

Ruddlesden-Popper 结构杂化非本征铁电体及其多铁性

刘小强 吴淑雅 朱晓莉 陈湘明

Hybrid improper ferroelectricity and multiferroic in Ruddlesden-Popper structures

Liu Xiao-Qiang Wu Shu-Ya Zhu Xiao-Li Chen Xiang-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157503 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180317

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180317>

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

四方相多铁 BiMnO_3 电控磁性的理论研究

Theoretical study on magnetoelectric effect in multiferroic tetragonal BiMnO_3

物理学报.2018, 67(15): 157511 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180946>

基于磁电耦合效应的基本电路元件和非易失性存储器

Fundamental circuit element and nonvolatile memory based on magnetoelectric effect

物理学报.2018, 67(12): 127501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.127501>

引入界面耦合系数的长片型磁电层状复合材料的等效电路模型

Equivalent circuit model for plate-type magnetoelectric laminate composite considering an interface coupling factor

物理学报.2018, 67(2): 027501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172080>

基于能量转换原理的磁电层合材料低频磁电响应分析

Low frequency magnetoelectric response analysis of magnetoelectric laminate material based on energy conversion principle

物理学报.2014, 63(20): 207501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207501>

多铁材料 HoMnO_3 中光学吸收和畸变驱动的第一性原理研究

Research on optical absorption and distortion driving in multiferroic HoMnO_3 from the first principles

物理学报.2013, 62(12): 127502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.127502>

多铁性: 物理、材料及器件专题

Ruddlesden-Popper 结构杂化非本征铁电体及其多铁性*

刘小强 吴淑雅 朱晓莉 陈湘明†

(浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

(2018年2月9日收到; 2018年3月13日收到修改稿)

杂化非本征铁电性是指在具有钙钛矿结构单元的金属氧化物中由氧八面体面内旋转和面外倾侧耦合诱导出的二阶铁电序, 其有望在室温强磁电耦合多铁性材料中获得重要应用, 并将极大地拓展铁电体物理学的内涵和外延. 本文在阐述杂化非本征铁电性物理起源及其内禀电控磁性的基础上, 总结了有关 Ruddlesden-Popper 结构杂化非本征铁电体及多铁性的主要研究进展与面临的挑战, 并展望了发展方向.

关键词: 多铁性, 杂化非本征铁电性, 氧八面体倾转, Ruddlesden-Popper 结构

PACS: 75.85.+t, 77.80.-e, 77.80.B-

DOI: 10.7498/aps.67.20180317

1 引言

铁电体是指具有可被电场翻转的自发极化的极性材料, 广泛应用于压电元件、非易失性存储器、固态制冷以及太阳能电池等方面^[1,2]. 磁电多铁性材料则是指同时具有铁电性和(反)铁磁性, 并具有磁电耦合效应的材料, 其在自旋电子学、微弱磁场探测以及低功耗多态高密度存储等领域有着广阔的应用前景^[3-5]. 目前, 单相多铁性材料还面临种种困难和挑战. 这是因为传统铁电性来源于金属离子与周围氧离子之间杂化形成的赝扬-特勒(pseudo Jahn-Teller)效应, 而该效应要求金属离子一般是具有空d轨道的离子, 如 Ti^{4+} 等. 相反, 铁磁或反铁磁性则要求具有非空d轨道的离子. 从电子构型来看, 铁电性和(反)铁磁性是相互排斥的^[6]. 因此, 在多铁性材料研究初期, 只发现了 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 等极少数单相化合物具有低温多铁性^[5]. 直到2003年, $BiFeO_3$ 外延薄膜制备与磁电耦合的表征以及 $TbMnO_3$ 中巨大磁电耦合效

应的发现, 单相多铁性材料才真正引起凝聚态物理与材料科学领域的普遍关注^[5,7-15]. 以 $BiFeO_3$ 为代表的第I类多铁性材料虽然具有室温铁电和(反)铁磁性共存与大铁电极化的优点, 但磁电耦合效应微弱. 而正交结构 $TbMnO_3$ 等第II类多铁性材料的铁电极化源自特定的磁结构, 故而显示出很强的磁电耦合效应. 其问题是铁电极化微弱, 比正常铁电体低4个数量级, 更严重的问题是其铁电与磁转变温度远低于室温^[4,5,8].

为了避免电子构型排斥的出现, Young等^[16]提出了利用非本征铁电性来解决室温多铁性材料面临的问题. 在 $BaTiO_3$ 等经典铁电材料中, 铁电极化源于 TiO_6 八面体中 Ti^{4+} 偏离氧八面体中心的位移, 其自发极化的出现能够完全表征从顺电到铁电相变的所有对称性变化, 这是本征铁电性. 本征铁电性是由赝扬-特勒效应引起的, 需要与磁性相排斥的电子构型, 故难以形成单相多铁性材料. 而非本征铁电体中的自发极化是由其他非极性畸变诱导出的, 故自发极化的出现不能够完全描述相变过程中的所有对称性变化. 同时, 其相变是由非

* 国家自然科学基金(批准号: 51332006, 51772266)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xmchen59@zju.edu.cn

极性畸变引起的, 因此其电子构型没有上述本征铁电体的要求, 这就避免了与磁性电子构型的排斥, 故有望容易获得单相多铁性材料. 而最近提出的杂化非本征铁电性 (hybrid improper ferroelectricity, HIF) 不仅能更加容易地实现铁电性和磁性的共存, 还有望实现内禀的电控磁特性. 因此, 可望获得具有强磁电耦合的室温多铁性材料^[17].

本文在阐述 HIF 物理模型的基础上, 总结了有关 Ruddlesden-Popper (R-P) 结构杂化非本征铁电体及其多铁性的主要研究进展, 分析了其面临的主要挑战与发展前景.

2 HIF 的物理模型

在简单钙钛矿 ABO_3 中, 当 A, B 位离子的半径合适时, 即其许容因子 (tolerant factor) 接近 1 时 (如 $BaTiO_3$, 室温空间群为 $P4mm$), BO_6 八面体不会出现旋转 (rotation) 或倾侧 (tilt). 而随着许容因子的降低, 为了保持结构的稳定性, BO_6 八面体将出现旋转或倾侧, 如 $CaTiO_3$ (室温空间群为 $Pbnm$). 特别是在钙钛矿及类钙钛矿中, 如果同时存在 $a^0a^0c^+$ 和 $a^-a^-c^0$ 两种氧八面体的倾转模式, 将导致 A 位离子出现反铁畸变位移, 且相邻层的位移方向相反^[16-19]. 在简单钙钛矿 ABO_3 中, 由

于 A 位离子是相同的, 相邻层的反铁畸变位移相互抵消, 最终形成非极性的结构. 最典型的例子便是 $CaTiO_3$, 其结构为非极性正交 $Pbnm$ 相. 而在 A 位离子有序的双钙钛矿结构中, 相邻层 A 位离子不同, 其反铁畸变位移不一致, 单胞内的位移不能完全抵消, 从而形成了铁电位移^[19,20]. 典型的例子是 $NaLaMnWO_6$, 其结构为极性的单斜 $P2_1$ 相^[21]. 以上形成的就是 HIF, 而之所以称之为杂化, 是因为两种氧八面体的倾转模式可以在不同的温度下冻结^[17]. 从以上的分析可知, HIF 仅出现在 A 位有序的钙钛矿材料中, 而 A 位有序在钙钛矿化合物并不常见, 这就极大地限制了 HIF.

层状钙钛矿结构是钙钛矿结构的重要拓展, 其主要包含以下 3 类^[22]: Dion-Jacobson 结构 (D-J 结构, 通式为 $[A'(A_{n-1}B_nO_{3n+1})]$), R-P 结构 (通式为 $[A'_2(A_{n-1}B_nO_{3n+1})]$) 和 Aurivillius 结构 (通式为 $[Bi_2O_2(A_{n-1}B_nO_{3n+1})]$), 具体结构如图 1 所示. 层状钙钛矿是由 n 层钙钛矿和单层岩盐层 (D-J 结构) 或双层岩盐层 (R-P 结构) 或 Bi_2O_2 层 (Aurivillius 结构) 沿着 $[001]$ 方向排布而成. 当 $n = \infty$ 时, 层状钙钛矿转变为钙钛矿结构. 岩盐层或 Bi_2O_2 层的插入打破了原来的对称性, 可以移除在 B 位上的对称中心, 从而有望形成极性对称群. 研究者们很早就 在 Aurivillius 结构中发现了铁电

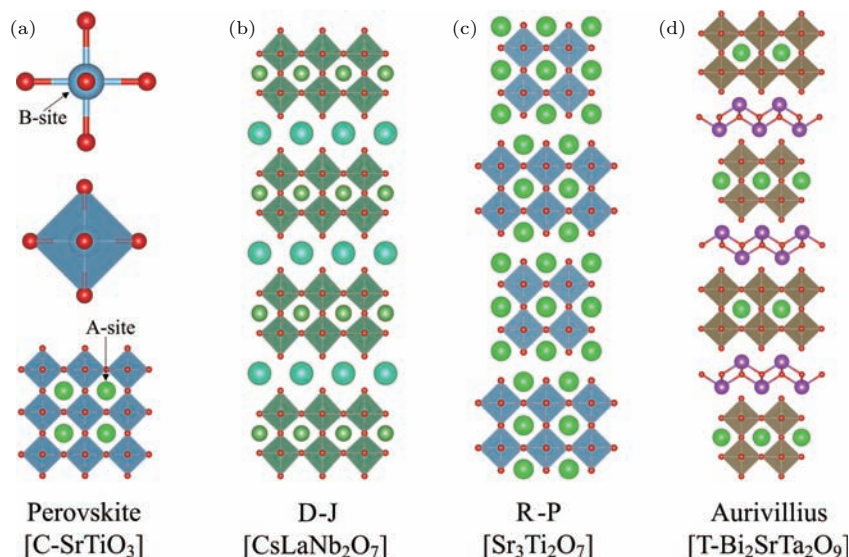


图 1 钙钛矿及典型层状钙钛矿结构示意图 (a) 简单钙钛矿结构立方 $SrTiO_3$; (b) $n=2$, D-J 结构 $CsLaNb_2O_7$; (c) $n=2$, R-P 结构 $Sr_3Ti_2O_7$; (d) $n=2$, Aurivillius 结构四方 $Bi_2SrTa_2O_9$ ^[22]

Fig. 1. Representative structures of perovskite and layered perovskites: (a) Cubic- $SrTiO_3$ with simple perovskite structure; (b) $CsLaNb_2O_7$ with $n=2$ D-J structure; (c) $Sr_3Ti_2O_7$ with $n=2$ R-P structure; (d) tetragonal $Bi_2SrTa_2O_9$ with $n=2$ Aurivillius structure^[22].

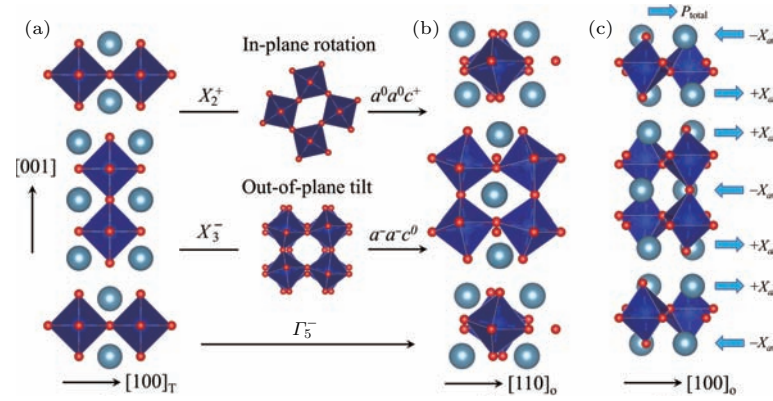


图2 R-P 结构 $A'_2AB_2O_7$ 从 (a) 顺电相到 (b) 铁电相的对称模分解以及 (c) 铁电相中每层沿 a 轴的反铁畸变位移 (X) 及总的铁电极化 (P_{total}) 示意图^[16]

Fig. 2. Symmetry mode decomposition of the (a) paraelectric to (b) ferroelectric structure in R-P $A'_2AB_2O_7$, and (c) the representation of antiferrodistortion displacements (X) at every layer and the total ferroelectric polarization (P_{total}) in the structure^[16].

材料, 如 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ 等. 虽然该类材料的铁电相变中也涉及到氧八面体的旋转, 且其与极性对称模存在耦合, 但相变是由极性模主导的^[16]. 因此, 从严格意义上讲, 此类材料不属于 HIF. 而关于 D-J 结构的铁电性问题, 虽然有第一性原理计算预测某些体系确实存在 HIF, 但到目前为止, 仅在含 Bi^{3+} 的 ABiNb_2O_7 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) 中获得了确切的实验证据^[23]. 对于 R-P 结构, 目前已有大量的计算和实验结果表明 HIF 的存在^[24-31]. 因此, 本文主要关注 R-P 结构的 HIF.

HIF 是由面内旋转 $a^0a^0c^+$ 和面外倾侧 $a^-a^-c^0$ 两种氧八面体的倾转模式引起的^[17]. 在 R-P 结构中, 其分别对应四方顺电相中布里渊区 X 点上的 X_2^+ 和 X_3^- 两个对称模, 而这两个对称模的耦合导致极性模 Γ_5^- 的出现, 从而诱导出 A 位离子的极性位移, 形成正交铁电相, 具体如图 2 所示^[16-18]. 需要强调的是, 正交铁电相的建立仅需 X_2^+ 和 X_3^- 两个对称模, 不需要 Γ_5^- 极性模的参与. 因此, HIF 中铁电性是由氧八面体倾转诱导的, 是二阶铁电序. 在 $n = 2$ 的 R-P 结构 $A'_2AB_2O_7$ 中, A 位离子出现的反铁畸变位移如图 2(c) 所示, 在钙钛矿层中沿着 $-a$ 方向, 在岩盐层中则沿着 a 方向. 在一个结构单元中, 两个位移沿着 a 方向, 一个位移沿着 $-a$ 方向, 因此, 即使在 A 位离子相同或完全无序的情况下, 反铁畸变位移仍然不能完全抵消, 形成总的铁电极化. 即在 $n = 2$ 的 R-P 结构中, A 位离子有序不再是获得 HIF 的前提, 这极大地扩展了 HIF 材料的范围. 事实上, 在 n 为偶数的 R-P 结构中均可出现 HIF, 但由于一个单胞中只有一个反铁畸变位移

没有抵消, 随着 n 的增加, 晶胞体积增加, 故总的极化值降低. 因此, $n = 2$ 的 R-P 结构是最具有研究价值的^[16-18].

按照朗道相变理论, HIF 在无外加电场下的自由能 F 可以表示为^[32]

$$F = A_1(T - T_0)\omega^2 + A_2\omega^4 + A_3\omega^6 + C_1X\omega_2\omega_3 + C_2X^2 + C_3P\omega_2\omega_3 + C_4P^2 + C_5(P^2\omega_2^2 + P^2\omega_3^2), \quad (1)$$

式中 ω 在直角坐标系中为 $\left(\frac{\omega_3}{\sqrt{2}}, \frac{\omega_3}{\sqrt{2}}, \omega_2\right)$, ω_2 和 ω_3 分别为两个对称模 X_2^+ 和 X_3^- 的模量; X 为反铁畸变位移; P 为铁电极化; A 为初级序参量偶数阶项的朗道系数, 而 C 则为次级序参量二阶项及其与初级序参量耦合项的朗道系数. 其中 $C_3P\omega_2\omega_3$ 项尤为重要, 正是由于该三次耦合项的存在, 铁电极化才能出现. 从 (1) 式可以推导出铁电极化、介电响应等随着温度的变化规律, 并能给出其相变特征^[32].

HIF 中的铁电极化是由氧八面体的面内旋转和面外倾侧耦合导致的. 因此, 铁电极化的翻转必然导致氧八面体的倾转反转. 如果在氧八面体中心是磁性元素 (如 Mn^{4+} , Fe^{3+} 等), 其通过超交换作用形成 (倾斜的) 反铁磁长程有序. 由于铁电极化是由 A 位离子的反铁畸变位移引起的, 与氧八面体中的离子无关, 只要在氧八面体中加入磁性离子形成长程有序, 就可形成单相多铁性材料. 另外, 由于超交换作用对于 O^{2-} —磁性离子— O^{2-} 键角十分敏感, 在氧八面体倾转反转时, 该键角必然会随之变化, 从而导致材料的磁学性能发生变化, 这是一个典型的电控磁特性^[16-18]. 因此, HIF 可能是获

得具有电控磁性多铁性材料的有效途径, 可望同时实现室温大铁电极化与强磁电耦合.

综上所述, HIF 是指在具有钙钛矿结构单元的金属氧化物中由氧八面体面内旋转和面外侧耦合而诱导出的二阶铁电序, 其有望在强磁电耦合多铁性材料中获得重要应用, 并将极大地拓展铁电体物理学的内涵和外延.

3 R-P 结构杂化非本征铁电体的最新进展

早在 2008 年, Bousquet 等 [33] 在研究 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格的铁电性时, 发现当把两层的比例从 9/3 降到 2/3 时, 其性能从本征铁电性转变为非本征铁电性. 而该非本征铁电性是由两个氧八面体

倾斜诱导的, 这应该是 HIF 的研究肇始.

2011 年 Benedek 和 Fennie [17] 利用第一性原理预测了 $\text{Ca}_3\text{M}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Ti}, \text{Mn}$) 块体中存在 HIF, 并提出了 HIF 的概念和物理模型, 但在很长时间内没有得到实验确认. 直到 2015 年, Oh 等 [24] 成功地生长出了 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶, 并在室温下利用 PUND (positive-up-negative-down) 方法测得了电滞回线, 具体结果如图 3 所示. 首先利用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 拟合出晶胞参数, 然后由晶胞参数计算出正交度, 最后通过正交度确定 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ 在 $0 \leq x \leq 0.9$ 是正交相 [24]. 当置换量高于这个范围, 则为四方相. 图 3 (a) 和图 3 (b) 分别给出了 $a^0a^0c^+$ 和 $a^-a^-c^0$ 两个氧八面体倾斜模式的示意图, 并同时用红色和蓝色箭头表示了 A

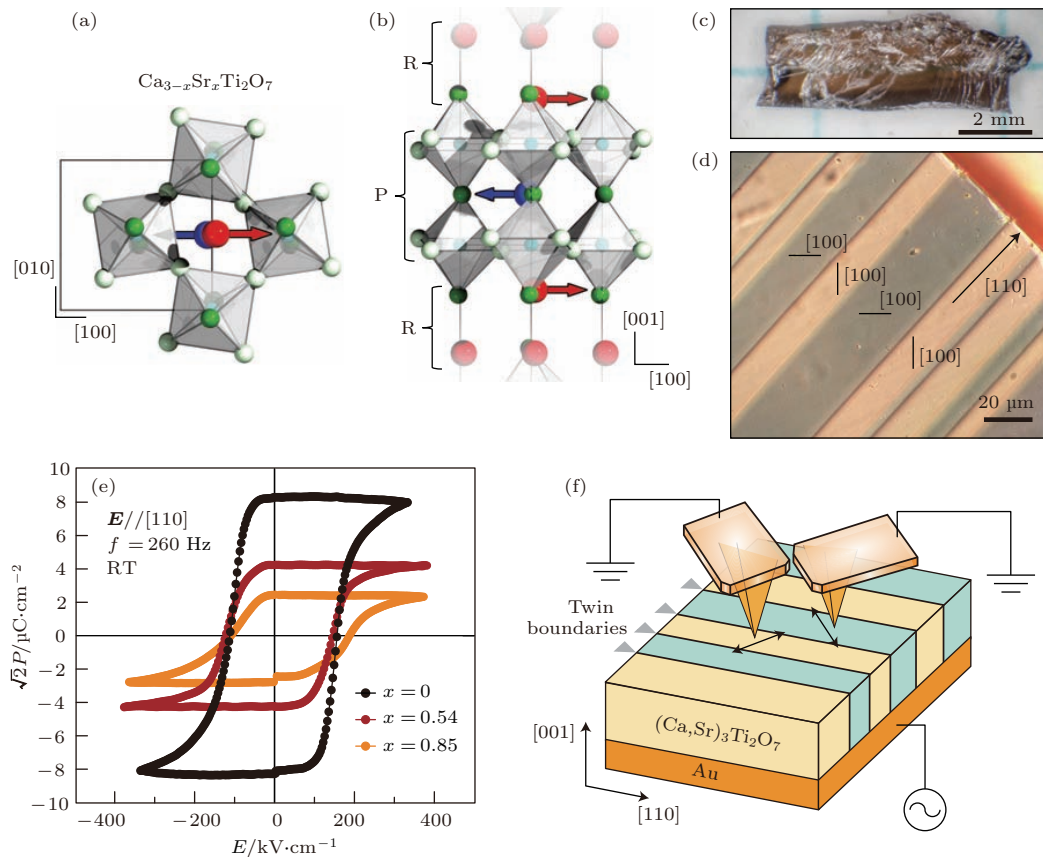


图3 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶的铁电性 (a) 和 (b) 空间群为 $A2_1am$ 的 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶晶体结构; (c) 和 (d) 为 $\text{Ca}_{2.46}\text{Sr}_{0.54}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶的 (001) 解理表面照片和室温环形差干涉衬度照片; (e) $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.54, 0.85$) 单晶沿 [110] 方向的电滞回线; (f) IP-PFM 的配置示意图 [24]

Fig. 3. Planar electric polarization of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ single crystals at room temperature: (a) and (b) Crystallographic structure of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ with the orthorhombic $A2_1am$ space group (the layered perovskite structure consists of a perovskite (P) block and a rock-salt (R) block); (c) photographic and (d) circular differential interference contrast image of a cleaved (001) surface of a $\text{Ca}_{2.46}\text{Sr}_{0.54}\text{Ti}_2\text{O}_7$ single crystal; (e) ferroelectric hysteresis loops of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.54, 0.85$) single crystal along [110] orientation; (f) schematic picture of our IP-PFM measurement [24].

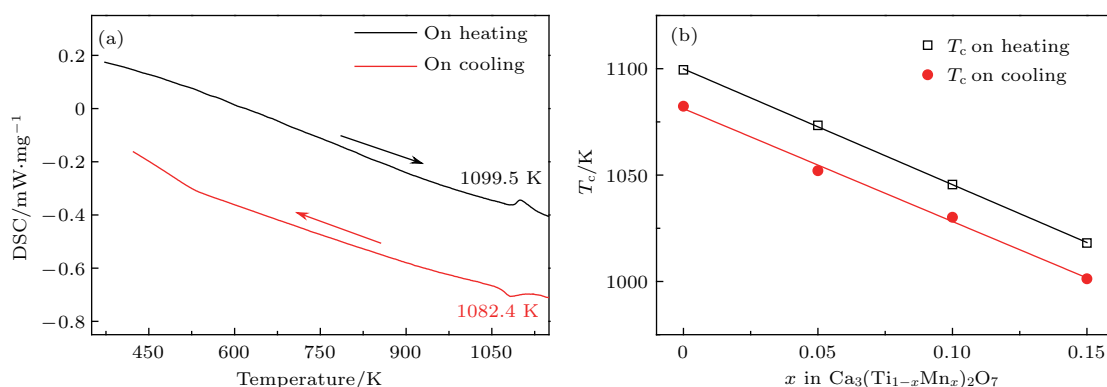


图4 (a) $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷的DSC信号在升温和降温的条件下随着温度的变化; (b) $\text{Ca}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_7$ 陶瓷的吸热或放热峰温度 T_c 随着成分的变化规律, 其中实线为拟合结果 [25]

Fig. 4. (a) Temperature dependence of DSC signs for $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics during the heating and cooling cycles; (b) temperature T_c of endothermic or exothermic peak for $\text{Ca}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_7$ ceramics, and solid lines are the linear fitting results [25].

位(Sr,Ca)离子的反铁畸变位移. 图3(c)和图3(d)则分别给出了 $\text{Ca}_{2.46}\text{Sr}_{0.54}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶的(001)面的表面形貌和环形差分干涉衬度照片, 可以明显看出该晶体中存在正交孪晶. 图3(e)则给出了 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.54, 0.85$)单晶在室温下测得沿[110]方向的电滞回线. 从图3(e)可知, 晶体中确实存在可翻转的自发极化, 其剩余极化最高可达 $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 这首次从实验上确认了HIF的存在. 同时, 其矫顽场约在 $150 \text{ kV}/\text{cm}$, 远低于计算预期, 这应该是实际翻转路径与理论预测不一致导致的. 另外, 还测试了沿[001]方向的电滞回线, 结果为一条通过原点的直线, 说明晶体沿着 c 轴方向上没有可翻转的自发极化, 这进一步验证了该材料的铁电性确实起源于 A 位离子未抵消的反铁畸变位移. 为了进一步探索其铁电畴结构, 使用如图3(f)所示的面内压电响应力显微镜(in-plane piezo-response force microscopy, IP-PFM)来表征材料中的铁电畴, 发现了丰富的头对头的导电畴壁和尾对尾的绝缘畴壁. Huang等[28]则利用原位电子衍射结合介电响应在 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.915-1$)附近发现了一个新的四方 $P4_2/mnm$ 相.

Liu等[25]随后利用标准固相反应法制备了 $\text{Ca}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$)陶瓷, 也在室温下使用PUND方法获得了非线性电滞回线. 相对于单晶材料而言, 陶瓷的剩余极化值小一个数量级, 最大极化值约为 $0.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 但两者矫顽场基本一致. 为了研究材料的居里温

度, 通过高温差示扫描量热法(differential scanning calorimetric, DSC)测量在 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷升温至 1099.5 K 附近观察到一个吸热峰, 同时降温至 1082.4 K 附近出现了一个放热峰(图4(a)). 同样, 在其他3个成分中也发现了吸热和放热峰, 其具体温度如图4(b)所示. 按照相变分类, 存在热滞的相变为一级相变. 由于这些温度存在线性关系, 可通过拟合推测出 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的相变温度, 约为 550 K , 与文献[34]报道相近. Liu等[25]利用上海光源的原位高温XRD测定了其相变温度以上的晶体结构. 高温XRD的拟合结果表明, $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷在 1173 K 为四方 $I4/mmm$ 相, 这与理论预测一致[17]. Li等[29]也利用高温DSC研究了 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)陶瓷的相变温度随着 Sr^{2+} 置换量的变化规律. 研究表明, 该系列陶瓷也呈现出一级相变特征, 且其相变温度随着 Sr^{2+} 置换量的增加而线性下降, 外推的结果与Huang等[28]的结果一致.

Li等[26]利用脉冲激光沉积首次在(110) SrTiO_3 基板上成功地生长了 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜, 并用一系列微结构表征证明了 $[001]\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7//[001]\text{SrTiO}_3$ 和 $[110]\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7//[110]\text{SrTiO}_3$ 外延关系. 铁电测试表明, 其自发极化沿着面内的 a 轴. 令人特别感兴趣的是, 薄膜的矫顽场仅为 $5 \text{ kV}/\text{cm}$, 大大低于单晶和陶瓷的矫顽场. 第一性原理计算表明, 块体和薄膜的矫顽场应该一致, 而薄膜中如此低的矫顽场应该归结于薄膜中的非完美晶格.

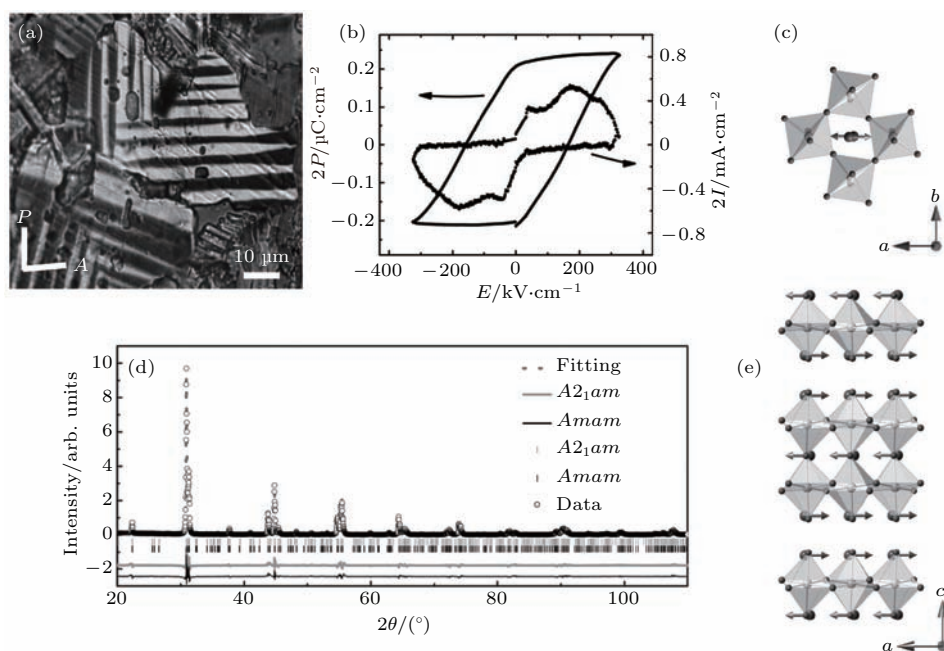


图5 多晶 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品的室温正交孪晶结构和铁电极化 (a) 抛光表面在透射模式下的偏振光显微照片; (b) 室温下的电滞回线; (c) 285 K 下的 XRD 图谱; (d) 和 (e) 铁电 $a^- a^- c^+$ 畸变模式在 c 和 b 轴方向投影^[30]

Fig. 5. Orthorhombic twin domains and switchable electric polarization of a polycrystalline $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ specimen at room temperature: (a) Polarized optical microscope images of the polished surface in a transmission mode; (b) electric polarization (P) and compensated current (I) versus electric field (E) hysteresis loop by a PUND method; (c) XRD pattern of $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ at 285 K; (d) and (e) c -direction and b -direction views of the ferroelectric $a^- a^- c^+$ distortion in $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ^[30].

Wang 等^[30]还在 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 陶瓷中观察到 HIF, 具体结果如图 5 所示. 首先利用偏光显微镜的透射模式观察多晶薄片, 观察到了如图 5(a) 所示的明暗相间衬度, 这些衬度是由正交孪晶结构引起的. 随后利用 PUND 方法测试了室温电滞回线(图 5(b)), 其剩余极化在 $0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右, 矫顽场在 $200 \text{ kV}/\text{cm}$ 左右. XRD 的分析结果表明, 衍射结果既可以用极性 $A2_1am$ 相拟合, 也可以用非极性 $Amam$ 相拟合, 但结合前面的电滞回线结果, 则应该用极性相拟合. 图 5(d) 和图 5(e) 则分别给出了铁电 $a^- a^- c^+$ 畸变模式在 c 和 b 轴方向投影. 同时还用透射电镜的暗场相模式确认了材料确实是由极性相组成的.

4 R-P 结构多铁性材料

HIF 中铁电位移是由 A 位离子未完全抵消的反铁畸变位移引起的, 而磁性则由氧八面体中心磁性元素的超交换引起的. 因此, 铁电和磁性共存的多铁性材料应该容易获得. Pitcher 等^[31]率先在铁基 R-P 结构中获得了极性相和弱铁磁性共

存的室温多铁性材料, 并在低温下测得了线性磁电耦合系数, 具体结果如图 6 所示. 为了获得室温多铁性材料, 选取了反铁磁奈尔温度较高的铁基材料作为改性基体, 然后通过引入半径较小的离子, 降低材料的许容因子, 从而引入氧八面体的倾转, 达到获得 HIF 的目的. 图 6(a) 给出了 $(1-x)(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})_{1.15}\text{Tb}_{1.85}\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 的结构和磁性相图, 反铁磁奈尔温度随着 x 的增加而缓慢降低, 而铁电极性相的相变温度随着 x 的增加而增加, 在中间区域里出现了极性相和弱铁磁相共存的现象. 图 6(b) 给出了该区域的放大图, 从图中可知, 室温多铁性存在于 $0.13 < x < 0.20$. 随后, 又在 60 和 100 K 的低温下测试了其磁电耦合系数, 进一步证实了该多铁性材料中存在磁电耦合效应.

作为 HIF 在多铁性中应用的模型材料 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, 其电滞回线一直没有报道, 而其磁电耦合效应却异常地高. 最近, Gao 等^[27]成功地生长了 $\text{Ca}_3\text{Mn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ ($x = 0, 0.1, 1.0, 1.5, 2.0$) 单晶, 发现 Mn 含量较高的 $\text{Ca}_3\text{Mn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ ($x = 0, 1.0$) 单晶在 77 K 可测得可信的线性电滞回线, 即不

存在可翻转的自发极化. 而在Ti含量较高的成分中则可以获得非线性的电滞回线, 即存在可随电场翻转的自发极化. 利用暗场透射电子显微镜观察其铁电畴, 发现Ca₃Mn₂O₇单晶中存在大量的90°孪晶畴与铁电畴交错排布, 而这些孪晶的存在阻碍

了铁电畴的翻转. 因此, 该材料中虽然存在铁电畴, 但铁电畴翻转十分困难, 故只能测出线性的电滞回线, 其磁电耦合效应也很小. 而在Ca₃Ti₂O₇中, 不存在上述的孪晶畴与铁电畴交错排布的现象, 铁电畴容易翻转, 故可获得完美的电滞回线.

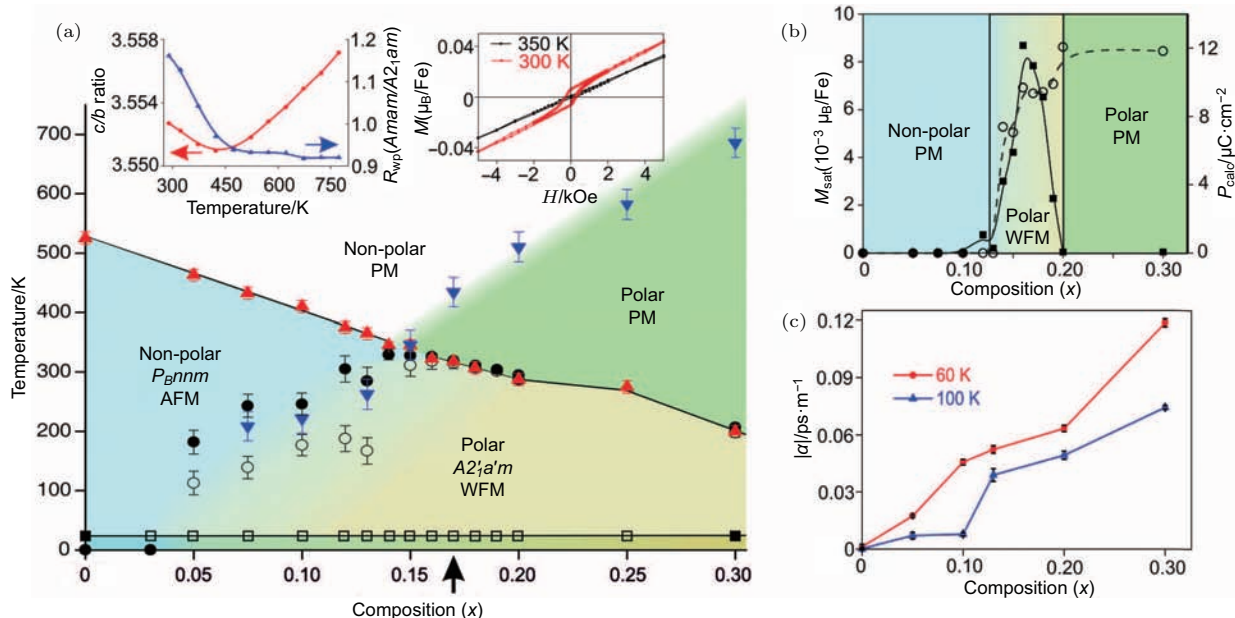


图6 多晶 $(1-x)(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})_{1.15}\text{Tb}_{1.85}\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 的相图及在极性和弱磁性共存区存在的磁电耦合 (a) 晶体结构、磁结构以及磁化强度随成分和温度的变化; (b) 300 K 温度下相图的局部放大图, 计算铁电极化和饱和磁化强度随着成分的变化, 中间区域说明极性和弱铁磁性共存; (c) 在 60 和 100 K 温度下的线性磁电耦合系数随着成分的变化 [31]

Fig. 6. Phase diagram of polycrystalline $(1-x)(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})_{1.15}\text{Tb}_{1.85}\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.30$) and the occurrence of magnetoelectric coupling in the polar and weak ferromagnetic region: (a) Dependence of crystal structure, magnetic structure and magnetization on composition and temperature; (b) cross section of the phase diagram at 300 K (saturated magnetic moment per Fe plotted with calculated polarization showing the simultaneous emergence of magnetization and polarization as x increases); (c) linear magnetoelectric susceptibility versus composition at 60 and 100 K showing that the magnetoelectric coupling increases with polarization [31].

5 结论与展望

R-P 结构的杂化非本征铁电体是由位于顺电四方相布里渊区 X 点上的 X_2^+ 和 X_3^- 两个非极性模耦合诱导的, 其铁电极化是由 A 位未抵消的反铁畸变位移引起的. 它不但能避免本征铁电体与磁性电子构型相斥的难题, 还具有内禀的电控磁特性, 有望在 R-P 结构中发现室温强磁电耦合的多铁性材料.

R-P 结构的 HIF 的实验研究主要集中在 Ca₃Ti₂O₇ 基单晶、陶瓷和薄膜以及 Sr₃Sn₂O₇ 陶瓷中, 人们在这些材料中均确认了室温 HIF 的存在. 相对于传统铁电材料, 其剩余极化值较低, 矫顽场较高. 因此, 如何降低矫顽场和提高剩余极化

值是今后 R-P 结构 HIF 的研究重点, 而许容因子的精细调控应该是解决该难题的有效手段.

R-P 结构的多铁性探索集中在铁基和 Ca₃Mn₂O₇ 基材料中. 在铁基材料中, 通过材料设计, 获得了室温极性相与弱铁磁性相共存的多铁性材料, 并在低温测得了磁电耦合效应. 可惜的是, 没能观察到室温非线性电滞回线, 也未能测得室温磁电耦合效应. 因此, 获得室温非线性电滞回线和磁电耦合效应是 R-P 结构多铁性材料的研究机遇和挑战, 而材料漏导的有效控制有望克服该难题.

参考文献

[1] Scott J F 2007 *Science* **315** 954

- [2] Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, Shafer P, Yang C H, Rossell M D, Yu P, Chu Y H, Scott J F, Ager III J W, Martin L W, Ramesh R 2010 *Nat. Nanotech.* **5** 143
- [3] Ma J, Hu J, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **9** 1062
- [4] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [5] Liu J M, Nan C W 2014 *Physics* **43** 88 (in Chinese) [刘俊明, 南策文 2014 物理 **43** 88]
- [6] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [7] 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
- [8] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [9] Shi X X, Liu X Q, Chen X M 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604037
- [10] Liu J, Sun T L, Liu X Q, Tian H, Gao T T, Chen X M 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706062
- [11] Liu J, Liu X Q, Chen X M 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 4045
- [12] Shi X X, Liu X Q, Chen X M 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 064104
- [13] Liu J, Liu X Q, Chen X M 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 204102
- [14] Shi X X, Qin Y, Chen X M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 192902
- [15] Liu J, Liu X Q, Chen X M 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 174101
- [16] Young Y, Stroppa A, Picozzi S, Rodinelli J M 2015 *J. Phys.: Condens. Matter.* **27** 283202
- [17] Benedek N A, Fennie C J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107204
- [18] Mulder A T, Benedek N A, Rondinelli J M, Fennie C J 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 4810
- [19] Zhao H J, Iniguez J, Ren W, Chen X M, Bellaiche L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 174101
- [20] Zhao H J, Ren W, Yang Y R, Iniguez J, Chen X M, Bellaiche L 2014 *Nat. Commun.* **5** 4021
- [21] Fukushima T, Stroppa A, Picozzi S, Perez-Mato J M 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 12186
- [22] Schaak R E, Mallouk T E 2002 *Chem. Mater.* **14** 1455
- [23] Chen C, Ning H, Lepadatu S, Cain M, Yan H, Reece M J 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 19
- [24] Oh Y S, Luo X, Huang F T, Wang Y, Cheong S W 2015 *Nat. Mater.* **14** 407
- [25] Liu X Q, Wu J W, Shi X X, Zhao H J, Zhou H Y, Qiu R H, Zhang W Q, Chen X M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 202903
- [26] Li X, Yang L, Li C F, Liu M F, Fan Z, Xie Y L, Lu C L, Lin L, Yan Z B, Zhang Z, Dai J Y, Liu J M, Cheong S W 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 042901
- [27] Gao B, Huang F T, Wang Y, Kim J W, Wang L, Lim S J, Cheong S W 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 222906
- [28] Huang F T, Gao B, Kim J W, Luo X, Wang Y, Chu M W, Chang C K, Sheu H S, Cheong S W 2016 *NPJ Quantum Mater.* **1** 16017
- [29] Li G J, Liu X Q, Zhu H Y, Chen X M 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 014101
- [30] Wang Y, Huang F T, Luo X, Gao B, Cheong S W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601288
- [31] Pitcher M J, Mandal P, Dyer M S, Alaria J, Borisov P, Niu H, Claridge J B, Rosseinsky M J 2015 *Science* **347** 420
- [32] Xu B, Wang D, Zhao H J, Iniguez J, Chen X M, Bellaiche L 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 3626
- [33] Bousquet E, Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, Hermet P, Gariglio S, Triscone J, Ghosez P 2008 *Nature* **452** 732
- [34] Kamba S, Adamo C, Goian V, Zhang H, Beamland R, Gupta A S, Gopalan V, Drahoukoupil J, Vanek P, Svatuska M, Seiner H, Palatnius L, Klementova M, Benedek N A, Reaney I, Maca K, Fennie C J, Schlom D G 2014 *Abstract Book of Electroceramics XIV* Bucharest, Romania, June 16–20, 2014 p269

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Hybrid improper ferroelectricity and multiferroic in Ruddlesden-Popper structures*

Liu Xiao-Qiang Wu Shu-Ya Zhu Xiao-Li Chen Xiang-Ming[†]

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 9 February 2018; revised manuscript received 13 March 2018)

Abstract

Hybrid improper ferroelectricity (HIF) is a secondary ferroelectric ordering induced by the coupling between oxygen octahedral in-plane rotation and out-of-plane tilt in a metal-oxide containing the perovskite structure units. Investigation of HIF will greatly extend the connotation and denotation of ferroelectric physics and material science, and it is expected to develop the room temperature single phase multiferroic material with large polarization and strong magnetoelectric coupling, owing to its intrinsic characteristic of the electric-field control of magnetism through HIF in magnet. In the present paper, the recent primary progress of HIFs and the multiferroics with Ruddlesden-Popper structures is reviewed, and the perspective of the future development is also presented.

Keywords: multiferroic, hybrid improper ferroelectricity, oxygen octahedron tilt, Ruddlesden-Popper structure

PACS: 75.85.+t, 77.80.-e, 77.80.B-

DOI: [10.7498/aps.67.20180317](https://doi.org/10.7498/aps.67.20180317)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51332006, 51772266).

[†] Corresponding author. E-mail: xmchen59@zju.edu.cn