明确提出了多铁性材料这一概念,多铁性材料(multiferroics)是指材料中包含两种及两种以上铁的基本性能,这些铁的基本性能包括铁电性(反铁电性),铁磁性(反铁磁性、亚铁磁性)和铁弹性。这类材料在一定的温度下同时存在自发极化和自发磁化,正是它们的同時存在引起的磁电耦合效应,使多铁性体具有某些特殊的物理性质,引发了若干新的、有意义的物理现象,如:在磁场的作用下极化重新定向或者诱导铁电相变;在电场作用下磁化重新定向或者诱导铁磁相变;在 Curie 温度铁磁相变点附近产生介电常数的突变,多铁性材料已成为当前国际上研究的一个热点。

目前,多铁材料可以分为以下 3 类。

(1) 单相多铁性材料^[42-48]:同时具有(反)铁电序和(反)铁磁序,并且二者之间存在交互作用的单相材料,该类材料以复杂的钙钛矿结构的氧化物为主。单相铁电、铁磁类多铁材料的研究可以追溯到 20 世纪 50 年代末,苏联的科学家在铁电钙钛矿氧化物中用磁性的 d^n 阳离子替代了 d^0 B 位阳离子,利用这种方法制备的铁电铁磁材料的居里(或奈尔)温度一般都非常低。到了 60 年代,多铁材料的研究进入了热潮,但是随后却经历了大概 20 年的低潮,直至最近几年多铁材料重新引起了人们的广泛关注。

(2) 铁电铁磁类复合材料:用人工的方式将压磁和压电材料按照一定的空间构型使之

复合在一起,形成人工的结构,两类不同的材料之间通过其力学本构关系的耦合而形成了具有磁电耦合效应的体系。20 世纪 70 年代,Shuitesin 最早提出了铁电铁磁类复合材料,随后越来越多的材料力学方面的科学家参与到这一领域,我国清华大学的南策文等人在 1990 年初也开始了对这类材料的研究。

(3) 庞磁阻氧化物体系:具有潜在的庞磁阻效应的材料包括稀土钙钛矿锰氧化合物、钴氧化物和钼氧化物等,该类材料中电荷、自旋和轨道 3 种序参之间的耦合引起了极其丰富的物理现象。在 20 世纪 90 年代中期,磁学和凝聚态物理学家开始了对庞磁电阻氧化物体系的研究。需要指出的是早期人们关注的主要是磁电阻效应,随着研究的深入,后来发现该类强关联电子体系在低温区域展现了丰富多彩的自旋序、电荷序和轨道序^[46-48]的耦合,因而也将庞磁阻氧化物体系归入了多铁性材料的一类。

研究表明,不但电子存在自旋,中子、质子、光子等所有微观粒子都存在自旋,只不过取值不同。自旋和静质量、电荷等物理量一样,也是描述微观粒子固有属性的物理量。在电子自旋的学习中,首先要了解电子自旋的实验依据及自旋假设,重点掌握电子自旋的描述,同时能应用电子自旋的理论解释原子光谱现象。因为电子有 $1/2$ 的自旋,所以在外加磁场下能级二分。当外加具有与此能量差相等的频率电磁波时,便会引起能级间的跃迁。此现象称为电子自旋共振。对相伴而产生的电磁波吸收称 ESR 吸收。产生 ESR 的条件为 ν_0 (MHz) = $1.4gH_0$ (高斯)。式中 ν_0 为电磁波的频率,一个分子中有多数电子,一般说每两个其自旋反相,因此互相抵消,净自旋常为 0。但自由基有奇数的电子,存在着不成对的电子(其无与之相消的电子自旋)。也有的分子虽然具有偶数的电子,但两个电子自旋同向,净自旋为 1 (例如氧分子)。原子和离子也有具有净自旋的,如 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、和 Mn^{2+} 等常磁性离子。这些原子和分子为 ESR 研究的对象。由于电子自旋与原子核的自旋相互作用,ESR 可具有几条线的结构,将此称为超微结构(hyperfine structure)。g 因子及超微结构都有助于了解原子和分子的电子详细状态。也可鉴定自由基。另外,从 ESR 吸收的强度可进行自由基等的定量。因为电子自旋的缓和依赖于原子及分子的旋转运动,所以通过对 ESR 的线宽测定,可以了解原子及分子的动的状态。虽然原理类似于核磁共振,但由于电子质量远轻于原子核,而有强度大许多的磁矩。以氢核(质子)为例,电子磁矩强度是质子的 659.59 倍。因此对于电子,磁共振所在的拉莫频率通常需要透过减弱主磁场强度来使之降低。但即使如此,拉莫频率通常所在波段仍比核磁共振拉莫频率所在的射频范围还要高(即微波),因而有穿透力以及对带有水分子的样品有加热可能的潜在问题,在进行人体造影时则需要改变策略。举例而言,0.3T 的主磁场下,电子共振频率发上在 8.41GHz,而对于常用的核磁共振核种——质子而言,在这样强度的磁场下,其共振频率为 12.77MHz。随着磁畴和电畴观测方法的发展以及薄膜生长技术的提高,近年来在单相多铁材料中磁电共存的理解方面已经做了详细的理论工作。理论研究显示在原子水平上铁电性和铁磁性的微观机理是相互不兼容的,二者分别需要满足过渡金属电子轨道的部分占据和空缺。该结论促使人们研究如何实现磁有序和铁电性共存,因而

导致更多的多铁性材料被发现。在钙钛矿和六方结构的亚锰酸盐化合物中,人们发现了电场诱发的铁磁性转变和磁场诱发的铁电相转变的磁电耦合效应。这种磁电效应在实验上已经得到了验证。但是根据对单相材料的研究,人们发现,单相多铁材料由于在室温下通常未能表现出大的磁化或自发极化,因此其应用前景受到了很大的制约。

然而,多铁性复合材料可以克服单相多铁材料的这种磁电有序统一的困难。在铁电铁磁类复合材料中,由于铁电和铁磁两个要素之间的弹性耦合相互作用而导致了磁电效应。首先,电场可以诱发铁电相的应变,应变传递到铁磁体后导致其发生磁极化。假如铁电和铁磁耦合的面积很大,那么相应的磁电效应也就会很大,因此人们通常采取提高复合材料的表面积和铁弹性的方式来提高其磁电性能。这种通过对铁电铁磁材料组分的选取以及二者微观结构的调整的方法为实现较大的磁电耦合效应提供了新的思路。在实验上,室温下多铁性复合材料的磁电耦合系数可以被测量,它们的数值是单相多铁材料的磁电系数的3~5个数量级。目前,铁电铁磁类复合材料有着广泛的应用前景,譬如它可以做电场和磁场之间的转换器,或者用于制作场探针、过滤器以及电场(磁场)控制磁化(电极化)的数据记录装置等。

作为一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法,密度泛函理论在物理、化学和材料科学研究中都有着广泛的应用。目前,基于密度泛函理论的第一性原理方法已经成为了计算化学和凝聚态物理最常用的方法之一。本书采用了基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法,研究了有机磁体 $[M(N_3)_2(HCOO)] [(CH_3)_2NH_2]$ ($M=Fe$ 和 Co) 的电子结构,电荷转移及磁性相互作用,分析了叠氮基和甲酰基两种不同的桥连配体在传递磁性耦合作用时扮演的不同角色。对 $LiNbO_3$ 类型的 $ZnSnO_3$, 采用密度泛函微扰理论(DFPT),研究了它的铁电和非线性光学性质,结果表明 $ZnSnO_3$ 是一个直接带隙的半导体材料,有着较大的自发极化。大的介电常数和非线性光学系数显示了它是一个高竞争力的介电和非线性光学材料。对于单相多铁材料 $BiMn_2O_5$, 通过 DFT 和 Berry phase 方法,分别计算了其磁性和铁电性,计算结果显示该材料的基态为反铁磁态,自发极化主要来自于 Bi 6s 孤对电子诱发的结构扭曲和非共线磁排列两个因素。在计算中,采用了基于赝势平面波方法的 Materials Studio 和 ABINIT 以及基于全势线性缀加平面波方法的 Wien 软件。最近几年,由于自旋电子学和大规模集成电路的飞速发展,多铁类材料引起了人们广泛关注。近年来对于多铁材料的研究进展也促使人们将上面所说的3种具有多重有序且存在耦合作用的材料都归入多铁体系。当前,我国对于多铁材料的研究处于一个较快的发展时期,研究水平与国外差距不是很大。国内主要的研究单位有清华大学、南京大学、中国科技大学、浙江大学、苏州大学和上海交通大学等高校以及中国科学院物理所和中国科学院上海硅酸盐所等数十家科研单位。国家“973”“863”计划以及国家自然科学基金重点项目的研究计划已经把多铁材料的研究纳入到了资助计划当中。