原子尺度多重序参量的协同测量与关联特性研究

朱静^{1,2*}, 张扬¹

1. 清华大学材料学院, 北京电子显微镜中心, 新型陶瓷和精细工艺国家重点实验室, 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084;

2. 钢铁研究总院, 北京 100081

* E-mail: jzhu@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2019-11-29; 接受日期: 2020-02-11; 网络版发表日期: 2020-05-15

国家自然科学基金(批准号: 51788104, 51390471, 51527803, 11834009, 51761135131)、国家重点基础研究发展计划(973项目)(编号: 2015CB654902)和国家重大研发专项(编号: 2016YFB0700402)资助项目

摘要 朗道于1937年将物质的相变和对称性相关联, 并提出了物质中的序参量的概念. 随着功能材料的研发进展、“量子材料”概念的诞生, 与点阵密切关联的电、磁、光等性能均可以在人为调控手段下发生变化, 唤起了人们对“序参量”称呼的眷爱. 当体系中同时存在多种序参量且多种序参量之间存在强烈的关联作用时, 往往会催生许多新奇的物理现象. 对一体系在原子尺度上的多种序参量(如点阵、电荷、自旋、轨道、拓扑)的协同测量和关联特性的研究将会有力地促进人们对新型功能材料中各种耦合作用的理解, 促进这类材料的研发和应用. 本文将简单介绍原子尺度序参量概念的由来, 并主要以本研究组的一些工作为例, 阐述如何应用和发展先进电子显微学和相关技术实现原子尺度的多种序参量协同测量和关联特性的研究.

关键词 序参量, 关联/耦合, 协同测量, 原子尺度, 电子显微学

1 引言

20世纪30年代, 朗道用一纸论文提出“对称性破缺相变理论”, 点醒了人们对于相变本质的认知. 朗道将相变的本质归结于体系对称性的破缺以及体系有序度的变化^[1]. “对称性”和“有序度”通常而言是一对相背而行的体系特征量, 高对称性的体系往往具有低有序度, 反之低对称性的体系通常具有高有序度. 彼时, 描述材料的对称性已有晶体学作为工具, 而对体系有序度的描述则需要新的物理量, “序参量”(order parameter)一词也随之进入人们的视野. 体系的某一自由度在相变

点附近发生广义上的有序-无序转变, 此自由度被称为序参量. 描述不同的相变类型需要不同的序参量, 如铁磁相变, 定义的序参量是体系的自发磁化 M ; 本征铁电相变则定义体系的自发极化 P 作为序参量^[2]. 在朗道唯象模型中, 通过写出体系序参量与Gibbs自由能之间的关系表达式, 对各类典型的相变现象(如本征铁电体的一级相变和二级相变)给出了很好的唯象解释. 从朗道唯象模型出发, 考虑的序参量变化是介观尺度的行为. 而当我们着眼于原子尺度时, 唯象模型中所描述的各种序参量可以看作是与原子结构中多个自由度相关的特征参量, 这些自由度包括点阵(lattice)、电荷

引用格式: 朱静, 张扬. 原子尺度多重序参量的协同测量与关联特性研究. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 693–715

Zhu J, Zhang Y. Synergistic measurement and correlation of multiple order parameters at the atomic scale (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 693–715, doi: 10.1360/SST-2019-0410

(charge)、自旋(spin)、轨道(orbital)以及电子态的拓扑性质(topology)等。值得一提的是, 虽然拓扑相变不再满足朗道的对称性破缺相变理论, 但人们通过引入拓扑学中的相关概念, 依旧可以找到相应的拓扑序参量, 来描述这类特殊的相变类型。而拓扑学概念的引入很大程度上拓宽了人们在研究某一材料时的思路。比如之前提到的电子态的拓扑性质, 当人们绕过经典能带论中的色散关系, 进而关注电子波函数中的相位变化时, 各种新型的序参量油然而生, 比如陈数(Chern number)和 Z_2 拓扑不变量, 进而催生了如今十分火热的拓扑绝缘体材料^[3,4]。因此除了传统的4种自由度(点阵、电荷、自旋和轨道)之外, 电子态的拓扑性质近年来也成为了人们关注的研究对象^[4-9]。

2017年, Tokura等人^[10]提出将同时具有多种序参量并且相互之间有很强相互作用的材料统称为“量子材料”(quantum material)。如图1所示, 量子材料几乎囊括了凝聚态物理发展至今发现的各类有趣的物理现象, 比如超导、各类量子霍尔效应、各类强关联体系、Berry phase engineering等。序参量之间的相互作用其实很早就已经被人们所关注。比如从唯象模型的

角度出发, 在非本征铁电体的体系自由能表达式中人们就已经引入了主级序参量 η 与次级序参量 P 的耦合项, 这一耦合项无疑就代表了这两类序参量之间的相互作用。再比如从微观角度出发, 量子力学对反常塞曼效应的解释也是源于在体系的哈密顿量中引入了自旋轨道耦合项。由上述量子材料的定义可以看出, 多种序参量的共存及相互之间的耦合是此类材料的一大特征。因此, 将人们所希望利用的不同序参量糅合在同一种材料中并使它们之间发生强烈的耦合效应, 就能够在同一种材料中实现多种优异性能的共存, 甚至诱发出新奇的物理现象。但理想与现实之间往往存在着巨大的鸿沟, 背后的原因之一是许多序参量的诱发机制往往形同陌路, 导致相互之间无法共存。以铁电性和铁磁性为例, 早在20世纪50年代, 人们就已经在朗道唯象模型的自由能表达式中, 考虑了铁电序参量 P 和铁磁序参量 M 的耦合项 P^2M^2 , 但引入这一耦合项的前提是默认材料在某一转变温度以下能够兼具铁电性和铁磁性。从对称性角度看, 铁磁性打破时间反演不变性, 铁电性则打破空间反演不变性, 二者本身起源于不同的对称性破缺。从微观角度看, 铁磁性产生的根

图1 量子材料中各种自由度之间的强耦合作用, 并且在外场作用下产生许多有趣的物理现象。图片来自文献^[10]

Figure 1 Coupling among degrees of freedoms in quantum material, which results in many intriguing phenomena under different external fields. Figure is from ref. ^[10].

本原因是体系内有未配对的电子, 而铁电性(如传统的位移型铁电体)的产生则往往需要满足所谓“d0规则”, 才能使其轨道杂化效应显著, 原子之间电荷转移明显, 形成强的长程偶极-偶极相互作用. 因此这二者从机理上看是背道而驰的, 无法共存于同一材料中. 但科学家们所做的往往就是从看似不可能中努力找寻可能性, 试图逾越这一道横跨在理想与现实之间的鸿沟. 而这之后, 各种铁电铁磁性共存的现象与机制纷至沓来, 相应的磁电耦合机制接踵而至, 多铁材料(multiferroics)正式问世^[11~15]. 除此之外, 其他序参量之间相互共存与耦合造就美妙物理图景的故事也在高温超导(high-temperature superconductor)和拓扑绝缘体(topological insulator)等^[8,16~18]体系中被演绎得淋漓尽致.

细看这些体系背后的微观图像, 各种序参量之间的关联实际上对应着原子尺度上不同序参量之间的耦合现象. 一个典型的例子就是电子的自旋-轨道耦合作用, 在多铁材料中贡献了逆DM相互作用(inverse Dzyaloshinsky-Moriya interaction)^[19~21], 导致自旋序诱发铁电序的现象; 而在拓扑绝缘体中, 则直接导致了非平庸能带结构(在没有强磁场的情况下材料能自发地形成与量子霍尔效应类似的能带结构)的形成^[22,23]. 另一个大家所熟知的例子就是考虑电子-声子相互作用后的用于解释传统超导体机制的BCS理论(Bardeen-Cooper-Schrieffer theory)^[24]. 因此, 原子尺度的多种序参量的协同测量将有利于人们深入理解各种序参量之间相互关联的机制, 提出和实践各种耦合思路, 进而优化调控材料的性能^[13]. 而当涉及原子结构层面的测量时, 足够高的空间分辨率成了测量手段所必须具备的条件. 如扫描隧道显微镜(STM)与角分辨光电子能谱(ARPES)相结合, 在获得试样表面原子尺度的实空间信息的同时, 能够对体态和表面态的能带结构进行测量分析, 这一技术目前在高温超导、各类量子霍尔效应的研究中取得了非常大的成功^[25,26]. 此外, 近年来电子显微学(像差校正电子显微学、高空间分辨分析电子显微学 and 原位电子显微学)的进展及先进电子显微装置问世, 使人们有可能应用和发展电子显微学及其相关技术, 实现原子尺度的多种序参量的协同测量, 并研究它们之间的关联特性. 这方面的先驱者们在相关材料(多铁、超导等)上所取得的研究成果^[27~33], 正在受到越来越多的关注和重视.

2 原子尺度的反铁电序参量的定义和测量

序参量在相变过程的分析中是一个非常重要的概念, 它可以用来描述体系内部的有序化程度. 对本征铁电体的铁电相变, 极化强度 P 就是其主要序参量. 从最开始利用唯象模型理论解释铁电二级相变, 到后续对唯象理论进行修改使其可以用于解释铁电一级相变, 利用序参量的变化与Gibbs自由能之间的关系研究铁电相变已取得成功^[34~36]. 然而对于反铁电体而言, 由于在一个单胞中不止一个电偶极矩, 且在零场下这些电偶极矩的矢量和为零, 因此需要至少两个独立的序参量 η 和 P 来描述体系的状态, 并且需要在Gibbs自由能中考虑二者之间的耦合项, 以此来解释反铁电体系在变温和外电场下的行为. 据此, 李根等人^[37,38]提出了原子尺度的反铁电序参量的定义和测量方法, 通过对Ta掺杂前后的AgNbO₃体系中反铁电序参量的定量研究, 成功解释了Ta掺杂的AgNbO₃体系储能密度增强的原因.

AgNbO₃是具有高储能密度的无铅反铁电材料中的典型代表, 纯的AgNbO₃储能密度为2.1 J/cm³, 而Ta掺杂后体系的储能密度高达4.2 J/cm³^[39~41]. 为了能够从微观层面上阐明储能密度提高的机理, 通过采集Ta掺杂前后AgNbO₃[110]带轴下的高角环形暗场(high-angular annular dark field, HAADF)图像(图2(a)~(d)), 可以清楚地看到Ag原子和Nb原子沿着[110]方向存在周期性的反铁电位移. 在之前的唯象模型中考虑的对象是一个单胞内只有一对电偶极子的反铁电体, 而在AgNbO₃的原子结构中, 可以看到在一个单胞内具有多个局域的电偶极矩, 考虑到电偶极矩正比于离子的电荷量和位移, 约化反铁电序参量可以重新按如下的形式定义:

$$\eta(i) = \frac{d}{n_i \Delta x_i} \sum_j |y_{ij} - \bar{y}_{ij}| V_{ij}, \quad (1)$$

其中, n_i 为第 i 个单胞的原子数目, V_{ij} 为原子价态, Δx_i 为[001]方向近邻原子以像素为单位的横向间距, d 则是[001]方向近邻原子以pm为单位的实际间距. 为了提高精度, 将各单胞约化反铁电序参量 $\eta(i)$ 的平均值定义为材料的约化反铁电序参量, 即 η 为

$$\eta = \overline{\eta(i)} = \frac{1}{m} \sum_i \frac{d}{n_i \Delta x_i} \sum_j |y_{ij} - \bar{y}_{ij}| V_{ij}, \quad (2)$$

图 2 Ta掺杂AgNbO₃中反铁电序参量的确定. (a) 纯AgNbO₃[110]带轴下的HAADF图像与快速Fourier变换结果. (b) Ta掺杂的AgNbO₃[110]带轴下的HAADF图像与快速Fourier变换结果. (c), (d) 分别为(a)和(b)中矩形框内的放大图. (e) 纯AgNbO₃和Ta掺杂AgNbO₃的反铁电序参量分布直方图与相应的高斯拟合曲线. 图片来自文献[38]

Figure 2 Determination of the anti-ferroelectric order parameter in Ta doped AgNbO₃. (a), (b) HAADF images of undoped and Ta doped AgNbO₃ acquired along [110] zone axis, corresponding FFT results are also shown. (c), (d) The enlargements of rectangles in (a) and (b). (e) Distribution histogram and Gaussian fitting curve of the anti-ferroelectric order parameters of undoped and doped AgNbO₃. Figures are from ref. [38].

其中, m 为一张HAADF图照片中统计的单胞个数. 通过对一系列掺杂前后AgNbO₃的HAADF图像进行大数据统计, 可以得到两种试样的约化反铁电序参量 η , 如图2(e)所示, 掺杂前后各自的平均反铁电序参量分别为33.0和25.7 pm. 即Ta掺杂后, 相应的Ag原子和Nb原子的原子位移有减弱的趋势. 在此基础上, 从反铁电的唯象模型出发, 可以推导出不同温度下反铁电体系中反铁电-铁电相变的临界场强 E_A 和 E_F 均应大于体系的某个临界值 E_0 , 而 E_0 可以表达成

$$E_0 \approx \frac{dP}{dE} \frac{\eta_0^2 \beta^{1/2}}{\chi_0^{3/22} \epsilon^{1/2}}. \quad (3)$$

从上式中可以看出, E_0 正比于零场下反铁电序参量 η_0 的平方和 P - E 图原点附近的斜率, 同时反比于顺电相电容率 χ_0 的3/2次方. 在Ta掺杂的AgNbO₃中, dP/dE 和 η_0 的下降幅度远小于顺电相电容率 χ_0 的下降幅度^[40], 因此 E_0 值会显著上升, 从而带动临界场强 E_A 的显著上升. 而反铁电体的储能密度可以表示为其铁电相的极化强度与临界场强 E_A 之积, 因此在Ta掺杂后储能密度会有大幅度的提升.

此研究结果为具有高储能密度的氧化物材料的成分设计提供了思路.

3 位错对铁电涡旋畴的序参量空间的影响

铁电性的研究经历了从最初的朗道唯象理论到铁

电软模理论^[1,2], 再到后来各种类别的铁电性起源被人们所发现, 包括几何铁电体、电子铁电体和自旋驱动铁电体^[14,15]等. 铁电材料中所蕴含的丰富的物理现象催生了多个研究热点, 而对铁电材料中具有丰富几何学特征的铁电畴结构的研究也得到了研究者们很多的关注. 在铁电畴的研究中, 其中一类的材料体系是六方晶系的稀土锰氧化物 h -RMnO₃ (以下以 h -YMnO₃为例), 其高温时的空间群为具有中心对称的 $P6_3/mmc$, 在相变温度以下时, 由于 K_3 声子模的凝结, 转变为 $P6_3cm$, 丢失中心反演对称性, 而铁电性的出现则是由于 Γ_2 -声子模凝结(Γ_2 -声子模与 K_3 声子模之间存在非线性耦合关系导致), 虽然体系对称性没有变化, 但A位原子与面内原子之间的键长发生变化, 导致铁电极化的出现^[42]. 在相变过程中, 另一个重要的特征是MnO₅三角双锥会发生三聚现象(trimerization), 根据三聚方向, 可形成3种反相畴, α , β 和 γ , 再加上铁电极化有两种可能的方向(平行或反平行于 c 轴), 最终形成了涡旋畴的构型, 每个涡旋畴核心周围有6种铁电畴排列, 分为涡旋(vortex) $\alpha^+-\beta^--\gamma^+-\alpha^--\beta^+-\gamma^-$ 或反涡旋(anti-vortex) $\alpha^+-\gamma^--\beta^+-\alpha^--\gamma^+-\beta^-$, 并且这种六瓣涡旋畴是受拓扑保护的, 外加电场无法擦除这类涡旋畴结构^[43-47].

如上述所言, 这种六瓣涡旋畴是 h -YMnO₃的一种内禀特征, 由于具有拓扑保护的特征, 不会在外场下失效. 实验上, 程少博等人^[48-50]运用extended Howie-Whelan方程, 设计了电子显微学实验, 用暗场像技术观察到六瓣涡旋畴结构, 并确定了每一瓣铁电畴中的

铁电极化方向. 程少博等人^[51,52]发现, 由于涡旋核心处位错的引入(主要是不全刃位错), 会出现有别于传统六瓣畴的2,4,6,8瓣的畴(如图3(a)和(b)所示). 在这些涡旋畴核心处, 均观察到了清晰的刃位错衬度. 图3(c)和(d)为八瓣畴和四瓣畴核心结构的HAADF图像, 几何相位分析(geometric phase analysis)结果清楚地证明了位错核心与涡旋畴核心是相互耦合的. 进一步对位错的类型进行分析, 可以证明畴核心处的位错属于不全刃位错, 相应的布氏矢量为 $1/3[120]$. 位错的存在使得具有相同构型的畴结构同时存在于同一涡旋核心附近, 如八瓣畴周围同时存在多个区域的 β^- 和 γ^+ 铁电畴, 这在传统的涡旋畴结构中是不稳定的.

在 YMnO_3 中, 六次涡旋的形成过程可以用两种序参量场来表示: MnO_5 三角双锥的倾转幅度 Q 和倾转的

方位角 ϕ . 在低温下, 序参量空间存在6种简并态, 即 α^+ , β^- , γ^+ , α^- , β^+ , γ^- . 图4(a)中圆环上的6个点就代表了这6种简并态. 序参量在接近结构相变温度时, 离散的简并态会逐渐变化为连续的状态, 序参量空间将会变成连续的 $U(1)$ 对称性. 但由于体系中位错的引入, 上述的两种序参量不足以描述畴的结构, 需要引入另一种序参量 θ 描述由于位错应变场导致的晶格位移, 这个参量能够描述位错的几何相位, 并且与A位离子的位移有关^[53,54]. 含有位错的 h - YMnO_3 体系序参量空间可以用圆柱形表面表示, 如图4(c)所示, 圆柱侧壁上的曲线代表不全刃位错. 当对这一圆柱体进行拓扑变形时, 需要通过卷曲拉伸的方法使其两端的6个序参量点相对应的连接起来, 这样原本考虑刃位错时的圆柱形序参量空间就转变为了甜甜圈型序参量空间, 如图4(d)所

图3 六方 YMnO_3 中非六瓣的涡旋畴核心结构. (a) 拼接成的[100]方向的 YMnO_3 暗场像, 不同瓣数的涡旋畴核心和相应的涡旋畴的瓣数也已标出. (b) 为(a)的示意图. (c), (d) [100]带轴下八瓣畴和四瓣畴核心的HAADF图像. 涡旋核心的应变分布(GPA)结果也在图中标出. (e)~(l) 8种可能的非六瓣畴的涡旋畴构型. 图片来自文献^[52]

Figure 3 Domain structures of nonsixfold vortices in hexagonal YMnO_3 . (a) Dark-field image acquired along [100] zone axis, positions of vortex core and numbers of vortices are also marked. Corresponding sketch map is shown in (b). (c), (d) HAADF images of the eightfold and fourfold vortices acquired along [100] zone axis. The insets show the dark-field image and GPA result of the core. (e)~(l) Eight types of nonsixfold vortices. Figures are from ref. ^[52].

图4 含有不全刃位错的系统序参量空间. (a) 无刃位错系统的序参量空间; (b) 存在单个刃位错时, 单个铁电畴结构中出现的相位分离的情况; (c) 存在刃位错时YMnO₃体系的序参量空间; (d) 将(c)中圆柱体型序参量空间转变为甜甜圈型的序参量空间, 二者在拓扑学上是相互等价的. 图片来自文献[52]

Figure 4 Order parameter space with edge dislocation. (a) The order parameter without dislocation; (b) a schematic shows the atomic structure around an edge dislocation; (c) the order parameter space of YMnO₃ in which edge dislocation exists; (d) a torus like order parameter space obtained by transforming the cylinder shown in (c). Figures are from ref. [52]

示. 对于这种甜甜圈型的序参量空间, 可以利用同伦群理论 $\pi_1(R)=Z \times Z$ 中的基本元素 (m, n) 来表示其中的涡旋构型. 考虑顺时针绕着涡旋核心转动, m 和 n 的值分别为绕着甜甜圈型序参量空间中圆和小圆的圈数. 由于涡旋所处的空间是一个相位为 $0 \sim 2\pi$ 的紧致空间, 因此对拓扑涡旋畴而言, 绕过小圆的圈数只能为 ± 1 (分别代表正反涡旋). 而对 n 而言, 显然绕过大圆的圈数就对应于刃位错的个数, $n=\pm 1, \pm 2$ (正负分别代表不全刃位错的方向, 即在大圆上绕行的方向). 图3(e)~(l)中所有的涡旋核心类型都可以用同伦群进行位移的分类. 考虑到 $m=\pm 1, n=\pm 2, \pm 1$, 两两组组合一共可以得到8种涡旋畴结构满足拓扑学关系. 实验中观察到了5种(图3(e)~(i)), 剩下的3种为预测的畴结构(图3(j)~(l)), 可能是由于形成所需的能量太高, 因此在实验中并未观察到.

4 单质多铁材料 h -YMnO₃中氧空位对磁/铁电序参量的影响

对 h -YMnO₃而言, 除了丰富的铁电涡旋畴结构之外, 其反铁磁畴与铁电畴之间的相互耦合也是一个令人欣喜的现象^[55]. 单质多铁材料按照其多铁性起源划分可以分为第一类多铁和第二类多铁. 第一类多铁的铁电性和铁磁/反铁磁性分别由不同原子贡献, 而第二类多铁的铁电性和铁磁/反铁磁性则起源于同种原子. 六方YMnO₃隶属于第一类多铁中的一种, 它具有很高的铁电转变温度(居里温度为900 K), 但遗憾的是磁转变温度仅为70 K, 并且宏观上并不存在净磁矩^[56,57], 这对其应用前景造成了严重的阻碍. 通过对 h -YMnO₃的基态磁构型进行解析, 人们提出了3种可能的结构, 分

别是 Γ_1 , Γ_3 和 Γ_4 ^[58]. 之所以会获得不同的基态磁构型, 主要是在单晶生长的过程中, 有时会引入一定量的缺陷, 特别是氧空位. 通过第一性原理计算的手段, 程少博等人^[59,60]验证了不同类型的氧空位会在 h -YMnO₃中诱导出不同的磁构型, 如图5(a)和(b)所示. 对于完美化学配比的 h -YMnO₃而言, 其基态磁构型为 Γ_3 . 根据MnO₅三角双锥中Mn-O键的键长区别, 可以将氧空位的类型划分为4种, 分别是两种面内氧空位O_{P1}和O_{P2}, 以及两种顶角氧空位O_{T1}和O_{T2}. 理论上, $\Gamma_1 \sim \Gamma_4$ 4种磁构型中只有 Γ_2 具有沿着 c 轴方向的净磁矩, 但第一性原理计算的结果表明这种磁构型的能量远高于另外3种, 所以实验中未被观测到. 不过有趣的是, 在O_{T1}

氧空位产生时, 对应的 Γ_4 磁构型中, 计算的结果给出这种构型同样具有沿着 c 轴的弱磁性, 这主要是因为氧空位导致的对称性破缺, 其磁性来源于Mn离子的自旋沿着面外方向的倾转(canting). 所以, 顶角氧空位的产生是诱导出 h -YMnO₃净磁矩的关键.

但是在块体的单晶 h -YMnO₃中, 由于MnO₅三角双锥面内Mn-O键的键长大于面外Mn-O键的键长, 因此导致顶角氧空位几乎很难产生. 而通过薄膜生长的方式, 选取 α -Al₂O₃作为衬底, 为 h -YMnO₃提供面较大的内压应力, 有希望能够增长其面外Mn-O键的键长, 从而导致顶角氧空位产生, 诱导出磁性. 基于这一想法, 程少博等人^[59]利用脉冲激光沉积的手段 α -Al₂O₃衬底

图 5 氧空位对 h -YMnO₃磁性的调控. (a)~(c) 第一性原理计算得到不同氧空位类型下的基态磁构型. O_{P1}和O_{P2}代表MnO₅三角双锥的面内氧空位类型, O_{T1}和O_{T2}代表MnO₅三角双锥的顶角氧空位类型. (c) 不同氧空位浓度下, 每个Mn原子平均磁矩的变化. (d)~(g) 压应力状态下 h -YMnO₃薄膜的TEM表征. (d) 生长在 α -Al₂O₃上的 h -YMnO₃的低倍TEM照片, 不同的明暗衬度是由于面内取向存在差异造成的. (e)为(d)中界面区域(红色方框)的放大图. (f) [110]带轴下 h -YMnO₃的原子模型. (g)为(d)中薄膜内部区域(蓝色方框)的放大图, 晶格常数相对于块体 h -YMnO₃的变化证明薄膜受到面内压应力, 容易形成顶角氧空位. (h)~(k) h -YMnO₃薄膜的磁性表征结果. (h), (i) 面内方向 h -YMnO₃的磁性-温度曲线和不同温度下的磁场-磁化强度曲线. (j), (k) 面外方向 h -YMnO₃的磁性-温度曲线和不同温度下的磁场-磁化强度曲线. 图片来自文献^[59]

Figure 5 Modulation to the magnetism of h -YMnO₃ by oxygen vacancy. (a)~(c) Effect of oxygen vacancy on the ground states of spin configurations. O_{P1} and O_{P2} represent the oxygen vacancy in-plane of MnO₅ bipyramid while O_{T1} and O_{T2} represent the oxygen vacancy out of plane. (c) The variation of spin moment of each Mn atoms under different contents of oxygen vacancy. (d)~(g) TEM characterizations of h -YMnO₃ thin film. TEM image with low magnification (d) and high magnification (e). (f) Atomic model of h -YMnO₃, the projection is [110]. (g) The enlargement of thin film in (d), lattice constant is smaller than bulk, proving the existence of in-plane tensile and the oxygen vacancy out of plane. (h)~(k) Magnetism of h -YMnO₃ thin film. (h), (i) In-plane magnetism responds to the temperature and external magnetic field. (j), (k) Out-of-plane magnetism responds to the temperature and external magnetic field. Figures are from ref. ^[59].

上生长了高质量的单晶 h - YMnO_3 薄膜. 对生长的 h - YMnO_3 薄膜进行表征, 发现其相较于块体 h - YMnO_3 而言, 晶格常数(特别是面内方向的晶格常数)大大减小, 如图5(d)~(g)所示. 同时借助电子衍射与电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)表征技术, 同样证明了薄膜中氧空位的存在(电子衍射表征 h - YMnO_3 中是否存在氧空位是基于一些特定的衍射点会在氧空位存在的情况下出现^[48]). 为了确定顶角氧空位是否的确能诱导出 h - YMnO_3 的磁性, 研究者们对生长的 h - YMnO_3 薄膜的磁性进行了测量, 结果如图5(h)~(k)所示. 可以看到在磁性-温度曲线中, 场冷和零场冷曲线存在明显的分叉, 表明薄膜的确存在铁磁性, 且拟合得到的铁磁居里温度为43 K. 测量不同温度下的磁化强度-磁场曲线, 可以看到在铁磁转变温度以下存在非常明显的磁滞现象, 验证了铁磁性的存在. 对比面内和面外两个方向的磁性测量结果, 可以看到面外方向是易磁化轴(相同温度下面外方向的矫顽场更小), 验证了 h - YMnO_3 具有单轴各向异性.

生长在 α - Al_2O_3 基底上的 h - YMnO_3 薄膜中, 通过低倍的TEM照片(图5(d)), 可以看到薄膜中存在不同衬度的区域, 这主要是因为 h - YMnO_3 薄膜不同区域在面内存在一定的取向差, 导致有的区域满足正带轴条件, 而有的区域则偏离了正带轴条件, 考虑到通道效应(channeling effect)的影响, 不同区域的衬度出现差别.

因为不同的取向关系下, 薄膜所受的应力状态不同, 所以在不同的取向畴中, h - YMnO_3 中氧空位的种类也会是不同的. 这种现象启发了研究者们, 如果能够有序地调控这种取向畴的分布, 也许可以在 h - YMnO_3 薄膜中实现不同磁构型的共存, 诱导出新奇的物理现象.

之前的研究表明, h - YMnO_3 生长在 α - Al_2O_3 上时, 其面内的取向敏感于生长时的氧分压^[61]. 利用这一条件, 邓世清等人^[62,63]通过调控生长氧压, 成功制备出了面内取向相差 30° 的两种取向畴共存(即 h - YMnO_3 [100]// α - Al_2O_3 [100]和 h - YMnO_3 [1 $\bar{1}0$]// α - Al_2O_3 [100]两种取向关系)的 h - YMnO_3 薄膜, 如图6(a)~(d)所示. 选区衍射的结果表明, 在 α - Al_2O_3 [100]带轴条件下, 同时存在 h - YMnO_3 [100]和[1 $\bar{1}0$]两个正带轴条件的衍射图案, 通过套取特定的衍射斑, 在暗场象中可以清楚地观察到两种取向畴的有序分布. 值得注意的是, 对于 h - YMnO_3 [100]// α - Al_2O_3 [100]这种取向关系, h - YMnO_3 理论上会受22.5%的压应力, 而对于 h - YMnO_3 [1 $\bar{1}0$]// α - Al_2O_3 [100]这种取向关系, h - YMnO_3 理论上则会受到19.7%的拉应力, 通过采集两种取向畴中原子分辨的HAADF图像, 并对其晶格常数进行定量分析, 验证了两种取向畴分别受到压应力和拉应力的情况(图6(e)). 结合之前对 h - YMnO_3 中 MnO_5 三角双锥的Mn-O键键长的分析, 压应力下, 顶角氧空位容易产生, 诱导出铁磁

图 6 面内取向畴对 h - YMnO_3 磁性的调控. (a), (b) h - YMnO_3 薄膜在 α - Al_2O_3 为[100]带轴下的衍射图案(实验和模拟图). (c), (d) 利用(a)中衍射点1和2分别获得的暗场像. (e) 不同取向畴连接区域的HAADF图像, 对应(c)中红色方框的放大图. 下方为(e)中对应红色区域内的应力状态分析. (f), (g) h - YMnO_3 薄膜的磁性表征结果. (f) 磁性-温度曲线. 插图为零场冷曲线的一阶导. (g) 不同温度下测得的磁化强度-磁场曲线, 温度低于46 K时候出现明显的磁滞现象. 插图为零磁场附近的放大图. 图片来自文献^[62]

Figure 6 Modulation to the magnetism of h - YMnO_3 by in-plane domains. (a), (b) Experimental and simulated diffraction patterns acquired along [100] zone axis of α - Al_2O_3 . (c), (d) Dark-field image acquired by spots 1 and 2 in (a), respectively. (e) HAADF images acquired from rectangle in (c). And corresponding analysis of strain on this area is shown downside. (f) Magnetism responds to temperature and the inset shows the derivation of the field cooling curve. (g) Magnetism responds to external magnetic field under different temperatures. The inset shows the enlargement of curves near zero external magnetic field. Figures are from ref. ^[62].

型,而在拉应力下,面内氧空位容易产生,基态磁构型仍为反铁磁性.因此在取向畴有序分布的 h -YMnO₃中,会存在铁磁-反铁磁畴有序分布的状态.借助宏观磁性表征的手段,也成功观察到了薄膜中铁磁性和反铁磁性共存的情况(图6(f)和(g)).另外,由于反铁磁畴对铁磁畴的钉扎作用,所以在铁磁转变温度以下,会出现交换偏置的现象^[64].除此之外,磁性测量的结果还表明薄膜中存在自旋玻璃态,这同样是因为铁磁畴和反铁磁畴的共存,导致在磁畴的界面区域(如图6(e)所示),存在不同磁交换作用的竞争,形成了这种磁矩的短程有序状态^[65].

从上述工作中可以看到, h -YMnO₃的点阵序参量(主要体现在MnO₅双锥中不同的氧空位类型)对其磁性序参量有着重要的影响.而相应地,之前提到 h -YMnO₃是一类典型的几何铁电体^[66],其MnO₅双锥的三聚间接导致了Y离子铁电位移的产生.因此氧空位的存在是否也会对铁电序参量产生影响同样是一个很有价值的问题.众所周知,材料的表面由于周期性边界条件缺失、表面极性与电荷补偿、悬挂键等一系列特点,往往会产生与材料内部截然不同的特殊结构或新奇性质.由于 h -YMnO₃单晶是利用浮区法,生长过程

需要对氧压进行较为严格的控制,因此在生长过程中难免引入一些缺陷,特别是在表面区域,由于直接与大气环境接触,更加容易收到大气中氧分压的影响,导致氧空位的产生.因此,邓世清等人^[67]选取 h -YMnO₃块体单晶的表面区域,对其铁电序参量进行了分析.

通过表面区域的HAADF图像(图7(a))可以看出,在靠近表面处(图7(a)中白色虚线右侧),Y原子的上下起伏明显减弱乃至消失,表明在该区域铁电位移大幅下降甚至丢失.而通过对图像中Y离子的铁电位移进行的定量表征结果(如图7(b)所示),可以看到表面区域,Y原子的位移大幅下降.利用极化强度与极化位移之间的关系,能够计算得到体区域的平均铁电极化强度约为 $6.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,而表面区域的极化强度则仅为 $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.进一步地,借助EELS线扫描方式,采集了从表面区域到体区域一系列的Mn的L边信号(如图7(c)所示),并定量计算了不同位置上Mn的L边信号的白线比(图7(d),白线比 $L_{3,2}$ ratio对应于 L_3 峰的积分强度面积与 L_2 峰的积分强度面积之比, L_3 峰的积分强度可以理解为占据态为 $2p_{3/2}$ 的芯部电子跃迁至外壳层的概率, L_2 峰则对应于占据态为 $2p_{1/2}$ 的芯部电子跃迁至外壳层

图 7 氧空位对 h -YMnO₃铁电序参量的调控. (a) h -YMnO₃电中性表面的HAADF图像. 白色虚线代表了表面区域和体区域的分界线,在分界线处Y离子的位移极化发生变化.白色虚线箭头代表表面附近的极化方向.(b) 极化分布的定量表征.(c)~(e) h -YMnO₃表面区域的EELS表征结果.(c) 从表面区域到体区域共10条Mn的L边信号,如HAADF图中的白色实线箭头所示.(d) 定量计算得到的(e)中每条谱线对应的白线比($L_{3,2}$ ratio)以及相应白线比对应的Mn离子的价态.(e) 具有氧空位的单胞的态密度图.图片来自文献^[67]

Figure 7 Modulation to the ferroelectricity of h -YMnO₃ by oxygen vacancy. (a) HAADF image of neutral surface of h -YMnO₃. White dotted line represents the boundary of surficial area and bulk, where the displacement of Y atom changes. White dotted arrow represents the direction of polarization near the surface. (b) Quantitative analysis of ferroelectric displacement. (c)~(e) EELS analysis of surficial area of h -YMnO₃. (c) L edge signal of Mn acquired from surficial area to bulk. Corresponding area of line scan is shown by white solid arrow in (a). (d) Calculated $L_{3,2}$ ratios of different L edge signals of Mn and corresponding valence. (e) Density of states of h -YMnO₃ supercell with oxygen vacancy. Figures are from ref. ^[67].

的概率)^[68,69]. 对于Mn离子而言, 由于Mn²⁺核外为3d⁵的半满状态, 因此白线比最大. 从图7(d)中可以看出, 表面区域Mn离子的白线比高于体区域, 说明表面区域Mn离子价态偏低, 从侧面验证了表面区域氧空位的富集. 借助第一性原理计算的手段, 可以得到不同种类原子的电子态密度(density of state, DOS), 以此给出了氧空位影响 h -YMnO₃铁电极化的内在原因. 主要是因为导致 h -YMnO₃中Y离子出现铁电位移的原因中, 除了MnO₅三角双锥的三聚作用使得结构发生畸变之外, 还有O离子的2p轨道与Y离子的4d轨道之间明显的杂化作用, 这表明Y-O之间的成键具有共价键的性质, 因此氧空位的产生会使得Y-O的杂化作用减弱, 铁电极化降低.

5 单质多铁材料LuFe₂O₄中间隙氧原子对点阵-电荷-自旋序参量的影响

在稀土过渡金属氧化物中, 除了氧空位之外, 间隙氧原子同样是一类调控其各种序参量和性质的重要手段. 而在单质多铁材料稀土铁氧化物LuFe₂O₄中, 由于Fe原子丰富的价态变化, 因此这类材料的氧化学配比理论上具有很大的调控范围(理论上氧的化学配比可以在3.5–4.5之间可逆转变^[70]). 标准化学配比的LuFe₂O₄有几个典型的特征. 一是由于其Fe原子具有三角晶格排列, 因此具有纯粹几何效应导致的电荷-自旋阻挫行为. 然而由于晶体结构中沿着 c 轴方向具有连续的两层FeO层, 因此层间交换作用不能忽略, 导致Fe的自旋沿着 c 轴形成复杂的排列, 最终在尼尔温度240 K以下, 表现出亚铁磁性^[71–74]. 另一个特点是LuFe₂O₄在室温下就具有电荷有序结构, 其中Fe²⁺与Fe³⁺的比例为1^[75–78], 研究者们认为其具有Fe²⁺和Fe³⁺有序排列形成的电子铁电性^[79,80], 不过目前对其是否具有电子铁电性存在争议^[81,82]. LuFe₂O₄除了对氧含量具有很大的包容性外, 其晶格结构对氧的化学配比也十分敏感, 主要表现为不管是氧空位抑或是间隙氧, 都能够在其中形成特殊的调制结构^[70,83–86]. 再加之本身隶属于多铁材料, 各种序参量之间存在强烈的耦合, 因此通过间隙氧的引入很有希望能够对其中的各种序参量进行有效的调控.

实验上, 张扬等人^[87]对生长的LuFe₂O₄单晶进行了高氧压退火处理, 以此得到可控氧含量的样品. 在这一

样品中(后续证明其化学计量比为LuFe₂O_{4.22}), 研究者们发现其[100]带轴下的衍射图案(图8(a))与传统LuFe₂O₄的衍射图案又不相同, 证明其中存在全新的调制结构. 通过对不同带轴衍射图的分析, 不同点主要表现在: (1) 主衍射点的变化, 表明样品中[LuO₂]面和[FeO]面之间的堆垛方式发生了改变, 这是氧含量提升的间接证据^[70,83]; (2) 超衍射点的特征, 将超衍射点在倒空间中的矢量定为 $\mathbf{q}$, 将(033), (030)和(003)三个衍射点的矢量分别定位 $\mathbf{q}_1$, $\mathbf{b}_H$ 和 $\mathbf{c}_H$, 可以发现 $\mathbf{q}$ 与 $\mathbf{q}_1$ 是相互平行的, 并能够写出二者之间的定量关系为 $\mathbf{q} \approx 0.33\mathbf{q}_1$, 也可以写为 $\mathbf{q} \approx 0.33\mathbf{b}_H + 0.33\mathbf{c}_H$. 对实空间的HAADF图像(如图8(b)所示)中, Lu原子沿着[001]方向的位移以及相邻Fe原子之间沿着[120]方向的间距作定量分析(如图8(c)和(d)所示), 可以得到Lu原子的位移和Fe原子之间的间距都沿着矢量 $\mathbf{q}$ 的方向呈周期性变化, 且变化的周期长度为 $3d_{033}$, 反映在倒空间中即 $1/3|\mathbf{q}_1|$, 正好是矢量 $\mathbf{q}$ 和 $\mathbf{q}_1$ 之间的比值关系. 而将位移与间距的变化投影在[001]和[120]方向上时(图8(e)和(f)), 可以看到在这两个方向上其变化的周期长度分别为 $3d_{003}$ 和 $3d_{030}$, 反映在倒空间中即 $1/3|\mathbf{b}_H|$ 和 $1/3|\mathbf{c}_H|$, 也正好对应矢量 $\mathbf{q}$ 和 $\mathbf{b}_H$, $\mathbf{c}_H$ 之间的比值关系.

为了确定间隙氧点阵序参量和晶格位移序参量之间的关系, 研究者们利用积分-差分相位衬度(integrated-differential phase contrast, iDPC)技术直接表征了间隙氧在晶格中的排列情况. iDPC技术基于赛默飞公司Titan-Themis电子显微镜的四瓣DF4探头, 通过对探头的每个部分做积分得到收集电子的质量中心(center of mass, COM)在两个垂直矢量方向的变化情况, 然后将每个probe位置上得到的电子束动量变化进一步对样品部分再做一次积分, 就得到了图像强度与原子的势函数之间呈线性关系的iDPC图像^[88–90]. 图9(a)为[100]带轴下的iDPC像, 图9(b)为图9(a)中白色虚线框的放大图. 图9(a)标识了间隙氧原子存在的区域, 可以看到所有间隙氧原子都排列在(033)晶面上, 且同样沿着矢量 $\mathbf{q}$ 的方向呈周期性分布. 从图9(b)中可以清楚看到间隙氧原子的位置(箭头标注了间隙氧原子), 间隙氧原子分布在[LuO₂]原子面和[FeO]原子面之间, 且在相邻的两[FeO]原子面中都存在. 图9(c)为图9(b)的原子模型示意图, 对间隙氧排列的周期性进行分析时, 可以发现在沿着矢量 $\mathbf{q}$ 的方向, 其周期长度同样为 $3d_{030}$, 而当投影在[001]和[120]上时, 周期长度也同样

图 8 $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.22}$ 中金属原子点阵序参量的确定. (a) $[100]$ 带轴下的电子衍射图案, 放大图中标出了超衍射点的矢量 $\mathbf{q}$ 与 (033) 衍射点的矢量 $\mathbf{q}_1$ 的平行关系. (b) $[100]$ 带轴下的 HAADF 图像. 右侧放大图中主衍射点排布方式的改变表明堆垛方式已由初始状态下 LuFe_2O_4 的 $[ABC]$ 转变为 $[AAA]$ 堆垛方式. (c), (d) 由 (b) 的 HAADF 图像计算得到 Lu 原子沿着 $[001]$ 方向的位移以及相邻 Fe 原子之间沿着 $[120]$ 方向的间距, 可以看到 Lu 原子的位移和 Fe 原子的间距变化呈现很好的周期性. (e), (f) 分别为沿着 $[001]$ 和 $[120]$ 方向, 不同 Lu/Fe 原子的位移与间距大小, 可看出沿着这两个方向上, 其变化的周期分别为 $3d_{003}$ 和 $3d_{030}$. 图片来自文献 [87]

Figure 8 Modulation structure in diffraction pattern and HAADF image. (a) Diffraction pattern along the $[100]$ zone axis; the inset shows the relationship between the modulation vector $\mathbf{q}$ and vector $\mathbf{q}_1$. (b) HAADF image along the $[100]$ zone axis. The enlargement highlights the $[AAA]$ stacking sequence, consistent with the atomic model. (c), (d) Maps showing the periodic variation of the Lu displacement along $[001]$ and Fe spacing along $[120]$. (e), (f) Variation of the Lu displacement and the Fe spacing along the $[001]$ and $[120]$ directions, respectively. The periodic lengths are $3d_{003}$ and $3d_{030}$, respectively. Figures are from ref. [87].

为 $3d_{003}$ 和 $3d_{030}$, 与衍射图案中超衍射点矢量 $\mathbf{q}$ 和其他矢量之间的定量关系相同. 与 Lu 和 Fe 原子周期性的位移情况相联系, 可以看出间隙氧的有序排列, 在晶格中形成新的周期性结构, 直接导致了金属原子出现周期性的位移, 二者能够用相同的调制矢量 $\mathbf{q}$ 进行描述.

对于电荷序参量与间隙氧原子之间的联系, 研究者们利用原子柱分辨的 EELS 技术对不同原子柱位置的谱学信息进行了分析. 如图 10(a)~(c) 所示, 通过目标区域进行信号采集, 得到了具有原子柱分辨的二维 EELS 谱图, 在图 10(c) 中, 二维坐标代表实空间中的相应位置, 而每个像素点的强度则反映了相应位置上的电子能量损失谱信号. 基于实验结果, 研究者们分别提取了不同 Fe 原子柱位置上 Fe 的 L 边信号和 O 的 K 边信号, 结果如图 10(d)~(g) 所示. 以 Layer I 为例, 不同原子柱位置上 Fe 的 L 边信号存在明显的化学位移, 位置 3 和 6 的 L_3 峰往低能损失方向移动, 表明这两列原子柱上 Fe 的平均价态降低. 对应 O 的 K 边信号中, 位置 3 和位置 6 处, 530 eV 附近的峰强有明显减弱, 其对应的电离过

程是 O 原子的 1s 电子吸收入射电子的能量后, 跃迁至 O 的 2p 和 Fe 的 3d 之间的杂化空态, 因此该特征峰强度的减弱能反映该原子柱附近 O 原子数目的减少 [91~93], 通过 HAADF 图像中 Lu 原子的位移情况, 可以判断在 Layer I 中, 间隙氧原子位于位置 1, 2 原子柱之间和 4, 5 原子柱之间, 这也解释了位置 3 和 6 的 EELS 谱信号有别于其他位置的原因. 间隙氧会与周围的 Fe 原子发生杂化, 导致 Fe 的价态升高, 相应的 Fe-O 之间的杂化作用增强, 因此使得 Fe 的 L 边出现化学位移以及 O 的 K 边 530 eV 附近的峰强度发生变化. 为了能够更加直观地观察电荷有序结构, 可以根据提取的 Fe 的 L 边信号定量计算得到了相应的 $L_{3,2}$ 比, 并用二维分布图的形式展现 (如图 10(h) 和 (i)). 对于 Fe 原子而言, 由于 Fe^{3+} 对应价电子分布为 $3d^5$, 所以理论上具有最大的 $L_{3,2}$ 比 (不同于之前分析的 Mn 离子). 从图 10(i) 中可以看到, Fe 的价态在沿着矢量 $\mathbf{q}$ 的方向呈周期性变化, 因此电荷有序结构同样可以用调制矢量 $\mathbf{q}$ 进行描述, 与间隙氧原子的周期性排列相一致.

图 9 $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.22}$ 中间隙氧的点阵序参量. (a) $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.22}$ 在[100]带轴下的积分-差分相位衬度图像(iDPC image), 浅色区域表明间隙氧存在的区域. (b)为(a)中白色虚线区域的放大图, 箭头标明了间隙氧的精确位置. (c) 与(b)相对应的原子模型示意图. 图片来自文献[87]

Figure 9 The oxygen interstitials in $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.22}$. (a) iDPC image of $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.22}$ along a [100] zone axis; light coloring represents areas with oxygen interstitials. (b) Enlargement of the white dashed rectangle in (a) showing clearly the accurate positions of oxygen interstitials, indicated by arrows. (c) Corresponding atomic model where the interstitial oxygens are represented by blue spheres. Figures are from ref. [87].

图 10 $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.22}$ 中电荷序参量的确定. (a) $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.22}$ [100]带轴下的HAADF图像, 虚线区域表明EELS面扫描采集的区域. (b), (c) 分别为采集时记录的空空间图像和能量谱图. (d), (e) 在Layer I 中不同的原子柱位置(已在(b)中标出相应的原子位置序号)所提取的Fe的L边和O的K边信号, Fe的L边信号中虚线能帮助识别化学位移, O的K边中箭头表明530 eV附近的特征峰, 它代表了O的2p和Fe的3d轨道之间的杂化强度. (f), (g) Layer II中不同原子柱位置提取的Fe的L边和O的K边信号. (h) 根据Fe的L边信号计算得到的不同原子柱位置上Fe的 $L_{3,2}$ 比值. (i) 将每个原子柱位置上的 $L_{3,2}$ 比值用二维分布图的形式展现, 可以看到电荷序同样可以用调制矢量 $\mathbf{q}$ 进行描述. 图片来自文献[88]

Figure 10 Determination of charge ordering in $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.22}$. (a) HAADF image of $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.22}$ along the [100] zone axis. The dashed rectangle represents the STEM-EELS acquiring area. (b), (c) Scanning image and spectrum image of the EELS acquisition area. (d), (e) EELS signals for the Fe L-edge and O K-edge in layer I. Different colors represent the different acquisition positions shown in the scanning image (b). The arrow in (e) indicates the peak of the O K-edge around 530 eV. (f), (g) EELS signals for the Fe L-edge and O K-edge in layer II. (h) $L_{3,2}$ ratios for different positions in Layers I and II calculated from the Fe L-edge signals and (i) map of $L_{3,2}$ ratios for different atomic positions, showing the modulation vector $\mathbf{q}$. Figures are from ref [87].

在研究自旋序参量与间隙氧原子之间的联系时, 基于原子尺度的图像和多带轴的衍射图的实验结果构建了超单胞, 按照超单胞中的原子排列和配比, 确定了相应的化学计量比为 $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.22}$. 在此超胞的基础上, 借助第一性原理计算, 研究者们一共检验了9种可能的磁构型, 最终确定能量最低的磁构型是一种复杂的反铁磁结构, Fe原子自旋序参量Spin的方向受到间隙氧的强烈影响, 如图11(a)所示, 介观尺度的磁性测量

验证了反铁磁的基态磁构型. 在此磁构型的单胞中, 不论是金属原子的位移情况, 还是Fe原子的价态情况, 都与实验结果很好的吻合, 如图11(b)和(c)所示. 运用波恩电荷近似方法计算了 $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.22}$ 具有自发的铁电极化, 理论极化值约为 $0.82 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 介观尺度性能测试证实了室温存在铁电性, 图11(d)的电滞回线是在室温下获得的. 理论计算与实验结果的自洽性表明间隙氧通过与点阵、电荷和自旋序参量之间的关联作用, 实

图 11 LuFe₂O_{4.22}中自旋序参量的确定与宏观铁电性. (a) 由实验确定的LuFe₂O_{4.22}的原子结构模型, 属于菱方晶系, 右侧显示了间隙氧与周围金属原子的配位情况. 下方显示了能量最低状态的磁构型, 不同颜色的箭头代表自旋方向反平行. (b) 在弛豫后的单胞中计算Lu原子沿着[001]方向的位移情况, 用颜色梯度图表示[100]带轴下每个Lu原子柱上平均的位移大小. (c) 在弛豫后的单胞中计算每个Fe原子的化学键加和(bonds valence sum, BVS). 用颜色梯度图表示[100]带轴下每个Fe原子柱上平均的BVS大小. (d) LuFe₂O_{4.22}室温下的极化强度-电场(*P-E*)曲线, 表现出明显滞后现象, 说明存在室温铁电性. 图片来自文献[87]

Figure 11 Determination of spin configurations and ferroelectricity of LuFe₂O_{4.22}. (a) Supercell of LuFe₂O_{4.22} and a reduced supercell with rhombohedral symmetry. The coordination between metal atoms and oxygen interstitial is also shown in the magnified image. The spin configuration of the lowest energy AFM-II state is shown in the lower part of the figure. Arrows with different colors represent different spin directions in the neighboring layers, respectively. (b) Calculated displacement of Lu atoms along the [001] direction of the AFM-II magnetic structure; the projection direction is the [100] zone axis. (c) Average bond valence sum of each Fe column for the structure with AFM-II structure. (d) Room-temperature *P-E* loops for LuFe₂O_{4.22}, demonstrating robust and switchable ferroelectricity. Figures are from ref. [87].

现了对材料的磁性和铁电性的调控.

间隙氧的存在, 会对LuFe₂O_{4+x}系列氧化物物种的点阵、电荷、自旋序参量产生显著的调制作用, 在LuFe₂O_{4.22}中可以用简单的调制矢量 $\mathbf{q}$ 对其进行描述, 除此之外, 邓世清等人^[94]发现在另外一种氧含量的样品中, 其在点阵序和电荷序中的调制矢量需要表示为一种较为复杂的函数形式, 称为二次调制. 如图12(b)所示, 在该样品中, [100]带轴下同样具有不同于传统LuFe₂O₄的衍射图案, 除了与LuFe₂O₄类似的主衍射点

外, 还存在丰富的超衍射点. 仔细观察该衍射图案的放大图(图12(c)), 可以发现在每一个强的超衍射斑(矢量记为 $\mathbf{q}_p$)周围都伴随着一个较弱的超衍射斑(矢量记为 $\mathbf{q}_s$). 定量测量这两类超衍射斑的矢量在倒空间的方向和长度, 可以发现 $\mathbf{q}_p$ 是沿着 $\mathbf{g}_1=(027)^*$ 方向, 满足 $\mathbf{q}_p \approx 0.135\mathbf{g}_1$, 而 $\mathbf{q}_s$ 则是沿着 $\mathbf{g}_2=(017)^*$ 的方向, 满足 $\mathbf{q}_s \approx 0.110\mathbf{g}_2$. 相应HAADF图像中标出了(027)和(017)各自所表示的晶面(图12(e)所示). 基于HAADF图像, 通过一定的分析手段处理得到了Lu原子的位移分布图,

图 12 $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$ 中的二次非公度调制结构. (a) 上方为 LuFe_2O_4 结构模型(空间群, $R\bar{3}m$)以及[100]带轴的原子排列情况. 下图表示体系中存在的电荷阻挫结构. (b) [100]带轴的电子衍射图案, 包含一系列多余的衍射卫星峰. (c) (b)中实线框部分的局部放大图. 矢量 $\mathbf{q}_p$ 和 $\mathbf{q}_s$ 分别对应主要调制结构和二次调制结构. (d) 用Bloch波模拟的电子衍射图案, 与实验结果具有很好的 consistency. (e) [100]带轴下的HAADF-STEM图像. 左侧的局部放大图显示了(027)和(017)面的面间距, 分别用 d_1 和 d_2 表示. 菱形格子的间距对应(c)中 $\mathbf{q}_p$ 和 $\mathbf{q}_s$ 正空间的距离. (f) 沿着[001]方向的Lu原子周期性位移. 相位在(017)面(用白色虚线表示)出现周期性的移动. (g) 从(f)中定界符划定的区域内提取出的Lu原子位移矢量图. 箭头的方向表征原子位移的方向, 箭头的大小以及背景颜色表征位移的振幅. (h) 在(f)中箭头位置, 沿着 $\mathbf{q}_p$ 方向进行的原子位移线分析, 表明相位的移动($\Delta\phi=2\pi d/\lambda$)和振幅的波动, 其中振幅的波动可以用虚线包络线表征. 图中的坐标尺度为2 nm. 图片来自文献[94]

Figure 12 Second-order incommensurate modulation. (a) The left-hand side of the upper panel demonstrates the three-dimensional rhombohedral structure of LuFe_2O_4 , and its projection along the a axis is shown on the right-hand side. Lower panel illustrates charge frustration. (b) [100] zone axis EDP with a series of satellite reflections. (c) Close-up of region marked in (b). Two vectors, $\mathbf{q}_p$ and $\mathbf{q}_s$, are assigned for PM and SOM spots, respectively. (d) Simulated EDP considering both PM and SOM, consistent with experimental results. (e) HAADF-STEM image along a axis. Spacings of the parallelogram correspond to real-space distances of $\mathbf{q}_p$ and $\mathbf{q}_s$. d_1 and d_2 are (027) and (017) planar distance, respectively. (f) PLD map along the [001] direction. Periodic phase shift occurs at (017) planes, indicated by the broken white lines. (g) Displacement vector map of Lu extracted from delimiters-framed area in (f). An enlargement of the marked section is shown. Arrows follow displacement directions. Arrow length and color-coded background represent the amplitude. (h) Displacement line profile along $\mathbf{q}_p$ marked in (f), showing the phase shift ($\Delta\phi=2\pi d/\lambda$) and amplitude oscillation, outlined by envelope curves. All scale bars are 2 nm. Figures are from ref. [94].

图12(f)和(g)分别给出了Lu原子位移大小的分布和位移矢量情况. 可以明显地看到, Lu原子沿着(027)*的方向(即矢量 $\mathbf{q}_p$ 的方向)存在周期性的位移, 有趣的是, 这种周期性的位移情况会在(017)晶面上出现错动, 如图12(f)中白色虚线所示. 并且可以看作是沿着(017)*方向出现周期性的位移错动, 这与倒空间中 $\mathbf{q}_s$ 调制矢量的方向相一致, 解释了强的超衍射点附近伴随的弱超衍射点的产生原因. 当用一组正弦函数来描述Lu原子的周期性位移时, 能够发现周期性的位移在(017)面上发生的错动实际上是来源于正弦函数中的相位不连

续, 在错动的位置上, 正弦函数存在一个相位的突变 $\Delta\phi$, 如图12(h)所示. 在这个工作中邓世清等人[94]将这种新型的调制结构称为二次调制结构(secondary modulation structure), 不同于传统的二维调制结构(two-dimension modulation structure), 二次调制结构中, 调制函数的相位和振幅不再是常数, 而是关于位置矢量和二次调制波波矢的函数. 这对调制结构的类型进行了丰富的补充. 同时采用第一性原理计算, 结果表明这种新颖的二次调制结构的起源与间隙氧的特殊排列相关.

6 定量EMCD方法实现高空间分辨的磁序参量测量

发展电子显微学方法, 利用电子显微镜研究物质的电、磁结构和实现电磁性能的定量测量是物质科学领域学者们对电子显微学方法的期盼. 2003~2006年, 奥地利Schattschneider等人^[95,96]借鉴XMCD技术(X射线磁手性二色谱), 提出了利用高能电子作为入射源, 基于电子与物质相互作用后的动量转移对应于X射线的偏振矢量, 能够在TEM中实现铁磁性材料磁手性二色向信号探测的电子磁手性二色谱探测技术(EMCD), 并给出衍射几何的设计, 实现了对Fe单质的EMCD信号测量^[95]. 相较于XMCD技术, EMCD技术中引入了电子Bloch波在晶体中的衍射动力学效应^[97], 导致EMCD技术在能量分辨率上和信噪比上比XMCD技术差. 因此相当一段时间, EMCD技术很难能得到实际应用.

2009年朱静研究组^[98~102]开始了定量EMCD研究, 研究如何提高EMCD信噪比, 实现磁参量测量. 2013年王自强等人^[102]发表了如何创造性地利用电子Bloch波在晶体中的衍射动力学效应, 增强EMCD的信噪比, 给出了由实验谱直接获得的尖晶石结构 NiFe_2O_4 中八面

体Fe原子与四面体Fe原子的轨道自旋磁矩比值, 及各自的磁矩量值. 此工作也在实验上证明了透射电子可以用于材料的定量磁结构确定(图13与表1). 相比于XMCD和中子衍射方法, 定量EMCD方法显示出其在纳米尺度上确定材料占位分辨磁结构的独特能力, 它能够分辨自旋磁矩与轨道磁矩, 对反铁磁、亚铁磁与铁磁等磁序参量具有一定的区分能力. 定量EMCD方法在应对纳米尺度上确定材料未知磁结构、多铁材料、自旋电子学^[98,101,102~113]等领域中都能发挥重要作用; 并且能与电子显微镜中其他表征技术相结合, 极其有利于多种序参量的协同测量和关联特性的研究.

在自旋电子学中, 由于不带电荷电流的纯自旋流的实现, 使得自旋电子学的发展对电荷电流的调控转向了对自旋流的调控^[114]. 界面自旋流输运性质的研究以及如何提升界面自旋流传输效率, 一直以来都是自旋流研究中的重要问题. 除了材料的本征性质外, 界面条件(包括界面结构、成分、磁性等相关性质)都对界面自旋流的输运有着很大的影响. 因此研究自旋流输运器件中的界面结构以及界面磁性, 将有利于从微观上揭示影响自旋流输运性质的因素. 为了解决这一问题, 宋东升等人^[115]选取了 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)和贵金属Pt的界面体系, 表征了界面有序无序结构对界面化

图 13 NiFe_2O_4 在两种三束条件(004)/(220)下测量的EMCD信号谱. (a) (004)晶面的三束衍射条件, 该衍射条件下对应强激发的晶面为2A, 4A, 2A, 4A..., 插图中标出. 采集区域样品厚度为29 nm. 两条谱线分别代表在“+”和“-”两个位置采集的Fe和Ni的 $L_{2,3}$ 边信号, 下方谱线表示正负位置采集的谱相减得到的EMCD信号谱线. (b) (220)的三束衍射条件, 该衍射条件下对应强激发的晶面为4A+4B, 4B, 4A+4B, 4B...插图中标出. 两种不同的三束条件下平行于入射电子束方向的晶面示意图与衍射图案同样在插图给出. 图片来自文献^[102]

Figure 13 Electron energy-loss magnetic chiral dichroism (EMCD) spectra of NiFe_2O_4 measured in three-beam conditions with (004)/(220) systematic reflections excited. (a) EMCD measurement on 29-nm-thick NFO sample in three-beam conditions with (004) systematic reflections excited where 2A, 4A, 2A, 4A... crystal planes are parallel to the incident beam as shown in the inset of crystal lattice. The inset of diffraction plane shows the symmetrical excited diffraction spots and its intensity profile in experiment. The spectra are Fe and Ni $L_{2,3}$ edges taken on two chiral positions “+” and “-”, and EMCD signal (the difference spectra, shown in black) for Fe and Ni $L_{2,3}$ edges. (b) EMCD measurement on 29-nm-thick NFO sample in three-beam conditions with (220) systematic rows excited where 4A+4B, 4B, 4A+4B, 4B... crystal planes are parallel to incident beam. Fe $L_{2,3}$ edges and Ni $L_{2,3}$ edges taken from “+” and “-” positions, and the corresponding EMCD spectra. Figures are from ref. ^[102].

表 1 占位分辨的NiFe₂O₄ EMCD谱给出的不同占位情况的Ni和Fe轨道/自旋磁矩比, 以及与其他实验手段测量结果的比较. 表格来自文献[102,112]

Table 1 Magnetic information for NiFe₂O₄ via site-specific EMCD compared with that obtained from other techniques. Table is from refs. [102,112]

磁矩比	EMCD	XMCD	Cal.	Neutron diffraction	Macro measure
M_L/M_S (oct Fe)	0.02±0.02				
M_L/M_S (tet Fe)	0.06±0.02				
M_L/M_S (oct Ni)	0.23±0.02	0.135±0.035 0.17±0.055			
$M_{\text{oct,Fe}}$	4.0±0.6		3.7, 4.1, 4.1	4.73	
$M_{\text{tet,Fe}}$	-2.8±0.4		-3.2, -4.1, -4.0	-4.86	
$M_{\text{oct,Ni}}$	1.8±0.2		1.4, 2.2, 1.6	2.22	
$M_{\text{oct,Ni}}/M_{\text{oct,Fe}}$	0.45±0.04		0.37, 0.54, 0.4	0.46	
M_{tot}	3.0±0.9		1.7, 2.2, 2.0	2.1	2.3

学成分、电子结构和磁性的影响. 图14(a)和(b)分别为YIG与Pt的两种界面结构, 一种是含无序层(disorder layer)的过渡结构, 另一种则没有这种过渡结构. 利用EELS线扫技术, 对界面附近的化学成分和电子结构进行分析, 结果如图14(c)~(f)所示. 可以看出在含无序层的界面中, Fe的L边信号中存在明显的化学位移, 靠近界面处Fe的价态降低. 通过EELS的定量成分分析, 得到了Fe和O的原子百分比沿着界面的变化(图14(e)和(f)). 对于不含无序层的界面, 成分沿着界面方向没有明显变化, 然而对于含无序层的界面, 在靠近界面的位置, Fe的原子百分比升高, O的原子百分比下降, 且越靠近界面, O的缺失越严重, 可以推断O的缺失与界面无序层的出现有关. 值得注意的是, 在图14(a)中, 无序层的厚度约为1 nm, 而在界面成分分析中, 在靠近界面3 nm的区域内, 就开始出现O原子丢失的情况, 这表明无序结构的出现是因为O原子的丢失达到了一定的数量才形成的.

在含无序层的界面结构中, 界面附近Fe的价态降低, 对应的原子磁矩变小, 然而仅仅依靠价态差别导致磁矩差异并不能解释无序层对自旋流输运性质表现为指数型衰减的影响. 研究者利用会聚电子束的EMCD技术对界面无序层附近的区域进行了磁信号的表征, 结果如图14(g)~(i)所示. 通过远离界面处及靠近界面3和2 nm处分别采集EMCD信号, 并进行定量计算获得Fe的磁矩. 结果表明靠近界面3和2 nm处Fe的磁矩相较于远离界面处而言已经出现了不同程度的衰减, 离界面越近, Fe的磁矩越低. 值得注意的是, 无序层

仅出现在离界面1 nm区域, 表明在无序结构出现之前, Fe的磁矩就已经出现了大幅度的衰减. 考虑到YIG中, Fe原子之间通过O原子形成超交换作用而产生亚铁磁性, 因此研究者们认为界面附近Fe净磁矩的下降主要是由于O的缺失引起的. O原子的逐渐丢失, 导致超交换作用被削弱, 从而使得界面附近Fe的磁矩逐渐下降, 而当O原子的丢失达到一定程度后, 无序层出现, 在无序层中Fe净磁矩严重下降, 表现出非磁性或者顺磁性, 最终导致自旋流的传输性质随着无序层的厚度呈指数衰减的特性. 进一步对比不含无序层的界面结构, 可以看到远离界面区域与界面附近2 nm区域, Fe的磁矩几乎没有差异, 这也验证了Fe原子磁矩的下降与O的缺失有密切关联.

王泽朝等人^[113]充分优化衍射动力学条件, 借助于色差矫正的透射电子显微镜的实验设计, 以室温铁磁的双钙钛矿体系Sr₂FeMoO₆为试样, 在能量色散平面上实现了实空间和电子能量损失空间的原子尺度协同成像. 如图15所示, 这一实验中, 首先需要将Sr₂FeMoO₆倾转至一个合适的三束条件, 然后用物镜光阑在衍射平面上选择相应的正负位置, 穿透光阑的电子会在谱仪的入口平面成像. 形成的图像中, 电子在x方向上展现的是电子能量的分布, 而在y方向上仍然保持实空间的信息, 如图15(d)和(e)所示. 通过在正负位置采集的谱相减, 扣除掉非磁信号后, 就获得了具有原子面分辨的EMCD信号. 并从中定量计算得到相应的自旋/轨道磁矩比. 色差矫正技术在这一工作中起着至关重要的作用, 因为与原子作用后失去能量的非弹性散射

图 14 EMCD技术表征YIG-Pt界面的磁性. (a), (b) 含无序层和不含无序层的YIG-Pt界面的原子结构. (c), (d) 含无序层和不含无序层界面的EELS线扫描结果, (c)的插图中给出了 L_3 峰位置的变化. (e), (f) 含无序层和不含无序层界面Fe和O的化学成分相对含量变化以及从Fe的 L 边中提取的白线比变化. (g)~(i) 含无序层界面不同位置Fe元素的EMCD信号, (g)~(i)分别为块体、距界面3 nm和距界面2 nm处采集的信号. (j), (k) 不含无序层界面不同位置Fe元素的EMCD信号, (j)为块体, (k)为距界面2 nm处采集的信号. (l) EMCD信号采集的示意图. 图片来自文献[115]

Figure 14 Characterization of magnetism of YIG-Pt interface by EMCD. (a), (b) High-resolution TEM images show the YIG-Pt interfacial structure with and without disorder layers. (c), (d) EELS line scan of interface with and without disorder layers, the inset of (c) shows the variation of L_3 positions. (e), (f) Variations of contents of different elements and $L_{3,2}$ ratios of Fe signals near the YIG-Pt interface with and without disorder layers. (g)~(i) EMCD signals acquired from the bulk, 3 nm and 2 nm far away from the interface in the sample with disorder layers. Corresponding results acquired from samples without disorder layers are shown in (j) and (k). (l) Schematic shows the acquisition of EMCD signals. Figures are from ref. [115].

电子由于自身能量的不同, 导致无法被磁透镜正常的聚焦, 因此利用以往的能量过滤像等技术无法获得高空间分辨. 而色差矫正的存在, 使得对于一定能量损失范围内的电子而言, 它们由于色差而产生的焦距差异可以被忽略, 因此可以利用非弹性散射电子获得高空间分辨的图像. 这一工作真正意义上将EMCD技术的空间分辨率从纳米尺度推进到了原子尺度(4 Å), 实现了原子尺度下对材料的原子构型、化学成分和自旋排布的协同表征, 并定量测量得到了原子尺度的轨道自旋磁矩比.

前面所提到的应用EMCD方法测量得到的结果都是试样的面外的磁结构参数, 因为实验中试样是放置于电镜的物镜的极靴内的, 当物镜开启时, 沿电子束方向有约2 T的磁场强度. 为了获得试样面内的磁结构的本征磁参量, 宋东升等人^[111]发展了面内磁参量的定

量EMCD的计算和实验方法, 结合试样面外磁参量的测定, 可以给出试样材料的本征磁结构参数, 如图16所示.

7 结束语

本文介绍了“序参量”的定义、来由和发展过程, 及量子材料中的序参量: 晶格、电荷、自旋、轨道和拓扑性. 提出了原子尺度的多类序参量的协同测量和关联的研究命题, 并以应用实例介绍了如何应用和发展先进的电子显微学方法实现原子尺度的多类序参量协同测量和关联特性的研究.

随着量子材料方兴未艾, 各类序参量之间复杂的耦合机制又一次沿着科学发展的长河被推到了研究者们的面前. 除了本文中所提到的晶格-电荷-自旋-轨道-拓扑之间的耦合作用外, 还有诸多更加复杂的现象和

图 15 原子面分辨的EMCD表征技术确定原子的自旋序参量. (a) 钙钛矿 ABO_3 结构[110]带轴下的原子示意图, x 方向为(002)晶面方向. (b) (002)衍射点强激发的三束条件下 ABO_3 的原子示意图, 该衍射条件下(002)晶面严格平行入射电子束的方向. (c) 三束条件下的电子衍射图案, “+”和“-”代表了EMCD正负谱信号采集时光阑的位置. (d), (e) 正负位置采集的具有原子面分辨的电子能量损失谱的二维图像. (f) 通过将正负位置采集的信号相减得到的具有原子面分辨的MCD信号的二维图像. (g) 从二维图像中每个原子面位置提取得到的MCD谱. 图片来自文献[113]

Figure 15 Schematic diagram illustrating atomic-scale imaging of electron magnetic circular dichroism (EMCD). (a) Atomic structure of a perovskite oxide with the formula ABO_3 at a [110] zone axis with the (002) crystallographic planes parallel to the x direction of the camera. (b) Atomic structure of ABO_3 at a three-beam condition (3BC) with the (002) systematic reflections excited and the (002) crystallographic planes strictly parallel to the incident electron beam direction under PBI. (c) Electron diffraction pattern at a 3BC with the (002) systematic reflections excited. Positive and negative Thales positions of the objective aperture (OA) corresponding to opposite chirality are labelled “+” in red and “-” in blue, respectively. (d), (e) Achromatic SREELS images in the energy-dispersive plane with the OA placed at the positive and negative positions, respectively. (f) Atomic-scale imaging of MCD achieved by subtracting the SREELS image acquired at the “+” position from that acquired at the “-” position. (g) MCD spectrum of an individual atomic plane extracted from (f). Figures are from ref. [113].

图 16 测量面外和面内EMCD信号的示意图. (a) 物镜开启状态下, TEM模式下采集EMCD信号时的衍射几何条件. 由于物镜强磁场的影响, 样品的磁化方向沿着 z 轴, 在面内的分量 $M_x=M_y=0$. EMCD信号分布在衍射平面的4个象限中. (b) 物镜关闭状态下, Lorentz模式下采集EMCD信号时的衍射几何条件. 样品在三个方向上的磁分量 M_x , M_y 和 M_z 都不为零. 为了便于说明, 衍射平面中只显示了与 y 方向相对应的EMCD信号的分布. 图片来自文献[111].

Figure 16 Schematic diagrams illustrating out-of-plane and in-plane magnetic measurement using the EMCD technique. (a) Diffraction geometry for the EMCD technique in TEM mode with the objective lens on. The magnetization is saturated in the electron beam (E-beam) direction (the z direction) by the strong applied magnetic field, that is, $M_x=M_y=0$. The EMCD signal is distributed over the four quadrants in the diffraction plane. (b) Diffraction geometry for the EMCD technique in Lorentz mode with the objective lens off. In general, the magnetization in each direction (M_x , M_y , M_z) can be non-zero. For illustrative purposes, the diffraction plane shows the distribution of the EMCD signal corresponding to magnetization in the y direction. Figures are from ref. [111].

关联机制等着被发现、被验证。从原子层次正确理解各类序参量之间的相互作用关系, 将有助于人们实现对量子材料中不同序参量的调控, 进而调控其性质。

而作为人们通向微观世界桥梁的工具之一的电子显微镜装置和电子显微学方法, 也会有更进一步的发展和被人们关注。

致谢 此研究使用了北京电子显微镜中心的设备和资源。

参考文献

- Landau L D. On the theory of phase transitions. *Z Eksp Teor Fiz*, 1937, 7: 19–32
- Devonshire A F. Theory of ferroelectrics. *Adv Phys*, 1954, 3: 85–130
- Kane C L, Mele E J. Z_2 topological order and the quantum spin Hall effect. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 146802
- Thouless D J, Kohmoto M, Nightingale M P, et al. Quantized Hall conductance in a two-dimensional periodic potential. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 405–408
- Chang C Z, Zhang J, Feng X, et al. Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator. *Science*, 2013, 340: 167–170
- Yu R, Zhang W, Zhang H J, et al. Quantized anomalous Hall effect in magnetic topological insulators. *Science*, 2010, 329: 61–64
- Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science*, 2006, 314: 1757–1761
- Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, et al. Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 2007, 315: 1379
- Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438: 201–204
- Tokura Y, Kawasaki M, Nagaosa N. Emergent functions of quantum materials. *Nat Phys*, 2017, 13: 1056–1068
- Ramesh R, Spaldin N A. Multiferroics: Progress and prospects in thin films. *Nat Mater*, 2007, 6: 21–29
- Cheong S W, Mostovoy M. Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity. *Nat Mater*, 2007, 6: 13–20
- Spaldin N A, Ramesh R. Advances in magnetoelectric multiferroics. *Nat Mater*, 2019, 18: 203–212
- Tokura Y, Seki S, Nagaosa N. Multiferroics of spin origin. *Rep Prog Phys*, 2014, 77: 076501
- Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, et al. The evolution of multiferroics. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16046
- Qi X L, Hughes T L, Zhang S C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators. *Phys Rev B*, 2008, 78: 195424
- Hasan M Z, Kane C L. *Colloquium*: Topological insulators. *Rev Mod Phys*, 2010, 82: 3045–3067
- Qi X L, Zhang S C. Topological insulators and superconductors. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 1057–1110
- Dzyaloshinsky I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *J Phys Chem Solids*, 1958, 4: 241–255
- Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys Rev*, 1960, 120: 91–98
- Moriya T. New mechanism of anisotropic superexchange interaction. *Phys Rev Lett*, 1960, 4: 228–230
- Avron J E, Sadun L, Segert J, et al. Topological invariants in Fermi systems with time-reversal invariance. *Phys Rev Lett*, 1988, 61: 1329–1332
- Haldane F D M. Model for a quantum Hall effect without Landau levels: Condensed-matter realization of the “parity anomaly”. *Phys Rev Lett*, 1988, 61: 2015–2018
- Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Theory of superconductivity. *Phys Rev*, 1957, 108: 1175–1204
- Zhang H, Liu C X, Qi X L, et al. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nat Phys*, 2009, 5: 438–442
- Fu L, Kane C L. Topological insulators with inversion symmetry. *Phys Rev B*, 2007, 76: 045302
- Das S, Tang Y L, Hong Z, et al. Observation of room-temperature polar skyrmions. *Nature*, 2019, 568: 368–372
- Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, et al. Observation of polar vortices in oxide superlattices. *Nature*, 2016, 530: 198–201
- Jia C L, Urban K. Atomic-resolution measurement of oxygen concentration in oxide materials. *Science*, 2004, 303: 2001–2004

- 30 Jia C L, Urban K W, Alexe M, et al. Direct observation of continuous electric dipole rotation in flux-closure domains in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. [Science](#), 2011, 331: 1420–1423
- 31 Song D, Zhang X, Lian C, et al. Visualization of dopant oxygen atoms in a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ superconductor. [Adv Funct Mater](#), 2019, 29: 1903843
- 32 Zhang Y, Lu H, Xie L, et al. Anisotropic polarization-induced conductance at a ferroelectric-insulator interface. [Nat Nanotech](#), 2018, 13: 1132–1136
- 33 Gao W, Addiego C, Wang H, et al. Real-space charge-density imaging with sub-ångström resolution by four-dimensional electron microscopy. [Nature](#), 2019, 575: 480–484
- 34 Devonshire A F. XCVI. Theory of barium titanate. [London Edinburgh Dublin Philos Mag J Sci](#), 1949, 40: 1040–1063
- 35 Landau L D. The theory of phase transitions. [Nature](#), 1936, 138: 840–841
- 36 Landau L D. On the theory of phase transitions. [Ukr J Phys](#), 1937, 7: 19
- 37 Li G. Study on the ferroic order by electron microscopy (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Tsinghua University, 2019 [李根. 利用电子显微学方法测量常见铁性序参量的研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2019]
- 38 Li G, Liu H, Zhao L, et al. Antiferroelectric order and Ta-doped AgNbO_3 with higher energy storage density. [J Appl Phys](#), 2019, 125: 204103
- 39 Valant M, Axelsson A K, Alford N. Review of $\text{Ag}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ as a functional material. [J Eur Ceramic Soc](#), 2007, 27: 2549–2560
- 40 Tian Y, Jin L, Zhang H, et al. High energy density in silver niobate ceramics. [J Mater Chem A](#), 2016, 4: 17279–17287
- 41 Zhao L, Liu Q, Gao J, et al. Lead-free antiferroelectric silver niobate tantalate with high energy storage performance. [Adv Mater](#), 2017, 29: 1701824
- 42 Van Aken B B, Palstra T T M, Filippetti A, et al. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 . [Nat Mater](#), 2004, 3: 164–170
- 43 Kumagai Y, Spaldin N A. Structural domain walls in polar hexagonal manganites. [Nat Commun](#), 2013, 4: 1540
- 44 Li J, Chiang F K, Chen Z, et al. Homotopy-theoretic study & atomic-scale observation of vortex domains in hexagonal manganites. [Sci Rep](#), 2016, 6: 28047
- 45 Choi T, Horibe Y, Yi H T, et al. Insulating interlocked ferroelectric and structural antiphase domain walls in multiferroic YMnO_3 . [Nat Mater](#), 2010, 9: 253–258
- 46 Han M G, Zhu Y, Wu L, et al. Ferroelectric switching dynamics of topological vortex domains in a hexagonal manganite. [Adv Mater](#), 2013, 25: 2415–2421
- 47 Li J, Yang H X, Tian H F, et al. Ferroelectric annular domains in hexagonal manganites. [Phys Rev B](#), 2013, 87: 094106
- 48 Cheng S, Deng S Q, Zhao Y G, et al. Correlation between oxygen vacancies and sites of Mn ions in YMnO_3 . [Appl Phys Lett](#), 2015, 106: 062905
- 49 Cheng S, Zhao Y, Sun X, et al. Polarization structures of topological domains in multiferroic hexagonal manganites. [J Am Ceram Soc](#), 2014, 97: 3371–3373
- 50 Deng S, Cheng S, Zhang Y, et al. Electron beam-induced dynamic evolution of vortex domains and domain walls in single crystalline YMnO_3 . [J Am Ceram Soc](#), 2017, 100: 2373–2377
- 51 Cheng S B. Study on the single-phase multiferroic hexagonal manganites by electron microscopy (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Tsinghua University, 2017 [程少博. 单相多铁六方锰氧化物的电子显微学研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2017]
- 52 Cheng S, Li J, Han M G, et al. Topologically allowed nonsixfold vortices in a sixfold multiferroic material: Observation and classification. [Phys Rev Lett](#), 2017, 118: 145501
- 53 Dong Z S, Zhao C W. Measurement of strain fields in an edge dislocation. [Physica B](#), 2010, 405: 171–174
- 54 Nabarro F R N. Dislocations in a simple cubic lattice. [Proc Phys Soc](#), 1947, 59: 256–272
- 55 De Martini F, Buzek V, Sciarrino F, et al. Experimental realization of the quantum universal NOT gate. [Nature](#), 2002, 419: 815–818
- 56 Gibbs A S, Knight K S, Lightfoot P. High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO_3 . [Phys Rev B](#), 2011, 83: 094111
- 57 Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. [Physics](#), 2009, 2: 20
- 58 Solovyev I V, Valentyuk M V, Mazurenko V V. Magnetic structure of hexagonal YMnO_3 and LuMnO_3 from a microscopic point of view. [Phys Rev B](#), 2012, 86: 054407
- 59 Cheng S, Li M, Deng S, et al. Manipulation of magnetic properties by oxygen vacancies in multiferroic YMnO_3 . [Adv Funct Mater](#), 2016, 26: 3589–3598
- 60 Cheng S, Li M, Meng Q, et al. Electronic and crystal structure changes induced by in-plane oxygen vacancies in multiferroic YMnO_3 . [Phys Rev](#)

- B, 2016, 93: 054409
- 61 Dho J, Leung C W, MacManus-Driscoll J L, et al. Epitaxial and oriented YMnO₃ film growth by pulsed laser deposition. *J Cryst Growth*, 2004, 267: 548–553
 - 62 Deng S, Cheng S, Liu M, et al. Modulating magnetic properties by tailoring in-plane domain structures in hexagonal YMnO₃ films. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 25379–25385
 - 63 Deng S Q. Study on the single-phase multiferroic hexagonal manganites and ferrites by electron microscopy (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Tsinghua University, 2019 [邓世清. 六方锰氧化物和铁氧化物单相多铁材料的电子显微学研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2019]
 - 64 Nogués J, Schuller I K. Exchange bias. *J Magn Magn Mater*, 1999, 192: 203–232
 - 65 Binder K, Young A P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Rev Mod Phys*, 1986, 58: 801–976
 - 66 Fennie C J, Rabe K M. Ferroelectric transition in YMnO₃ from first principles. *Phys Rev B*, 2005, 72: 100103
 - 67 Deng S, Cheng S, Xu C, et al. Atomic mechanism of hybridization-dependent surface reconstruction with tailored functionality in hexagonal multiferroics. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 27322–27331
 - 68 Leapman R D, Grunes L A, Fejes P L. Study of the L_{23} edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. *Phys Rev B*, 1982, 26: 614–635
 - 69 Schmid H K, Mader W. Oxidation states of Mn and Fe in various compound oxide systems. *Micron*, 2006, 37: 426–432
 - 70 Hervieu M, Guesdon A, Bourgeois J, et al. Oxygen storage capacity and structural flexibility of LuFe₂O_{4+x} (0 ≤ x ≤ 0.5). *Nat Mater*, 2014, 13: 74–80
 - 71 de Groot J, Marty K, Lumsden M D, et al. Competing ferri- and antiferromagnetic phases in geometrically frustrated LuFe₂O₄. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 037206
 - 72 Ko K T, Noh H J, Kim J Y, et al. Electronic origin of giant magnetic anisotropy in multiferroic LuFe₂O₄. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 207202
 - 73 Christianson A D, Lumsden M D, Angst M, et al. Three-dimensional magnetic correlations in multiferroic LuFe₂O₄. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 107601
 - 74 Wen J, Xu G, Gu G, et al. Magnetic-field control of charge structures in the magnetically disordered phase of multiferroic LuFe₂O₄. *Phys Rev B*, 2009, 80: 020403
 - 75 Xu X S, Angst M, Brinzari T V, et al. Charge order, dynamics, and magnetostructural transition in multiferroic LuFe₂O₄. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 227602
 - 76 Angst M, Hermann R P, Christianson A D, et al. Charge order in LuFe₂O₄: Antiferroelectric ground state and coupling to magnetism. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 227601
 - 77 Zhang Y, Yang H X, Ma C, et al. Charge-stripe order in the electronic ferroelectric LuFe₂O₄. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 247602
 - 78 Yamada Y, Kitsuda K, Nohdo S, et al. Charge and spin ordering process in the mixed-valence system LuFe₂O₄: Charge ordering. *Phys Rev B*, 2000, 62: 12167–12174
 - 79 Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, et al. Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe₂O₄. *Nature*, 2005, 436: 1136–1138
 - 80 Nagano A, Naka M, Nasu J, et al. Electric polarization, magnetoelectric effect, and orbital state of a layered iron oxide with frustrated geometry. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 217202
 - 81 Niermann D, Waschkowski F, de Groot J, et al. Dielectric properties of charge-ordered LuFe₂O₄ revisited: The apparent influence of contacts. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 016405
 - 82 de Groot J, Mueller T, Rosenberg R A, et al. Charge order in LuFe₂O₄: An unlikely route to ferroelectricity. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 187601
 - 83 Hervieu M, Damay F, Poienar M, et al. Nanostructures in LuFe₂O_{4+δ}. *Solid State Sci*, 2013, 23: 26–34
 - 84 Yang H X, Tian H F, Wang Z, et al. Effect of oxygen stoichiometry in LuFe₂O_{4-δ} and its microstructure observed by aberration-corrected transmission electron microscopy. *J Phys-Condens Matter*, 2012, 24: 435901
 - 85 Hervieu M, Damay F, Maignan A, et al. Rare earth ferrites LuFe₂O_{4+x} polymorphism, polytypism and metastable phases. *Solid State Sci*, 2015, 48: A1–A16
 - 86 Yang H X, Tian H F, Zhang Y, et al. Phase separation and ferroelectric ordering in charge-frustrated. *Solid State Commun*, 2010, 150: 1467–1472

- 87 Zhang Y, Wang W, Xing W, et al. Effect of oxygen interstitial ordering on multiple order parameters in rare earth ferrite. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 247601
- 88 Rose H. Phase contrast in high resolution electron microscopy. US Patent, 05/484740, 1975-09-23
- 89 Lazić I, Bosch E G T, Lazar S. Phase contrast STEM for thin samples: Integrated differential phase contrast. *Ultramicroscopy*, 2016, 160: 265–280
- 90 Bosch E G T, Lazić I. Analysis of HR-STEM theory for thin specimen. *Ultramicroscopy*, 2015, 156: 59–72
- 91 Mundy J A, Mao Q, Brooks C M, et al. Atomic-resolution chemical imaging of oxygen local bonding environments by electron energy loss spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 042907
- 92 Park T J, Sambasivan S, Fischer D A, et al. Electronic structure and chemistry of iron-based metal oxide nanostructured materials: A NEXAFS investigation of BiFeO₃, Bi₂Fe₄O₉, α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, and Fe/Fe₃O₄. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10359–10369
- 93 de Groot F M F, Grioni M, Fuggle J C, et al. Oxygen 1s X-ray-absorption edges of transition-metal oxides. *Phys Rev B*, 1989, 40: 5715–5723
- 94 Deng S, Wu L, Cheng H, et al. Charge-lattice coupling in hole-doped LuFe₂O_{4+δ}: The origin of second-order modulation. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 126401
- 95 Schattschneider P, Rubino S, Hébert C, et al. Detection of magnetic circular dichroism using a transmission electron microscope. *Nature*, 2006, 441: 486–488
- 96 Hébert C, Schattschneider P. A proposal for dichroic experiments in the electron microscope. *Ultramicroscopy*, 2003, 96: 463–468
- 97 Taftø J, Krivanek O L. Site-specific valence determination by electron energy-loss spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 1982, 48: 560–563
- 98 Song D, Wang Z, Zhu J. Magnetic measurement by electron magnetic circular dichroism in the transmission electron microscope. *Ultramicroscopy*, 2019, 201: 1–17
- 99 Song D S. Study on the electron magnetic chiral dichroism (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Tsinghua University, 2017 [宋东升. 透射电镜中电子磁性二向色性技术的研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2017]
- 100 Wang Z Q. Study and application of the site-specific electron magnetic chiral dichroism (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Beijing: Tsinghua University, 2012 [王自强. 占位分辨EMCD方法的研究与应用. 硕士学位论文. 北京: 清华大学, 2012]
- 101 Song D S, Wang Z Q, Zhong X Y, et al. Quantitative measurement of magnetic parameters by electron magnetic chiral dichroism. *Chin Phys B*, 2018, 27: 056801
- 102 Wang Z Q, Zhong X Y, Yu R, et al. Quantitative experimental determination of site-specific magnetic structures by transmitted electrons. *Nat Commun*, 2013, 4: 1395
- 103 Salafranca J, Gazquez J, Pérez N, et al. Surfactant organic molecules restore magnetism in metal-oxide nanoparticle surfaces. *Nano Lett*, 2012, 12: 2499–2503
- 104 Rusz J, Lidbaum H, Liebig A, et al. Quantitative magnetic measurements with transmission electron microscope. *J Magn Magn Mater*, 2010, 322: 1478–1480
- 105 Thersleff T, Rusz J, Rubino S, et al. Quantitative analysis of magnetic spin and orbital moments from an oxidized iron (110) surface using electron magnetic circular dichroism. *Sci Rep*, 2015, 5: 13012
- 106 Schneider S, Pohl D, Löffler S, et al. Magnetic properties of single nanomagnets: Electron energy-loss magnetic chiral dichroism on FePt nanoparticles. *Ultramicroscopy*, 2016, 171: 186–194
- 107 Zhang Z H, Wang X, Xu J B, et al. Evidence of intrinsic ferromagnetism in individual dilute magnetic semiconducting nanostructures. *Nat Nanotech*, 2009, 4: 523–527
- 108 Li G, Song D, Li Z P, et al. Determination of magnetic parameters in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ thin films using EMCD. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 242414
- 109 Song D, Li G, Cai J, et al. A general way for quantitative magnetic measurement by transmitted electrons. *Sci Rep*, 2016, 6: 18489
- 110 Song D, Rusz J, Cai J, et al. Detection of electron magnetic circular dichroism signals under zone axial diffraction geometry. *Ultramicroscopy*, 2016, 169: 44–54
- 111 Song D, Tavabi A H, Li Z A, et al. An in-plane magnetic chiral dichroism approach for measurement of intrinsic magnetic signals using transmitted electrons. *Nat Commun*, 2017, 8: 15348
- 112 Song D, Wang Z, Zhu J. Effect of the asymmetry of dynamical electron diffraction on intensity of acquired EMCD signals. *Ultramicroscopy*, 2015, 148: 42–51

- 113 Wang Z, Tavabi A H, Jin L, et al. Atomic scale imaging of magnetic circular dichroism by achromatic electron microscopy. *Nat Mater*, 2018, 17: 221–225
- 114 Žutić I, Dery H. Taming spin currents. *Nat Mater*, 2011, 10: 647–648
- 115 Song D, Ma L, Zhou S, et al. Oxygen deficiency induced deterioration in microstructure and magnetic properties at $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Pt}$ interface. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 042401

Synergistic measurement and correlation of multiple order parameters at the atomic scale

ZHU Jing^{1,2} & ZHANG Yang¹

¹ National Center for Electron Microscopy in Beijing, Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

² Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China

In this paper, the origin and concept of multiple order parameters are briefly illustrated. Based on recent publications by the author's research group, progress concerning the investigation of synergistic measurements and the correlation of multiple order parameters at the atomic scale in rare-earth transition group elemental oxides is presented. With the help of aberration-corrected electron microscopy and high spatial resolution spectroscopy, synergistic measurements and correlation studies at the atomic scale of multiple order parameters, e.g., lattice, charge, spin, orbital, and topology, are achievable. Such measurements will further the current understanding of the various coupling mechanisms and promote the research, development, and application of functional materials and “quantum materials”.

order parameter, correlation/coupling, synergistic measurement, atomic-scale, electron microscopy

doi: [10.1360/SST-2019-0410](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0410)