

游走于边缘——铁电金属

刘俊明

南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093

铁电畴壁

君问江山美若何,
良金铁电各蹉跎。
曾经几世无相见,
此共登场唱牧歌。

I. 引子

我们学习物理,除了基本概念和知识外,也于有意无形之间被灌输一些逻辑和模式。后者通常深入人心,成为我们赞叹科学之美和科学之严谨的信心。以笔者浅薄的感受,这种逻辑的基本要素就是离散的二元或多元论。举例而言,物质世界的导电性,我们被灌输以“导体”和“绝缘体”二元之分。好不容易有个中间元素“半导体”出现,也经常被物理人归于“绝缘体”,因为其基态的确就是绝缘体。

这种二元论之所以成为自然科学的基本特征,直观上有一些人性和主观动机。首先,二元论思维简单、直接、明了,将世界划分为区区块块,分门别类加以标签。这种方法论显而易见是对纷繁复杂世界最简洁的描述方法,别无他二。推广到世间万物,皆由少数几种粒子或基元构成,或是这种离散之元的扩展,虽然粒子多了就不仅仅只是它们的简单集合。其次,对每一元,追求其最佳表达,是人性中最自发的品质,所以才有“更高、更快、更强”。这表现在学术上,即运用典型和极致的体例来表达和烘托一元。比如,论述到“导体”或绝缘体,我们一定选择那些导电行为最好、最典型的材料作为对象来总结归纳我们的知识,故而在我们的知识体系中形成了以典型基元或元素表述的模式,使得我们所看、所听、所触和所学都是那些典型的观念和图像。而那些边缘化的对象因为复杂或说不清道不明而成为过眼烟云。复旦大学的金晓峰老师曾经有个标题为“人性,太人性了”的学术讲演,笔者以为包含了这种思想。

由此,我们说二元或离散的多元论是现代知识的基

石,自是大众公论。

如果笔者再望文生义,去看更大尺度和更广阔层面,这种离散的二元或多元方法论也比比皆是。例如,国家自然科学基金委的学科划分也有此痕迹:工材学部将材料划分为“金属”和“无机非金属/高分子”两大块。您总是不自觉地将自己归属到其中之一,生怕被丢在三不管地带,如笔者这般游走于学科边缘之人并不多见。这种划分还体现在人类思维逻辑的二元论。日常生活中,万事总是被冠以“黑白”、“是非”、“敌我”、“对错”这样的类别,虽然早就有黑格尔和中庸,但不如“黑白”“是非”来得简单明快。

遗憾的是,对事物的理解,一旦进入到较深层次,就不再是如此明了直接。世间万物,更多的是那些既不怎么导体也不怎么绝缘的东西,所谓半导体只不过是其中一点点斯文。我们看到更多的材料都是雨露均沾,您可以说它是坏的金属、坏的半导体或坏的绝缘体。这些“坏”的材料比我们奉为经典的好导体或好绝缘体要多得多。从这个意义上,我们对物理的理解程度其实很浅薄和初级,那些美妙精细的规律、图像只不过是二元论中的典型。而对绝大多数物质,我们其实不甚了解,甚至可能永远也难以深切了解。事实上,到目前为止,即便是坏金属的导电性,这一看起来很简单而早就应该解决的问题,尚无任何定量理论能够说清楚其中的子丑寅卯,问题本身依然使若干优秀物理人念念不忘。

这里,不妨调侃一下物理。物理所运用的不过也是方鸿渐口中的“围城”把戏:用一些优美而简洁的概念、图像和逻辑,吸引一代一代人中龙凤投身其中,贡献聪明才智。等到他(我)们进来,却发现原来世界如此复杂、麻烦和令人沮丧,虽然很多人依然坚守那份初心、绝不分离!诚然,岂止是物理?所有科学是不是都有此共性?

言归正传,实际上,我们所学习的知识,是去尝试理解那些非典型万物的起点和初步。至少有两个层面值得我们自豪:一是我们在深入之路上不断进步,使得物理学更为丰富、为社会文明服务得更好。一是我们能够

分进合击，从一个个体体现物理典型的多元论出发，通过扩张和改进，去占领边缘地带。于是，就有了一类时髦的名词：学科交叉！

本文即触及凝聚态物理中一个很小的分支领域，以为这一时髦名词提供一条注解。

II. 铁电与金属

我们说好的导体，当然首先指金属。如果说铁电，当然是在谈论绝缘体。毫无疑问，铁电体和金属分属两个不同的凝聚态类别，彼此应该毫无关系，它们在凝聚态物理和材料科学的学科分类和发展目标上也大多风牛马不相及。因为凝聚态相互作用主要就是电磁力，如果硬要在电磁相互作用层次上将它们撮合在一起，当然是一种吃力不讨好的学科边缘游走。

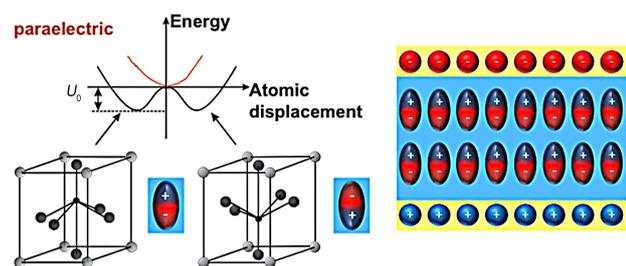


图 1. 铁电体的直观唯象表述 (以钙钛矿 ABO_3 结构为例)。唯象上，铁电体的热力学自由能 (energy) 与铁电极化 (atomic displacement) 的函数关系呈现双势阱形状，势阱深度为 U_0 ，如左上图所示。体系具有两个位移不为零的简并基态。微观上，这两个简并态对应钙钛矿结构中心阳离子与周围四个面心阴离子发生相对位移，形成一个电偶极子 (红蓝色橄榄球状)，如左下图所示。这些电偶极子有序排列就形成了宏观铁电体，如右图所示^[1]。这里基于经典电磁学的核心是：稳定存在的电偶极子！

所谓铁电体，是指拥有稳定存在、且可翻转的自发电极化的绝缘体。大学电磁学定义了电极化就是一堆有序排列的电偶极子宏观集合，宣示了电偶极子作为铁电基本物理单元的角色。图 1 对铁电体的基本特征从唯象层面进行了图文并茂的说明，最终落脚到与本主题关联的核心点：稳定存在的电偶极子。

要稳定存在的电偶极子，在传统铁电物理意义上至少要满足两个条件：(1) 要能形成电偶极子；(2) 电偶极子的一对正负电荷各自散发的电场不能被来自其它地方游弋过来的异种电荷完全屏蔽掉。要满足条件 (1)，就需要承载电偶极子的晶格对称性是极性的 (polar)，越“极性”越好、正负电荷空间上越分开越好。这种极性点阵通常要求离子呈现共价键结合，而传统金属排斥共价键合。要满足条件 (2)，体系中就不能有大量自由迁移

的载流子 (电荷)，良好导体和金属不可能承载电偶极子，更不要说图 1 所示的一堆电偶极子整齐排列了。这两个条件注定铁电与金属不能共存。也因此，典型铁电体都是绝缘性能绝佳的体系，能带带隙至少 3.0 eV 以上。

这里有一些大学电磁学意义上的前提：(1) 离散的电荷粒子 (点电荷或有限区域电荷)；(2) 存在可定义的电偶极子。我们知道，这两个前提并不是理所当然的，模拟金晓峰的话就是：太不能理所当然了！我们稍后回到这里。

A. 往事如烟

在那些物理翻天覆地的年代，也不是每个人都会被“理所当然”这一正理严词唬住的。总有不安分的物理人想另起炉灶，也就有了安德森 (P. W. Anderson) 在 1960 年代将铁电与金属绑架在一起，美其名为“铁电金属 (ferroelectric metal)”。

安德森是当代不世出的物理大家，他玩了什么把戏能够游走于铁电和金属这两大风牛马不相及的领域边缘呢？事实上，他在此一难题面前并非提出了绝顶高招：当年应该是有一些针对金属间化合物 V_3Si 的实验，揭示出其中有立方-四方马氏体二级相变。安德森和合作者布朗特 (E. I. Blount) 将这一现象与 $BaTiO_3$ 等铁电体中的朗道相变和铁弹畴结构作类比，提出了所谓朗道铁电二级相变与金属性共存的观点。文章发表在《Physical Review Letters》上，成为铁电金属概念的始作俑者^[2]。这一观点提出后，当时既缺乏客观研究条件、也没有主观关注驱动力，很长一段时间并无确切实验证据来提升和扩散这一提法。因此，铁电金属的概念更多是一种理论物理人的“遐想”，并未引起多大波澜。大家伙还是各领风骚去追求各自的“更高、更快、更强”，一直到 2010 年前后。

在这期间，安德森也成为一代名家，以其 emergent phenomena 和 more is different 引领凝聚态物理研究的新范式。其中，从八卦角度去审视 more is different 这一模式，应该是源于安德森对当时横行于世的“物理还原论”者不满而进行抗争。我们去看安德森那篇发表在 Science 上的名篇，如其说是一篇严谨的科研论文，倒不如说是一篇抗争的檄文。也可能，当时凝聚态物理人正为自己在物理学中的低端地位而憋屈，正需要一杆旗帜：more is different 正是英姿飒爽，从而深入人心。

正因为如此，安德森在凝聚态物理领域的诸多建树引得芸芸众生亦步亦趋，“铁电金属”这样的小事情自然是被遮盖住，鲜有人去关注。

B. 铁电亦量子

当然，也是在这期间，铁电物理和金属物理都各自攻城略地，扩展了各自的地盘。铁电物理经历了朗道时代的对称性破缺和唯象理论，到 1970 年代同样是安德森主导而发展起来的晶格软模理论，却始终未能走入以能带论为核心的固体物理主阵地。晶格软模理论，有那么一点点波动和量子的味道，基于晶格动力学的横向光学模冻结，但其本质依然是基于正负离子构成的电偶极子，并未进入到能带波函数的层面。

软模理论支撑了铁电物理又二十年。但很长时间以来，铁电物理更多像一个体户，在固体物理更新换代或吐故纳新的改革大潮中大多处于边缘，未能投入到固体物理向凝聚态物理翻天覆地的浪潮，虽然铁电材料从应用角度其实挺争气的。大概到了 1990 年代，以 Rutgers University 的 Karin M. Rabe 和 David Vanderbilt、意大利 University of Trieste 的 Raffaele Resta 等为代表的一批理论凝聚态学者，从传统电磁学电偶极子定义的不确定性出发，开始从量子 Berry 相位角度重新定义铁电极化^[3]。由此，现代铁电量子理论才开始建立起来。这是铁电极化物理的重要时期，虽然整个铁电界对此敏感度并不够。

这一新理论，至少有两方面的意义值得陈述：

1. 给予铁电物理以量子力学的标签，取得了堂而皇之进入能带理论俱乐部的 pass。现在的观点是铁电极化实际上来源于 Berry 相位差关联的极化电流，电子极化的概念替代了或者说革新了基于点电荷模型的传统离子极化图像，铁电极化能够准确地由全量子的第一性原理精确计算出来。做到这一点不容易，就像传统磁学：她原本也是唯象的，但当前的自旋电子学就基本是量子的了。
2. 明确了铁电极化包含电子极化和离子极化两种组分。这是一个概念上的飞跃，经典铁电物理一般不考虑电子极化，因此只能在那些带隙巨大的绝缘体中打圈圈，很少触及小带隙体系。而电子极化被给予重要地位之后，具有扩展一些的电子态体系，甚至在具有一定巡游特性的极性半导体中，电极化的作用就能被赋予物理意义。从这个层面上，铁电量子理论功莫大焉。

铁电量子理论当然有很多值得渲染亦需要商榷之处，本文暂且按下不表，另图他文再议。类似文献已然不少，随手从笔者打工的期刊《npj Quantum Materials》取来两篇作证：(1) YOO K, KOTESWARARAO B,

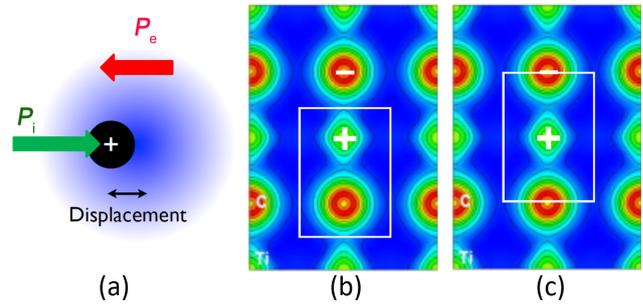


图 2. (a) 晶格中一个格点附近电子极化的示意图，其中浅蓝背底颜色表达电子态密度分布，离子实乃其中黑心区域。这里，电子分布与离子实组成的极化称为电子极化 P_e ，而临近的负离子与此处离子实组成的离子极化为 P_i 。(b) 周期晶格中电荷态密度分布和所谓电偶极子的选取方法(白线框区域)。(c) 同样区域所谓电偶极子的另外一种选取方法。很显然，(b)和(c)两种选择方法的电偶极子是迥然不同的，显示出传统电偶极子定义的不确定性^[4]。

KANG J. et al, Magnetic field-induced ferroelectricity in $S = 1/2$ kagome staircase compound $PbCu_3TeO_7$ [J]. npj Quantum Mater., 2018, 3, 45; (2) RUFF A, LUNKENHEIMER P, VON NIDDA H A K, et al, Chirality-driven ferroelectricity in $LiCuVO_4$ [J]. npj Quantum Mater., 2019, 4, 24.

这里只从摒弃“点电荷电偶极子”这一概念出发来表述其意义。对大带隙绝缘体，电偶极子的存在当然是以态密度分布极端局域化为前提的，电子分布局域于离子周围，构成了以离子实为中心的离散电荷排列。此时，波恩有效点电荷自然没有问题，传统电偶极子假设亦顺风顺水。

对那些带隙较小的体系，如半导体或者电子态较为扩展的体系如 $4d/5d$ 体系，电子态密度分布不再能点电荷近似，其电荷分布极性变得重要起来。如图 2(a) 所示，以黑心的正电荷离子实为中心，围绕离子实的电子云(淡蓝色)分布宽广，其等效电荷中心明显偏离离子实，形成红色箭头所示的电子极化 P_e 。除此之外，邻近的一个负电荷离子实与此正电荷离子实一起构成一个绿色箭头，表示的是离子极化 P_i 。总体上，体系局域的电偶极矩应该表示为 $P \sim (P_i - P_e)$ 。这里需要提及一点：局域而言， P_i 和 P_e 的方向大多数情况下是相反的，从静电学角度很容易理解。这种反号具有普适的意义，而如果同号就有些诡异了。因此，一个电偶极子，其实际偶极矩绝大多数情况下小于点电荷离子模型给出的偶极矩，也昭示了传统波恩有效点电荷存在不准确性。

有鉴于此，一个具体的困难就显现出来：如何定量地确定电子态密度的空间分布，从而精确计算电子极化

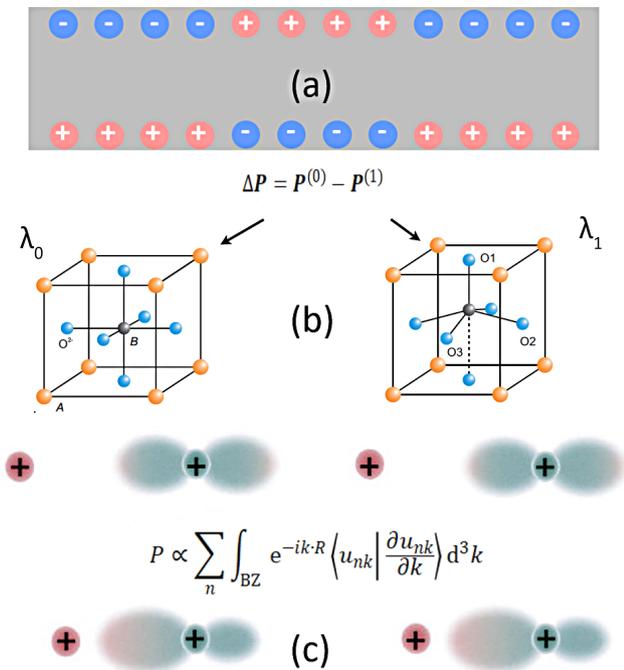


图 3. (a) 对一有限铁电体系，表面出现束缚电荷，则将上下表面连接形成回路即可得到流过的极化电流。这一电流才是可以定义的铁电极化效应。(b) 铁电量子理论中从 Berry 相位来计算铁电极化的定义，BZ 是布里渊区^[5]。

P_e ?

另外一个困难似乎更为本征，如图 2(b) 和 (c) 所示。对于一具体晶体材料，周期的离子结构即便是电极性的，要唯一定义对应于铁电极化的电偶极子其实是不可能的。图 2(b) 和 2(c) 就是其中两种定义，得到的电偶极矩不相等，因为 (b) 中的极矩非零而 (c) 中的极矩为零。偶极矩定义都不能唯一，那自然是有问题，这样的物理不是好物理。这一不确定性必须通过设置有限晶体大小才能部分解决：如果体系不是无限大，而存在一个表面，从表面处开始定义电偶极子，依次递归进入晶体内部，铁电极化就可唯一定义了，如图 3 所示。

Rutgers 那帮物理人正是从这一视角出发，决定重新考虑铁电极化定义：既然只能从带表面的有限晶体中得到唯一的铁电极化定义，那就顺其自然好了。如图 3(a) 所示：一有限铁电晶体，因为铁电极化存在其上下表面，必然储存异号束缚电荷。这些电荷量的多少就定义了铁电极化的大小。只要将上下表面短路，测量释放出来的极化电流，就可以计算出铁电极化。

铁电量子理论的一个重要结果就是：物理人能捐弃传统物理用有效波恩电荷来估算极化的做法，转而运用第一性原理计算，甚至运用 Wannier 函数程序模块，针对整个布里渊区的波函数，直接计算铁电极化。这一巨

大进步虽然还不能让我们从金属态的能带结构中准确计算出铁电极化，但对那些小带隙的半导体或电子极化占有重要地位的体系，铁电极化计算已经成熟。而这种计算，在之前是不可想象的。

具体计算技术上当然很有挑战，笔者并非行家里手，只能从原理上啾啾一二。以图 3(b) 所示结构为例，从左边的高对称结构 λ_0 出发，计算其与 Berry 相位关联的电流，定义其极化为 $P^{(0)}$ 。在从右边的低对称极性结构 λ_1 出发也做类似计算，得到极化 $P^{(1)}$ 。按照量子铁电理论的定义，低对称结构的铁电极化就定义为 $\delta P = P^{(0)} - P^{(1)}$ 。

至此，铁电量子理论宣言任何有带隙材料的铁电极化都可以精确计算出来，哪怕是那些不怎么好的绝缘体！这一结果，可以看成是铁电物理开疆拓土的一步，虽然还没能迈向能 cover 铁电金属的那一步。

问题是：不那么好的金属，或者坏金属，能容纳铁电极化么？！要回答之，先就要看什么是坏金属。

C. Bad Metals

如前所述，金属与铁电是没有交集的两个离散领域。既然是金属，当是导电性很好，这是常人脱口而出的金属之首要特征。但是，物理人说金属，实际上并不理所当然就是导电性好。从输运角度，如果材料的电导（电阻）随温度升高而下降（增大），就定义为金属。从能带角度，费米面存在态密度（载流子）就是金属。这些定义并不与我们心目中的典型特征相对应，只要定性满足即可。

但是，好的导电性，首先不但要有足够高的载流子浓度，其次这些载流子有足够快的迁移率（能力）。载流子浓度与迁移率之积就是电导或电阻的倒数，因此浓度与迁移率都必须足够好才能有好的导电性。实际固体，并非两者都同时满足。那些费米面处高载流子浓度的金属可能遭遇极强的散射，而那些迁移率极高的周期晶体结构却可能载流子浓度不够高。一般而言，载流子浓度可以与经典的 Drude 模型联系起来，而迁移率更易用半量子的 Sommerfeld 模型来说明。

Drude 模型将载流子看成气体分子，具有一定的平均自由程 L ，超越之即相互发生碰撞而呈现载流子散射，金属即产生电阻。而 Sommerfeld 模型将载流子输运看成波长为 λ_F 的平面波无耗散地传播，除非受到其它“准粒子”散射。那什么是好导体呢？如果满足 $L \gg \lambda_F$ ，表示载流子可以无耗散穿越很多个 λ_F 波长，那就是好导体。作为近似，如果晶体晶胞常数为 a ，则满足 $L \gg a$

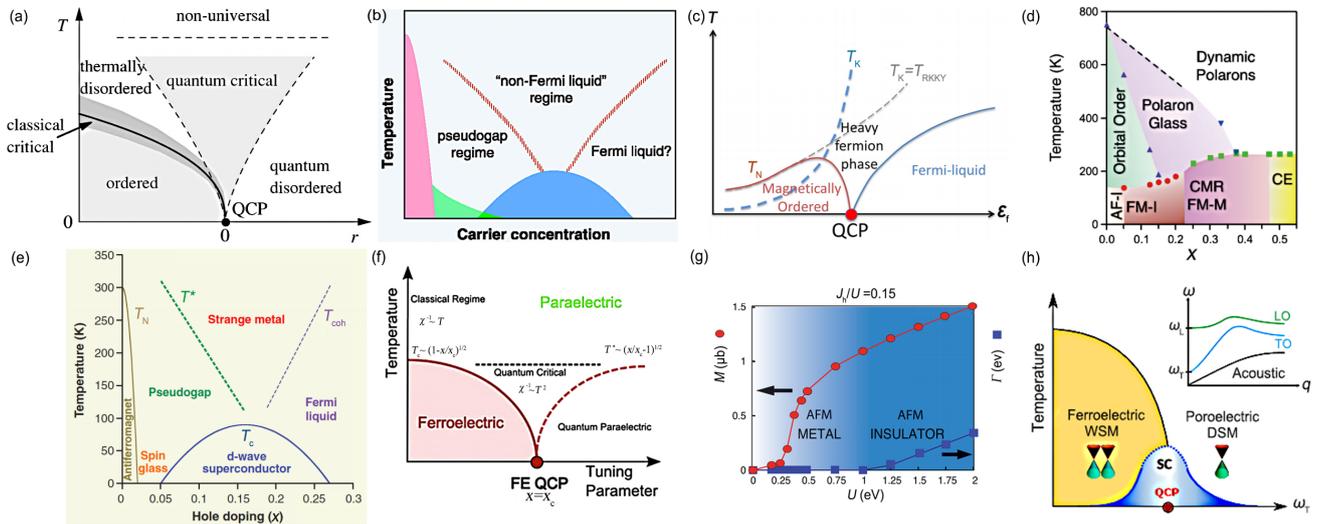


图 4. 一些坏金属 bad metals 体系丰富的物理性质相图。(a) 典型的具有量子临界点的关联电子体系相图^[6]。其中横轴为调控参数，包括载流子掺杂、压力、外场等产量。QCP 为量子临界点 (quantum critical point)，QCP 左侧为量子有序相区、右侧为量子无序相区、上方为量子临界区域和热力学无序区域，在 QCP 周围通常会出现新颖的量子相。(b) 铜基高温超导体的典型相图^[7]。最左侧区域为公度反铁磁区；中间下方的浅蓝色区域为超导区域；赝能隙区域 (pseudogap regime) 下方的淡绿色区域为结构较为复杂的欠掺杂磁有序区域，可能是反铁磁与超导共存区域；超导区右侧为费米液体区，也可以认为是正常金属区域。(c) 重费米体系的相图^[8]。其中存在 RKKY 相变，体系显得更为复杂。(d) 庞磁电阻锰氧化物的典型相图^[9]。包括反铁磁 AF 绝缘相 AF-I、极化子玻璃相、铁磁绝缘相 FM-I、铁磁金属相 FM-M、C 型和 E 型反铁磁混合相 CE 等。(e) 铁基超导相图^[10]。图中各量子相标注得很清楚，不再注解。(f) 铁电量子相图^[11]。图中各量子相标注得很清楚，其中量子顺电相类似于费米液体相。(g) 铁电金属 LiOsO_3 的相图^[12]，展示了量子相与 Hubbard U 之间的依赖关系。其中反铁磁金属态磁矩与反铁磁绝缘态的能隙大小显著依赖 U 的大小。详见正文描述。(h) 铁电量子拓扑相图^[13]。其中 WSM 为外尔半金属相，DSM 为狄拉克半金属相，中间为超导 SC 相。这一相图揭示了铁电相与拓扑超导和拓扑半金属之间可能的内在联系。

的材料就是好导体。这样的导体，其电阻率大约在 $0.01 \mu\Omega\cdot\text{m}$ ，与温度 T 的关系在低温区满足 T^2 规律。因为载流子电子是费米子，朗道还给这些体系取了个很物理的名称：费米液体 (Fermi liquid)。

与此不同，那些远不满足 $L \gg \lambda_F$ (or $L \sim a$) 或 T^2 条件的材料就是坏导体、坏金属了。一个坏金属，费米面处电子态非零。特别是在 $L < a$ 时，我们说破坏了 Ioffe-Mott-Regel 极限。锐钛矿的 VO_2 或高温下的 LaSrCuO_4 都是典型例子，注意到它们都满足电阻率随温度升高而增大的定义，都是金属。更丰满一些的证据来自电阻率与温度 T 的具体关系上。铜氧化物超导体、Ru 氧化物、铁基超导体等，低温正常态时的电阻率大约与 T 成线性关系。这些体系也有个很无力（不是物理）的名称：非费米液体，部分原因是这些载流子不再单纯自由，而是带有“镣铐”或“沙袋”，行走变得艰难。

当前对这些坏金属的导电行为尚无好的物理描述，即便有好的描述，也会是较为复杂高深的版本，难以演绎到科普水准。但总体而言，这些坏金属的导电行为复杂敏感、乖张多变。假定那些镣铐或沙袋很是沉重，载流子运动、特别是低温下的运动，就可能被严重局域化

或 frustrated。这是非常典型的电子关联体系特征，大量过渡金属氧化物大约都可归于此。比如前面提及的 VO_2 和 LaSrCuO_4 ，更不必说大量的高温超导体和磁性氧化物体系，都是电子关联物理的熟客。因此，我们大致上可以说：几乎所有的坏金属都是电子关联体系；或者说，电子关联是导致坏金属的根源。

当局域化变得越来越严重时，这样的坏金属很显然脱离了科学人追求的“更高、更快、更强”目标，但却代表了金属物理这一领域的恣意扩张。扩张到这一步，就到了与其它物态交叉融合的边缘。

行文至此，我们依稀看到，铁电和金属这两个离散无交集的领域均扩张无度，到了交叠的边缘。所以笔者取标题为：游走于边缘！

这种边缘游走，正如下文所展示的，铁电金属这一“黑幕”正在慢慢被拉开。

III. 边缘行走

事实上，自从 1980 年代发现了铜氧化物超导体以来，物理人在过渡金属电子关联氧化物中频繁发现各种“坏金属”，并因为它们展示的量子相图有很强的相似性

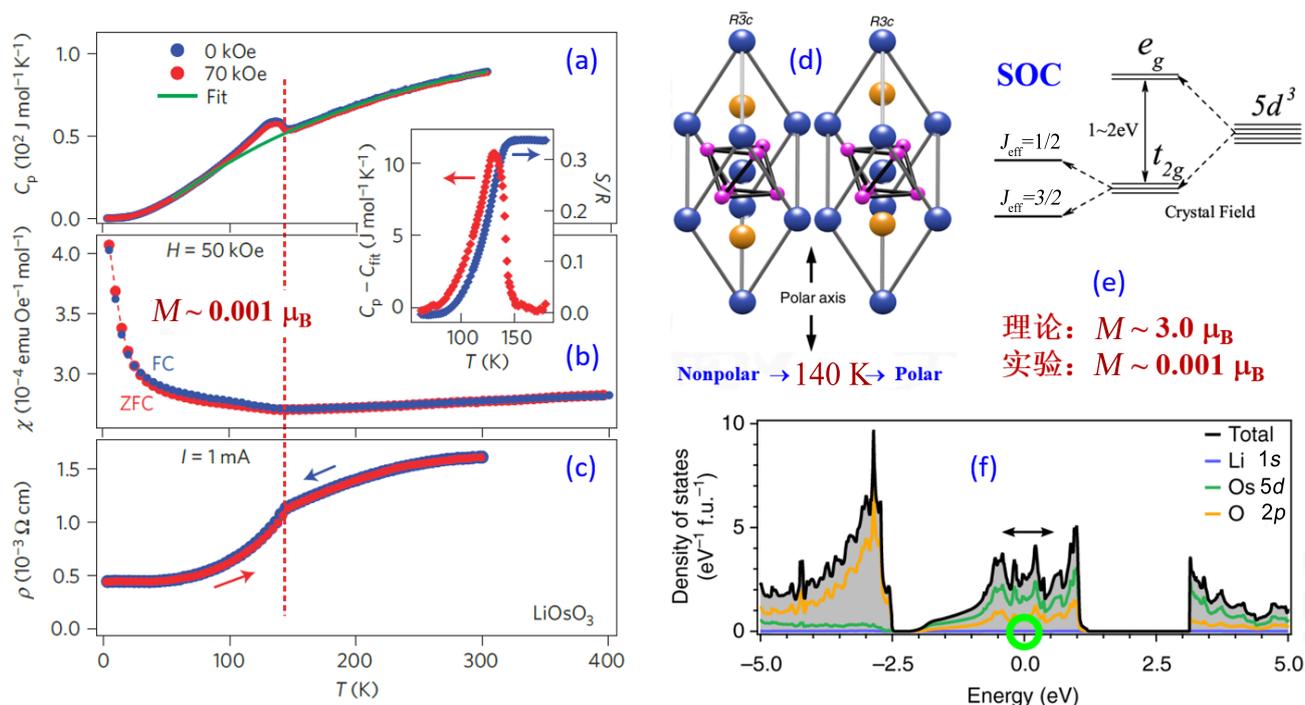


图 5. 钙钛矿 $5d$ 氧化物 LiOsO_3 中的铁电金属态实验结果与初步分析。(a) 比热温度曲线, 显示 140 K 左右有相变。(b) 直流磁化率的温度关系, 显示磁化率极小, 拟合出来的等效磁矩只有 $0.001\ \mu_B$, 几乎无磁性, 令人惊奇。(c) 电阻率温度曲线, 注意到低温电阻率量级比好金属大很多倍, 属于典型的“坏金属”体系。(d) 140 K 左右的结构相变, 由非极性的 $R3c$ 相转变为极性的 $R3c$ 相。按照离子实电荷模型, 这一结构具有本征电偶极子, 构成铁电序。(e) Os^{5+} 能级结构分析, 其中八面体晶体场作用下, 如果 Os 的 $5d$ 轨道电子处于高自旋态, 则 Os^{5+} 的磁矩应该为 $3.0\ \mu_B$, 与实验明显不符。(f) 非磁情况下, 能带结构即离子分态密度分布, 显示费米面 ($\text{Energy} = 0.0$) 处很高的态密度, 即是金属态^[14,15]。

而触发研究热情空前高涨, 反过来推动了一大类量子凝聚态新效应的发现与深入研究。图 4 给出了几类不同凝聚态行为的量子相图, 它们的罗列当然会让这一领域的很多同行思虑弥新、如沐春风。物理人与这些相图朝夕相处数十年, 虽然在不同的山水、不同的天地间, 但那些山形水曲却依稀相识、却是故人。

笔者将这些相图的简要描述放在图 4 的图题中, 避免正文连篇累赘而分散读者注意力。除了图 4(a) 给出的高度概括之量子相图, 铜基超导、重费米子体系、庞磁电阻锰氧化物、铁基超导等 emergent phenomena 对应的相图分别举例展示在图 4(b)~4(e) 中。这些迥然不同的凝聚态系统所展示的相似性, 加上铁电量子理论在 1990 年代诞生与发展, 给了铁电态跨越与其它领域边界的灵感与可能性。

有意思的是, 早在 1980 年代, 量子顺电和铁电的研究就产生过如图 4(f) 所示的相图: 在量子临界点 QCP 左右侧对应铁电有序相和量子无序相; QCP 上方也存在一个量子临界区域, 其中的电极化率也满足其它体系类似的标度关系。这些工作发表出来时, 学术界似乎较为安静, 但私下里是不是暗潮汹涌也未可知。不过, 2000

年代前后, 铁电半导体和铁电金属的若干标志性结果已然显现。在这些成果中, 至少有两项工作是值得称道的: 一个是 LiOsO_3 中观测到晶格极性相变和金属性共存, 一是在外尔半金属 WTe_2 中实现铁电极化的翻转。这两项工作也因此值得简述一二。

A. 铁电金属 LiOsO_3

2013 年, 当时在日本 NIMS 的石友国 (中科院物理所的才俊) 和郭艳峰 (上海科大的才俊, 诗人, 共同一作) 所在团队, 与几个英国牛津大学团队合作, 在 Nature Materials 上发表了那篇著名的论文^[14], 报道了钙钛矿 Os 氧化物 LiOsO_3 中的电极性晶体结构与金属态共存的实验结果, 展示了铁电金属态可能存在的第一个系统而直接证据链。我们不妨将主要结果结合后续来自他人的一些数据, 组合于图 5 所示。

这个结果当时发表出来, 很是让人意外, 也让人激动。我们相信安德森应该很高兴, 毕竟他的手笔正在不断被世人认可与赞赏。而实话说, 能够发展出一些方法合成含 Os 的材料也令人钦佩, 因为这种元素据说有一

定毒性, 显示材料生长者很强的技术能力来避免这种危险。

现在回头去看这些 LiOsO_3 的数据, 应该有一些心得体会值得记录下来:

1. 在 140 K 左右有结构相变, 解构可以确定是从高温区的非极性 $R\bar{3}c$ 空间群转变为低温区的极性 $R3c$ 空间群。这是铁电相变的必要条件。
2. 整个温区没有磁相变, 因为施加大磁场对比热和磁化率没有影响, 没有明显的磁有序现象。
3. 磁化率数值太小, 按照居里-外斯定律拟合导出的磁矩几乎为零, 与 Os^{5+} 预期的磁矩大小相差很远。
4. 电输运数据展示金属特征, 毫无疑义, 虽然在 140 K 处有电阻率的折点, 不过电阻率的数值在 $\text{m}\Omega\sim\text{cm}$ 量级, 比好金属要大很多数量级, 显示典型坏金属特征。
5. 第一性原理计算揭示费米面处很宽的态密度分布, 且主要是 $\text{Os-}5d$ 和 $\text{O-}2p$ 轨道的贡献。看起来, Mott 物理在这一体系依然是主体。

既然是这样一个坏金属态, 极性晶格导致的电极化就可能表现出弱的宏观铁电特征。但很遗憾, 对 LiOsO_3 常规铁电测量没有可靠数据, 无法直接确认电极化的存在, 更别提极化翻转的实验了。

B. 消失的磁性

石友国、郭艳峰们的实验结果还有一个“诡异”之处在于磁性反常。一个过渡金属 $\text{Os } 5d$ 体系, 其磁矩应该较大, 但实验结果显示其等效磁矩接近为零。读者可能会疑惑, 这里讨论铁电金属, 为何要拿 LiOsO_3 的磁性说事? 其背后的逻辑当然不是要追究磁性本身, 而是由此去揭示电子结构的物理。特别是, 现在的铁电已经是量子物理了, 万事都应该从电子结构入手, 由此铁电与磁性之间的关系也就自然而然进入我们眼帘。我们不妨提炼如下三点:

1. 从凝聚态层次, 铁电与金属不搭界, 现在却游走于边缘。
2. 从对称破缺层次, 铁电与磁性不搭界, 但在多铁性中实现了共存。

3. 从电子结构层次, LiOsO_3 应该有强磁性, 但看起来是有了铁电、灭了磁性, 虽然还不确定两者物理上是不是一定会此起彼伏。

LiOsO_3 作为一个坏金属和 $5d$ 关联电子体系, 电子关联由 Hubbard U 来衡量。注意到 Os^{5+} 特定的半充 t_{2g} 能级结构, 如图 5(e) 所示, 很容易认定体系磁矩在 $3.0 \mu_B$ 左右, 不应该出现磁矩为零的结果。事实上, 紧接着石友国们的工作, 就有理论计算^[12] 强调了 U 的重要作用, 计算预测反铁磁金属态和 $0.2 \mu_B$ 左右的等效磁矩。图 4(g) 展示了第一性磁基态与 U 依赖关系的结果: LiOsO_3 中反铁磁金属态 (AFM metal) 的磁矩 M 与 U 的关系及反铁磁绝缘态 (AFM insulator) 的带隙 Γ 与 U 的关系。

强调 U 在 Os 氧化物中的重要性是这个领域物理人的共识, 因为其它的所有 Os 氧化物如 NaOsO_3 、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 、 Ba_2YOsO_7 等都有强磁性和 G 型反铁磁序 (G-AFM), LiOsO_3 不应该例外。那么, 问题在哪里呢? 通过第一性原理计算, 考虑自旋-轨道耦合 SOC, 即可以得到图 6 的计算结果和相图。对计算结果的说明参见图 6 之图题, 而得到的相图清晰无误地说明 LiOsO_3 是所有 Os 氧化物的特例, 结论是: 当其它 Os 氧化物都是窄带隙绝缘体和 G-AFM 磁基态时, LiOsO_3 却是一无磁性、电子关联 U 极小的特别体系, 令人诧异!

我们现在有点明白:

1. 多铁性研究告诉我们, 铁电与磁性虽然可以共存, 但它们之间的恩怨可不是“相逢一笑泯恩仇”就 OK 的。是不是正因为 LiOsO_3 的磁性消失了, 铁电极化才会“山中无老虎、猴子称霸王”? 或者说, 在这一回合中, 铁电胜出, 虽然这种胜出极为稀罕!
2. 过渡金属 $4d/5d$ 氧化物通常有 $\sim 1.0 \text{ eV}$ 左右的关联 U 值, 所以很多体系其基态都是半导体, 金属态很少。像 SrRuO_3 等之所以是金属, 那是有特定的电子结构或者很高的费米面态密度。而 LiOsO_3 的态密度并不高, 之所以为金属乃因为 U 很小甚至是零的缘故。
3. LiOsO_3 磁矩的消失主要是 U 很小, 加上自旋-轨道耦合的配置, 导致自旋磁矩淬灭所致。这一情形极为特殊, 这是不是铁电金属在这里绝处逢生的原因?

物理世间的巧合都堆在一起, 到了这一步, 看起来 LiOsO_3 想不是铁电金属都不行! 但也昭示了其它体系想成为铁电金属必定没那么容易!

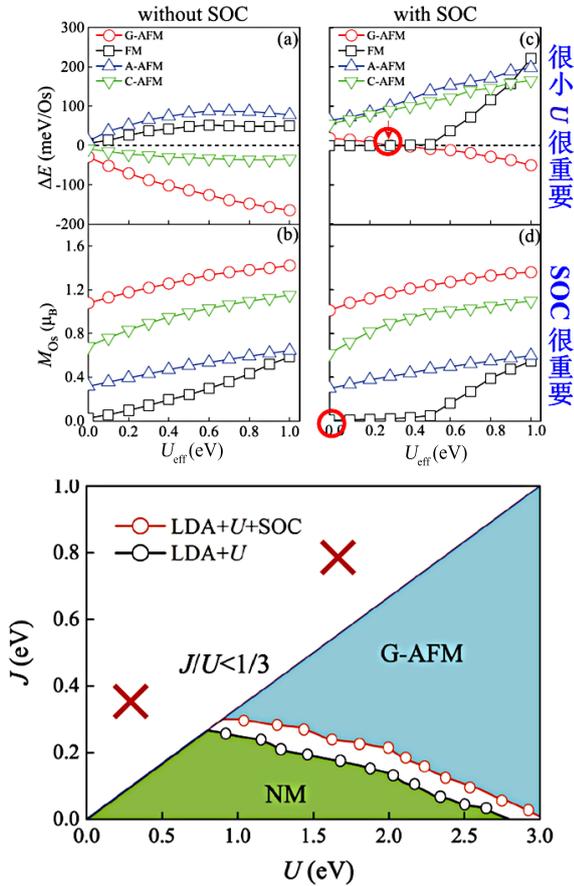


图 6. 第一性原理计算解读 LiOsO_3 中电子关联强度 U ($0 \sim 3.0$ eV) 和自旋-轨道耦合 SOC 对磁基态的影响。上方: $\text{LSDA}+U$ (+SOC) 计算。这里 $U_{\text{eff}} = (U-J)$ 为有效关联强度。FM 为铁磁序, AFM 为反铁磁序, G、A、C 分别表示 G 型、A 型和 C 型反铁磁结构。参考态为非磁态 (NM)。SOC 为自旋-轨道耦合。(a) 不考虑 SOC 时, 不同磁结构情况下体系总能量 ΔE 与 U_{eff} 的关系, 可见磁基态始终是 G-AFM 序。(b) 不考虑 SOC 时, Os 离子有效磁矩 M_{Os} 与 U_{eff} 的关系, 可见铁磁态的磁矩最小。(c) 考虑 SOC 时, 不同磁结构情况下体系总能量 ΔE 与 U_{eff} 的关系, 可见磁基态在 $U_{\text{eff}} < 0.2$ eV 时是 FM 或 NM 态、在 $U_{\text{eff}} > 0.2$ eV 时是 GAFM 序。(d) 考虑 SOC 时, Os 离子有效磁矩 M_{Os} 与 U_{eff} 的关系, 可见 FM 铁磁态的磁矩在 $U_{\text{eff}} < 0.2$ eV 时为零 (NM 态)、在 $U_{\text{eff}} > 0.2$ eV 时有 $0.1 \sim 0.4 \mu_B$ 的磁矩。下方: $\text{LSDA}+U+\text{SOC}$ 计算的 LiOsO_3 磁结构相图, 其中对角线为 $J/U = 1/3$ 分界线。可见, 实验结果显示 $M_{\text{Os}} \sim 0$, 意味着 LiOsO_3 无磁性, 且 $U < 0.2$ eV, 即电子关联非常弱。注意 $\text{LSDA}+U$ 中的 U 和 $\text{LDA}+U$ 中的 U 并不相等, 前者更小, 后者更接近 $\text{DMFT}+U$ 中 U 的概念。结果来自文献^[16,17]。

C. 铁电半金属 WTe_2

不过, 物理再怎么眷顾 LiOsO_3 , 无奈它还是有些不争气, 不给我们机会直接测量到铁电的电学性质: 铁电回线、电极化翻转、铁电畴。这些特征才能让人真正相信那是清清爽爽的铁电。另一方面, 2013 年之后, 又陆续出现了若干铁电金属的实验工作, 包括 227 的 Re 氧化物、

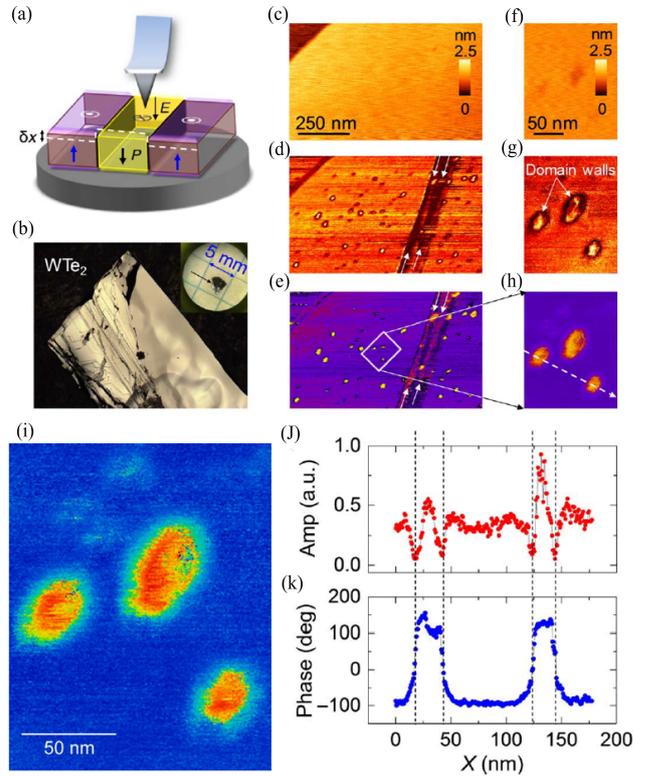


图 7. Van der Waals 化合物 WTe_2 是外尔半金属拓扑材料, 但也是铁电体。这是第一个铁电极化可翻转的铁电半金属实验证据。(a) 和 (b) WTe_2 块体单晶样品的外貌 (b) 和微区 PFM 铁电畴翻转与测量原理 (a)。这里 \mathbf{P} 是铁电极化, 而 \mathbf{E} 是外加电场。用这种针尖可以在铁电畴内部写入反向的铁电畴, 从而实现针尖下的铁电极化反转。(c) 和 (f) 单晶表面形貌像。(d) 和 (g) 局域压电信号幅度扫描像。(e) 和 (h) 局域压电信号相位扫描像。可以看到用 PFM 针尖在这一区域施加脉冲电场, 可以写入若干小尺寸反向铁电畴 (其中三个写入的铁电畴用彩色装饰显示于图左下角图片中)。这些铁电畴的压电信号幅度和相位的线扫描数据示于 (j) 和 (k) 中。左下角的彩色放大图显示了微区反转铁电畴^[20,21]。

Ru 氧化物、对传统铁电氧化物进行载流子掺杂等, 还有最近的二维材料如过渡金属双卤化合物体系 (transition metal dichalcogenides, TMDCs) 等。例如, 西湖大学的林效博士及原来所在的法国团队对先兆铁电体 $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ 进行掺杂, 就得到了包括金属和超导在内的新效应^[18,19]。

但是, 确定的铁电电学证据, 一直到 2019 年才由一个澳大利亚物理人领衔的国际团队在块体 van der Waals 化合物 WTe_2 中初步实现, 并且是室温下的结果^[20,21]。

WTe_2 属于 TMDCs 之一种, 而 TMDCs 具有多种异构, 如六角层状结构 $2H$ 、单斜结构 $1T$ 和正交结构 T_d 。块体状 WTe_2 主要取 T_d 结构, 其点群为 $Pmn2_1$, 乃典型的极性点群之一。因此, 理论和一些初步实验工作

都确信, 这是一个具有潜在铁电性的 van der Waals 化合物。更有甚者, 当大多数 TMDCs 都是窄带隙半导体时, 偏偏 WTe_2 却是一个拓扑半金属。也就是说, WTe_2 可能是第一个铁电拓扑半金属体系, 虽然陈星秋甚至在更早就预言过铁电拓扑半金属化合物的存在 (未发表)。有关铁电畴翻转的实验结果收集于图 7, 对数据的描述则置于图题之中, 这里不再赘言。

虽然过去几年已经报道了若干金属铁电的理论和实验研究结果, 但直接的 PFM 观测数据还很少见, 因此笔者挑选了这一例子。事实上, 其中的意义不止于铁电半金属, 更在于铁电性与拓扑量子态的共存和可能的耦合。这一结果, 如果能够在更多体系得到印证, 则图 4(h) 所示的铁电量子拓扑相图就不再是纸上谈兵, 实验室揭示铁电相与拓扑超导 SC 和拓扑外尔半金属 WSM 及狄拉克半金属 DSM 之间可能的内在联系就成为重要的前沿探索课题。物理人对此将拭目以待。

IV. 絮语作结

笔者瞎子摸象, 从铁电学科和金属学科各自的典型特征出发, 通过梳理学科交叉和边缘行走的痕迹, 将铁电金属的发展脉络整理出来, 呈现于此。这种梳理, 存在诸多牵强附会或勉为其难之处, 很多观点和言辞不可细究, 细究则将漏洞百出甚至极不严谨。之所以出现此番窘境, 一则乃笔者学识浅薄、且出言狂妄, 更多则是此类学科交叉和边缘行走所面临的困境所致。如果从传统的铁电物理和金属物理各自的严格定义、知识内涵和研究方法来审视边缘交叉处的理论与实验结果, 很显然捉襟见肘之处比比皆是。比如, 即便是在 LiOsO_3 和 WTe_2 这些物理人着力挖掘的铁电金属, 得到的结果依然是金属不像金属、铁电不似铁电, 有些结果令人哭笑不得。那些严谨者, 会严苛指责而反对此类拓展。而那些图新求异者, 面对诘问则经常面临左支右绌的局面。

之所以如此, 一种可能是当年物理学还原论所面临的类似局面, 虽然这里的格局要小得多。从最初的基本粒子出发, 要一步一步还原到宏观系统的性能, 更多是一种美好的设想而实际上不可能实现。或者说, 仅仅从基本粒子物理的那些概念和内涵出发, 通过叠加和集成, 应该很难到达宏观层次。正因为如此, 才有固体物理的范式出现, 才有 more is different 这样的宣言。

对于铁电金属和很多边缘学科, 物理人也许需要另起炉灶, 提出新的概念、原理和范畴, 不再用原来的铁电极化、铁电畴和极化翻转的思维, 不再用原来的金属态密度、迁移率、 T^2 这样的规律。拘泥于在传统铁电



图 8. 西班牙超现实主义画家达利 (Dali) 绘制的一系列画作和雕塑作品, 显示出人类认知之外的幻想。这种幻想, 也许是科学领域交叉边缘研究所需要的。

物理和金属物理学科边缘游走, 也许是没有希望和未来的。新的范式描述是什么, 我们尚未可知。而这种未知, 可能是我们的烦恼和痛苦之所在, 亦是我们坚持下去的支撑, 正如图 8 所示的“达利的鸡蛋”所表达的那样。

阿门!

参考文献

- [1] Matt Dawber's Group[EB/OL]. [2016-011-21]. <https://mini.physics.sunysb.edu/~mdawber/research.htm>.
- [2] ANDERSON P W, BLOUNT E I. Symmetry considerations on martensitic transformations: "Ferroelectric" Metals?[J]. Phys. Rev. Lett. 1965, 14, 217.
- [3] RABE K M, AHN C H, TRISCONI J M. Physics of ferroelectrics: A modern perspective[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [4] How to calculate polarization properties[EB/OL]. [2017-12-01]. <http://wien2k-algerien1970.blogspot.com/2017/12/how-to-calculate-polarization-properties.html>.
- [5] SPALDIN N A. A beginner's guide to the modern theory of polarization[J]. J. Solid State Chemistry, 2012, 195: 2.
- [6] LÖHNEYSEN H V, ROSCH A, VOJTA M, et al. Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions[J]. Rev. Mod. Phys. 2007, 79: 1015.
- [7] ORENSTEIN J, MILLIS A J. Advances in the Physics of High-Temperature Superconductivity[J]. Science, 2000, 288: 468.
- [8] MAO H K, CHEN X J, DING Y, et al. Solids, liquids, and gases under high pressure[J]. Rev. Mod. Phys.,

- 2018, 90: 015007.
- [9] Polaron formation in colossal magnetoresistive Oxides [EB/OL]. [2019-10-09]. https://www.ncnr.nist.gov/staff/jeff/polaron_formation.html.
- [10] MURPHY J A. Studies of anisotropy of iron based superconductors[D]. USA: Iowa State University, 2013.
- [11] SCOTT J F, SCHILLING A, ROWLEY S E, et al. Some current problems in perovskite ferroelectrics and multiferroics: kinetically-limited systems of finite lateral size[J]. *Sci Technol. Adv. Mat.*, 2015, 16: 036001.
- [12] GIOVANNETTI G, CAPONE M. Dual nature of the ferroelectric and metallic state in LiOsO_3 [J]. *Phys. Rev. B*, 2014, 90, 195113.
- [13] Discover high-energy physics content[EB/OL]. https://old.inspirehep.net/record/1717953/files/schem_PD_v2.png
- [14] SHI Y G, GUO Y f, WANG X, et al. A ferroelectric-like structural transition in a metal[J]. *Nature Mater.* 2013, 12: 1024
- [15] LAURITA N J, RON A, SHAN J Y, et al. Evidence for the weakly coupled electron mechanism in an Anderson-Blount polar metal[J]. *Nat. Commun.* 2019, 10, 3217.
- [16] ZHANG Y, GONG J J, LI C F, et al. Possible origin of the absence of magnetic order in LiOsO_3 : spin-orbit coupling controlled ground state[J]. *Phys. Status Solidi RRL*, 2018, 12: 1800396.
- [17] ZHANG Y, GONG J J, LI C F, et al. Strain-Induced Slater transition in polar metal LiOsO_3 [J]. *Phys. Status Solidi RRL* 2019, 13: 1900436.
- [18] LIN X, RISCHAU C W, BUCHAUER L, et al, Metallicity without quasi-particles in room-temperature strontium titanate[J]. *npj Quantum Mater*, 2017, 2: 41.
- [19] WANG J L, YANG L C, RISCHAU C W, et al, Charge transport in a polar metal[J]. *npj Quantum Mater.*, 2019, 4: 61.
- [20] SHARMA P, XIANG F X, SHAO D F, et al. A room-temperature ferroelectric semimetal[J]. *Sci. Adv.* 2019, 5: eaax5080.
- [21] First observation of native ferroelectric metal[EB/OL]. [2019-07-05]. <https://phys.org/news/2019-07-native-ferroelectric-metal.html>.