

$(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 陶瓷合成及其光电性能

黄禹田 王煜 朱敏敏 吕婷 杨洪春 李翔 王秀章 刘美凤 李少珍

$(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ceramics and their photo-electric characteristics

Huang Yu-Tian Wang Yu Zhu Min-Min Lü Ting Yang Hong-Chun Li Xiang Wang Xiu-Zhang Liu Mei-Feng Li Shao-Zhen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 154203 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180954

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180954>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Cu₂O/ZnO 氧化物异质结太阳能电池的研究进展](#)

Progress of Cu₂O/ZnO oxide heterojunction solar cells

物理学报.2018, 67(11): 118401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172037>

[湿度环境下钙钛矿太阳能电池薄膜微结构演化的同步辐射原位实时研究](#)

An in-situ real time study of the perovskite film micro-structural evolution in a humid environment by using synchrotron based characterization technique

物理学报.2017, 66(1): 018401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.018401>

[ZnO 电子传输层对于反型结构聚合物太阳能电池光浴效应的影响](#)

Effect of ZnO electron-transport layer on light-soaking issue in inverted polymer solar cells

物理学报.2015, 64(8): 088401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.088401>

[高效率钙钛矿太阳能电池发展中的关键问题](#)

Key issues in highly efficient perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404>

[有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展](#)

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405>

多铁性: 物理、材料及器件专题

 $(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 陶瓷合成及其光电性能*黄禹田^{1) #} 王煜^{2) #} 朱敏敏¹⁾ 吕婷¹⁾ 杨洪春³⁾ 李翔²⁾ 王秀章²⁾
刘美凤^{2) †} 李少珍^{1) ‡}

1) (湖北理工学院数理学院, 黄石 435003)

2) (湖北师范大学先进材料研究院, 黄石 435002)

3) (湖北理工学院材料科学与工程学院, 黄石 435003)

(2018年5月14日收到; 2018年6月13日收到修改稿)

为了寻求新的非常规多铁性材料, 采用固相合成方法制备具有 Ruddlesden-Popper 结构的 $(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ (SSO+CMO) ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 系列陶瓷. 通过 X 射线衍射、紫外可见光谱和磁性测量, 发现 SSO+CMO 陶瓷为单一正交相结构, 空间群为 $A2_1am$. 随着掺杂量 x 的增加, 样品的晶胞参数和体积相应地减小; 在室温不同频率下, 样品的介电常数和介电损耗随着频率增加而减小, 且在 $x = 0.1$ 时有弱的铁磁性.

关键词: $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, 介电性能, 磁性

PACS: 42.70.Mp, 77.84.Cg, 87.64.Bx, 64.70.K-

DOI: 10.7498/aps.67.20180954

1 引言

在工程技术应用中, 晶体材料具有多种特性, 如材料的热电、热及电导特性, 一般这些性能会同时存在^[1]. 但是, 引起这些性能的化学条件相互排斥时, 材料的合成就显得异常困难^[2]. 众所周知, 多铁性单相材料既要有铁电极化 (P), 又要有剩余净磁矩 (M), 这对新材料来说是一项巨大的挑战^[3,4].

对于第 I 类多铁性中铁电极化主要是来自于晶格畸变导致中心对称模的破缺, 而磁性离子因为存在 d 层电子会抑制这种破缺, 因而极化与自旋耦合关联很弱, 它们之间的电磁互控也都较弱. 对于第 II 类多铁性中铁电极化来自于特定自旋序中自旋-轨道耦合 (spin orbit coupling)/自旋-晶格耦合 (spin lattice coupling) 导致的晶格中心对称破

缺. 因此, 从根源上来说得从晶格畸变导致晶格中心对称破缺的图像上来实现. 换句话说, 调控晶格畸变既可以调控极化也可以调控自旋构型, 这应该是磁性氧化物中产生铁电极化与磁性的本质^[5,6]. 因此, 有效地将铁电性和磁性相结合对多铁材料的应用和磁电调控效应是条有效的途径^[4]. 它能够克服铁电慢写、磁的随机存储特性, 极有可能开启四种存储状态.

因此, 寻找有效的多铁性材料是目前面临的艰巨任务. 2011年, Benedek 和 Fennie^[7] 对 Ruddlesden-Popper (RP) 327 层状钙钛矿氧化物 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ (CMO) 与 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 开展了理论研究. 理论研究表明: 非常规铁电性来源于氧八面体的旋转和倾斜, 其物理机制与非磁性的 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格诱发铁电性类似^[8]. 值得注意的是, 在实验上制备出 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶, 通过系统的研究, 它

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51302074, 11704109)、国家自然科学基金 (批准号: 11374147) 和湖北省教育厅青年项目 (批准号: Q20172501) 资助的课题.

共同第一作者

† 通信作者. E-mail: lmfeng1107@hbnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: origen2003@126.com

们的铁电性与理论预言相符合。

2016年, Cheong 课题组^[9]报道了另一种新型 RP 材料 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 。研究表明: $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 具有非中心对称的空间群 $A2_1am$, 光学带隙有 4.13 eV, 具有良好的绝缘性。同时, 该材料在室温下呈现良好的铁电性, 该研究结果为无铅铁电材料的应用提供了新的途径。值得指出的是, $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 没有磁性, 从多铁性材料磁电耦合的角度来评估依然是一个缺点。另一种具有 RP 结构的 CMO 材料, 虽然表现出良好的磁性, 但由于其电子结构特点, 在高温区间绝缘性不好, 实验中一直没有探测到本征的铁电回线^[7]。综合分析上述 RP 材料的物性特点, $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的劣势正好可与 CMO 材料优势互补, 为寻找高性能的多铁性材料提供了机会。

因此, 我们以 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 与 CMO 作为母体材料, 利用固相反应法设计合成 $(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ (SSO+CMO) ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 化合物体系, 系统地研究了不同掺杂量对晶体结构和材料性能的影响。

2 实验

采用传统的固相反应法制备 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷样品, 将高纯的 SrCO_3 , SnO_2 , CaCO_3 和 MnO_2 按预定的化学计量比进行配料, 以乙醇为球磨介质在行星球磨机上球磨 24 h 使原料混合均匀, 烘干后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 1100°C 预烧 24 h; 进行两次球磨, 烘干后在 15 MPa 下压制成直径为 13 mm、厚度 1 mm 的圆片, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 1400°C 烧结 24 h, 得到高质量的 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10,$

0.15, 0.20) 陶瓷样品。然后, 将烧结成型的样品打磨至厚 0.4 mm, 涂 Ag 电极, 在 830°C 烧银 15 min。

采用日本理学 Rigaku 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 对样品进行物相分析; 并且用 Rietveld 方法对各成分样品的 XRD 图样进行精修, 得到较精确的结构参数。用紫外可见光谱仪测试样品的带隙。在超导量子干涉仪上测试了室温下样品的磁滞回线。用 Agilent 4294A 的介电阻抗分析仪测量不同频率 (100 Hz—1 MHz) 的介电谱。

利用紫外-可见漫反射光谱在室温采集了 200—800 nm 波长范围内样品的紫外可见光谱数据, 利用 $E_g = 1240/\lambda_g$ eV 函数对光谱数据进行了分析。

3 结果与讨论

3.1 SSO+CMO 晶体结构演变

图 1 (a) 为 1400°C 烧结 24 h 的 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷样品的 XRD 图谱。从图 1 (a) 可以看出: 所制备的陶瓷样品是单一的正交相结构。随着掺杂量 x 增加, 样品的衍射峰向高角度偏移, 此现象说明样品的面间距在减小, 与 CMO 中 Ca^{2+} , Mn^{2+} 替代时离子半径相对较小正好符合。为了进一步分析 CMO 的含量对样品晶格结构引起的变化规律, 并利用 Rietveld 方法对 1400°C 烧结 24 h 的样品 XRD 图谱进行精修, 其中 R_p 是全谱因子, R_{wp} 加权的全谱因子; χ^2 是拟合因子。SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 精修结果如图 2 所示, 样品相关的拟合参数列于表 1。

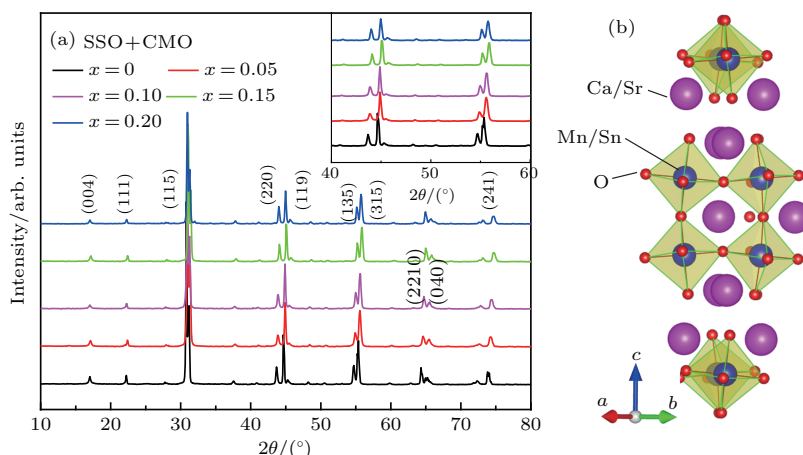


图 1 (a), (b) 分别是 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的 XRD 图谱和 SSO+CMO 结构示意图
Fig. 1. (a) and (b) show XRD patterns of SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) and structure sketch of SSO+CMO.

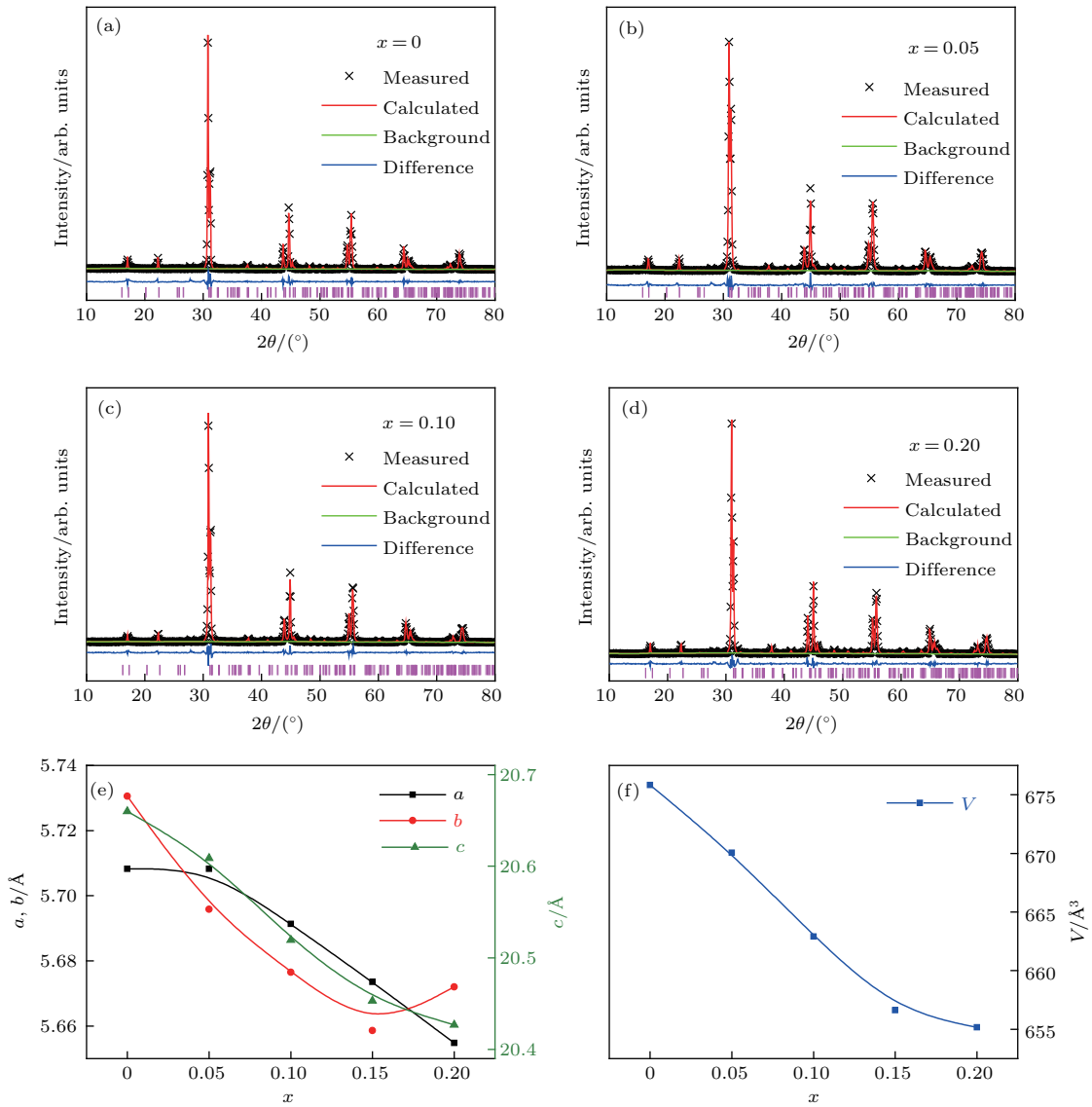


图2 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的精修图谱及晶胞参数和体积随着掺杂变量的变化

Fig. 2. Rietveld graphs of SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) and the variations of cell and volume with doping content x , respectively.

表1 SSO+CMO 的精修参数

Table 1. Rietveld parameters of SSO+CMO.

掺杂量 x	R_{wp}	R_p	χ^2
0	0.0832	0.0642	1.755
0.05	0.0843	0.0652	1.800
0.10	0.0848	0.0653	1.818
0.15	0.0848	0.0653	1.818
0.20	0.0848	0.0653	1.818

以上实验结果说明在 $0 \leq x \leq 0.2$ 范围内, SSO+CMO 是非中心对称的极性空间群 $A2_1am$. 与此同时, 可以看到随着掺杂量 x 的增加, 样品的

晶格常数与晶胞体积依次减小, 主要是因为 Ca^{2+} 离子半径和 Mn^{4+} 离子半径分别比 Sr^{2+} 离子半径和 Sn^{4+} 离子半径要小.

3.2 紫外-可见漫反射光谱

图3 给出了 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 24 h 的 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷的禁带宽度, 是利用紫外可见光漫反射测量的吸光度与波长数据图, 采用截线法得到吸收波长阈值 λ_g (nm), 计算公式为 $E_g = 1240/\lambda_g$. 经过计算拟合可知, 随着掺杂量 x 的增加, 样品的禁带宽度由 4.69 eV 逐渐减小到 2.72 eV. 因 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 具有非中心对称的空间

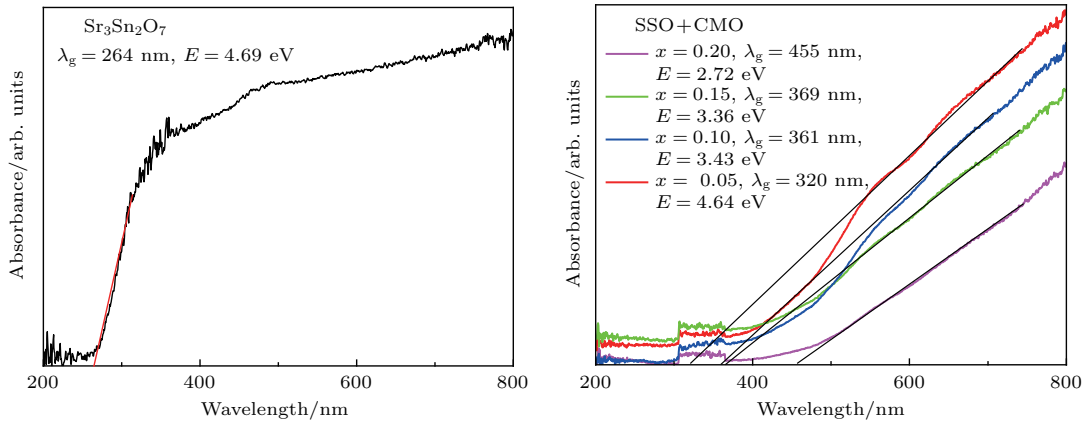


图3 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷的禁带宽度

Fig. 3. Electric band of SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) bulk.

群 $A2_1am$, 光学带隙有 4.13 eV, 具有良好的绝缘性. 而 CMO 材料, 虽然具有良好的磁性, 但由于电子结构特点, 其光学带隙有 2.13 eV. 因此, 当将二者混合成固溶体后, 样品的禁带宽度趋于二者之间, 而且随着 CMO 含量的增加, 固溶体的禁带宽度有减小的趋势, 这种变化与超碱金属会导致 $Be_{12}O_{12}$ 的 E_g 减小的机理类似^[10]. 为寻找合适的室温多铁性材料提供了一个间接的证据.

3.3 样品的介电特性

图 4(a) 和图 4(b) 是 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷在室温下, 介电常数与损耗随测试频率的变化. 分析可知材料的介电常数和损耗都是随着频率的增加而减小, 随着掺杂量的不同, 曲线的变化形式基本一致. 若要测得样品的室温铁电性, 样品的质量还有待改善.

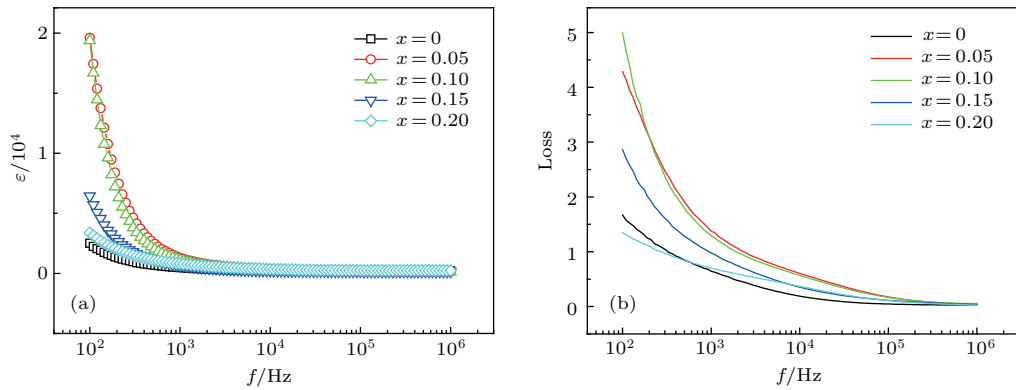


图4 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷的 (a) 介电常数和 (b) 介电损耗随频率的变化

Fig. 4. Variations of (a) dielectric and (b) loss of SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) bulk with the change of frequency.

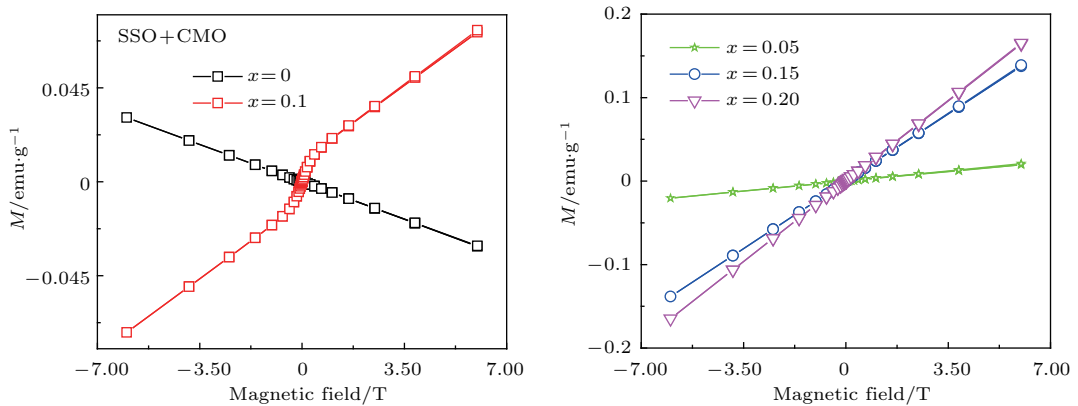


图5 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的磁性 ($1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$)

Fig. 5. Magnetic property of SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$).

3.4 样品的磁性

1400 °C 烧结 24 h 的 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的室温磁性如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 室温时 SSO 呈抗磁性; 当 $x = 0.05$ 时, SSO+CMO 由抗磁性转变为顺磁性. 这主要是增加了 CMO 的含量, 其中 Mn^{4+} 离子替代无磁性的 Sn^{4+} 所致, 且 Mn^{4+} 为高自旋态. 随着 CMO 含量增至 $x = 0.10$ 时, 样品呈现较弱的铁磁性. 根据理论估算, 在反铁磁背景中因自旋倾斜, Mn 的净磁矩为 $0.045 \mu_B/Mn$, 远大于本文中 Mn 的净磁矩约 $10^{-9} \mu_B/Mn$ [11]. 随着掺杂量 x 继续增大, 样品又转变为顺磁性, 此时, 固溶体的磁性更接近于纯相 CMO 的磁性 [12].

4 结 论

本文采用高温固相法合成了纯相 RP 结构 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷样品, 为正交相结构. 随着 CMO 掺杂量的增加, 样品的晶胞参数、晶胞体积和禁带宽度都有减小趋势. 样品在室温不同频率下, 其介电常数和介电损耗随着频率增加而减小. SSO 在室温呈现抗磁性, 随着 CMO 含量增加, 依次转变为抗磁性、顺磁性、弱铁磁性和顺磁性, 且当 $x = 0.1$ 时, 样品呈现弱铁磁

性. 所以, 本文为挑选室温 RP 结构多铁性陶瓷提供了实验依据.

参考文献

- [1] Scott J F, Paz de Araujo C A 1989 *Science* **246** 1400
- [2] Prinz G A 1998 *Science* **282** 1660
- [3] 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
- [4] Zutic I, Fabian J, das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [5] 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
- [6] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [7] Benedek N A, Fennie C J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107204
- [8] Bousquet E, Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, Hermet P, Gariglio S, Triscone J M, Ghosez P 2008 *Nature* **452** 732
- [9] Wang Y Z, Huang F T, Luo X, Gao B, Cheong S W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601288
- [10] Toosi A R, Shamlouei H R, Hesari A M 2016 *Chin. Phys. B* **25** 094220
- [11] Lobanov M V, Li S W, Greenblatt M 2003 *Chem. Mater.* **15** 1302
- [12] Zhu W K, Pi L, Huang Y J, Tan S, Zhang Y H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 192407

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

$(1 - x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ceramics and their photo-electric characteristics*

Huang Yu-Tian^{1)#} Wang Yu^{2)#} Zhu Min-Min¹⁾ Lü Ting¹⁾ Yang Hong-Chun³⁾
 Li Xiang²⁾ Wang Xiu-Zhang²⁾ Liu Mei-Feng^{2)†} Li Shao-Zhen^{1)‡}

1) (School of Mathematics and Physics, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China)

2) (Institute for Advanced Materials, Hubei Normal University, Huangshi 435002, China)

3) (School of Materials Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China)

(Received 14 May 2018; revised manuscript received 13 June 2018)

Abstract

In order to obtain new hybrid improper ferroelectricity, the $(1 - x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples each with a Ruddlesden-Popper phase are prepared by the conventional solid-state reaction method. The phase purity is characterized by X-ray diffraction through using the GSAS refinement. The results indicate that $(1 - x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ sample has an orthorhombic structure and its cell constants decrease with content x increasing. At room temperature, the dielectric constant decreases with frequency increasing. $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ exhibits diamagnetism. With increasing the content of $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, the sample presents diamagnetism, paramagnetism, weak ferromagnetic and paramagnetism in sequence. And the sample with $x = 0.1$ has a weak ferromagnetic property. All these pave a way for selecting Ruddlesden-Popper multiferroic materials.

Keywords: $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, dielectric property, magnetic property

PACS: 42.70.Mp, 77.84.Cg, 87.64.Bx, 64.70.K-

DOI: [10.7498/aps.67.20180954](https://doi.org/10.7498/aps.67.20180954)

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51302074, 11704109), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374147), and the Research Project of Hubei Provincial Department of Education, China (Grant No. Q20172501).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: lmfeng1107@hbnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: origen2003@126.com