

多种有序钙钛矿结构的高压制备与特殊物性

殷云宇 王潇 邓宏芑 周龙 戴建洪 龙有文

High-pressure synthesis and special physical properties of several ordered perovskite structures

Yin Yun-Yu Wang Xiao Deng Hong-Shan Zhou Long Dai Jian-Hong Long You-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 030201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.030201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.030201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于二水草酸镁 ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的无水碳酸镁 (MgCO_3) 的高压制备和表征

High pressure synthesis of anhydrous magnesium carbonate (MgCO_3) from magnesium oxalate dihydrate ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and its characterization

物理学报.2017, 66(3): 036202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036202>

电子自旋共振研究 $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 纳米晶粒的电荷有序和自旋有序

Electron spin resonance study on charge ordering and spin ordering in nanocrystalline $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$

物理学报.2015, 64(18): 187501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187501>

一类异构多智能体系统固定和切换拓扑下的一致性分析

Consensus analysis for a class of heterogeneous multi-agent systems in fixed and switching topology

物理学报.2014, 63(22): 220201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.220201>

量子顺电 EuTiO_3 材料基态磁性的第一性原理研究

First-principles study of magnetic ground state of quantum paraelectric EuTiO_3 material

物理学报.2014, 63(8): 087502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.087502>

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

编者按 压力是基本的物理学参量之一, 可有效地使物质的原子间距缩短、相邻电子轨道重叠增加, 进而改变物质的晶体结构、电子结构和原子(分子)间的相互作用, 形成常压下难以存在的新物质状态. 这些物质多具有异于常压物质的结构、新颖的物理和化学性质. 在100万大气压力下每种物质平均可出现五个以上相变, 即高压可提供超出现有材料数倍的新物质, 为寻找特殊用途的新材料提供了丰富的来源. 在过去的十几年里, 高压研究已经推广应用到更为宽广的领域, 如能源科学、地质科学、材料工程、资源环境以及生物科学等, 取得了巨大的进展, 正在改变人们对周围世界的认识.

近年来, 国内高压科学得到了迅猛的发展, 已经处于国际领先水平, 取得了突破性进展和成果. 本刊特组织“高压下物质的新结构与新性质研究进展”专题, 从高压下对物质的结构和性质研究两方面, 汇集了富氢材料、超导材料、超硬材料、有机分子材料等物质在高压作用下的研究论文和综述, 以帮助读者了解这个领域的最新进展, 推动对高压下物质的结构和性质的进一步深入研究.

(客座编辑: 吉林大学超硬材料国家重点实验室 崔田)

多种有序钙钛矿结构的高压制备与特殊物性*

殷云宇¹⁾ 王潇¹⁾ 邓宏芑¹⁾ 周龙¹⁾ 戴建洪¹⁾ 龙有文^{1)2)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室(筹), 北京 100190)

2) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

(2017年1月17日收到; 2017年1月18日收到修改稿)

具有 ABO_3 钙钛矿或类似结构的强关联电子体系是凝聚态物理研究的重要前沿领域, 而高压是制备新型钙钛矿特别是 A 位与/或 B 位有序钙钛矿材料的有效手段. 在这些有序钙钛矿中, 因 A , B 位可同时容纳过渡金属离子, 因而可导致 A - A , B - B , A - B 等多种磁电相互作用的出现, 进而诱导系列新颖有趣的物理现象. 本文介绍高压下制备的几种化学式为 $AA_3B_4O_{12}$ 的新型 A 位有序钙钛矿以及化学式为 $AA_3B_2B_2O_{12}$ 的 A , B 位同时有序的钙钛矿体系. 在 $LaMn_3Cr_4O_{12}$ 中发现了具有立方钙钛矿结构的磁电多铁性, 为多铁新材料探索与新机理研究提供范例; 在 $CaCu_3Fe_2Os_2O_{12}$ 中发现了远高于室温的亚铁磁半导体行为, 并指出 A 位磁性离子的引入可大大增加磁相互作用强度从而大幅度提高磁有序温度; 在 $LaMn_3Ni_2Mn_2O_{12}$ 中观察到 A 位磁性离子调控的 B 位 Ni^{2+}/Mn^{4+} 子晶格正交自旋有序结构. 以上研究结果为探索新型磁电多功能钙钛矿材料提供了重要参考.

关键词: 高压合成, 有序钙钛矿, 多铁性, 自旋有序

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.66.030201

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2014CB921500)、国家自然科学基金(批准号: 11574378)和中国科学院先导B项目(批准号: XDB07030300)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ywlong@iphy.ac.cn

1 引言

在 ABO_3 钙钛矿中(图 1(a)), A 位往往由碱土金属、碱金属或稀土离子占据, 形成 AO_{12} 配位多面体, 主要起到支撑结构的作用; 而 B 位通常由过渡金属(transition metal, TM) 离子(包括 3d, 4d, 5d 等) 占据, 形成 BO_6 配位的八面体, 很大程度上决定了材料的电子性质. 由于 A, B 离子间可形成不

同的电荷组态(包括 $A^{1+}B^{5+}$, $A^{2+}B^{4+}$, $A^{3+}B^{3+}$, $A^{4+}B^{2+}$ 等不同类型), 钙钛矿不仅具有灵活多变的晶体构型, 同时也展示了丰富多彩的物理性质与功能特性, 譬如压电、铁电、高温超导、巨磁电阻、多铁性等^[1-19]. 在凝聚态物理研究的近几十年中, 钙钛矿成为强关联电子体系的重要研究对象, 众多新颖有趣的量子衍生现象在钙钛矿中不断被发现^[20-25].

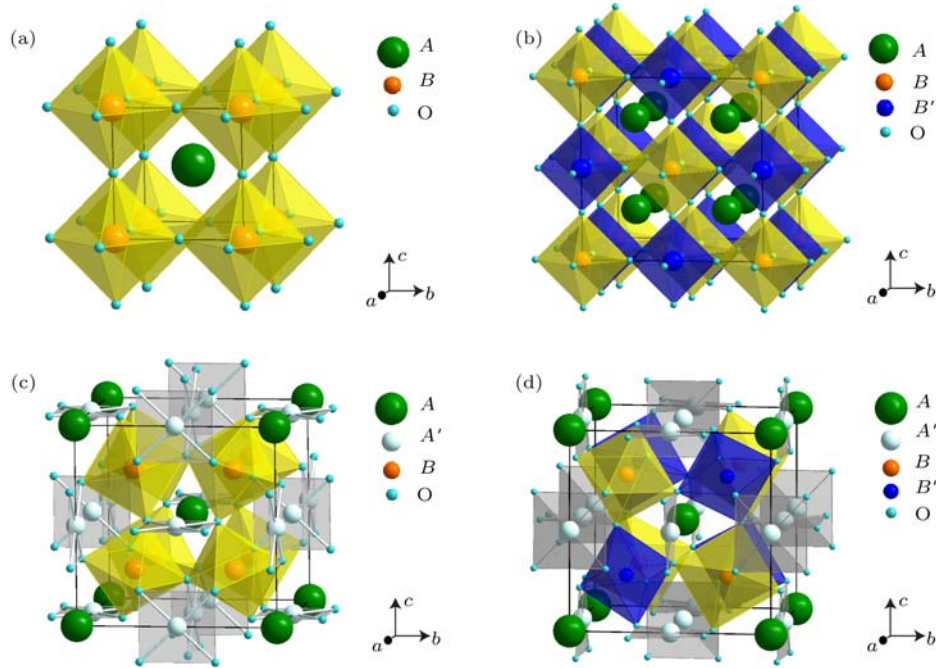


图 1 不同类型钙钛矿晶体结构示意图 (a) 简单 ABO_3 钙钛矿晶体结构; (b) B 位有序双钙钛矿 $A_2BB'O_6$ 晶体结构; (c) A 位有序钙钛矿 $AA'B_4O_{12}$ 晶体结构; (d) A, B 位同时有序四重钙钛矿 $AA'B_2B'O_{12}$ 晶体结构

Fig. 1. Schematic view of different types of perovskites. The crystal structures of (a) simple ABO_3 perovskite, (b) B -site ordered double perovskite $A_2BB'O_6$, (c) A -site ordered perovskite $AA'B_4O_{12}$, and (d) both A - and B -site ordered quadruple perovskite $AA'B_2B'O_{12}$.

正因为钙钛矿具有灵活多变的晶体结构, 通过合适的元素替代, 可以形成不同类型的有序结构. 比如在简单 ABO_3 钙钛矿中, 用另外一种 TM 离子 B' 替代二分之一的 B 位离子, 可形成化学式为 $A_2BB'O_6$ 的 B 位有序双钙钛矿(图 1(b)). 最近广受关注的高温铁磁(ferromagnetic, FM) 半金属 Sr_2FeMoO_6 以及具有更高居里温度(约 725 K) 的 Sr_2CrOsO_6 均是 B 位有序双钙钛矿的典型代表^[26,27]. TM 离子除了占据钙钛矿的 B 位外, 能否通过特殊的合成方法也引入到 A 位呢? 研究表明, 如果将四分之三的 A 位离子用特殊的 TM 离子 A' 替代, 可以形成化学式为 $AA'B_4O_{12}$ 的 A 位有序钙钛矿(图 1(c)). 然而, 由于 A' 位 TM 离子的半径大

大低于传统 A 位离子半径, 为了维持钙钛矿结构, BO_6 八面体之间会发生严重倾斜, 以致 $B-O-B$ 键角往往在 140° 左右. 虽然单个的 BO_6 八面体可能是刚性的, 但这种严重倾斜的有序钙钛矿通常只有在高压高温条件下才能合成. 另一方面, 虽然这种特殊有序钙钛矿的 A 位仍然形成 AO_{12} 配位, 但 A' 位形成平行四边形配位的 $A'O_4$ 单元, 意味着具有强 Jahn-Teller 畸变的离子如 Cu^{2+} , Mn^{3+} 等更有利于占据 A' 位. 因为 A 位有序钙钛矿的 A' 位与 B 位同时容纳 TM, 因此除了常见的 $B-B$ 相互作用外, 也存在新型的 $A'-A'$ 相互作用以及 $A'-B$ 位间的相互作用. 这些相互作用的出现, 势必导致新颖物理性质的出现. 比如, 在 B 位非磁的 $CaCu_3Ge_4O_{12}$

与 $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ 中, A' 位磁性 Cu^{2+} 离子的相互作用可诱导长程 FM 有序 [28]; $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 在宽温区内展示了超高的且几乎恒定的介电常数 [29]; 在 $\text{RCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ($R = \text{La} - \text{Gd}, \text{Bi}$) 等 A 位有序钙钛矿中发现了 Cu-Fe 金属间电荷转移与负热膨胀等功能性质 [30-34].

进一步地, 针对 A 位有序钙钛矿 $AA'_3B_4O_{12}$, 如果继续进行合理的化学替代, 那么可以形成 A, B 位同时有序的钙钛矿结构, 其化学式为 $AA'_3B_2B'_2O_{12}$ (图 1(d)). 相比 A 位或 B 位单独有序的钙钛矿, A, B 位同时有序的钙钛矿研究较少. 但因为这类化合物包含更多的磁电相互作用, 其潜在的新颖性能有待我们去发掘. 考虑到简单 ABO_3 钙钛矿和 $A_2BB'O_6$ 型 B 位有序钙钛矿已有过非常详细的研究与报道, 本文结合最近的研究工作, 主要介绍我们在 A 位有序钙钛矿以及 A, B 位同时有序钙钛矿中发现的新现象与新物理.

2 A 位有序立方钙钛矿磁电多铁性材料 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$

磁电多铁性材料是指同时具有长程磁有序与电极化有序, 甚至这两种有序相互耦合的材料体系. 钙钛矿是多铁性研究最重要的材料体系之一, 例如多铁研究的明星材料 BiFeO_3 和 TbMnO_3 便具有钙钛矿结构 [35,36]. 众所周知, 立方钙钛矿晶格具有反演对称中心, 结构对称性上不支持铁电性的出现. 但是, 磁电多铁材料电极化的产生除了晶体结构的因素外, 也可以来自于特殊的自旋结构 [37-40]. 原则上, 如果立方钙钛矿的磁结构打破空间反演对称性, 那么同样可以产生电极化. 然而, 这种现象在以往所有的立方钙钛矿中未曾发现. 在 A 位有序钙钛矿 $AA'_3B_4O_{12}$ 中, TM 离子同时占据 A' 位和 B 位, 从而可引入多重磁电相互作用. 因此, 通过选取合适的 A', B 位磁性离子, 一方面可维持立方钙钛矿晶体结构, 另一方面也可能形成特殊的自旋有序结构打破空间反演对称性, 从而诱导磁电耦合多铁现象. 实验表明, 我们在高压高温条件下制得的 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ (LMCO) 是第一个被发现的具有立方钙钛矿结构的磁电多铁性材料 [41].

利用高温高压实验条件 (8 GPa, 1400 K), 我

们获得了高质量 LMCO 多晶样品 [42]. 图 2 给出了该化合物在不同温度下的粉末 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 谱. 结果表明在 293—23 K 温度范围内 LMCO 始终保持 A 位有序钙钛矿结构, 具有立方的 $Im-3$ 空间群, 晶体结构示意图见图 1(c). 通过磁化率、磁化强度和比热测试, 我们发现 LMCO 存在两个反铁磁 (antiferromagnetic, AFM) 相变, 其相变温度分别为 $T_{\text{Mn}} \sim 50$ K 和 $T_{\text{Cr}} \sim 150$ K (图 3).

为了探究 LMCO 的 AFM 相变起源, 我们对该体系进行了中子粉末衍射 (neutron powder diffraction, NPD) 实验 (图 4). 与低温 XRD 结果一致, 低温 NPD 表明, 即使温度降低至 2 K, LMCO 仍然保持空间群为 $Im-3$ 的 A 位有序立方钙钛矿晶体结构. 同时, 根据衍射峰 (111) 和 (100) 随温度的变化情况 (图 5), 我们可以得知 $T_{\text{Cr}} \sim 150$ K 的 AFM 相变来自 B 位 Cr^{3+} 磁性离子子晶格的自旋有序, 而 $T_{\text{Mn}} \sim 50$ K 的 AFM 相变则源于 A' 位 Mn^{3+} 磁性离子子晶格的自旋有序. 进一步分析表明, 不论是 B 位 Cr^{3+} 子晶格还 A' 位 Mn^{3+} 子晶格, 都各自形成 G 型 AFM 结构, 磁矩最可能均沿 [111] 方向平行排列 (图 6). 显然, 这种共线形式的 AFM 有序与实验所测得的线性磁化行为是一致的 (图 3(b)).

LMCO 的介电常数 ϵ 与温度的依赖关系如图 7 所示. 在 50 K 处介电常数表现出显著的异常 (图 7(a)), 这一温度与 LMCO 的 AFM 相变温度 $T_{\text{Mn}} \sim 50$ K 一致. 同时, 该处介电常数的变化不受测试频率的影响, 预示着本征磁电耦合相变的发生. 为了进一步研究 50 K 附近可能的磁有序诱导的铁电相变, 我们对热释电电流 I_P 和电极化强度 P 进行了测试 (图 7(b) 和图 7(c)). 显然, I_P 和 P 在 T_{Mn} 以下均可以被极化电场 E 翻转, 进一步证实磁电耦合的出现, 与介电常数 ϵ 的测试结果一致 (图 7(a)). 因此, 在 T_{Mn} 处的低温铁电 1 相 (ferroelectric 1 phase, FE1) 与材料的磁有序存在着紧密的关联. 另外, 在高温区, 极化电流 I_P 和极化强度 P 从 180 K 附近开始出现, 并在 125 K 附近形成一个较宽的峰 (图 7(b)), 由于这两个特征温度与 AFM 相变温度 $T_{\text{Cr}} \sim 150$ K 不同, 因此, 高温铁电 2 相 (ferroelectric 2 phase, FE2) 不一定代表材料的本征特性, 本文中不展开详细讨论.

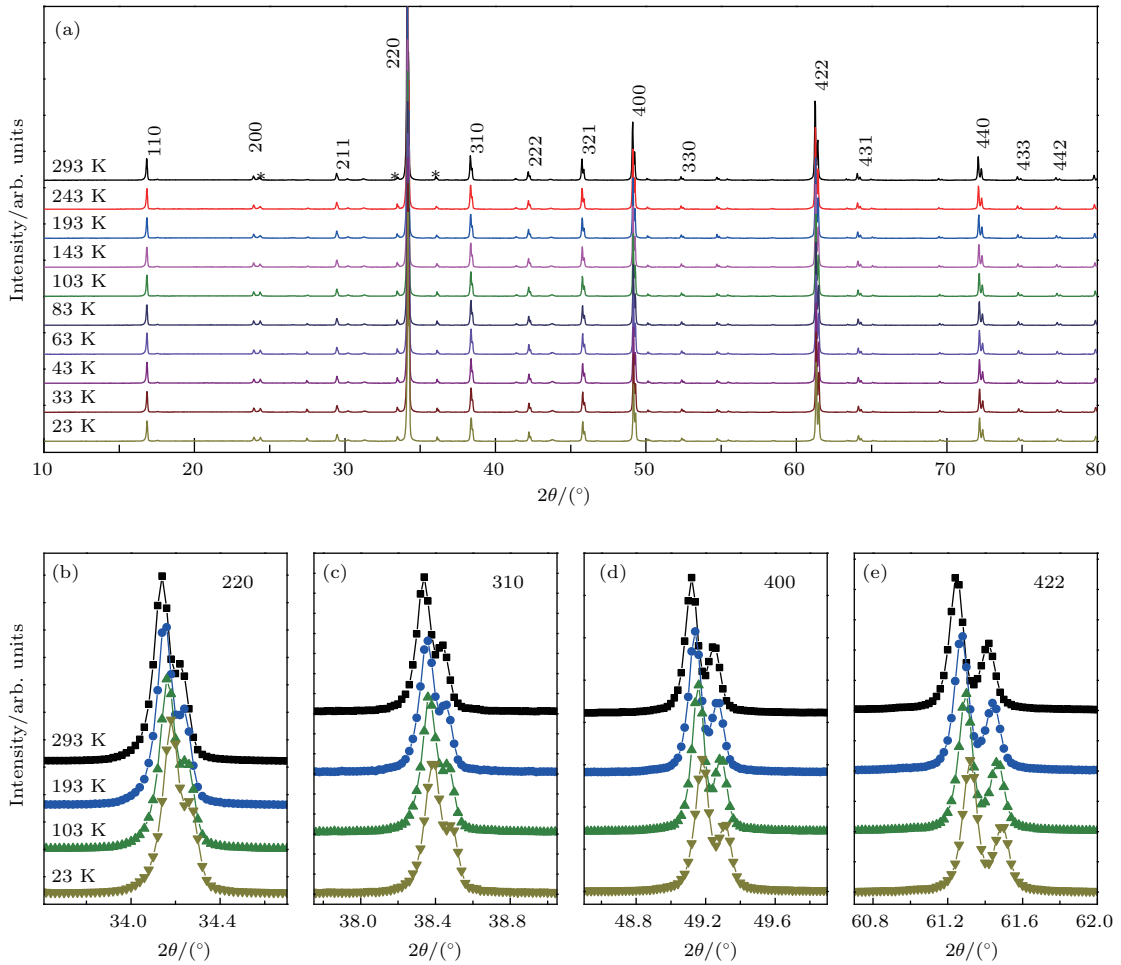


图2 (a) LMCO 变温 XRD, 衍射峰根据立方 $Im-3$ 空间群进行指标化, 星号表示样品中少量的 Cr_2O_3 杂质; (b)–(e) 几个主要衍射峰的放大图, 清楚表明样品在 293–23 K 没有结构相变发生

Fig. 2. (a) Temperature dependent XRD of LMCO. The diffraction peaks are indexed based on the space group of $Im-3$. The stars show the diffraction peaks originating from a small amount of Cr_2O_3 impurity. (b)–(e) The enlarged views for several representative diffractions peaks. No structural phase transition occurs as temperature decreases from 293 to 23 K.

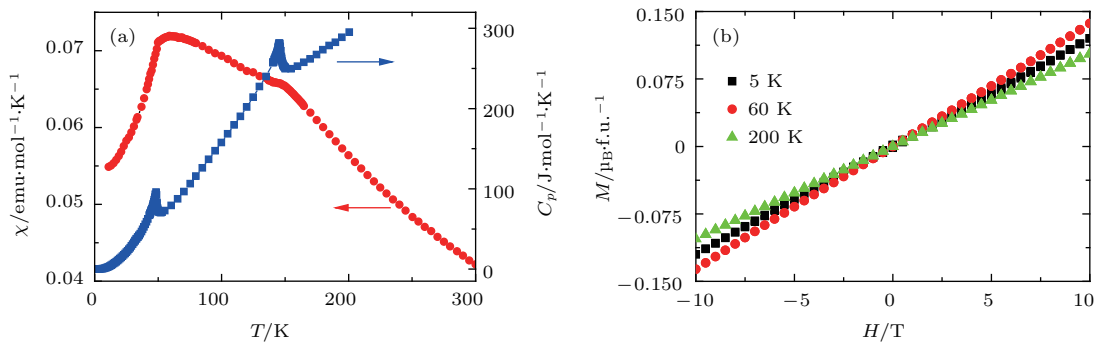


图3 (a) LMCO 的磁化率和比热随温度的变化; (b) 不同温度下 LMCO 的磁化强度随磁场的变化, 其线性行为与中子粉末衍射揭示的 G-型 AFM 有序一致

Fig. 3. (a) Temperature dependence of magnetic susceptibility and specific heat of LMCO; (b) magnetization measured at various temperatures, the linear magnetization behaviors are consistent with the collinear G-type AFM structure as revealed by neutron powder diffraction.

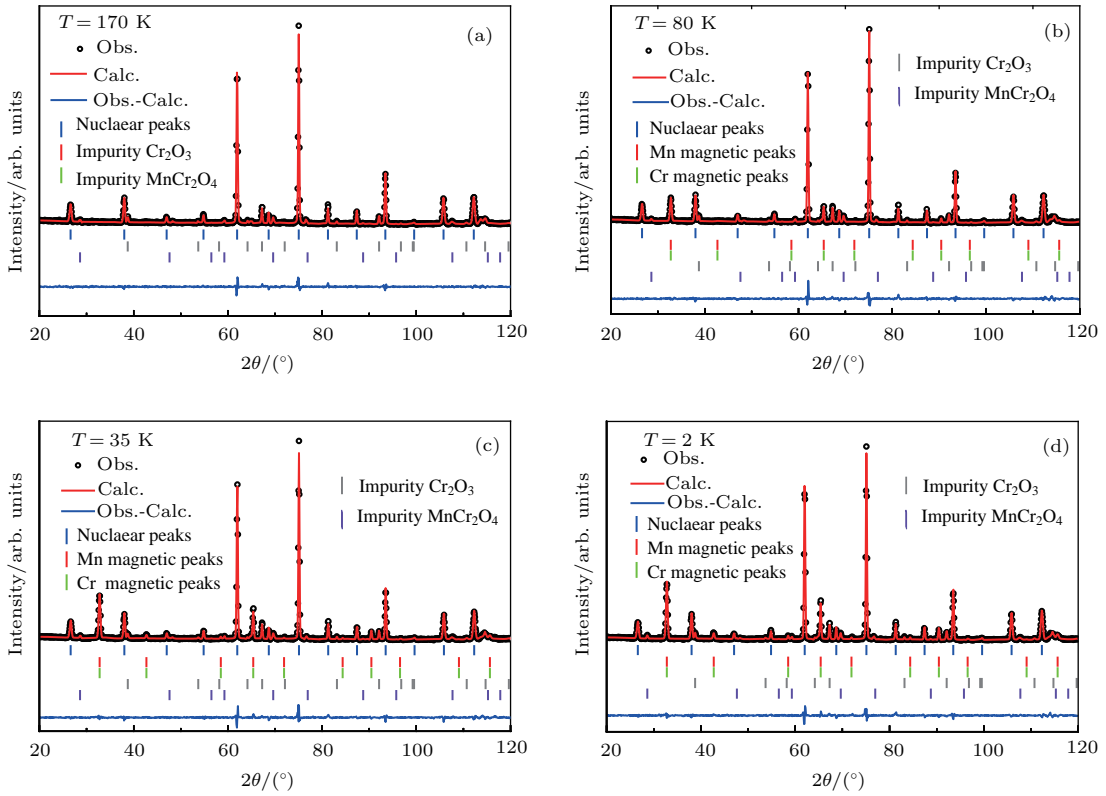


图4 不同温度下采集的LMCO的NPD数据及其精修结果,可观察到少量 Cr_2O_3 和 MnCr_2O_4 杂质($< 5 \text{ wt}\%$)
 Fig. 4. The NPD data as well as the Rietveld refinements for LMCO collected at different temperatures. A small amount of Cr_2O_3 and MnCr_2O_4 impurity phases ($< 5 \text{ wt}\%$) is observed.

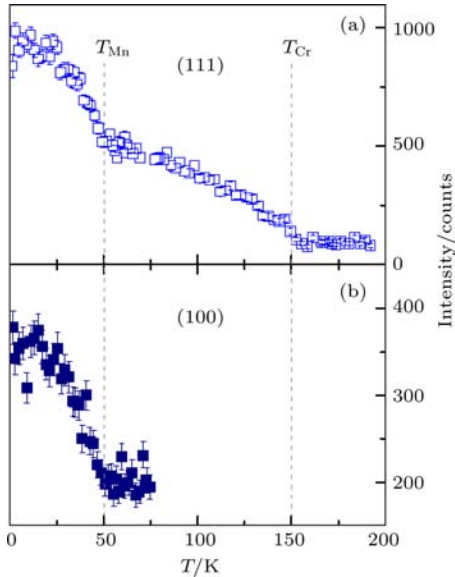


图5 LMCO的(111)和(100)NPD峰积分强度随温度的变化
 Fig. 5. Temperature dependence of the integrated NPD intensities of (111) and (100) peaks of LMCO.

我们注意到,在 T_{Mn} 处的极化电流 I_{P} 并不是单个峰或谷,而是表现出反常的谷-峰特征

(图7(b));同时,在 T_{Mn} 附近,随着温度下降,电极化 $P(T)$ 先稍有减小,然后增加(图7(c)).这一行为表明此处存在着两种不同的电极化起源.为了证明这一点,我们使极化电场 E 分别只经过180 K和 T_{Mn} 处两个电极化的其中之一,得到了显著不同的结果.如图8(a)和图8(b)所示,当极化电场 E 只覆盖200—75 K时,极化电流 I_{P} 只表现出谷的特征;当极化电场 E 只覆盖75—30 K时,极化电流 I_{P} 只表现出峰的特征.相应的,当极化电场 E 只通过180 K时, Mn 自旋有序导致的电极化差值($\Delta P = P(T) - P(50 \text{ K})$)为负;而当极化电场 E 只通过 T_{Mn} 时, ΔP 为正(图8(c)). I_{P} (200—75 K)在 T_{Mn} 处的谷表明,尽管FE2相形成于高温区,但当 Mn 和 Cr 在 $T_{\text{Mn}} \sim 50 \text{ K}$ 均实现自旋有序时仍然使铁电极化 P 发生同量级的减小.更有趣的是, I_{P} (75—30 K)的峰表明, T_{Mn} 处形成的低温FE1相独立于FE2相.由于FE1相与AFM有序密切相关,因此LMCO是一种新的自旋诱导的铁电材料.

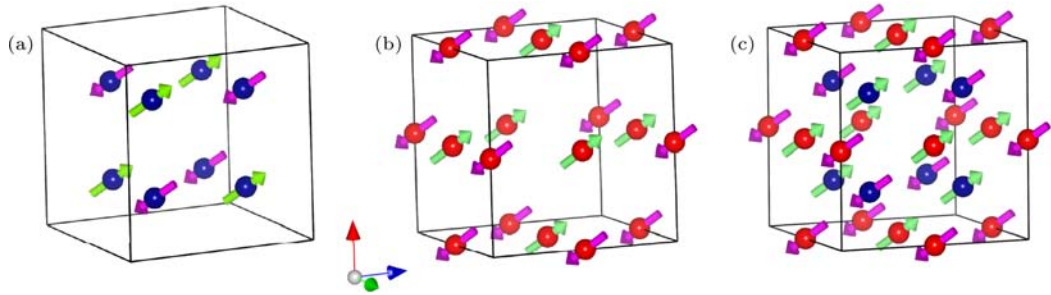


图6 (a), (b) 分别给出了 B 位 Cr 子晶格和 A' 位 Mn 子晶格沿 $[111]$ 方向的 G 型 AFM 结构; (c) Cr, Mn 子晶格在 T_{Mn} 以下形成的总的磁结构; 为了清楚起见, 图中略去了 La 和 O 原子, 其中, 蓝色球代表 Cr 原子, 红色球代表 Mn 原子
Fig. 6. (a), (b) G-type AFM structure of the B -site Cr-sublattice and the A' -site Mn-sublattice with spin orientation along $[111]$ direction, respectively; (c) a complete set of spin alignment composed of Cr and Mn spins below T_{Mn} . For clarity, La and O atoms are omitted in the structures. Blue ball, Cr atom; red ball, Mn atom.

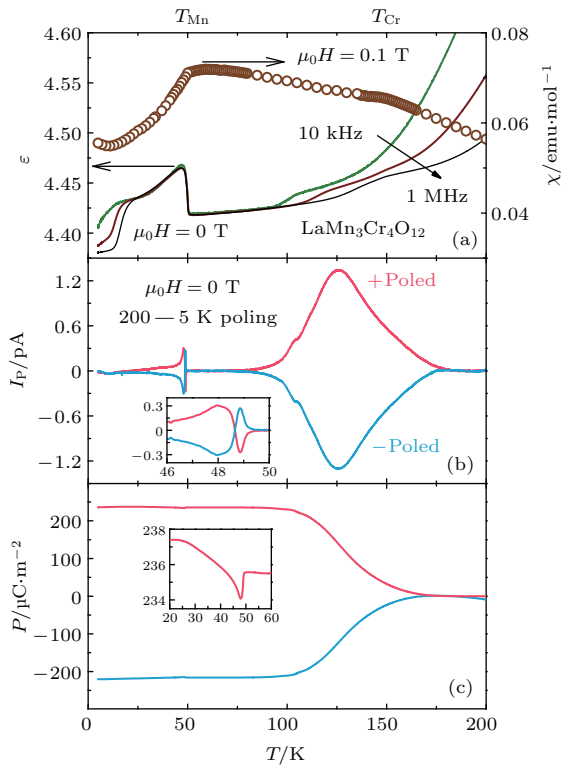


图7 (a) 介电常数 ϵ 和磁化率 χ , (b) 热释电电流 I_P 和 (c) 在正、负电极化条件下铁电极化强度 P 随温度的变化; ϵ 和 I_P 是在没有外磁场的条件下测得的, (b) 和 (c) 中的插图给出了 50 K 附近的放大图
Fig. 7. Temperature dependence of (a) dielectric constant ϵ and magnetic susceptibility χ , (b) pyroelectric current I_P and (c) ferroelectric polarization P in both +poled and -poled conditions. ϵ and I_P are measured without magnetic field. The insets of (b) and (c) show the enlarged views near 50 K.

为了进一步证明 FE1 相的热释电信号来源于材料本征的铁电极化而非空间电荷效应, 我们用不同的外磁场对热释电电流 I_P 和介电常数 ϵ 进行了测试. 如图 9(a) 所示, 在 T_{Mn} 及更低温度时, 磁电及磁介电效应表现出显著的各向异性. 当外磁场平

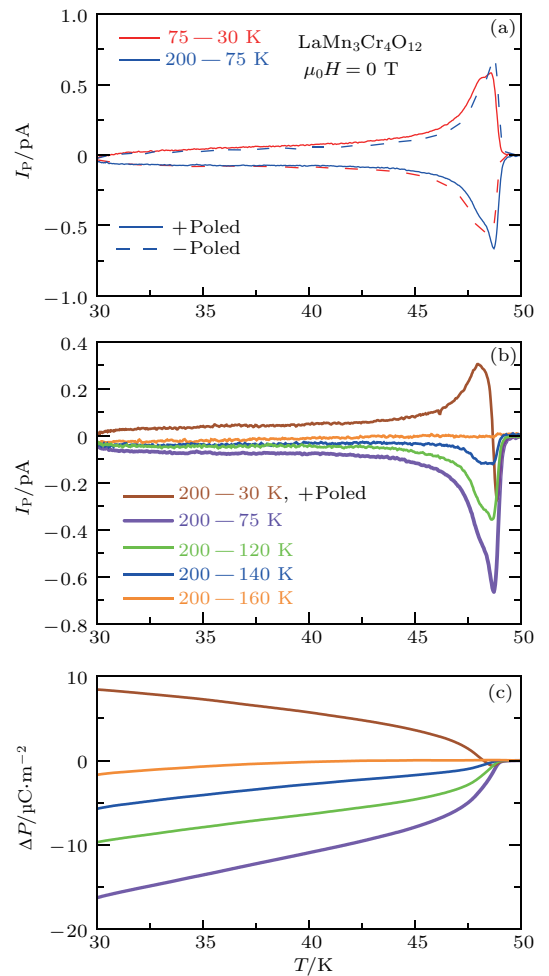


图8 T_{Mn} 以下电极化行为对极化程序的依赖关系 (a) 分别在 200—75 K 和 75—30 K 温度区间进行正、负电极化后, 热释电电流 I_P 随温度的变化; (b) 热释电电流 I_P 和 (c) 电极化的差值 $\Delta P(= P(T) - P(50 K))$ 随温度的变化
Fig. 8. Poling procedure dependence of electric behaviors below T_{Mn} . (a) Temperature dependence of pyroelectric current I_P by +poled and -poled under 200—75 K and 75—30 K poling conditions. Temperature dependence of (b) I_P and (c) the difference of polarization $\Delta P(= P(T) - P(50 K))$ after being +poled from 200 K down to the selected temperatures.

行于极化电场 ($\mathbf{H} // \mathbf{E}$) 时, I_P 在 T_{Mn} 附近有一个量级的增加, 30 K 处的铁电极化的差值 $|\Delta P|$ 也从约 $15 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 增加至约 $68 \mu\text{C}/\text{m}^2$ (图 9 (b)); 当外磁场垂直于极化电场 ($\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$) 时, 热释电电流 I_P 在 7 T 时几乎完全被压制.

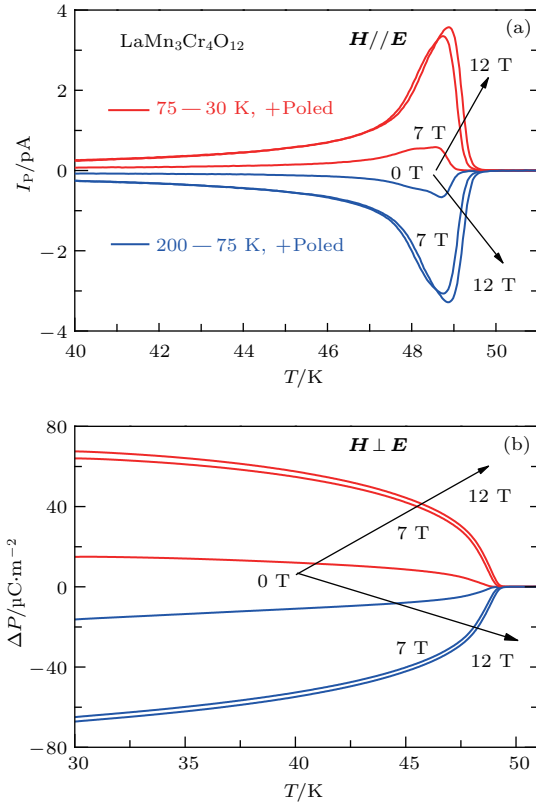


图 9 50 K 之下不同极化条件以及不同磁场下的 (a) 热释电电流 I_P 和 (b) 极化差值 ΔP 随温度的变化关系
 Fig. 9. (a) Temperature dependence of I_P and (b) the difference of polarization ΔP at different poling conditions and different magnetic fields below 50 K.

类似地, 对于不同的磁场/极化场配置, 介电常数 ϵ 也表现出不同的行为. 当 $\mathbf{H} // \mathbf{E}$ 时, ϵ 在 T_{Mn} 处的突变随磁场的增加而更尖锐 (图 10 (a)); 而当 $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$ 时, ϵ 在 T_{Mn} 处的突变随磁场的增加受到明显的抑制, 当磁场高于 7 T 时几乎完全消失 (图 10 (b)), 这与上文提到的铁电极化受到磁场抑制的情形一致. 另一方面, 当温度高于 T_{Mn} 时, 两种磁场/极化场配置下的 I_P 和 ϵ 均不受磁场变化的影响, 表明了 FE1 与 FE2 具有不同的铁电起源. 因此, 上述的测试结果表明, FE1 相具有强的磁各向异性, 多铁性源于 LMCO 特殊的自旋有序结构.

对于自旋诱导的铁电极化, 目前主要有三种理论模型用于解释相关的磁电耦合多铁机理 [43,44]. 首先是反 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用 (又称为自旋流模型), 其多铁性源于自旋的叉积. 由于 LMCO 中的磁矩均为共线排列, 因此这一模型无法解释 LMCO 的多铁性. 另一种理论模型为交换收缩机理, 其铁电极化来源于一对自旋的点积. 并且如果这对自旋始终相互平行或反平行排列, 电极化将与自旋的取向无关. 而对于 LMCO, 根据磁点群分析和理论计算, FE1 相的极化方向总是随自旋方向改变, 因此交换收缩模型也无法解释 LMCO 磁电多铁性的成因. 此外, 第三种单一自旋机理 (例如 d-p 杂化模型), 也无法解释立方钙钛矿 LMCO 自旋诱导的多铁行为.

从上述 NPD 结果可知, 当 $T_{Mn} < T < T_{Cr}$ 时, Cr 子晶格形成沿 [111] 方向的 G 型 AFM 有序 (图 6 (a)), 同时, LMCO 具有 $Im\bar{3}$ 的空间群, 因此,

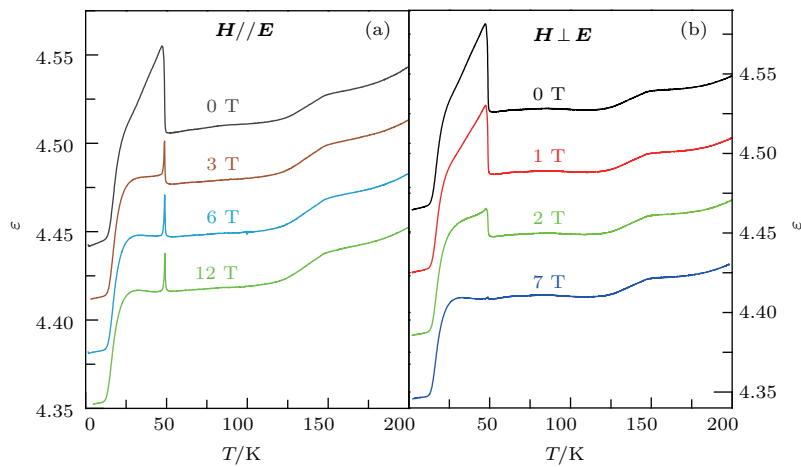


图 10 (a), (b) 分别在 $\mathbf{H} // \mathbf{E}$ 和 $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$ 配置下, 1 MHz 频率和不同磁场下介电常数 ϵ 随温度的变化 (为了清楚起见, 对数据进行了平移)

Fig. 10. (a), (b) Temperature dependence of ϵ measured at 1 MHz and different magnetic fields with $\mathbf{H} // \mathbf{E}$ and $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$ configurations, respectively. The data are shifted for clarity.

该温区的磁点群为具有反演对称中心的非极化的 $-3'$ 点群. 当 $T < T_{Mn}$ 时, Mn 子晶格也形成沿 [111] 方向的 G 型 AFM 有序, 其磁点群同样为具有反演对称中心的非极化 -3 点群 (图 6 (b)). 因此, 单独考虑 Cr, Mn 子晶格, 均不允许产生铁电极化. 然而, 当同时考虑 Cr, Mn 子晶格的磁点群时, 整个体系将变为极化的 3 点群 (图 6 (c)), 从而允许沿着自旋方向的电极化的产生. 因此, FE1 相中的铁电极化源自 Cr, Mn 自旋的共同作用, LMCO 成为第一个被发现的具有立方钙钛矿结构的磁电耦合多铁材料.

通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的计算, 我们可以对 FE1 相中自旋诱导的铁电性有更进一步的了解. 计算得到的态密度 (density of states, DOS) 如图 11 所示. 可以看出, LMCO 具有 1.75 eV 的能隙, 为绝缘体. 计算得到的 Mn^{3+} ($3.907 \mu_B$) 和 Cr^{3+} ($2.799 \mu_B$) 的自旋磁矩也与 NPD 的精修结果一致 (表 1). 使用 Berry 相方法^[45], 利用实验得到的磁结构并采用弛豫方法, 计算得到如下结果: 1) 当不考虑磁性离子的自旋轨道耦合 (spin-orbital coupling, SOC) 时, 计算得到的 FE1 相的铁电极化值为 0; 2) 当对所有自旋方向与 [111] 方向平行或反平行的磁性原子考虑 SOC

时, 对于如此高对称性的结构, 仍能沿 [111] 方向产生一个小的电极化, 其大小约为 $3.4 C/m^2$. 这一结果不包括离子位移的贡献, 而是纯粹由电子云的空间极化导致的; 3) 当进一步同时考虑离子弛豫和 SOC 时, 计算得到沿 [111] 方向高达 $7.5 C/m^2$ 的电极化值. 这一计算结果与实验值 (图 8 (c)) 在量级上一致, 同时也与磁点群的分析得到的极化磁结构一致.

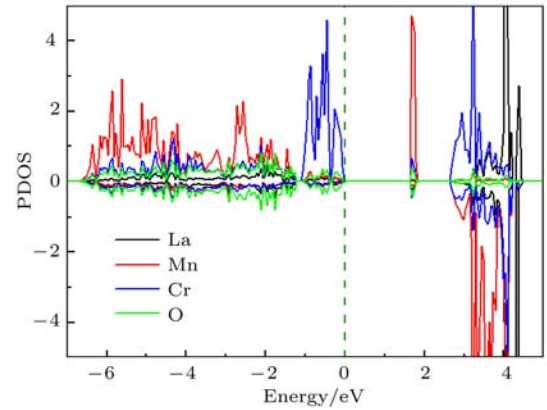


图 11 不考虑 SOC 的双 G-型 AFM 结构的 DFT 计算结果, 图中给出了每种原子的投影态密度

Fig. 11. DFT results with the dual G-type antiferromagnetism (without SOC). Projected density of state (PDOS) for each atom species is shown.

表 1 LMCO 不同温度下 NPD 数据精修给出的结构参数 (空间群, $Im-3$ (No. 204); 原子位置 La 2a (0, 0, 0), Mn 6b (0, 0.5, 0.5), Cr 8c (0.25, 0.25, 0.25), O 24g (0, y, z))

Table 1. Refined structural parameters for the NPD data of LMCO at different temperatures. Space group, $Im-3$ (No. 204); atomic positions, La 2a (0, 0, 0), Mn 6b (0, 0.5, 0.5), Cr 8c (0.25, 0.25, 0.25), O 24g (0, y, z).

LaMn ₃ Cr ₄ O ₁₂	温度/K			
	2	35	80	170
$a/\text{\AA}$	7.39805(9)	7.3988(1)	7.3996 (1)	7.4028(1)
O_y	0.3104(4)	0.3096(4)	0.3099(4)	0.3102(3)
O_z	0.1771(4)	0.1765(5)	0.1767 (4)	0.1757(4)
$U_{iso}(O)/\text{\AA}^2$	0.004(2)	0.004(2)	0.004(2)	0.004(2)
$U_{iso}(La)/\text{\AA}^2$	0.009(3)	0.005(3)	0.008(3)	0.009(3)
$U_{iso}(Mn)/\text{\AA}^2$	0.040(3)	0.036(3)	0.037(3)	0.032(3)
$U_{iso}(Cr)/\text{\AA}^2$	0.054(3)	0.055(3)	0.048(3)	0.048(3)
Mn—O/ \AA ($\times 6$)	1.919(3)	1.921(3)	1.921(3)	1.915(2)
Cr—O/ \AA ($\times 6$)	1.978(3)	1.978(4)	1.978(3)	1.981(5)
La—O/ \AA ($\times 4$)	2.644(3)	2.637(3)	2.639(3)	2.639(1)
Cr—O—Cr/ $^\circ$	138.52(4)	138.54(5)	138.55(4)	138.14(4)
$M(Mn)$	3.40(8) μ_B	2.66(9) μ_B		
$M(Cr)$	2.89(6) μ_B	2.81(6) μ_B	2.50(3) μ_B	
$R_{Bragg}/\%$	1.60	3.70	2.79	2.88
χ^2	1.81	1.77	1.73	1.68

综上所述, 这项研究不仅在立方晶格多铁性材料方向取得了重要突破, 而且发现了全新的多铁物理机理. DFT 计算表明磁性离子的 SOC 效应对电极化的出现起到了至关重要的作用, 但是, 现有的几种磁有序产生多铁性的理论模型都不足以解释这种特殊多铁性的微观起源, 需要发展全新的多铁性理论模型. 此外, 由于没有离子位移的贡献, 该体系的电极化可能完全由电子云的偏移而产生, 因此 LMCO 也成为研究新型电子型铁电体的典型对象. 对立方钙钛矿中多铁性起源和磁电耦合机理的进一步深入探讨, 将对多铁性新材料探索与新物理的研究产生深远影响.

3 单相高温亚铁磁半导体 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$

铁磁体与半导体是两种非常重要的功能材料体系, 在现代工业中有着广泛的应用. 如果能把这两种功能属性集成到同一单相材料中, 势必为多功能自旋电子学器件的发展提供契机. 但由于铁磁体和半导体在晶体结构、化学键和电子结构等方面具有本质差别, 很难找到高于室温 (room temperature, RT) 的单相铁磁或亚铁磁 (ferrimagnetic, FIM) 半导体材料^[46-49]. 虽然多年来研究人员对稀磁半导体的研究做出了巨大努力, 但是由于其本征掺杂浓度的限制, 难以找到居里温度高于 RT 的 FM 或 FIM 半导体. 然而, 通过对晶体结构和电子结构的人为设计, 具有高转变温度的 FM 或 FIM 的半导体在 A, B 位同时有序的四重钙钛矿体系 $AA_3B_2B'_2O_{12}$ (图 1(d)) 中是有可能实现的. 在这种特殊结构中, 多种磁性离子 (A', B, B') 之间复杂的相互作用, 导致了許多新奇的物理性质^[50-52]. 因此, 通过选取不同的磁性离子组合, 一方面可调控材料的电学性质, 另一方面可调控磁相互作用, 从而有可能得到 RT 以上单相 FM 或 FIM 半导体.

我们通过高压高温的手段合成了一种新的强关联电子体系, 即 A, B 位同时有序的四重钙钛矿结构材料 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ (CCFOO)^[53]. 该材料具有远高于 RT 的磁转变温度 (约 580 K), 并且在低温下的饱和磁化强度约 $5 \mu_B/\text{f.u.}$, 预示着 $\text{Cu}^{2+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Os}^{5+}(\downarrow)$ 的 FIM 自旋排列方式. 光电流测量与 DFT 计算^[54] 表明该体系的能隙约 1.0 eV, 证实它具有半导体性质. 因此, CCFOO 作为一种

少有的高温 FIM 半导体材料, 在未来多功能自旋电子学器件开发上具有潜在应用.

图 12 是 RT 下 CCFOO 的 XRD 图谱, 图中存在明显的 $h+k+l = \text{奇数}$ 的特征衍射峰 (例如 (111), (311) 等), 表明 B 位 Fe 和 Os 的岩盐矿类型的有序排列^[55]. 基于 Rietveld 方法的结构精修表明, CCFOO 属于 A, B 位同时有序的 $AA_3B_2B'_2O_{12}$ 型四重钙钛矿结构, 其空间群为 $Pn-3$ (图 1(d)). 在这个结构中, A 位的 Ca 和 A' 位的 Cu 分别占据固定的 $2a(0.25, 0.25, 0.25)$ 和 $6d(0.25, 0.75, 0.75)$ 位置, 而 B 位的 Fe 和 B' 位的 Os 有序地分布在 $4b(0, 0, 0)$ 和 $4c(0.5, 0.5, 0.5)$ 位置上. 进一步的分析表明, A 位的 Ca 和 A' 位的 Cu 几乎形成理想的 1 : 3 占位; B/B' 位 Fe 和 Os 形成 1 : 1 岩盐矿的有序排列, 但是 Fe-Os 之间存在约 11% 的反占位. 表 2 列出了

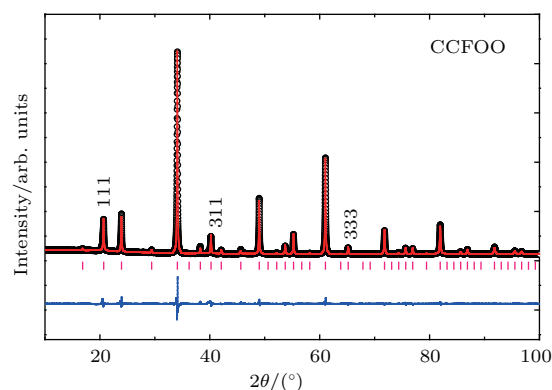


图 12 RT 下 CCFOO 的 XRD 图谱和结构精修结果
Fig. 12. XRD pattern and structure refinement results obtained at RT of CCFOO.

表 2 RT 下 CCFOO 的结构参数精修结果
Table 2. Refined structure parameters of CCFOO at RT.

参数	CCFOO
$a/\text{Å}$	7.42695(6)
O_x	0.257(3)
O_y	0.435(2)
O_z	0.564(4)
$\text{Cu}-\text{O}/\text{Å} (\times 4)$	1.949(6)
$\text{Fe}-\text{O}/\text{Å} (\times 6)$	2.025(2)
$\text{Os}-\text{O}/\text{Å} (\times 6)$	1.928(2)
$\text{Fe}-\text{O}-\text{Os}/(^{\circ})$	139.9(3)
$\text{Cu}-\text{O}-\text{Fe}/(^{\circ})$	108.0(2)
$\text{Cu}-\text{O}-\text{Os}/(^{\circ})$	112.1(2)
$R_{\text{wp}}/\%$	5.13
$R_{\text{p}}/\%$	2.95

CCFOO 的结构精修参数. 根据相应的键长, 用键价计算 (bond valence sum, BVS) [56,57] 可得到 Cu, Fe, Os 的价态分别为 +2.11, +2.87, +5.23, 给出了 $\text{CaCu}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Os}_2^{5+}\text{O}_{12}$ 的价态分布. 该 BVS 结果与后面的 X 射线吸收谱 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 的实验结果一致.

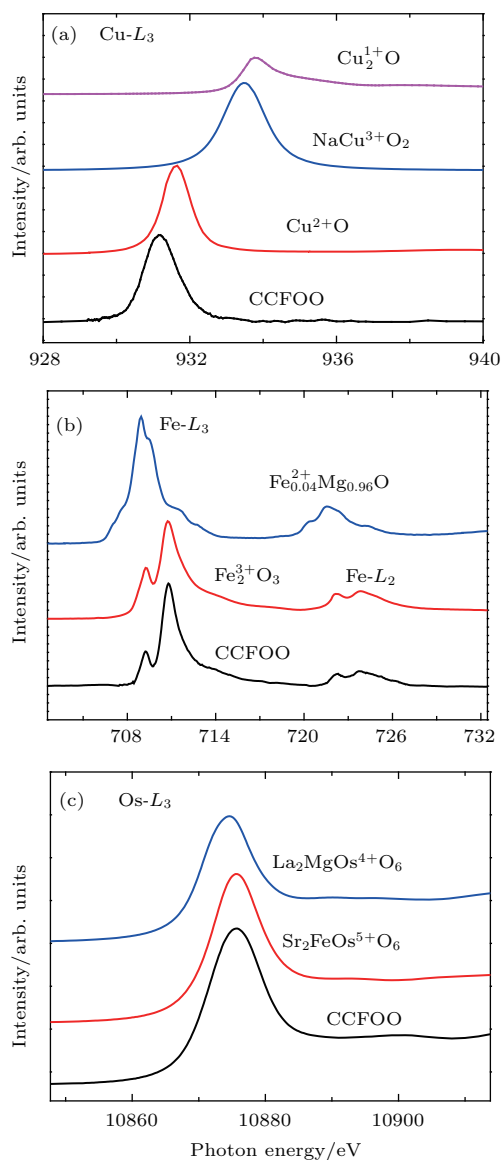


图 13 (a) Cu- $L_{2,3}$, (b) Fe- $L_{2,3}$ 以及 (c) Os- L_3 的 XAS, 图中给出了相关的参考样品作为对比

Fig. 13. XAS of (a) Cu- $L_{2,3}$ edges, (b) Fe- $L_{2,3}$ edges, and (c) Os- L_3 edges. The XAS of related references are also shown for comparison.

TM 离子具有可变的化合价态, 不同价态可能具有不同的磁、电特性. XAS 对 3d TM 离子的价态十分敏感, 因而是检验 TM 价态的有效手段. 为了进一步确定 CCFOO 的化合价态, 我们对该材料进行了 XAS 的测试. 图 13 (a) 给出了 CCFOO

的 Cu- $L_{2,3}$ 吸收边, 其中 Cu_2O , CuO 和 NaCuO_2 作为纯的 Cu^{1+} , Cu^{2+} , Cu^{3+} 参照物 [58,59]. 很明显, NaCuO_2 的峰位比 CuO 高了约 1.8 eV. 更重要的是我们在 CCFOO 的 Cu- $L_{2,3}$ 吸收边能看到能量类似于 Cu^{2+}O 的 Cu- $L_{2,3}$ 尖锐的对称峰, 而观察不到与 Cu^{1+} 和 Cu^{3+} 相关的光谱特征, 因此可以确定 CCFOO 中 Cu 为 +2 价. 图 13 (b) 给出了 Fe- $L_{2,3}$ 吸收边, 并且用 $\text{Fe}_{0.04}\text{Mg}_{0.96}\text{O}$ 和 Fe_2O_3 作为高自旋六配位的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的参照物 [60]. 可以看出, CCFOO 具有和 $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ 类似的光谱形状和相同能量的峰位, 但是比 $\text{Fe}_{0.04}^{2+}\text{Mg}_{0.96}\text{O}$ 低 1.9 eV, 给出了 CCFOO 的高自旋 Fe^{3+} 的化合价. 图 13 (c) 是 Os- $L_{2,3}$ 吸收边, 其中参照物为 +5 价的 $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$ [61] 和 +4 价的 $\text{La}_2\text{MgOsO}_6$, 容易看出 CCFOO 的 Os- L_3 吸收边比 $\text{La}_2\text{MgOs}^{4+}\text{O}_6$ 高 1.2 eV, 与 $\text{Sr}_2\text{FeOs}^{5+}\text{O}_6$ 落在相同的能量位置, 证明了 CCFOO 中 Os^{5+} 的价态. 因此, XAS 清楚地表明了 A, B 位同时有序钙钛矿 CCFOO 中 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Os^{5+} 的价态配置.

图 14 为 CCFOO 的磁性测量结果. 图 14 (a) 为不同温度下 (2, 200, 400 K) 的等温磁化曲线, 可以看出在每个测试温度都有明显的磁滞回线, 表明材料具有 FM 或 FIM 性. 2 K 的饱和磁矩约 $5 \mu_B$. 值得注意的是, 即使温度高达 400 K 时还有 $2 \mu_B$ 的饱和磁矩, 表明材料中存在强的 FM 或 FIM 磁相互作用. 磁化率测试表明, 随着温度降低至约 580 K, CCFOO 的磁化率显著增加, 表明顺磁 (paramagnetic, PM) 向 FM 或 FIM 相变 (图 14 (b)). 因此, CCFOO 具有远高于 RT 的居里温度 ($T_C \sim 580$ K).

在这个复杂的 A, B 位同时有序钙钛矿 CCFOO 中, 所有的 TM 离子 Cu^{2+} ($S = 1/2$), Fe^{3+} ($S = 5/2$), Os^{5+} ($S = 3/2$) 均可参与自旋交换相互作用. 在不考虑 Os^{5+} 的 SOC 情况下, 根据局域电子模型, FM 共线排列的 $\text{Cu}^{2+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Os}^{5+}(\uparrow)$ 和 FIM 共线排列的 $\text{Cu}^{2+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\downarrow)\text{Os}^{5+}(\downarrow)$ 给出的磁矩分别为 $19 \mu_B/\text{f.u.}$ 和 $13 \mu_B/\text{f.u.}$, 远大于实验观察到的 $5 \mu_B/\text{f.u.}$. 而 $\text{Cu}^{2+}(\downarrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Os}^{5+}(\uparrow)$ 的 FIM 共线排列得到的磁矩 ($1 \mu_B/\text{f.u.}$) 又过小. 因此, 只有 $\text{Cu}^{2+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Os}^{5+}(\downarrow)$ 的 FIM 共线排列方式 ($7 \mu_B/\text{f.u.}$) 的饱和磁矩与实验观察到的数据最为相近. 可以猜测, B/B' 位 Fe/Os 的反占位排列以及 Os-5d 和 O-2p 轨道的强烈杂化是最可

能导致实验饱和磁矩小于理想值的原因. 此外, CCFOO 中 $\text{Cu}^{2+}(\uparrow)$ $\text{Fe}^{3+}(\uparrow)$ $\text{Os}^{5+}(\downarrow)$ 的 FIM 排列方式也被 X 射线磁圆二色 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 光谱所证实. 如图 14(c) 和

图 14(d) 所示, Fe 和 Cu- $L_{2,3}$ 吸收边相同的 XMCD 光谱符号揭示了 A' 位 Cu^{2+} 和 B 位 Fe^{3+} 之间的 FM 排列, 这与推测的 $\text{Cu}^{2+}(\uparrow)$ $\text{Fe}^{3+}(\uparrow)$ $\text{Os}^{5+}(\downarrow)$ 的 FIM 自旋排列相一致.

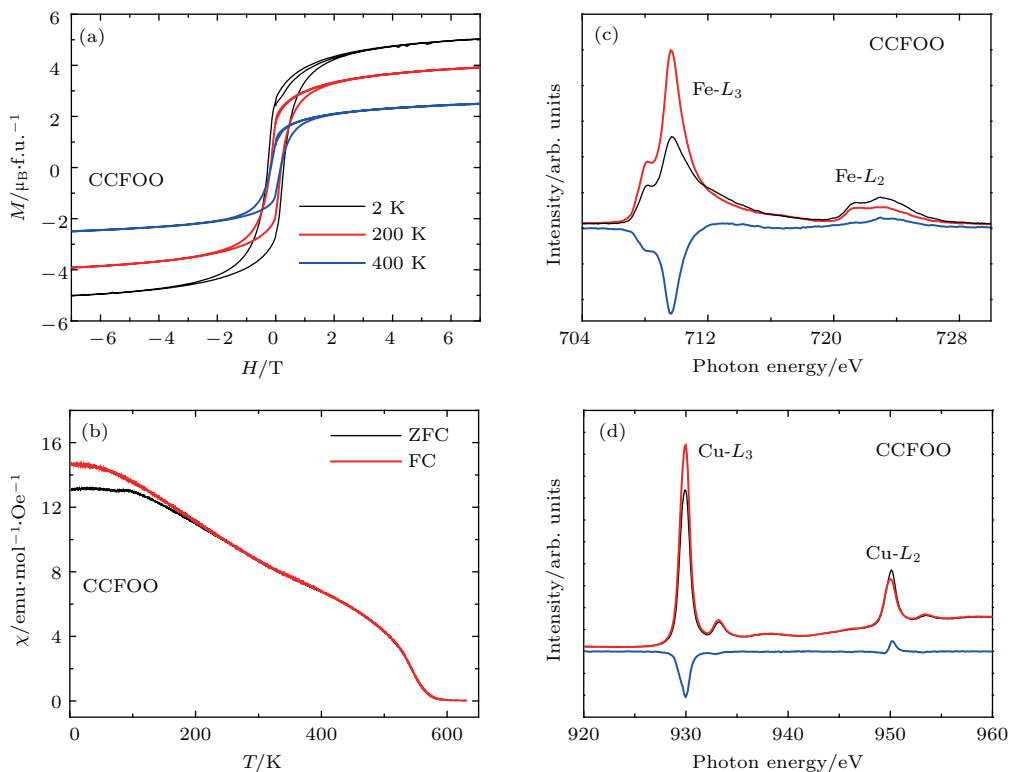


图 14 (a) 不同温度下磁化率随磁场的变化; (b) 0.1 T 下零场冷 (zero-field cooling, ZFC) 和场冷 (field cooling, FC) 模式下的磁化率随温度的变化; (c), (d) Fe- $L_{2,3}$ 和 Cu- $L_{2,3}$ 的 XMCD. X 光的偏振方向分别平行 (μ_+ 黑线) 和反平行 (μ_- 红线) 于外加磁场方向. 蓝线是差值曲线

Fig. 14. (a) Field dependent magnetization measured at different temperatures; (b) temperature dependent magnetic susceptibility measured at 0.1 T with ZFC and FC modes; (c), (d) XMCD for Fe- and Cu- $L_{2,3}$ edges. The photon spin is aligned parallel (μ_+ black line) and antiparallel (μ_- red line) to the applied magnetic field, respectively. The difference spectra are shown in blue.

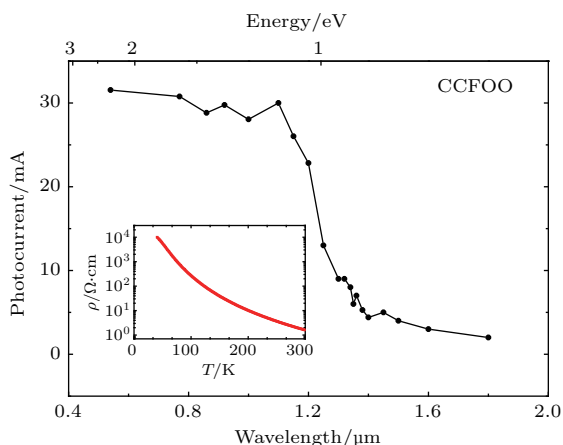


图 15 RT 下不同波长的光辐照时 CCFOO 被激发的光电流信号, 插图给出了电阻率随温度的变化

Fig. 15. Photocurrent signals excited by light radiation with different wavelengths in CCFOO at RT. The inset shows the temperature dependence of resistivity.

我们用多晶的 CCFOO 样品进行了电输运测量. 为了减小晶界效应, 我们把多晶块体在高压下 (约 6 GPa) 进行处理. 如图 15 中插图所示, 随着温度的降低, 样品电阻逐渐增大, 在低温下达到了 $10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ 量级, 表明该材料具有半导体/绝缘体性质. 为了准确地确定该材料的能隙, 我们进一步在 RT 下做了光电流的测量 (图 15). 随着光波长的减小, 在约 1350 nm 时, 光电流信号突然增加, 说明在 RT 下, CCFOO 多晶材料的能隙约为 0.92 eV.

为进一步理解 CCFOO 的电子结构, 我们进行了相应的 DFT 计算, 并且用广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 和 GGA+ U (U 表示电子关联能; Fe, $U_{\text{eff}} = 5 \text{ eV}$; Cu, $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$) 的自旋极化方法来确定不同的磁基态的能量.

不论是GGA还是GGA+ U 的方法,磁基态总是收敛成为 $\text{Cu}^{2+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Os}^{5+}(\downarrow)$ 的FIM有序,与实验结果相一致. DFT计算给出的总磁矩为 $7.01\ \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$,其中Cu, Fe, Os的磁矩分别为 $0.627, 4.043$ 和 $-1.421\ \mu_{\text{B}}$. 当考虑SOC效应的影响时,计算结果仅发生细微改变, Cu, Fe, Os的磁矩分别变为 $0.603, 4.013$ 和 $-1.315\ \mu_{\text{B}}$,总的磁矩值为 $7.19\ \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$. 图16是计算得到的电子能带结构和局部的DOS. 计算揭示了CCFOO的半导体属性:基态时,自旋向上的能带有约 $1.8\ \text{eV}$ 的能隙,而自旋向下的能带的能隙约为 $1.0\ \text{eV}$. 计算结果与光电流测量结果一致,表明了材料半导体的本征性质. 另外,计算表明在 B 位有序钙钛矿 $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$ 与 A, B 位同时有序钙钛矿 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 中, Fe-Os之间的磁交换相互作用强度非常近似,因此不能作为CCFOO具有高的居里温度的主导因素. 然而, A' 位 Cu^{2+} 离子的引入可产生较强的Cu-Fe以及Cu-Os磁相互作用,因而使得 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的FIM居里温度($T_{\text{C}} \sim 580\ \text{K}$)远高于 $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$

的FIM居里温度($T_{\text{C}} \sim 320\ \text{K}$) [53]. 由此可见,在 A 位引入额外的磁性离子从而增加体系总的磁相互作用强度,是提高有序钙钛矿磁相变温度的有效途径. 该方法可用来设计室温以上磁电多功能材料.

综上所述,我们通过高压高温合成手段,首次制备了新型的 A, B 位同时有序的四重钙钛矿CCFOO. 结构精修表明该化合物具有立方晶系,空间群为 $Pn-3$, XAS确定了 $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Os}^{5+}$ 的电荷组态;磁化率测量表明CCFOO具有高达 $580\ \text{K}$ 的居里温度,低温下具有 $5\ \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ 的饱和磁矩, DFT计算和XMCD实验结果证实了 $\text{Cu}^{2+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Os}^{5+}(\downarrow)$ 的FIM耦合方式;电输运测量表明该体系具有半导体的电导行为,光电流测试与DFT计算证实其能隙约为 $1\ \text{eV}$ 的半导体性质. 因而,CCFOO提供了一个少有的既具有远高于RT的FIM居里温度,又具有较大能隙的单相半导体材料,其独特的高温FIM半导体性质在未来先进自旋电子学器件中有潜在应用.

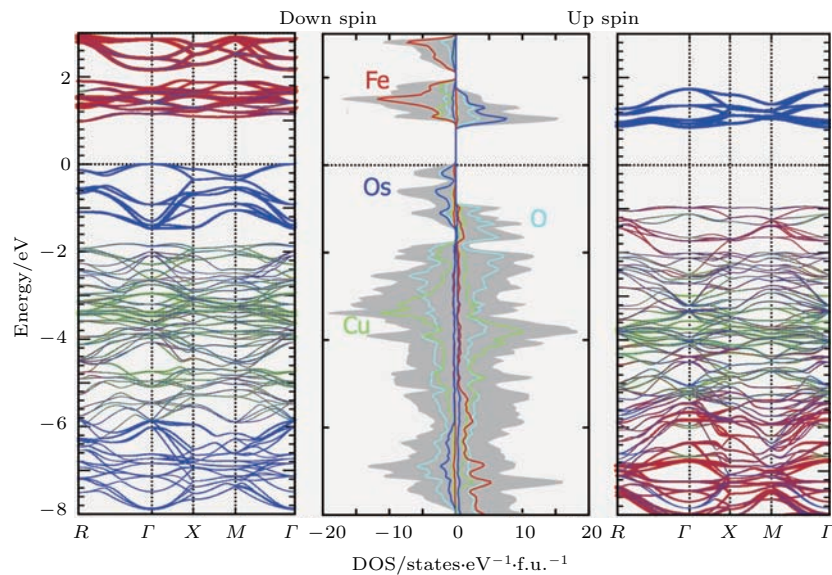


图16 CCFOO的第一性原理给出的能带结构以及局部的DOS结果

Fig. 16. First-principles numerical results for the band structures and partial DOS of CCFOO.

4 $\text{LaMn}_3\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$ 中受 A 位磁性离子调控的 B 位正交自旋有序结构

前面提到,在 A, B 位同时有序钙钛矿 $AA'_3B_2B'_2O_{12}$ 中(图1(d)),由于 A' 位、 B 位和 B'

位三个原子位置可以同时容纳TM离子,因而除了存在 $A'-A', B/B'-B/B'$ 磁交换作用外,还可能存在 $A'-B/B'$ 位间的磁交换作用,从而可能形成复杂的磁有序. 尽管在 A' 位为 Cu^{2+} 的 $\text{ACu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 钙钛矿中Cu- B 间往往存在强的FM或AFM交换作用 [51,62],但是在大多数 A' 位为

Mn^{3+} 的 $\text{AMn}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 钙钛矿中, Mn - B 间的磁交换作用往往可以忽略, 以致于 B 位磁性离子与 A' 位 Mn^{3+} 离子可以单独形成自旋有序相变^[42,63]. 然而, 最新研究表明, 在 A, B 位同时有序钙钛矿 $\text{LaMn}_3\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$ (LMNMO) 中, 由于 A' 位 Mn^{3+} 离子和 B/B' 位 $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子存在较强的磁交换作用, 从而使得 A' 位 Mn^{3+} 离子可以调控 B/B' 位 $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子的磁结构. 这是第一次在 A 位 (与 B 位) 有序钙钛矿结构中发现正交磁有序^[64].

LMNMO 可以在 8 GPa, 1400 K 的高压高温条件下合成. 图 17 给出了 LMNMO 在 RT 下的粉末 XRD、高分辨选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 以及 300 K 的 NPD. 从图 17(a) SAED 图样中明显的 (111) 超结构衍射斑点以及图 17(b) NPD 中强的 (111) 超结构衍射峰可以判定 LMNMO 中 B 位 Ni 和 B' 位 Mn 以岩盐矿有序的形式排布. XRD 和 NPD 的衍射结果可以很好地用空间群为 $Pn-3$ 的 A, B 位同时有序立方钙钛矿 $\text{AA}'_3\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{12}$ 结构来精修. 其中 A 位的 La 和 A' 位的 Mn 分别占据 $2a$ (0.25, 0.25, 0.25) 和 $6d$ (0.25, 0.75, 0.75) 位置并形成 1 : 3 有序; B 位的 Ni 和 B' 位的 Mn 分别占据 $4b$ (0, 0, 0) 和 $4c$ (0.5, 0.5, 0.5) 位置并形成 1 : 1 岩盐矿有序; O 原子占据 $24h$ (x, y, z) 的位置 (图 1(d)). 表 3 和表 4 给出了精修结果. 表 3 中 $2a$ 位 La, $6d$ 位 Mn 和 $4c$ 位 Mn 以及 $24h$ 位 O 的原子占据率接近 100%, 仅 $4b$ 位上的 Ni 被大约 10% 的 Mn 所取代. 因而, LMNMO 样品满足很好的化学计量比.

为了进一步确定 LMNMO 的低温晶体结构, 分别在 200, 40 和 3 K 进行了变温 NPD. NPD 精修结果表明, LMNMO 在温度降低至 3 K 时仍然保持 $Pn-3$ 空间群, 晶体结构未发生变化 (见表 3). 表 4 给出了各 $A'-\text{O}$, $B/B'-\text{O}$ 键长和键角的精修结果. 其中 B/B' 位的 Ni—O—Mn 键角约为 138.5° , 表明 LMNMO 中 NiO_6 和 MnO_6 八面体存在严重的倾斜. BVS^[56,57] 给出了 $\text{LaMn}_3^{3+}\text{Ni}_2^{2+}\text{Mn}_2^{4+}\text{O}_{12}$ 的价态组合. 从 BVS 计算结果可以看出, LMNMO 的 A' 位被 Jahn-Teller 离子 Mn^{3+} ($t_{2g}^3e_g^1$) 占据, B 位和 B' 位分别被非 Jahn-Teller 离子 Ni^{2+} ($t_{2g}^6e_g^2$) 和 Mn^{4+} ($t_{2g}^3e_g^0$) 占据.

值得注意的是, 自从 A, B 位同时有序钙钛矿结构 $\text{AA}'_3\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{12}$ 在 2003 年第一次被报道以

来^[55], 研究结果几乎全部集中在 A' 位为 Cu^{2+} 的 $\text{ACu}_3\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{12}$ ($B = \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}; B' = \text{Sb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ru}^{5+}, \text{Re}^{5+}, \text{Os}^{5+}$) 钙钛矿结构中^[53,55,62,65-68], A' 位为 Mn^{3+} 的 A, B 位同时有序钙钛矿 $\text{AMn}_3\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{12}$ 仅仅在 $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ ($\text{NaMn}_3^{3+}\text{Mn}_2^{4+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_{12}$) (空间群为 $I2/m$) 的低温电荷有序相中被发现^[69], 并且其 B/B' 位的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 以非岩盐矿有序的形式存在. 因而, LMNMO 给出了第一个 A' 位为 Mn^{3+} 的 A, B 位同时有序 $\text{AMn}_3\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{12}$ 型立方钙钛矿结构.

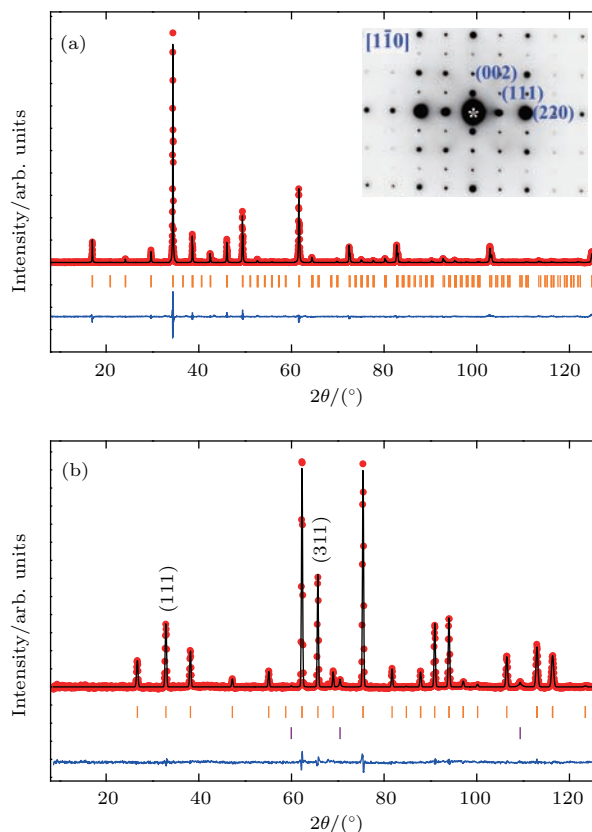


图 17 LMNMO (a) 在 RT 收集的 XRD 图谱和 (b) 在 300 K 收集的 NPD 的图谱以及相应的 Rietveld 精修结果, 图中给出了观测值 (红色圆圈)、计算值 (黑线) 以及差值 (蓝线); 上面的竖线表示允许的 Bragg 反射, (b) 图中下面的竖线表示少量的 NiO 杂相 (< 1.2 wt%), (a) 图中的插图给出了 RT 下沿着 $[1\bar{1}0]$ 晶带轴的选区电子衍射图案

Fig. 17. Rietveld refinements for (a) XRD pattern collected at RT and (b) NPD pattern at 300 K for LMNMO. The observed (red circles), calculated (black line), and difference (blue line) are shown. Allowed Bragg reflections are indicated by ticks (top). The lower ticks shown in panel (b) present the small amount of impurity phase NiO (< 1.2 wt%). The inset in panel (a) shows an SAED pattern along $[1\bar{1}0]$ zone axis taken at RT.

表3 由NPD (3, 40, 200, 300 K) 和XRD(RT) 通过Rietveld方法精修获得的LMNMO的结构参数^a
 Table 3. Structural parameters obtained from the Rietveld refinements of NPD (3, 40, 200, 300 K) and XRD (RT) data for LMNMO^a.

	温度 T/K				
	3	40	200	300	RT
Space group	$Pn-3$	$Pn-3$	$Pn-3$	$Pn-3$	$Pn-3$
$a/\text{Å}$	7.35692(20)	7.35860(9)	7.36198(12)	7.36863(8)	7.37478(3)
O_x	0.2590(3)	0.2583(2)	0.2583(2)	0.2592(2)	0.254(10)
O_y	0.4288(4)	0.4271(3)	0.4269(2)	0.4275(3)	0.4340(5)
O_z	0.5596(4)	0.5607(2)	0.5608(2)	0.5608(2)	0.5673(5)
$G(\text{Ni}_{4b})$	0.890	0.890	0.890(4)	0.912(6)	0.96(13)
$G(\text{Mn}_{4b})$	0.110	0.110	0.110(4)	0.088(6)	0.08(11)
$G(\text{Ni}_{4c})$	0.014	0.014	0.014(4)	0.001(1)	0.03(11)
$G(\text{Mn}_{4c})$	0.986	0.986	0.986(4)	0.999(1)	0.91(13)
$G(\text{O})$	1.0	1.0	1.0	1.04(2)	1.043(10)
$M(\text{Mn}_{6d})$	2.94(5) μ_B	1.60(4) μ_B	—	—	—
$M(\text{Ni}_{4b})$	0.65(3) μ_B	—	—	—	—
$M(\text{Mn}_{4c})$	0.44(3) μ_B	—	—	—	—
$U_{\text{iso}}(\text{La})/\text{Å}^2$	0.200	0.12(12)	0.30(11)	1.00(15)	0.014(6)
$U_{\text{iso}}(\text{Mn}_{6d})/\text{Å}^2$	0.200	1.5(1)	1.58(12)	1.80(17)	0.016(3)
$U_{\text{iso}}(\text{Ni}_{4b})/\text{Å}^2$	0.400	0.42(6)	0.38(7)	0.62(13)	0.017(7)
$U_{\text{iso}}(\text{Mn}_{4c})/\text{Å}^2$	0.200	0.2	0.2	0.2	0.009(3)
$U_{\text{iso}}(\text{O})/\text{Å}^2$	0.250	0.37(8)	0.43(10)	0.46(17)	0.014(5)
χ^2	6.26	2.39	1.64	4.51	3.49
$R_{\text{wp}}/\%$	7.98	6.13	5.03	6.88	12.49
$R_{\text{p}}/\%$	6.35	4.83	3.84	5.44	10.24

^a $Pn-3$ (No. 201) 空间群, 原点采用方式2, 其中各原子位置如下: La 2a (0.25, 0.25, 0.25), Mn 6d (0.25, 0.75, 0.75), Ni 4b (0, 0, 0), Mn 4c (0.5, 0.5, 0.5) 和 O 24h (x, y, z). 其中, G 表示各原子位置的占据率; M 表示离子的自旋磁矩. O 原子的占据率通过对 300 K 的 NPD 衍射精修得到. 结果表明在 2 倍标准差之内, O 原子满足化学计量比. 对于更低的温度, O 原子的占据率被固定为 1.

^aSpace group $Pn-3$ (No. 201), origin choice 2, where the atomic positions are La 2a (0.25, 0.25, 0.25), Mn 6d (0.25, 0.75, 0.75), Ni 4b (0, 0, 0), Mn 4c (0.5, 0.5, 0.5), and O 24h (x, y, z). G represents the site occupation factor; M represents the ionic spin moment. The site occupancy for O is refined for the 300 K NPD pattern, resulting in stoichiometric within two times the standard deviation. For the lower temperatures it is fixed to unity.

为了进一步验证BVS计算给出的LMNMO的价态组合, 在RT下进行了XAS的研究. 如图18(a)所示, LMNMO的Ni- $L_{2,3}$ 吸收边的能量与 $\text{PbNi}^{2+}\text{O}_3$ [70] 中二价 Ni^{2+} - $L_{2,3}$ 能量重合, 但是比 $\text{Nd}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}^{3+}\text{O}_4$ [71,72] 中的三价 Ni^{3+} - $L_{2,3}$ 的能量低 1 eV, 表明LMNMO中Ni以+2价存在. 并且,

LMNMO和 PbNiO_3 中Ni的多重态光谱结构十分相似, 表明这两个化合物存在相同的 NiO_6 八面体配位. 图18(b)给出了LMNMO中Mn- $L_{2,3}$ 吸收边, 同时给出了含有 Mn^{3+}O_4 平面四边形配位的A位有序钙钛矿 $\text{YMn}_3^{3+}\text{Al}_4\text{O}_{12}$ (YMA) [73] 和含有 Mn^{4+}O_6 八面体配位的简单钙钛矿 $\text{SrMn}^{4+}\text{O}_3$ [74]

的Mn- $L_{2,3}$ 吸收边作为对比. 结果表明, Mn- $L_{2,3}$ 的峰位逐步向高能方向由YMA 移动到LMNMO, 进而到SrMnO₃. 表明这三个化合物中Mn的价态在逐步升高. 图18(b)中点线给出了YMA 和 SrMnO₃ 的Mn- $L_{2,3}$ 吸收边以3 : 2的

比例简单叠加. 可以看出, 叠加结果Mn- $L_{2,3}$ 吸收边和LMNMO的Mn- $L_{2,3}$ 吸收边能够很好地重合, 说明LMNMO中Mn的平均价态为+3.4. 从而, LMNMO的XAS证实了BVS计算给出的LaMn³⁺Ni²⁺Mn⁴⁺O₁₂ 价态组合.

表4 从LMNMO的NPD的Rietveld 精修结果中选定的键长、键角以及BVS计算结果^a

Table 4. Selected bond lengths and angles and the BVS calculations for LMNMO obtained from the Rietveld refinements of NPD data^a.

	T/K			
	3	40	200	300
Mn _{6d} —O/Å (× 4)	1.909(1)	1.908(5)	1.908(4)	1.912(9)
(× 4)	2.751(4)	2.755(1)	2.756(5)	2.756(1)
(× 4)	3.296(3)	3.304(9)	3.306(2)	3.303(6)
Ni _{4b} —O/Å (× 6)	2.028(3)	2.025(2)	2.026(7)	2.033(9)
Mn _{4c} —O/Å (× 6)	1.905(5)	1.910(3)	1.911(4)	1.905(7)
Mn _{6d} —O—Mn _{6d} /°	102.7(4)	102.6(7)	102.6(8)	102.7(1)
Mn _{6d} —O—Ni _{4b} /°	107.9(7)	108.1(6)	108.1(8)	107.8(5)
Mn _{6d} —O—Mn _{4c} /°	113.2(6)	113.1(1)	113.1(5)	113.3(5)
Ni _{4b} —O—Mn _{4c} /°	138.4(6)	138.4(1)	138.3(6)	138.4(9)
BVS (Mn _{6d})	+3.009(3)	+3.010(9)	+3.010(3)	+2.978(7)
BVS (Ni _{4b})	+2.181(8)	+2.200(1)	+2.191(2)	+2.149(1)
BVS (Mn _{4c})	+3.974(4)	+3.922(1)	+3.910(5)	+3.971(2)

^aBVS值(V_i) 是利用公式 $V_i = \sum_j S_{ij}$, 和 $S_{ij} = \exp[(r - r_{ij})/0.37]$ 计算得到. 在LMNMO中, 对于Mn_{6d}, Mn_{4c} 和 Ni_{4b}, r 的取值分别为1.760, 1.753 和 1.654 Å. 对于Mn_{6d}, 计算考虑了12配位的氧原子. 对于Ni_{4b} 和 Mn_{4c}, 考虑了六配位的氧原子

^aThe BVS values (V_i) are calculated using the formula $V_i = \sum_j S_{ij}$, and $S_{ij} = \exp[(r - r_{ij})/0.37]$. In LMNMO, $r = 1.760$ Å for Mn_{6d}, 1.753 Å for Mn_{4c} and 1.654 Å for Ni_{4b}. For the Mn_{6d}, 12-coordinated oxygen atoms are used. For the Ni_{4b} and Mn_{4c}, 6-coordinated oxygen atoms are used.

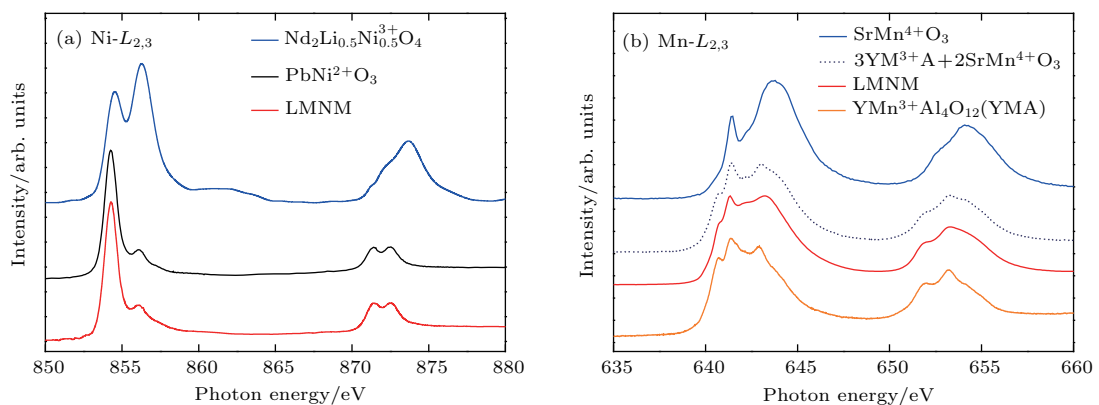


图18 (a) LMNMO(红色) 以及参考样品 PbNi²⁺O₃ (黑色), Nd₂Li_{0.5}Ni_{0.5}O₄ (蓝色) 的Ni- $L_{2,3}$ 吸收边的归一化XAS; (b) LMNMO (红色) 以及参考样品 YMn₃³⁺Al₄O₁₂(橙色), SrMn⁴⁺O₃(蓝色) 的Mn- $L_{2,3}$ 吸收边的归一化XAS, 其中, 点线给出了YMn₃Al₄O₁₂ 和 SrMnO₃ 的Mn- $L_{2,3}$ 吸收边以3 : 2的比例简单叠加

Fig. 18. Normalized XAS of (a) Ni- $L_{2,3}$ edges of LMNMO (red) and the reference PbNi²⁺O₃ (black), Nd₂Li_{0.5}Ni_{0.5}O₄ (blue) and (b) Mn- $L_{2,3}$ edges of LMNMO (red), and the references YMn₃³⁺Al₄O₁₂ (orange) and SrMn⁴⁺O₃ (blue). The dotted line shows a simple superposition of YMn₃Al₄O₁₂ and SrMnO₃ with a 3 : 2 ratio.

由于LMNMO中三个不同的原子位置(即 A' , B 和 B' 位)同时被TM离子占据, 因此可能产生新奇的磁性. 图19(a)给出了不同磁场下LMNMO的磁化率曲线. 直观上看, 磁化率曲线仅仅在低温下经历了一个类似FM的转变. 在0.01 T的较小外磁场下, 磁化率的ZFC和FC曲线在磁转变温度之下发生了分离. 然而, 当用1 T的较大外磁场来克服磁畴壁能后, ZFC和FC曲线在低温下趋于重合. 从图19(a)的插图可以看出, 在0.01 T磁场下, 磁化率曲线倒数的二阶微分存在两个明显的极值点, 表明可能存在两个磁相变. 为了进一步证实这两个磁相变的存在, 分别测量了0 T和1 T下的比热. 如图19(b)所示, 零场下比热曲线分别在 $T_N \sim 46$ K和 $T_C \sim 34$ K处出现两个明显的 λ -型反常. 当外加1 T磁场时, T_N 基本上保持不变, 而 T_C 明显向高温移动. 基于这些特征, 可以得出如下结论: LMNMO在46 K和34 K分别经历了一个长程AFM相变和一个长程FM相变.

不同温度下的磁化曲线进一步给出LMNMO中存在两个连续的磁相变的证据. 如图19(c)所示, 在 T_N 之上, 线性的磁化行为表明材料处于PM相. 虽然在 T_N 和 T_C 之间没有出现典型的磁滞回线, 然而40 K磁化曲线的线性外延给出了一个非零的净磁矩. 由此可以推断, LMNMO在 T_N 和 T_C 之间存在短程FM耦合. 在 T_C 之下, 出现了明显的磁滞回线, 表明类FM长程序的形成. 2 K的磁化曲线在高达7 T的磁场下仍然没有饱和, 说明LMNMO的基态同时存在FM和AFM磁性交换作用. 值得注意的是, 当用线性外延扣除2 K下磁化曲线中AFM的贡献后, 得到了高达约 $6.6 \mu_B/\text{f.u.}$ 的饱和磁矩. 在 $AMn_3B_4O_{12}$ 家族中, A' 位 Mn^{3+} 往往引入一个独立的AFM有序^[42,63], 而两个近邻的 Ni^{2+} (具有半满填充的 e_g^2 轨道)和 Mn^{4+} (具有空的 e_g^0 轨道)往往产生FM交换作用^[75,76]. 因而可以猜测, LMNMO中类FM转变来自 B/B' 位 Ni^{2+}/Mn^{4+} 子晶格之间的磁交换作用. 在局域电子模型下, 绝缘体LMNMO中FM耦合平行排列的 Ni^{2+} 和 Mn^{4+} 将给出 $10 \mu_B/\text{f.u.}$ 的饱和磁矩. 从而, 实验上观察到的约 $6.6 \mu_B$ 饱和磁矩表明LMNMO可能存在一个非共线的FM自旋排列. 这个假设将被后面的NPD所证实. 此外, 在0.01 T磁场下, ZFC和FC曲线仅在 T_C 以下而非 T_N 以下发生分离, 同样支持 B/B' 位 Ni^{2+}/Mn^{4+} 非共线FM磁结构的假设.

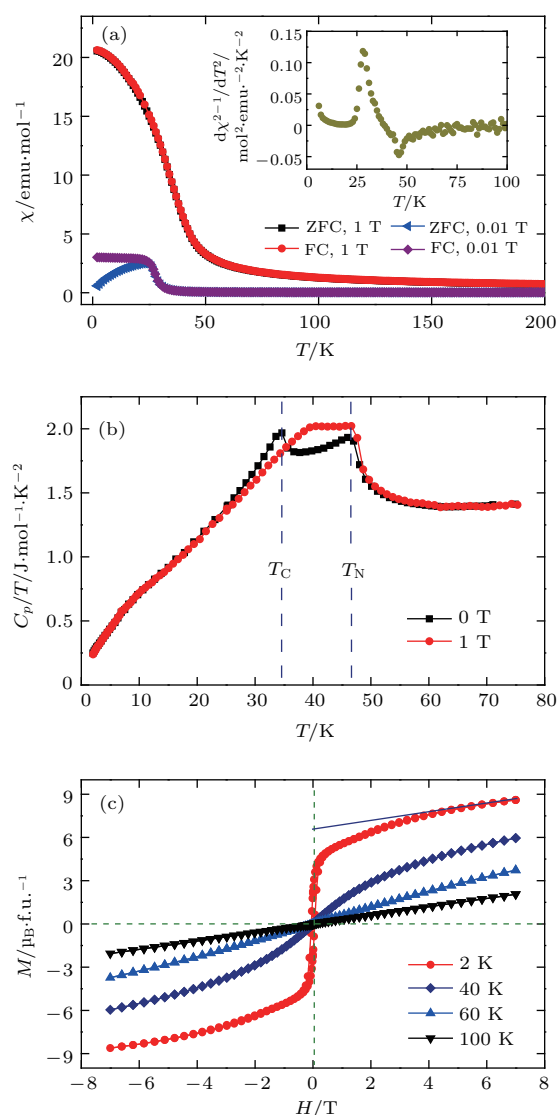


图19 (a) 0.01 T和1 T磁场下磁化率随温度的变化, 插图给出了0.01 T磁场下磁化率倒数的二阶微分; (b) 零场和1 T磁场下比热随温度的变化; (c) 不同温度下测得的磁化强度

Fig. 19. (a) Temperature dependence of magnetic susceptibility measured at 0.01 and 1 T, the insert shows the second derivative of the inverse susceptibility at 0.01 T; (b) temperature dependence of specific heat measured at zero field and 1 T; (c) magnetization measured at various temperatures.

为了揭示LMNMO低温下复杂的磁性, 我们对变温NPD进行了详细的磁空间群理论的分析 and 精修(图20). 在图20(a)中, 200 K的NPD和300 K的NPD没有明显的区别. 然而在 T_N 之下40 K的衍射谱中出现了如(100)等来源于磁有序的衍射峰(图20(b)). 因而, 用40 K的NPD结果来研究 T_N 和 T_C 之间的磁结构. 分析表明, 该温度下表征磁结构的传播矢量 $\mathbf{k} = 0$, 因此LMNMO的晶

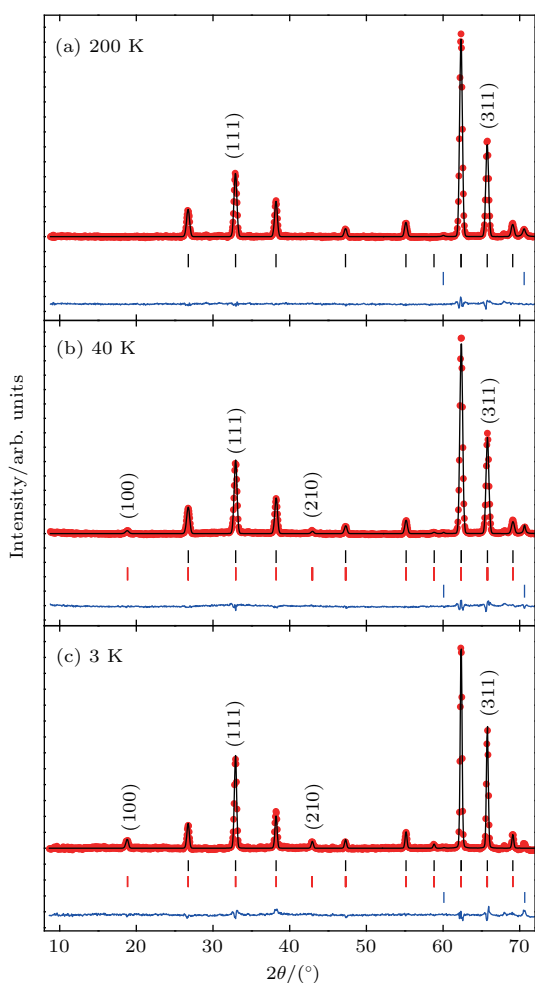


图20 LMNMO分别在(a) 200, (b) 40和(c) 3 K下采集的NPD的Rietveld精修结果, 图中给出了观测值(红色圆)、计算值(黑线)以及差值(蓝线), 黑色、红色和蓝色竖线记号分别对应于允许的原子实Bragg衍射峰、磁Bragg衍射峰以及NiO杂相峰(< 1.2 wt%)

Fig. 20. Rietveld refinements for the NPD patterns of LMNMO collected at (a) 200, (b) 40, and (c) 3 K. The observed (red circles), calculated (black line), and difference (blue line) are shown. The black, red and blue ticks correspond to the allowed nuclear Bragg peaks, magnetic Bragg reflections and the impurity phase NiO (< 1.2 wt%), respectively.

胞和磁胞的大小一致. NPD精修结果表明, 在40 K时, 仅仅 A' 位的 Mn^{3+} 离子形成了G型AFM有序, 即每个 Mn^{3+} 离子和周围最近邻的 Mn^{3+} 离子形成AFM排列(图22(a)). 同样, LMCO^[41]和YMA^[77] A' 位的 Mn^{3+} 具有类似的G型AFM结构. 尽管LMNMO 3 K的NPD(图20(c))和40 K的NPD相比, 除了磁衍射峰(如(100), (210)等)的强度有所增加外, 没有其他明显的改变. 然而, 磁化率和比热测量结果表明, LMNMO在 $T_C \sim 34$ K处存在一个类FM相变. 对比归一化的(100)和

(111)衍射峰可以看出, 这两个峰的强度在 T_N 处急剧增加, 并且在 T_C 处发生分离(图21). 这些特征同样可以表明上述两个磁相变的存在. 对3 K的NPD精修表明, 该温度下 A' 位 Mn^{3+} 仍然保持和40 K时同样的G型AFM结构; 此外, B 位 Ni^{2+} 和 B' 位 Mn^{4+} 形成了如图22(b)所示的正交磁结构, 该磁结构具有一个沿着 a 轴的FM分量. 上述磁结构可以很好地解释LMNMO的磁化行为. 因此, 在 T_C 之下, LMNMO总的磁结构由 A' 位 Mn^{3+} 的G型AFM结构和 B/B' 位 Ni^{2+}/Mn^{4+} 的正交磁结构共同组成(图22(c)). 在这个自旋模型中, B/B' 位 Ni^{2+}/Mn^{4+} 正交磁结构的理论净磁矩为 $7.07 \mu_B/f.u.$, 接近实验上2 K磁化曲线给出的 $6.6 \mu_B/f.u.$, 表明该模型的正确性. 同样, 沿着 b 轴和 c 轴分别存在两个等价磁结构模型.

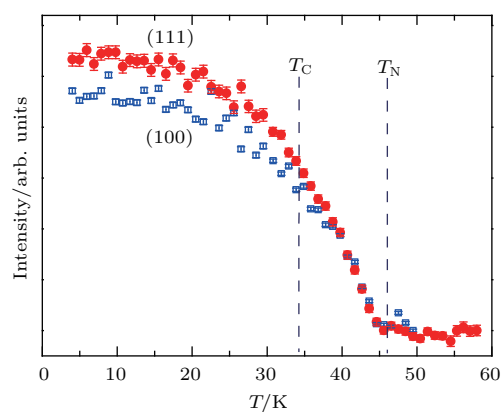


图21 归一化的(100)和(111) NPD峰的强度随温度的变化, 两条曲线在 T_N 处显著上升, 并且在 T_C 处趋向于彼此分开

Fig. 21. Normalized neutron diffraction intensity as a function of temperature for (100) and (111) peaks. These two curves sharply increase at T_N and then tend to separate for each other below T_C .

值得注意的是, 3 K NPD精修结果给出的 A' 位 Mn^{3+} ($S = 2$), B 位 Ni^{2+} ($S = 1$)和 B' 位 Mn^{4+} ($S = 3/2$)的自旋磁矩分别为 $2.94(8) \mu_B$, $0.65(3) \mu_B$ 和 $0.44(3) \mu_B$. 这些磁矩实验值(特别是 B 位 Ni^{2+} 和 B' 位 Mn^{4+} 的值)远远低于仅考虑自旋分量时离子磁矩的理论值. 这个结果可以用 B/B' 位上轻微原子无序以及该自旋体系中强的自旋阻挫来解释. 此外, LMNMO中引起类FM有序的 $Ni^{2+}-O-Mn^{4+}$ 交换路径的键角不符合 A_2NiMnO_6 家族中基于 $Ni^{2+}-O-Mn^{4+}$ 键角的磁性演变规律. 如图23, LMNMO中 $Ni^{2+}-O-Mn^{4+}$ 的键角($\sim 138.5^\circ$)落

在了 A_2NiMnO_6 ($A = Sc, In, Y, Bi$ 或者稀土元素) [76,78–85] 家族中 AFM 对应的键角区间. 这个反常表明 LMNMO 中 A' 位 Mn^{3+} 可能在 B/B' 位 Ni^{2+}/Mn^{4+} 正交磁结构的形成中起着重要的作用.

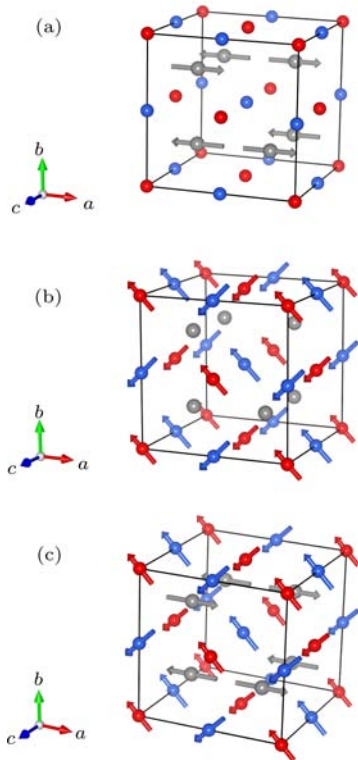


图 22 (a) A' 位 Mn^{3+} (灰色) 的 G-型 AFM 结构; (b) 由 B 位 Ni^{2+} (红色) 和 B' 位 Mn^{4+} (蓝色) 构成的正交自旋有序结构; (c) A' 位, B 位和 B' 位磁性离子构成的总的自旋结构示意图; 为了清楚起见, 结构中省去了 O 和 La 原子

Fig. 22. Schematic view of (a) the G-type AFM structure of the A' -site Mn^{3+} (gray), (b) the orthogonally ordered spin structure composed of the B -site Ni^{2+} (red) and the B' -site Mn^{4+} (blue), (c) the total spin structure composed of the A' -, B - and B' -site magnetic ions. For clarity, O and La are omitted in the structures.

为了从根本上理解 LMNMO 中不同原子位置上 TM 离子 Mn^{3+} , Ni^{2+} 和 Mn^{4+} 之间特定的自旋交换作用, 利用 3 K NPD 给出的晶体结构参数进行了 DFT 计算. 图 24 (a) 给出了 LMNMO 中 8 条最重要的磁交换路径. 其中, J_i^{eff} ($i = 1-8$) 分别对应于不同路径的有效交换积分理论值 (其中正值代表 FM 交换; 负值代表 AFM 交换). 从计算结果可以看出, 对于 A' 位平面配位的 Mn^{3+} , 最近邻 (NN) J_1^{eff} 、次近邻 (NNN) J_2^{eff} 和第三近邻 (TNN) J_3^{eff} 都支持 AFM 交换作用. 相反, 对于 B/B' 位八面体配位的 Ni^{2+}/Mn^{4+} 而言, NN $B(Ni^{2+})-B'$ (Mn^{4+}) J_4^{eff} , NNN $B(Ni^{2+})-B(Ni^{2+})$ J_5^{eff} 和 B' (Mn^{4+})- B' (Mn^{4+}) J_6^{eff} 都表现为 FM 交换作用. 这些计算

结果与磁性测量以及 NPD 给出的磁结构结果一致. 然而, 不同于 LMCO (其中 A' 位 Mn^{3+} 和 B 位 Cr^{3+} 之间的交换作用可以忽略) 的是, LMNMO 表现出强的 $A'(Mn^{3+})-B(Ni^{2+})$ J_7^{eff} 和 $A'(Mn^{3+})-B'$ (Mn^{4+}) J_8^{eff} 的 $A'-B/B'$ 位间的交换作用. 并且, 交换积分 J_7^{eff} 和 J_8^{eff} 在量级上与 NN 或 NNN 的 J_1^{eff} 和 $J_4^{eff}-J_6^{eff}$ 相当, 从而强烈表明, LMNMO 中 A' 位 Mn^{3+} 在 B/B' 位 Ni^{2+}/Mn^{4+} 正交磁结构的形成起着重要的作用. 此外, 图 24 (b) 中 DOS 计算结果给出了一个约 1.5 eV 的能隙, 这与共顶点连接的高自旋的 $Ni^{2+}O_6$ 和 $Mn^{4+}O_6$ 八面体所期望的结果一致. 此外, 在 LMNMO 中, A' 位 Mn^{3+} , B 位 Ni^{2+} 和 B' 位 Mn^{4+} 的 DOS 存在很大的重叠, 这也帮助解释了 A' 位和 B/B' 位离子之间存在强的磁交换作用的原因. 值得注意的是, LMNMO 中 Mn^{3+} , Ni^{2+} 和 Mn^{4+} 之间量级相当的交换作用 J_4^{eff} (FM), J_7^{eff} (AFM) 和 J_8^{eff} (FM) 可以形成强的几何磁阻挫 (图 24 (a)). 其中 FM 和 AFM 交换作用的相互竞争可能是导致 LMNMO 中 B/B' 位正交磁结构形成的主要原因 [86,87]. 此外, LMNMO 磁结构中强的磁阻挫最有可能解释 NPD 观测到的磁有序结构中小的自旋磁矩, 即由于磁阻挫的存在抑制了磁长程有序的完全形成. 这种情况在烧绿石结构中普遍存在 [88].

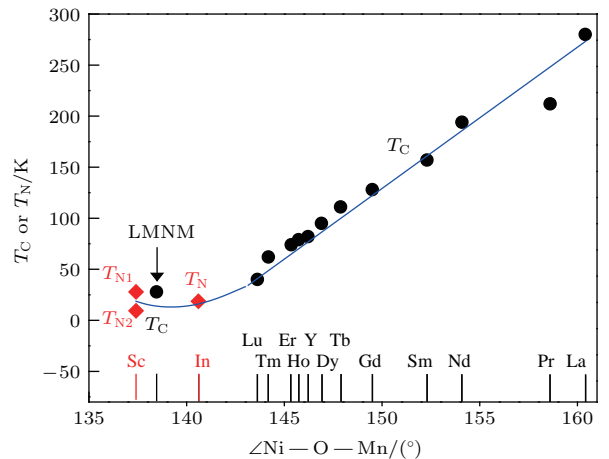


图 23 A_2NiMnO_6 家族以及 LMNMO 的磁有序温度随平均的 $Ni-O-Mn$ 键角的变化, 其中, T_N 表示 AFM 奈尔温度 (红色菱方); T_C 代表 FM 居里温度 (黑色圆); 蓝线起到对视线的引导作用

Fig. 23. Magnetic ordering temperature as a function of the average $Ni-O-Mn$ bond angle in A_2NiMnO_6 family and LMNMO. T_N , the AFM Néel temperature (red diamonds); T_C , the FM Curie temperature (black circles). The blue line is a guide for the eyes.

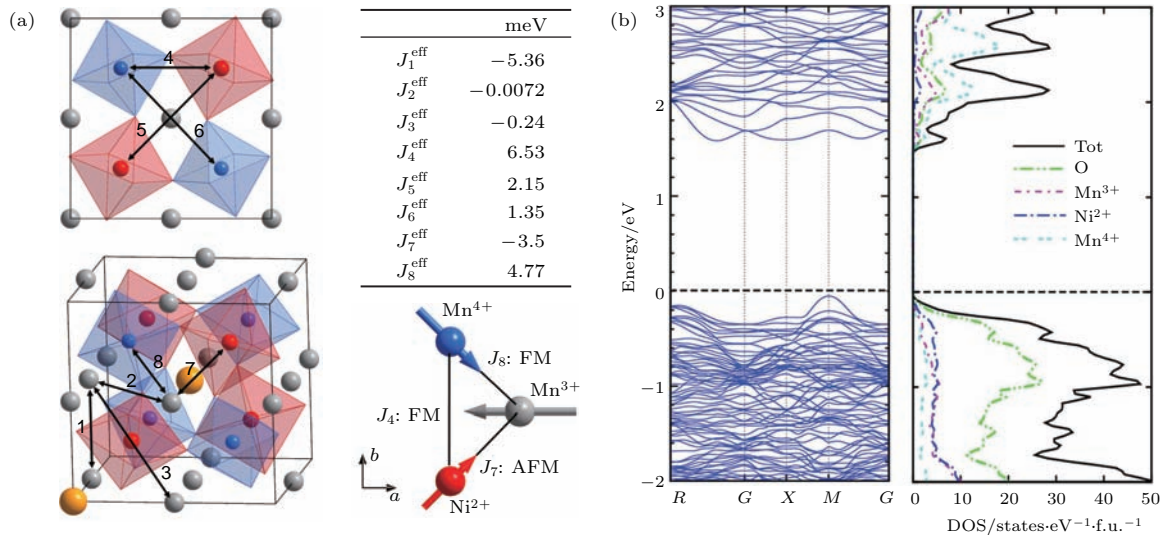


图24 (a) A' 位 Mn^{3+} (灰色), B 位 Ni^{2+} (红色) 和 B' 位 Mn^{4+} (蓝色) 离子之间磁交换路径以及磁阻挫模型示意图, 图中给出了理论计算得到的磁交换积分常数; (b) 计算得到的总的以及原子分辨的 DOS

Fig. 24. (a) Schematic view of the magnetic exchange pathways and magnetic frustration model among the A' -site Mn^{3+} (gray), B -site Ni^{2+} (red) and B' -site Mn^{4+} (blue) ions with the exchange constants determined from the theoretical calculations; (b) total and atom-resolved DOS from calculations.

综上所述, 我们利用高压高温实验条件首次获得了 A, B 位同时有序钙钛矿材料 $\text{LaMn}_3^3+\text{Ni}_2^2+\text{Mn}_2^4+\text{O}_{12}$. 该氧化物属于立方 $Pn-3$ 空间群. 由于 LMNMO 中 A' 位、 B 位和 B' 位之间存在复杂的磁交换作用, 导致 A' 位 Mn^{3+} 和 B/B' 位 $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 分别在 $T_N \sim 46$ K 和 $T_C \sim 34$ K 形成了 G-型 AFM 和正交磁有序结构. DFT 计算表明 A' 位和 B/B' 位之间存在强的磁阻挫, 从而给出了 LMNMO 中正交性磁结构形成的原因. 从而, LMNMO 成为了第一个由 A' 位磁性离子调控的 B/B' 位具有正交磁有序结构的四重钙钛矿.

5 结 论

总之, 压力作为一个平行于温度与化学组分的决定物质热力学状态的重要参数, 高压制备也已成为新型关联电子体系的重要源泉. 由于钙钛矿灵活多变的电荷组态与晶体构型, 高温高压特别适合合成 ABO_3 钙钛矿以及 A 位与/或 B 位有序钙钛矿. 在有序钙钛矿中, 多个原子位置容纳过渡金属离子, 因此除了传统的 B 位相互作用外, 也存在 A 位相互作用以及 $A-B$ 位间的相互作用, 由此导致众多新颖有趣物理现象与功能属性的出现. 本文中论及的 A 位有序钙钛矿 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 以及 A, B 位同时有序钙钛矿 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 与

$\text{LaMn}_3\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$ 均是高温高压极端条件下的产物. 在不同温度下, LMCO 始终保持立方钙钛矿结构, 空间群为 $Im-3$. 虽然这种具有反演对称中心的物质在晶体结构上不支持铁电极化, 然而由 A' 位 Mn^{3+} 与 B 位 Cr^{3+} 磁性离子共同组成的特殊自旋结构可以打破空间反演对称, 从而诱导体极化. 不同于传统的铁电相变, LMCO 的电极化来自于纯电子的贡献, 具有较大的磁电耦合效应. LMCO 是第一个被发现的具有立方晶系的钙钛矿多铁性材料, 为新型多铁材料的探索以及多铁机理的研究提供了范例. 半导体材料与(亚)铁磁材料是研究与应用非常广泛的两类材料体系, 然而如何把半导体与铁磁这两种属性集成到一个单相材料体系中, 却面临巨大的挑战. 虽然通过磁性离子掺杂可获得很多稀磁半导体, 但其铁磁居里温度往往较低, 不利于实际应用. 我们把磁性离子 Cu^{2+} 引入到钙钛矿的 A 位, 首次在高压下获得了 CCFOO. Cu^{2+} 离子的引入在原有 Fe-Os 磁相互作用基础上增加了额外较强的 Cu-Os 与 Cu-Fe 磁相互作用, 因此 CCFOO 具有远高于室温的亚铁磁居里温度 (580 K). 同时, 该体系展示了半导体电输运行行为, 室温能隙约 1 eV. 可见, CCFOO 是一个少有的新型单相高温亚铁磁半导体, 为未来先进多功能自旋电子学器件的开发提供了重要候选材料. 以往研究表明, A' 位由 Mn^{3+} 组成的有序钙钛矿, A' 位 Mn^{3+} 子晶格和 B 位磁性

子晶格往往形成两个独立的自旋有序相, 很少存在 $A'-B$ 位间的磁相互作用. 然而, 在我们获得的多重有序钙钛矿相 LMNM 中, 除了发现两个磁相变外, 也存在较强的 $A'-B$ 磁交换相互作用, 这种新颖的相互作用导致了 B 位罕见的正交磁结构的出现, 使整个体系表现出类铁磁性质. 因此, LMNM 成为第一个 A' 位由 Mn^{3+} 组成的且具有铁磁行为的有序钙钛矿.

众所周知, 利用常规条件已越来越难获得新材料, 但高压下新材料的发现正不断涌现. 而且, 高压有利于稳定某些特殊晶体结构以及一些反常化合价态, 这些新的体系往往具有新奇的物理性质与机理. 高压作为一门材料、物理、化学等交叉的学科, 尚存在巨大的未知空间等待发掘. 因此, 我们希望更多的年轻学者加入到这个研究领域, 共同探索与开发奇妙的高压世界.

感谢中国科学院物理研究所孙阳研究员、杨义峰研究员、柴一晟副研究员以及东南大学董帅教授的合作与有益讨论.

参考文献

- [1] Fu H X, Cohen R E 2000 *Nature* **403** 281
- [2] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, Rehrig P W, Hackenberger W, Park S E 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 5999
- [3] Cox D E, Noheda B, Shirane G, Uesu Y, Fujishiro K, Yamada Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 400
- [4] Panda P K 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 5049
- [5] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [6] Bersuker I B 1966 *Phys. Lett.* **20** 589
- [7] Goto T, Kimura T, Lawes G, Ramirez A P, Tokura Y 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 257201
- [8] Bednorz J G, Müller K A 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 585
- [9] Xiao G, Cieplak M Z, Gavrin A, Streitz F H, Bakhshai A, Chien C L 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 1446
- [10] Cava R J, Batlogg B, Krajewski J J, Farrow R, Rupp Jr L W, White A E, Short K, Peck W F, Kometani T 1988 *Nature* **332** 814
- [11] Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K, Nishizaki S, Fujita T, Bednorz J G, Lichtenberg F 1994 *Nature* **372** 532
- [12] Helmolt R V, Wecker J, Holzappel B, Schultz L, Samwer K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
- [13] Moritomo Y, Asamitsu A, Kuwahara H, Tokura Y 1996 *Nature* **380** 141
- [14] Tokura Y, Tomioka Y, Kuwahara H, Asamitsu A, Moritomo Y, Kasai M 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 5288
- [15] Tokura Y 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 797
- [16] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
- [17] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [18] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [19] Spaldin N A, Cheong S K, Ramesh R 2010 *Phys. Today* **63** 38
- [20] Mackenzie A P, Julian S R, Diver A J, McMullan G J, Ray M P, Lonzarich G G, Maeno Y, Nishizaki S, Fujita T 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3786
- [21] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, Keimer B, Nagaosa N, Tokura Y 2012 *Nat. Mater.* **11** 103
- [22] Calder S, Garlea V O, McMorro D F, Lumsden M D, Stone M B, Lang J C, Kim J W, Schlueter J A, Shi Y G, Yamaura K, Sun Y S, Tsujimoto Y, Christianson A D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 257209
- [23] Carter J M, Shankar V V, Zeb M A, Kee H Y 2012 *Phys. Rev. B* **85** 115105
- [24] Yan B H, Jansen M, Felser C 2013 *Nat. Phys.* **9** 709
- [25] Chen Y G, Lu Y M, Kee H Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 6593
- [26] Kobayashi K I, Kimura T, Sawada H, Terakura K, Tokura Y 1998 *Nature* **395** 677
- [27] Krockenberger Y, Mogare K, Reehuis M, Tovar M, Jansen M, Vaitheeswaran G, Kanchana V, Bultmark F, Delin A, Wilhelm F, Rogalev A, Winkler A, Alff L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 020404
- [28] Shimakawa Y, Shiraki H, Saito T 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 113702
- [29] Ramirez A P, Subramanian M A, Gardel M, Blumberg G, Li D, Vogt T, Shapiro S M 2000 *Solid State Commun.* **115** 217
- [30] Long Y W, Hayashi N, Saito T, Azuma M, Muranaka S, Shimakawa Y 2009 *Nature* **458** 60
- [31] Long Y W, Kawakami T, Chen W T, Saito T, Watanuki T, Nakakura Y, Liu Q Q, Jin C Q, Shimakawa Y 2012 *Chem. Mater.* **24** 2235
- [32] Long Y W, Saito T, Tohyama T, Oka K, Azuma M, Shimakawa Y 2009 *Inorg. Chem.* **48** 8489
- [33] Long Y W, Shimakawa Y 2010 *New J. Phys.* **12** 063029
- [34] Yamada I, Etani H, Tsuchida K, Marukawa S, Hayashi N, Kawakami T, Mizumaki M, Ohgushi K, Kusano Y, Kim J, Tsuji N, Takahashi R, Nishiyama N, Inoue T, Irifune T and Takano M 2013 *Inorg. Chem.* **52** 13751
- [35] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [36] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [37] Katsura H, Nagaosa N, Balatsky V 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 057205
- [38] Sergienko I A, Dagotto E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094434
- [39] Sergienko I A, Sen C, Dagotto E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 227204
- [40] Mostovoy M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 067601
- [41] Wang X, Chai Y S, Zhou L, Cao H B, Cruz C D, Yang J Y, Dai J H, Yin Y Y, Yuan Z, Zhang S J, Yu R Z, Azuma M, Shimakawa Y, Zhang H M, Dong S, Sun Y, Jin C Q, Long Y W 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 087601

- [42] Long Y W, Saito T, Mizumaki M, Agui A, Shimakawa Y 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 16244
- [43] Tokura Y, Seki S, Naoto N 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 076501
- [44] Arima T 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 073702
- [45] Iyama A, Kimura T 2013 *Phys. Rev. B* **87** 180408
- [46] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnár S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [47] Awschalom D D, Flatte M E, Samarth N 2002 *Sci. Am.* **286** 66
- [48] Dietl T 2010 *Nat. Mater.* **9** 965
- [49] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [50] Zeng Z, Greenblatt M, Subramanian M A, Croft M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3164
- [51] Alonso J A, Sánchez-Benítez J, de Andrés A, Martínez-Lope M J, Casais M T, Martínez J L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2623
- [52] Takata K, Yamada I, Azuma M, Takano M, Shimakawa Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 024429
- [53] Deng H S, Liu M, Dai J H, Hu Z W, Kuo C Y, Yin Y Y, Yang J Y, Wang X, Zhao Q, Xu Y J, Fu Z M, Cai J W, Guo H Z, Jin K J, Pi T W, Soo Y L, Zhou G H, Cheng J G, Chen K, Ohresser P, Yang Y F, Jin C Q, Tjeng L H, Long Y W 2016 *Phys. Rev. B* **94** 024414
- [54] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, Luitz J 2002 *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna: Technische Universität Wien)
- [55] Byeon S H, Lufaso M W, Parise J B 2003 *Chem. Mater.* **15** 3798
- [56] Brown I D, Altermatt D 1985 *Acta Cryst. B* **41** 244
- [57] Brese N E, O'Keeffe M 1991 *Acta Cryst. B* **47** 192
- [58] Hollmann N, Hu Z, Maignan A, Gunther A, Jang L Y, Tanaka A, Lin H J, Chen C T, Thalmeier P, Tjeng L H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155122
- [59] Huang M J, Deng G, Chin Y Y, Hu Z, Cheng J G, Chou F C, Conder K, Zhou J S, Pi T W, Goodenough J B, Lin H J, Chen C T 2013 *Phys. Rev. B* **88** 014520
- [60] Hauptrecht T, Sutarto R, Haverkort M W, Ott H, Tanaka A, Hsieh H H, Lin H J, Chen C T, Hu Z, Tjeng L H 2010 *Phys. Rev. B* **82** 035120
- [61] Paul A K, Jansen M, Yan B, Felser C, Reehuis M, Abdala P M 2013 *Inorg. Chem.* **52** 6713
- [62] Senn M S, Chen W T, Saito T, García-Martín S, Attfield J P, Shimakawa Y 2014 *Chem. Mater.* **26** 4832
- [63] Prodi A, Gilioli E, Cabassi R, Bolzoni F, Licci F, Huang Q Z, Lynn J W, Affronte M, Gauzzi A, Marezio M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 085105
- [64] Yin Y Y, Liu M, Dai J H, Wang X, Zhou L, Cao H B, Cruz C D, Chen C T, Xu Y J, Shen X, Yu R C, Alonso J A, Muñoz A, Yang Y F, Jin C Q, Hu Z W, Long Y W 2016 *Chem. Mater.* **28** 8988
- [65] Byeon S H, Lee S S, Parise J B, Woodward P M, Hur N H 2005 *Chem. Mater.* **17** 3552
- [66] Byeon S H, Lee S S, Parise J B, Woodward P M 2006 *Chem. Mater.* **18** 3873
- [67] Chen W T, Mizumaki M, Saito T, Shimakawa Y 2013 *Dalton Trans.* **42** 10116
- [68] Chen W T, Mizumaki M, Seki H, Senn M S, Saito T, Kan D, Attfield J P, Shimakawa Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 4909
- [69] Prodi A, Gilioli E, Gauzzi A, Lolzoni F, Marezio M, Bolzoni F, Huang Q, Ssntoro A, Lynn J W 2004 *Nat. Mater.* **3** 48
- [70] Inaguma Y, Tanaka K, Tsuchiya T, Mori D, Katsumata T, Ohba T, Hiraki K, Takahashi T, Saitoh H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 16920
- [71] Hu Z, Mazumdar C, Kaindl G, de Groot F M F, Warda S A, Reinen D 1998 *Chem. Phys. Lett.* **297** 321
- [72] Hu Z, Golden M S, Fink J, Kaindl G, Warda S A, Reinen D, Mahadevan P, Sarma D D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3739
- [73] Tohyama T, Saito T, Mizumaki M, Agui A, Shimakawa Y 2010 *Inorg. Chem.* **49** 2492
- [74] Kim D H, Lee E, Kim H W, Kolesnik S, Dabrowski B, Kang C J, Kim M, Min B I, Lee H K, Kim J Y, Kang J S 2015 *Phys. Rev. B* **91** 075113
- [75] Azuma M, Takata K, Saito T, Ishiwata S, Shimakawa Y, Takano M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 8889
- [76] Rogado N S, Li J, Sleight A W, Subramanian M A 2005 *Adv. Mater.* **17** 2225
- [77] Toyoda M, Saito T, Yamauchi K, Shimakawa Y, Oguchi T 2015 *Phys. Rev. B* **92** 014420
- [78] Yi W, Princep A J, Guo Y F, Johnson R D, Khalyavin D, Manuel P, Senyshyn A, Presniakov I A, Sobolev A V, Matsushita Y, Tanaka M, Belik A A, Boothroyd A T 2015 *Inorg. Chem.* **54** 8012
- [79] Wei Y, Liang Q F, Matsushita Y, Tanaka M, Belik A A 2013 *Inorg. Chem.* **52** 14108
- [80] Asai K, Fujiyoshi K, Nishimori N, Satoh Y, Kobayashi Y, Mizoguchi M 1998 *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 4218
- [81] Booth R J, Fillman R, Whitaker H, Nag A, Tiwari R M, Ramanujachary K V, Gopalakrishnan J, Lofland S E 2009 *Mater. Res. Bull.* **44** 1559
- [82] Manna K, Bera A K, Jain M, Elizabeth S, Yusuf S M, Anil Kumar P 2015 *Phys. Rev. B* **91** 224420
- [83] Retuerto M, Muñoz Á, Martínez-Lope M J, Alonso J A, Mompeán F J, Fernández-Díaz M T, Sánchez-Benítez J 2015 *Inorg. Chem.* **54** 10890
- [84] Nhalil H, Nair H S, Kumar C M N, Strydom A M, Elizabeth S 2015 *Phys. Rev. B* **92** 214426
- [85] Sánchez-Benítez J, Martínez-Lope M J, Alonso J A, García-Muñoz J L 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 226001
- [86] Kajimoto R, Mochizuki H, Yoshizawa H, Shintani H, Kimura T, Tokura Y 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 2430
- [87] Saito T, Toyoda M, Ritter C, Zhang S B, Oguchi T, Attfield J P, Shimakawa Y 2014 *Phys. Rev. B* **90** 214405
- [88] Gardner J S, Gingras M J P, Greedan J E 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 53

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

High-pressure synthesis and special physical properties of several ordered perovskite structures*

Yin Yun-Yu¹⁾ Wang Xiao¹⁾ Deng Hong-Shan¹⁾ Zhou Long¹⁾
 Dai Jian-Hong¹⁾ Long You-Wen^{1)2)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China*)

(Received 17 January 2017; revised manuscript received 18 January 2017)

Abstract

Strongly correlated electronic systems with ABO_3 perovskite and/or perovskite-like structures have received much attention. High pressure is an effective method to prepare perovskites, in particular A -site and/or B -site ordered perovskites. In these ordered perovskites, both A and B sites can accommodate transition-metal ions, giving rise to multiple magnetic and electrical interactions between A - A , B - B , and A - B sites. The presence of these new interactions can induce a wide variety of interesting physical properties. In this review paper, we will introduce an A -site ordered perovskite with chemical formula $AA'_3B_4O_{12}$ and two A - and B -site ordered perovskites with chemical formula $AA'_3B_2B'_2O_{12}$. All of these compounds can be synthesized only under high pressure. In the A -site ordered $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ with cubic perovskite structure, magnetoelectric multiferroicity with new multiferroic mechanism is found to occur. This is the first observation of multiferroicity appearing in cubic perovskite, thereby opening the way to exploring new multiferroic materials and mechanisms. In the A - and B -site ordered perovskite $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$, a high ferrimagnetic Curie temperature is observed to be around 580 K. Moreover, this compound exhibits semiconducting conductivity with an energy band gap of about 1 eV. The $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ thus provides a rare single-phase ferrimagnetic semiconductor with high spin ordering temperature well above room temperature as well as considerable energy band gap. Moreover, theoretical calculations point out that the introducing of A' -site Cu^{2+} magnetic ions can generate strong Cu-Fe and Cu-Os spin interactions. As a result, this A - and B -site ordered perovskite has a much higher Curie temperature than that of the B -site only ordered perovskite $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$ (~ 320 K). In addition, we also for the first time prepare another A - and B -site ordered perovskite $\text{LaMn}_3\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$. In the reported ordered perovskites with Mn^{3+} at the A' site, the A' - B intersite spin interaction is usually negligible. In our $\text{LaMn}_3\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$, however, there exists the considerable A' - B interaction, which is responsible for the rare formation of B -site orthogonal spin structure with net ferromagnetic moment.

Keywords: high-pressure synthesis, ordered perovskite, multiferroicity, spin ordering

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.66.030201

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2014CB921500), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574378), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB07030300).

† Corresponding author. E-mail: ywlong@iphy.ac.cn