

清华大学优秀博士学位论文丛书



Tsinghua
theses

单相多铁六方锰氧化物的 电子显微学研究

程少博 著 Cheng Shaobo

Research on Single Phase Multiferroic Hexagonal
Manganites by Electron Microscopy

清华大学出版社
TSINGHUA UNIVERSITY PRESS

清华大学优秀博士学位论文丛书

单相多铁六方锰氧化物的 电子显微学研究

程少博 著 Cheng Shaobo

Research on Single Phase Multiferroic Hexagonal
Manganites by Electron Microscopy

清华大学出版社
北 京

内 容 简 介

本书综合利用现代透射电子显微学中的多种手段,在实空间、动量空间、能量空间系统地以 YMnO_3 为代表的单相多铁六方锰氧化物进行研究,揭示了这类材料的结构和性质之间的关联,解释了拓扑涡旋畴结构的演化机理,并且在薄膜材料体系中成功诱导出了净磁矩;实现了单相多铁材料中的铁电-铁磁耦合,而非传统单相多铁材料中的铁电-反铁磁耦合,对多铁材料的器件化应用具有借鉴意义。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

单相多铁六方锰氧化物的电子显微学研究/程少博著. —北京:清华大学出版社,2019
(清华大学优秀博士学位论文丛书)

ISBN 978-7-302-51320-9

I. ①单… II. ①程… III. ①氧化铁—氧化锰—电子材料—电子显微术—研究
IV. ①O614.81 ②O614.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 227124 号

责任编辑:黎 强

封面设计:傅瑞学

责任校对:赵丽敏

责任印制:丛怀宇

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市铭诚印务有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:155mm×235mm

印 张:9.25

字 数:153 千字

版 次:2019 年 3 月第 1 版

印 次:2019 年 3 月第 1 次印刷

定 价:69.00 元

产品编号:080938-01

一流博士生教育

体现一流大学人才培养的高度(代丛书序)^①

人才培养是大学的根本任务。只有培养出一流人才的高校,才能够成为世界一流大学。本科教育是培养一流人才最重要的基础,是一流大学的底色,体现了学校的传统和特色。博士生教育是学历教育的最高层次,体现出一所大学人才培养的高度,代表着一个国家的人才培养水平。清华大学正在全面推进综合改革,深化教育教学改革,探索建立完善的博士生选拔培养机制,不断提升博士生培养质量。

学术精神的培养是博士生教育的根本

学术精神是大学精神的重要组成部分,是学者与学术群体在学术活动中坚守的价值准则。大学对学术精神的追求,反映了一所大学对学术的重视、对真理的热爱和对功利性目标的摒弃。博士生教育要培养有志于追求学术的人,其根本在于学术精神的培养。

无论古今中外,博士这一称号都是和学问、学术紧密联系在一起,和知识探索密切相关。我国的博士一词起源于2000多年前的战国时期,是一种学官名。博士任职者负责保管文献档案、编撰著述,须知识渊博并负有传授学问的职责。东汉学者应劭在《汉官仪》中写道:“博者,通博古今;士者,辩于然否。”后来,人们逐渐把精通某种职业的专门人才称为博士。博士作为一种学位,最早产生于12世纪,最初它是加入教师行会的一种资格证书。19世纪初,德国柏林大学成立,其哲学院取代了以往神学院在大学中的地位,在大学发展的历史上首次产生了由哲学院授予的哲学博士学位,并赋予了哲学博士深层次的教育内涵,即推崇学术自由、创造新知识。哲学博士的设立标志着现代博士生教育的开端,博士则被定义为独立从事学术研究、具备创造新知识能力的人,是学术精神的传承者和光大者。

^① 本文首发于《光明日报》,2017年12月5日。

博士生学习期间是培养学术精神最重要的阶段。博士生需要接受严谨的学术训练,开展深入的学术研究,并通过发表学术论文、参与学术活动及博士论文答辩等环节,证明自身的学术能力。更重要的是,博士生要培养学术志趣,把对学术的热爱融入生命之中,把捍卫真理作为毕生的追求。博士生更要学会如何面对干扰和诱惑,远离功利,保持安静、从容的心态。学术精神特别是其中所蕴含的科学理性精神、学术奉献精神不仅对博士生未来的学术事业至关重要,对博士生一生的发展都大有裨益。

独创性和批判性思维是博士生最重要的素质

博士生需要具备很多素质,包括逻辑推理、言语表达、沟通协作等,但是最重要的素质是独创性和批判性思维。

学术重视传承,但更看重突破和创新。博士生作为学术事业的后备力量,要立志于追求独创性。独创意味着独立和创造,没有独立精神,往往很难产生创造性的成果。1929年6月3日,在清华大学国学院导师王国维逝世二周年之际,国学院师生为纪念这位杰出的学者,募款修造“海宁王静安先生纪念碑”,同为国学院导师的陈寅恪先生撰写了碑铭,其中写道:“先生之著述,或有时而不章;先生之学说,或有时而可商;惟此独立之精神,自由之思想,历千万祀,与天壤而同久,共三光而永光。”这是对于一位学者的极高评价。中国著名的史学家、文学家司马迁所讲的“究天人之际、通古今之变,成一家之言”也是强调要在古今贯通中形成自己独立的见解,并努力达到新的高度。博士生应该以“独立之精神、自由之思想”来要求自己,不断创造新的学术成果。

诺贝尔物理学奖获得者杨振宁先生曾在20世纪80年代初对到访纽约州立大学石溪分校的90多名中国学生、学者提出:“独创性是科学工作者最重要的素质。”杨先生主张做研究的人一定要有独创的精神、独到的见解和独立研究的能力。在科技如此发达的今天,学术上的独创性变得越来越难,也愈加珍贵和重要。博士生要树立敢为天下先的志向,在独创性上下功夫,勇于挑战最前沿的科学问题。

批判性思维是一种遵循逻辑规则、不断质疑和反省的思维方式,具有批判性思维的人勇于挑战自己、敢于挑战权威。批判性思维的缺乏往往被认为是中国学生特有的弱项,也是我们在博士生培养方面存在的一个普遍问题。2001年,美国卡内基基金会开展了一项“卡内基博士生教育创新计划”,针对博士生教育进行调研,并发布了研究报告。该报告指出:在美国和

欧洲,培养学生保持批判而质疑的眼光看待自己、同行和导师的观点同样非常不容易,批判性思维的培养必须要成为博士生培养项目的组成部分。

对于博士生而言,批判性思维的养成要从如何面对权威开始。为了鼓励学生质疑学术权威、挑战现有学术范式,培养学生的挑战精神和创新能力,清华大学在2013年发起“巅峰对话”,由学生自主邀请各学科领域具有国际影响力的学术大师与清华学生同台对话。该活动迄今已经举办了21期,先后邀请17位诺贝尔奖、3位图灵奖、1位菲尔兹奖获得者参与对话。诺贝尔化学奖得主巴里·夏普莱斯(Barry Sharpless)在2013年11月来清华参加“巅峰对话”时,对于清华学生的质疑精神印象深刻。他在接受媒体采访时谈道:“清华的学生无所畏惧,请原谅我的措辞,但他们真的很有胆量。”这是我听到的对清华学生的最高评价,博士生就应该具备这样的勇气和能力。培养批判性思维更难的一层是要有勇气不断否定自己,有一种不断超越自己的精神。爱因斯坦说:“在真理的认识方面,任何以权威自居的人,必将在上帝的嬉笑中垮台。”这句名言应该成为每一位从事学术研究的博士生的箴言。

提高博士生培养质量有赖于构建全方位的博士生教育体系

一流的博士生教育要有一流的教育理念,需要构建全方位的教育体系,把教育理念落实到博士生培养的各个环节中。

在博士生选拔方面,不能简单按考分录取,而是要侧重评价学术志趣和创新潜力。知识结构固然重要,但学术志趣和创新潜力更关键,考分不能完全反映学生的学术潜质。清华大学在经过多年试点探索的基础上,于2016年开始全面实行博士生招生“申请-审核”制,从原来的按照考试分数招收博士生转变为按科研创新能力、专业学术潜质招收,并给予院系、学科、导师更大的自主权。《清华大学“申请-审核”制实施办法》明晰了导师和院系在考核、遴选和推荐上的权利和职责,同时确定了规范的流程及监管要求。

在博士生导师资格确认方面,不能论资排辈,要更看重教师的学术活力及研究工作的前沿性。博士生教育质量的提升关键在于教师,要让更多、更优秀的教师参与到博士生教育中来。清华大学从2009年开始探索将博士生导师评定权下放到各学位评定分委员会,允许评聘一部分优秀副教授担任博士生导师。近年来学校在推进教师人事制度改革过程中,明确教研系列助理教授可以独立指导博士生,让富有创造活力的青年教师指导优秀的青年学生,师生相互促进、共同成长。

在促进博士生交流方面,要努力突破学科领域的界限,注重搭建跨学科的平台。跨学科交流是激发博士生学术创造力的重要途径,博士生要努力提升在交叉学科领域开展科研工作的能力。清华大学于2014年创办了“微沙龙”平台,同学们可以通过微信平台随时发布学术话题、寻觅学术伙伴。3年来,博士生参与和发起“微沙龙”12000多场,参与博士生达38000多人次。“微沙龙”促进了不同学科学生之间的思想碰撞,激发了同学们的学术志趣。清华于2002年创办了博士生论坛,论坛由同学自己组织,师生共同参与。博士生论坛持续举办了500期,开展了18000多场学术报告,切实起到了师生互动、教学相长、学科交融、促进交流的作用。学校积极资助博士生到世界一流大学开展交流与合作研究,超过60%的博士生有海外访学经历。清华于2011年设立了发展中国家博士生项目,鼓励学生到发展中国家亲身体验和调研,在全球化背景下研究发展中国家的各类问题。

在博士学位评定方面,权力要进一步下放,学术判断应该由各领域的学者来负责。院系二级学术单位应该在评定博士论文水平上拥有更多的权力,也应担负更多的责任。清华大学从2015年开始把学位论文的评审职责授权给各学位评定分委员会,学位论文质量和学位评审过程主要由各学位分委员会进行把关,校学位委员会负责学位管理整体工作,负责制度建设和争议事项处理。

全面提高人才培养能力是建设世界一流大学的核心。博士生培养质量的提升是大学办学质量提升的重要标志。我们要高度重视、充分发挥博士生教育的战略性、引领性作用,面向世界、勇于进取,树立自信、保持特色,不断推动一流大学的人才培养迈向新的高度。



清华大学校长

2017年12月5日

丛书序二

以学术型人才培养为主的博士生教育,肩负着培养具有国际竞争力的高层次学术创新人才的重任,是国家发展战略的重要组成部分,是清华大学人才培养的重中之重。

作为首批设立研究生院的高校,清华大学自20世纪80年代初开始,立足国家和社会需要,结合校内实际情况,不断推动博士生教育改革。为了提供适宜博士生成长的学术环境,我校一方面不断地营造浓厚的学术氛围,一方面大力推动培养模式创新探索。我校已多年运行一系列博士生培养专项基金和特色项目,激励博士生潜心学术、锐意创新,提升博士生的国际视野,倡导跨学科研究与交流,不断提升博士生培养质量。

博士生是最具创造力的学术研究新生力量,思维活跃,求真求实。他们在导师的指导下进入本领域研究前沿,吸取本领域最新的研究成果,拓宽人类的认知边界,不断取得创新性成果。这套优秀博士学位论文丛书,不仅是我校博士生研究工作前沿成果的体现,也是我校博士生学术精神传承和光大的体现。

这套丛书的每一篇论文均来自学校新近每年评选的校级优秀博士学位论文。为了鼓励创新,激励优秀的博士生脱颖而出,同时激励导师悉心指导,我校评选校级优秀博士学位论文已有20多年。评选出的优秀博士学位论文代表了我校各学科最优秀的博士学位论文的水平。为了传播优秀的博士学位论文成果,更好地推动学术交流与学科建设,促进博士生未来发展和成长,清华大学研究生院与清华大学出版社合作出版这些优秀的博士学位论文。

感谢清华大学出版社,细心地为每位作者提供专业、细致的写作和出版指导,使这些博士论文以专著方式呈现在读者面前,促进了这些最新的优秀研究成果的快速广泛传播。相信本套丛书的出版可以为国内外各相关领域或交叉领域的在读研究生和科研人员提供有益的参考,为相关学科领域的发展和优秀科研成果的转化起到积极的推动作用。

感谢丛书作者的导师们。这些优秀的博士学位论文,从选题、研究到成文,离不开导师的精心指导。我校优秀的师生导学传统,成就了一项项优秀的研究成果,成就了一大批青年学者,也成就了清华的学术研究。感谢导师们为每篇论文精心撰写序言,帮助读者更好地理解论文。

感谢丛书的作者们。他们优秀的学术成果,连同鲜活的思想、创新的精神、严谨的学风,都为致力于学术研究的后来者树立了榜样。他们本着精益求精的精神,对论文进行了细致的修改完善,使之在具备科学性、前沿性的同时,更具系统性和可读性。

这套丛书涵盖清华众多学科,从论文的选题能够感受到作者们积极参与国家重大战略、社会发展问题、新兴产业创新等的研究热情,能够感受到作者们的国际视野和人文情怀。相信这些年轻作者们勇于承担学术创新重任的社会责任感能够感染和带动越来越多的博士生们,将论文书写在祖国的大地上。

祝愿丛书的作者们、读者们和所有从事学术研究的同行们在未来的道路上坚持梦想,百折不挠!在服务国家、奉献社会和造福人类的事业中不断创新,做新时代的引领者。

相信每一位读者在阅读这一本本学术著作的时候,在吸取学术创新成果、享受学术之美的同时,能够将其中所蕴含的科学理性精神和学术奉献精神传播和发扬出去。



清华大学研究生院院长

2018年1月5日

导师序言

近半个世纪以来,半导体信息工业迅猛发展,电子元器件集成水平不断提高。但是随着其尺寸减小,量子效应逐渐显现,传统电压驱动晶体管器件具有易失性,静态功耗较高,严重影响了电子器件的使用性能,摩尔定理难以为继。此外,近期发展的非易失性、低静态功耗的新型磁电子器件具有动态功耗较高等缺点。吸取电压驱动晶体管器件和磁电子器件的优点,摒弃两者的缺点,多铁材料制备的器件具有非易失性,低静态-动态功耗的特性,所以在近十年来一直是凝聚态物理和材料科学领域的重要研究方向。这类材料不仅具有广泛的应用前景,比如四态存储器、传感器、换能器、振荡器等,而且此类材料的基础和应用研究对理解凝聚态物理中强关联体系的铁弹、铁电、铁磁等多铁性的耦合机制,特别是在原子尺度的理解,是非常有价值的。多铁材料具有十分丰富的物理现象:界面效应、尺寸效应、畴结构等,不同因素之间相互协调、相互牵制,共同影响多铁的电磁耦合效应。

电镜是一种强有力的分析工具,可以同时材料进行多维度多尺度研究,尤其是球差校正电镜和相关技术的出现,大大提高了空间分辨能力。在本书中,作者利用电子显微学的多种手段,在实空间、动量空间和能量空间中对以 YMnO_3 为代表的六方单相多铁锰氧化物进行了系统深入的研究,实现了对相关材料的协同测量,揭示了其结构和性质之间的关系。

本书的相关研究结果对多铁及其相关领域有重要的理论和应用价值。本书中得到的系列创新性成果如下:①利用电子衍射动力学理论,发展了一种在双束暗场像条件下简单判断铁电畴极化方向的方法;②发现了六方锰氧化物中和本身对称性不一致的非六瓣畴结构;分析结果表明这种现象主要源于拓扑畴核心处有不全刃位错的钉扎,两种拓扑缺陷之间的相互协调会导致其他非六瓣畴核心的出现,同时结合理论进行了分析,预测了其他的可能畴态;③在实验中观察分析得到六方锰氧化物容易形成特定对称位置的氧空位,通过理解其成因,将 YMnO_3 薄膜生长在提供压应变的基底上,实现锰氧六面体中顶点位置的氧空位,从而调控出铁磁性,实现了单相

多铁材料中的铁电-铁磁耦合；④在原子尺度上对相关材料的多铁性耦合机制进行了深入的探索，为发展从原子尺度可控的异质结制备工艺、实现多铁材料耦合机制的可控性以及走向器件化道路做了有益的基础工作。

朱 静

清华大学材料学院

2018年4月

摘要

多铁材料在近几十年来一直是凝聚态物理和材料科学领域的热门研究选题,这类材料具有广泛的应用前景,包括换能器、存储器、传感器、硬盘读头等。探究这类材料内部的电磁耦合机制,对材料的器件化应用大有裨益。电子显微镜作为连接宏观世界与微观世界之间的桥梁和纽带,能够在实空间、动量空间、能量空间等多个维度对材料进行解析,可以在亚埃尺度上提供材料的结构信息,将会在多铁研究领域扮演越来越重要的角色。

本书综合利用电子显微学中的多种手段,系统地以对 YMnO_3 为代表的六方单相多铁锰氧化物进行了研究,揭示了这类材料结构和性质之间的关联,解释了拓扑畴结构的演化机理,对材料的器件化应用具有借鉴意义。首先,利用扫描电子显微镜中二次电子成像的原理,解释了不同畴区的亮度衬度来源,并且定量测量了不同铁电畴的二次电子产额区别。同样在介观畴尺度,利用透射电镜的电子衍射动力学的知识,发展了一种在双束暗场像条件下简单判断铁电畴极化方向的方法。然后再利用球差校正电子显微镜具有高空间分辨分析的能力,深入原子尺度对材料的晶体结构和电子结构进行表征。发现六方锰氧化物中会存在和本身对称性不一致的非六瓣畴结构,这主要由于在拓扑畴核心处有不全刃位错的钉扎,两种拓扑缺陷之间相互协调会导致其他非六瓣畴核心的出现。在此基础上,利用朗道理论对其能量进行解析,利用同伦群理论对不同瓣数的涡旋畴进行系统分类,揭示了铁电涡旋畴和不全刃位错这两种拓扑缺陷之间的耦合关系,预测了其他的可能畴态。最后,在实验中观察分析得到六方锰氧化物中容易形成特定对称位置的氧空位,并且会导致 Mn 离子在面内的位移;建立了氧空位位点和材料磁构型之间的联系。利用氧空位的原理,将 YMnO_3 薄膜生长在提供压应变的基底上,能够实现锰氧六面体中顶点位置的氧空位,从而调控出薄膜材料中的铁磁性,实现单相多铁材料中的铁电-铁磁耦合,而不是传统单相多铁材料中的铁电-反铁磁耦合,为单相多铁材料的器件化应用做了铺垫。

关键词: 电子显微学;六方锰氧化物;多铁;拓扑缺陷;磁性

Abstract

Multiferroic materials have been raised as the research hotspots for decades since they have wide potential application capabilities in the field of transducers, memories, sensors and so on. Depth research on magnetoelectric coupling mechanism will benefit the device application of this kind of materials. Transmission electron microscopy (TEM), which can be treated as a bridge connecting nano-world and real world, is playing more and more crucial role in the field of multiferroic materials since it has the ability to characterize samples in real space, momentum space and also energy space.

Here, we have comprehensively studied the single phase multiferroic hexagonal manganites materials with the help of multiple TEM techniques, establishing the connections between properties and structures. Firstly, we have characterized single phase multiferroic materials at micro-scale with dark field images. We could uniquely justify the polarization directions of each domains with dynamic electron diffraction knowledge. Then, we use spherical aberration corrected TEM to characterize samples down to atomic scale. We realize that different sites of oxygen vacancies can be created under different external perturbations. Taking advantage of this properties, we grow YMnO_3 thin film on sapphire substrate which could provide large compressive strain and thus on-top oxygen vacancies can be created. In this case, YMnO_3 material can realize ferroelectric-ferromagnetic coupling instead of ferroelectric-antiferromagnetic coupling, which will benefit the applications of single phase multiferroic materials.

Because of the symmetric regulations, hexagonal manganites always have cloverleaf shaped domain configurations. However, using aforementioned dark field technique, we have observed the existence of non-six fold

domain cores. Probe corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) technique helps us to reveal the atomic arrangement at vortex core areas. We find that partial edge dislocations are always pinning at vortex cores and thus non-six fold domains have been created. We have revealed the connections between topologically protected domains and partial edge dislocations. Further Landau based thermodynamic calculations have been carried out to support our views.

Key words: Electron Microscopy; Hexagonal Manganites; Multiferroics; Topological Defects; Magnetism

主要符号对照表

TEM	透射电子显微镜(transmission electron microscope)
HRTEM	高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscope)
SAED	选区电子衍射(selected area electron diffraction)
SEM	扫描电子显微镜(scanning electron microscope)
STEM	扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscope)
HAADF	高角环形暗场(high angle annular dark field)
ABF	环形明场(annular bright field)
FFT	快速傅里叶变换(fast Fourier transformation)
GPA	几何相位分析(geometric phase analysis)
EELS	电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy)
EDS	能谱(energy dispersive spectroscopy)
EMCD	电子的磁手性二向色性(energy-loss magnetic chiral dichroism)
FIB	聚焦离子束沉积(focused ion beam)
DFT	密度泛函理论(density functional theory)
XRD	X 射线衍射(X-ray diffraction)
SQUID	超导量子干涉磁强计(superconducting quantum interference device)
SHG	二次谐波发生(second harmonic generation)
ND	中子衍射(neutron diffraction)
PLD	脉冲激光沉积(pulsed laser deposition)
MBE	分子束外延生长(molecular beam epitaxy)
PFM	压电力显微镜(piezoelectric force microscopy)
XPS	X 射线光电子谱(X-ray photoelectron spectroscopy)

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 多铁性材料的定义	1
1.2 多铁材料的研究概述与主要应用	1
1.2.1 多铁材料的研究小史	1
1.2.2 多铁材料的器件化应用	2
1.3 多铁材料的主要机制	4
1.4 单相多铁材料的研究进展	6
1.4.1 BiFeO_3 单相多铁材料的研究进展	6
1.4.2 单相六方锰氧化物研究进展	8
1.4.3 稀土铁氧化物单相多铁材料的研究进展	17
1.5 复合多铁的研究进展	18
1.6 单晶的生长方法	20
1.7 本书的研究思路	21
1.8 本书的创新点	22
1.9 本章小结	23
第 2 章 透射电镜中常用的实验方法	25
2.1 引言	25
2.2 像差校正透射电镜的基本原理	26
2.3 扫描透射电镜的成像原理	29
2.4 电子能量损失谱	32
2.4.1 电子能量损失谱的基本原理	32
2.4.2 EELS 谱的应用	34
2.5 X 射线能谱	35
2.6 电子的磁手性二向色性技术	35

第 3 章	YMnO₃ 中非对称的二次电子产额	39
3.1	简介	39
3.2	背景介绍	39
3.3	实验与计算	42
3.3.1	扫描电镜实验	42
3.3.2	扫描电镜中样品表面电势的计算	45
3.4	结论	49
第 4 章	衍衬像解析多铁六方锰氧化物拓扑畴的极化结构	51
4.1	引言	51
4.2	简介	51
4.3	背景介绍	51
4.4	实验内容	52
4.4.1	中心对称晶体的 Howie-Whelan 方程	53
4.4.2	非中心对称晶体的 Howie-Whelan 方程	53
4.5	结论	58
第 5 章	六次对称体系中非六次涡旋畴结构	61
5.1	引言	61
5.2	概述	61
5.3	背景介绍	61
5.4	实验与讨论	62
5.5	结论	71
第 6 章	氧空位对 YMnO₃ 晶体结构和电子结构的影响	73
6.1	引言	73
6.2	概述	73
6.3	背景简介	74
6.4	实验结果与讨论	75
6.5	结论	84
第 7 章	面外氧空位诱导 YMnO₃ 薄膜中铁磁性	85
7.1	引言	85