

异常双钙钛矿 $A_2BB'O_6$ 氧化物的多铁性

吴枚霞 李满荣

Multiferroic properties of exotic double perovskite $A_2BB'O_6$

Wu Mei-Xia Li Man-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **67**, 157510 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180817

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180817>

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

异常双钙钛矿 $A_2BB'O_6$ 氧化物的多铁性*

吴枚霞 李满荣†

(中山大学化学学院, 生物无机和合成化学教育部重点实验室, 广州 510275)

(2018年4月26日收到; 2018年5月19日收到修改稿)

异常钙钛矿结构氧化物是多铁性材料家族中研究得最为广泛的体系之一. 本文从 ABO_3 钙钛矿结构出发, 引入了异常 $A_2BB'O_6$ 双钙钛矿材料, 首先简要介绍了传统及异常 $A_2BB'O_6$ 双钙钛矿氧化物的结构特点; 然后讨论了 $A_2BB'O_6$ 多铁性材料的研究进展, 包括 A 位为 Mn, Ni 等过渡金属离子的极性磁体多铁性材料和 A_2CoMnO_6 ($A = \text{Lu, Y, Yb, Lu}$) 以及 Mn_2FeSbO_6 等第 II 类多铁性材料; 最后, 在以上基础上展望了异常 $A_2BB'O_6$ 双钙钛矿多铁性研究中存在的问题及新型多铁性材料研究的方向.

关键词: 多铁性, 异常双钙钛矿, 极性磁体, 磁电耦合

PACS: 75.85.+t, 85.75.-d

DOI: 10.7498/aps.67.20180817

1 引言

多铁性材料是指具有铁电、(反)铁磁与铁弹等两种或两种以上初级铁性的材料, 具有丰富的物理和化学内涵, 可用于自旋电子学器件等领域^[1-5]. 按照磁性与铁电性的起源机制, Khomskii^[6] 将多铁性材料分为 I 类和 II 类多铁性材料. I 类多铁性材料指的是极性铁电材料同时具有磁性, 并且磁性和铁电性来源于不同的结构单元. 这类材料中铁电有序和磁有序的温度相差较大, 两者的耦合通常比较弱. II 类多铁性材料, 也称为磁致铁电极化多铁性材料, 铁电性来源于特定的磁有序结构, 因此对样品是否具有极性结构没有要求. 最新的研究结果表明, 还有一类多铁性材料(不同于 I 类多铁性材料的极性畸变由非磁性离子产生), 其非中心畸变是由磁性离子导致, 通常称为极性磁体 (polar magnet)^[7-9].

对多铁性材料的研究已有将近 100 年的历史, 国内外已有多篇综述报道了其研究进展^[10-17]. 在目前研究的多铁性材料体系中, 具有钙钛矿结构的材料占据了重要的地位. 简单钙钛矿结构氧化物的化学通式为 ABO_3 , 其晶体结构如图 1 所示, 其中

A 为碱金属, 碱土金属, Bi, Pb, RE (稀土元素 rare earth) 等; B 为过渡金属离子.

多铁性钙钛矿氧化物的研究最早由 Somlenskii 和 Chupis^[18] 为代表的俄罗斯科学家展开, 它们在具有铁电性的 ABO_3 中用磁性离子部分取代 B 位的非磁性离子, 以期在保留原有离子位移极化的前提下, 通过超交换耦合进一步获得磁序, 如用磁性的 Fe 离子取代 $PbNbO_3$ 中的非磁性 Nb 离子. 最著名的例子是 $Pb(\text{Fe}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+})O_3$, 其反铁磁温度为 143 K, 铁电居里温度为 385 K^[19,20]. 在 B 位为磁性离子的 BiFeO_3 中发现的磁序与铁电序共存

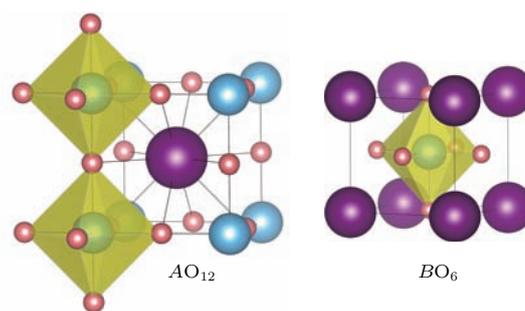


图 1 ABO_3 钙钛矿结构示意图, 其中紫色球代表 A 位离子, 青色球代表 B 位离子, 粉红色球代表 O 离子, BO_6 八面体为黄色
Fig. 1. The perovskite structure of ABO_3 . A cation, purple spheres; B cation, cyan spheres; O anion, pink; BO_6 octahedron, yellow.

* 国家青年千人计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: limanrong@mail.sysu.edu.cn

开启了多铁性材料研究的新篇章;令人欣喜的是BiFeO₃的磁序($T_N \sim 643$ K)与铁电序($T_C \sim 1100$ K)转变温度都远高于室温,为多铁性材料的实用性提供了可能[21,22].以BiFeO₃和BiMnO₃为原型,近年来研究者开展了双钙钛矿结构多铁性材料的研究,如Bi₂NiMnO₆[23],Bi₂FeCrO₆[24]等,其多铁性机理与BiFeO₃类似,均是由A位的Bi离子的孤对电子产生铁电性,B/B'位的磁性离子提供磁性.此系列化合物已有相关综述报道,本文不再赘述[25].

通常情况下,在传统钙钛矿结构中,小离子半径和高价态的B位过渡金属离子占据八面体配位的B位,高配位(12或8)的A位由较大离子占据,因此样品的性能主要由B—O键直接影响,A位离子仅起到维持样品价态、调控结构畸变以及影响B—O键的几何构型的作用.随着高温高压制备技术的发展,可将较小离子半径的磁性离子(如Mn²⁺等)纳入钙钛矿结构中的A位,形成A位和B位均有磁性离子的化合物.由于小离子半径离子占据A位,会导致结构畸变,形成不同于传统钙钛矿的异

常结构化合物,从而表现出更加丰富的物理内涵.为了和传统的钙钛矿材料区分,学界把A位小离子占据的高畸变钙钛矿称为异常钙钛矿.

多铁性钙钛矿材料面临的一个主要问题是磁转变温度过低,绝大部分已知材料的磁有序温度远低于室温,限制了其应用.相对于传统钙钛矿材料,A位为半径较小的过渡金属磁性离子的异常钙钛矿材料中,增强的磁超交换作用有望提高材料的磁有序温度和磁电性能,日益成为研究热点.因此,围绕A位为较小离子的A₂BB'O₆异常双钙钛矿化合物,本文简要介绍了其可能的晶体结构,总结了目前已报道的多铁性A₂BB'O₆材料体系,并展望了异常A₂BB'O₆系列多铁性材料中存在的主要问题及新型多铁性材料的设计.

2 A₂BB'O₆的结构类型

A位为小离子占据的异常双钙钛矿氧化物A₂BB'O₆常见的晶体结构类型如图2所示,包括刚玉衍生物和钙钛矿结构.

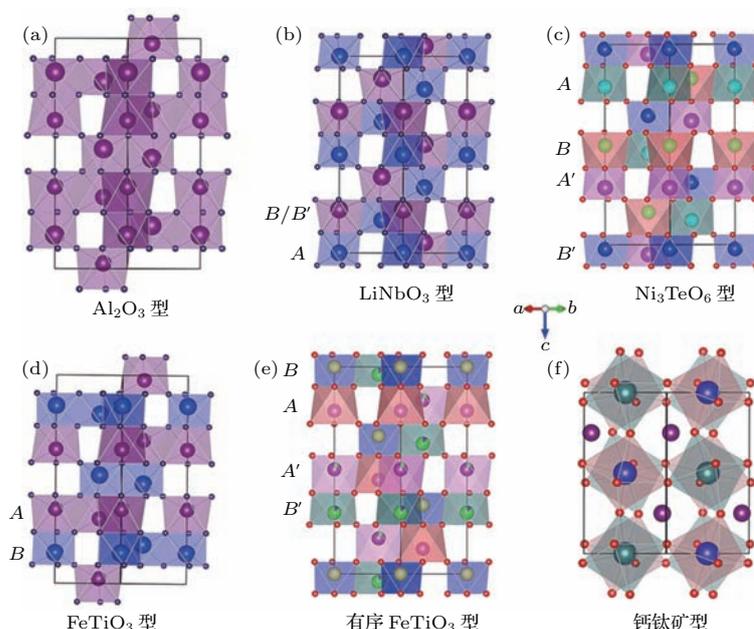


图2 A位小离子占据的A₂BB'O₆化合物的可能晶体结构示意图 (a) 中心对称氧化铝刚玉(AL)结构,其中A,B和B'无序排列;(b)极性LiNbO₃(LN)结构,其中B和B'无序排列;(c)极性Ni₃TeO₆(NTO)结构,其中A,B和B'有序排列,A位有两个晶体学独立占位;(d)中心对称FeTiO₃(ilmenite(IL))结构,其中B和B'无序排列;(e)有序FeTiO₃(order ilmenite(OIL))结构,其中A,B和B'有序排列,A位有两个晶体学独立占位;(f)畸变GdFeO₃型钙钛矿结构,A(紫色),B(蓝色)和B'(绿色)有序排列,A位有一个晶体学独立占位,为AO₈配位

Fig. 2. The possible crystal structure types of A₂BB'O₆ oxides: (a) Centrosymmetric alumina corundum structure (AL), A, B, and B' are disordered; (b) polar LiNbO₃ (LN) structure, B and B' are disordered; (c) polar Ni₃TeO₆ (NTO) structure, A, B and B' are ordered with two crystallographically independent A-sites; (d) ilmenite (IL) structure, B, and B' are disordered; (e) order ilmenite (OIL), A, B, and B' are ordered with two crystallographically independent A-sites; (f) distorted GdFeO₃-type perovskite structure with one crystallographically independent A-site in AO₈ coordination. A (purple spheres), B (blue spheres), and B' (green spheres) are ordered.

刚玉系衍生结构分为 Al_2O_3 型中心对称刚玉结构 (alumina (AL), 空间群 $R\bar{3}c$), 中心对称钛铁矿结构 (ilmenite (IL), $R\bar{3}$), 极性 LiNbO_3 结构 (LN, $R3c$), 极性有序钛铁矿结构 (ordered ilmenite (OIL), $R3$) 以及极性 Ni_3TeO_6 结构 (NTO, $R3$). 其中 LN, OIL, NTO 型的极性结构具有高自发极化 (spontaneous polarization, P_S) 常数, 迄今已报道材料的 P_S 大多在 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上, 是 BaTiO_3 的两倍 [26]. 图 2 中除了畸变 GdFeO_3 型钙钛矿结构 ($P2_1/n$, A 位离子为 8 配位, B 位离子为 6 配位), 其他几类晶体结构中, A, B 位离子都具有 6 配位, 占据八面体空隙位. 这些八面体在三维空间中共线、共面或共顶点连接, 形成相应的三维晶体结构.

从晶体学角度出发, 刚玉结构的 $A_2BB'O_6$ 与钙钛矿结构的 $A_2BB'O_6$ 的 BO_6 位的连接方式相同, 都是采用八面体共顶点连接的岩盐结构排布, 差别仅在于 A 位的配位数不同而已. 图 3 以 LN 相结构为例, 通过特定晶向观察 (如 $[8\bar{3}5]$ 方向), 其具有与钙钛矿相似的八面体连接方式, 不过其中八面体的畸变程度更高, 表明刚玉系是 A 和 B 位同为八面体配位环境的钙钛矿结构, 它们的内在结构本质是相同的, 故刚玉系可看作类异常钙钛矿结构材料.

从结构类型可知, 极性 LN, OIL, NTO 结构的 $A_2BB'O_6$ 是潜在的铁电性材料, 如果样品同时具有磁性, 则此类材料将是 I 类多铁性材料. 从磁结

构的角度分析, B/B' 位可以由过渡金属磁性离子占据, A 位通常在极端制备条件下也可以纳入磁性离子, 在交换作用竞争下, 样品有可能具有特殊的磁结构, 从而具有 II 类磁致铁电极化, 此时, $A_2BB'O_6$ 氧化物是否具有极性结构将不再要求. 以下将分别介绍 $A_2BB'O_6$ 氧化物由极性结构或特殊磁结构导致的多铁性.

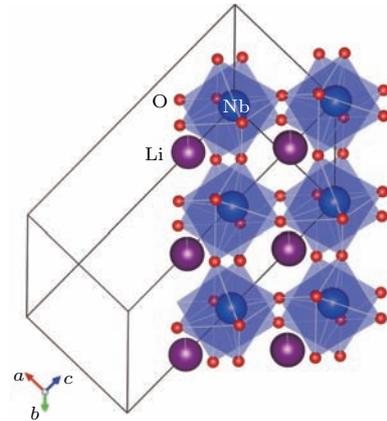


图 3 从 $[8\bar{3}5]$ 方向观察的 LN 相化合物的晶体结构
Fig. 3. The crystal structure of LN phase viewing along $[8\bar{3}5]$ direction.

3 极性类双钙钛矿磁体

目前已报道多个具有极性结构的异常双钙钛矿氧化物, 列于表 1.

表 1 极性 $A_2BB'O_6$ 类双钙钛矿磁体, 其中无特别说明的 P_S 为理论计算值 [27]
Table 1. Polar magnet in double perovskite-like $A_2BB'O_6$ oxides; the P_S values are predicted unless specified [27].

组分	结构类型	制备条件	$P_S/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	文献
$\text{Ni}_2\text{NiTeO}_6$	NTO	1073 K, AP	0.33 ^a	[28, 29]
$\text{Ni}_2\text{ScSbO}_6$	NTO	1073 K, AP	7	[30]
$\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$	NTO	1073 K, AP	7	[30]
$\text{Mn}_2\text{ScSbO}_6$	NTO	1523 K, 55 GPa	283	[31]
Mn_2MnWO_6	NTO	1673 K, 8 GPa	629/69	[32]
Mn_2FeWO_6	NTO	1673 K, 8 GPa	595/678	[33]
$\text{Mn}_2\text{FeNbO}_6$	LN	1573 K, 7 GPa	32	[34]
$\text{Mn}_2\text{FeTaO}_6$	LN	1573 K, 7 GPa	23	[34]
$\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$	NTO	1623 K, 8 GPa	68	[35]
$\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$	OIL	1623 K, 8 GPa	55	[36]
$\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$	LN	1623 K, 9 GPa	50	[37]
$\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$	NTO	Predicted	547	[38]
$\text{Sc}_2\text{FeMoO}_6$	NTO	Predicted	71	[39]
$\text{Lu}_2\text{FeMoO}_6$	NTO	Predicted	87	[39]

^a 实验观测值.

3.1 $\text{Ni}_2\text{BB}'\text{O}_6$

最早报道具有极性NTO结构的类异常双钙钛矿氧化物是 $\text{Ni}_2\text{NiTeO}_6$ (Ni_3TeO_6)，该材料在1000 K以下具有铁电性，磁有序温度为 $T_N \sim 50$ K，具有共线反铁磁结构^[28]。美国Rutgers大学的Cheong课题组^[29]在 Ni_3TeO_6 单晶样品中发现，沿着 c 轴方向加磁场测试的磁滞回线在某个临界磁场 H_c 时会出现折点， H_c 随测试温度的降低而增大，

同时，在 H_c 处自旋发生了 90° 翻转(图4(c))。与其他自旋翻转材料不同， Ni_3TeO_6 中的自旋翻转没有出现滞后现象。样品在 $T_N = 50$ K以下具有热释电流(图4(a))。样品的电极化强度与磁场有很强的依赖性，特别是在临界磁场 H_c ——样品在测试磁场加到临界磁场 H_c 时，电极化急剧变化(图5)。作者认为，在 H_c 处，自旋发生翻转，自旋翻转时出现的中间自旋态是样品具有无滞后巨磁电耦合效应的原因。

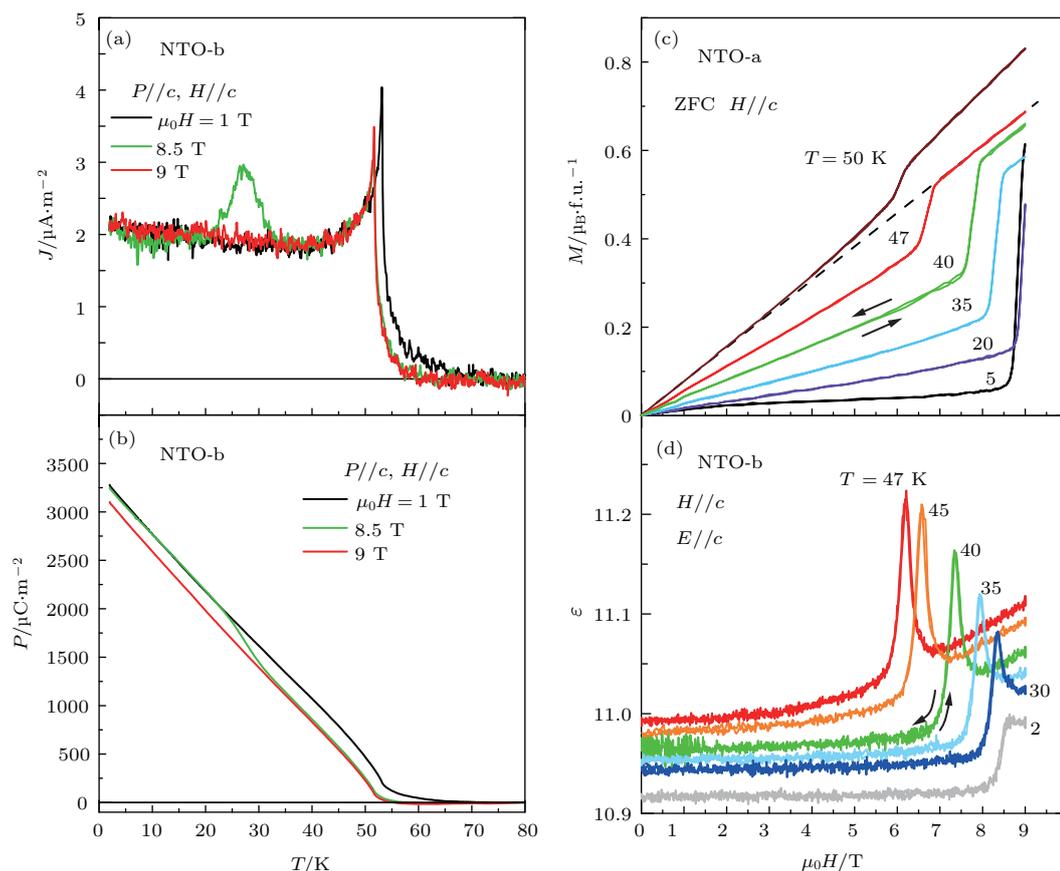


图4 Ni_3TeO_6 的 (a) 热释电流、(b) 电极化、(c) 磁滞回线和 (d) 磁介电^[29]
 Fig. 4. (a) Pyroelectric, (b) polarization, (c) M - H loop and (d) magnetodielectric properties of Ni_3TeO_6 ^[29].

然而，Zhao等^[40]的研究发现，加正向与反向电场极化 Ni_3TeO_6 样品时测得的热释电流并不随电场的反转而反向，即电极化方向并没有发生翻转(图6)，这表明样品 Ni_3TeO_6 没有铁电性能。那么 Ni_3TeO_6 的多铁性应该怎么理解呢？Cheong等认为像NTO这样的多铁性材料，其磁致电极化是跟样品原有的电极化耦合的，因此，如果原有的电极化不翻转的话，磁致电极化也不会翻转。故热释电流测到的电极化不翻转。这种多铁性区别于常规的I类和II类多铁，称为极性磁体。

2011年，Ivanov等^[30]报道了 B/B' 位为In,Sb,

Sc的 $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ 和 $\text{Ni}_2\text{ScSbO}_6$ 多晶陶瓷样品也具有极性NTO结构，其反铁磁转变温度分别为60和76 K。在此系列化合物中，样品的磁性由A位的Ni离子提供。两个样品通过非线性二阶光学活性(second harmonic generation, SHG)信号计算的电极化强度均约为 $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，但目前并没有这两个样品铁电性或热释电性测试的相关报道。值得一提的是， $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ 和 $\text{Ni}_2\text{ScSbO}_6$ 的磁结构是由两套反铁磁耦合非公度螺旋结构组成，因此样品可能具有由磁序诱导的铁电极化。

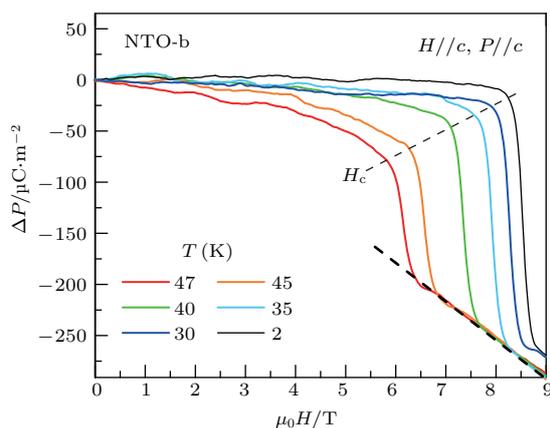


图5 不同温度下电极化与磁场的依赖关系, 在临界磁场 H_c 处, 电极化急剧变化 [29]

Fig. 5. The polarization dependent of the magnetic field. The polarization change robust near the critical field H_c [29].

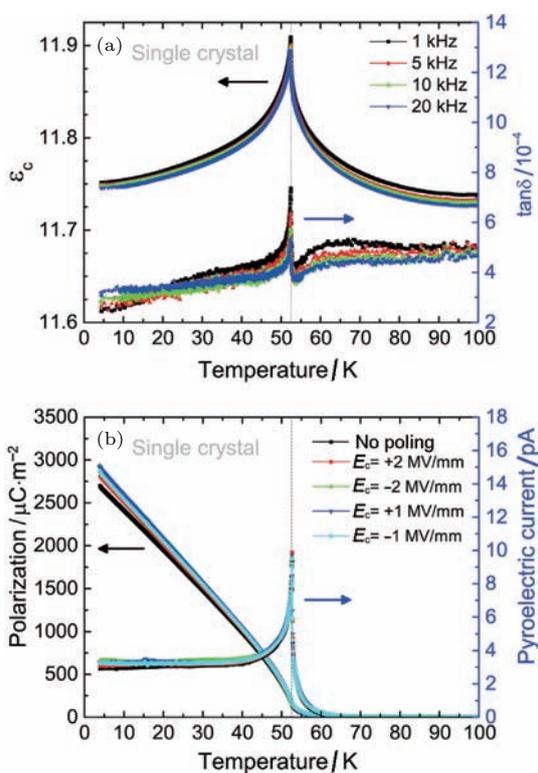


图6 Ni_3TeO_6 的 (a) 在不同测试频率下的介电温谱, (b) 加正、反电压极化后测试的热释电性能

Fig. 6. (a) Dielectric constant vs. temperature at different frequencies, and (b) pyroelectric properties by polarizing at positive and negative electric field of Ni_3TeO_6 crystal [40].

3.2 $\text{Mn}_2\text{BB}'\text{O}_6$

$\text{Mn}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 具有 NTO, LN 或 OIL 结构, B/B' 位可以是 $\text{Fe}/(\text{Mo}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{W})$, Mn/W 或 Sc/Sb . 不同于 $\text{Ni}_2\text{BB}'\text{O}_6$, 极性结构的 $\text{Mn}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 样品中, A 位的 Mn , B/B' 位都对材料的磁性有贡献.

但是, 通常此类极性结构材料需要在高温高压下才能制备. 如 $\text{Mn}_2\text{ScSbO}_6$, 常压相是中心对称的 $R\bar{3}$ 相, 具有反铁磁性 [41]; 而在 5.5 GPa 压力下制备则可获得 $R3$ 极性结构相 (图 2 (c)), 表现出亚铁磁序, 居里温度 $T_C = 42 \text{ K}$ [31]. 在 $\text{Mn}_2\text{ScSbO}_6$ 中, 存在大约 12.3% 的 Mn/Sc 反位无序, 减弱了结构畸变程度, P_S 约为 $28.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (利用点电荷模型计算的结果), 因此 $\text{Mn}_2\text{ScSbO}_6$ 是潜在的多铁性材料.

第一性原理计算表明 $\text{Mn}_2\text{FeB}'\text{O}_6$ ($B' = \text{Ta}, \text{Nb}$) 样品 (7 GPa, 1573 K 制备) 的电极化是由 $\text{Nb}^{5+}(4p^65d^0)$ 和 $\text{Ta}^{5+}(5p^66d^0)$ d^0 电子构型的二阶 Jahn-Teller 效应导致; Mn-Fe 的交换作用则导致样品的反铁磁性, 并在温度达 200 K 时观察到短程磁有序现象 [34]. 尽管多晶陶瓷样品中没有测到铁电或磁电耦合性能, 但在低温时, 因样品的电阻升高, 可观测到热释电现象.

NTO 结构的多晶 Mn_2FeWO_6 (8 GPa, 1673 K 制备) 在 75 K 下具有复杂的反铁磁序, 约 30 K 具有场致亚铁磁性相变 (一级相变). 第一性原理计算表明, 由于存在 Fe 离子的 d 轨道金属性中间态, 样品的电极化不能翻转 [33], 但目前为止该结果尚未得到实验的证实. 而同构的 Mn_2MnWO_6 (8 GPa, 1673 K 制备) 的第一性原理计算表明, 其电极化能够翻转 [42]. Mn_2MnWO_6 的 $T_N = 58 \text{ K}$, 磁结构为沿着 c 轴的反铁磁序, ab 面具有螺旋结构成分, 从而使得 $[001]$ 方向的圆锥反铁磁量增加. 自旋结构与晶体异常间的耦合被认为是出现多铁性的重要因素. Mn_2MnWO_6 样品在 T_N 温度以下, 由 $\text{Mn}2\text{—Mn}3$ 共面连接间的磁致伸缩导致晶胞会沿着 $[001]$ 方向膨胀, 温度低于磁有序温度时, $\text{Mn}2\text{—Mn}3$ 键长会增加. 而基于点电荷模型计算的自发极化强度高达 $63.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 在 T_N 温度附近出现介电异常以及不同磁场下的热释电效应信号, 表明样品存在磁致伸缩电极化耦合以及磁电耦合. 多晶样品在室温时的压电力显微镜 (piezoelectric force microscopy, PFM) 实验结果则进一步证实样品具有可翻转的电极化和磁电多铁性能 (图 7) [32].

值得一提的是, NTO 结构的 $\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$ (8 GPa, 1623 K 制备), 该化合物的亚铁磁转变温度在室温以上, 约 340 K, P_S 计算值高达 $68 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 其电极性结构也进一步由 SHG 测试证实. 第一性原理计算表明 $\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$ 沿 c 轴方向的亚铁磁共线自旋结构可有效降低体系能量, 有利于形成 Fe/Mo 有序排列 $R3$ 结构的 NTO 相, 而非 Fe/Mo

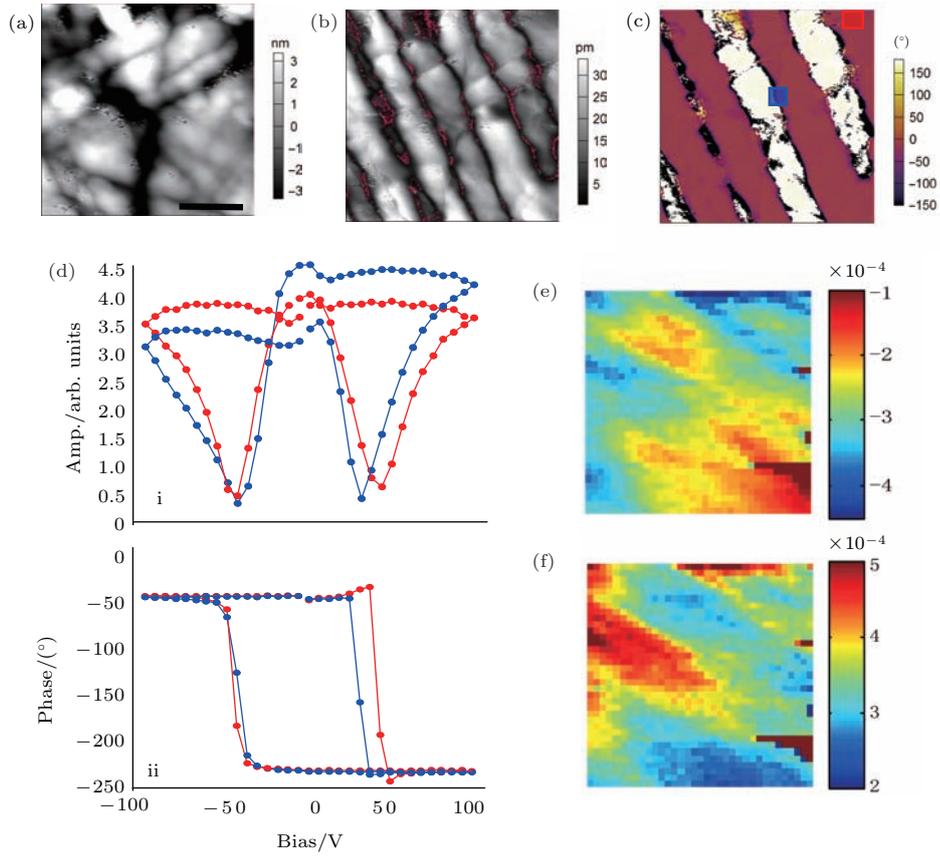


图7 Mn_2MnWO_6 的PFM实验结果 [32] (a) 形貌图; (b) 振幅图; (c) 相位图; (d) 从图(c)方框中获得的平均振幅和相位图在能带激励模式下的极化翻转回路; (e), (f) 剩余的负、正振幅量

Fig. 7. PFM results on Mn_2MnWO_6 [32]: (a) Topography; (b) PFM DART (dual amplitude resonance-tracking) amplitude; (c) phase; (d) average amplitude (i) and phase (ii) band excitation PFM switching spectroscopy loops determined from square regions indicated in the phase image (c); remnant (e) negative and (f) positive amplitudes.

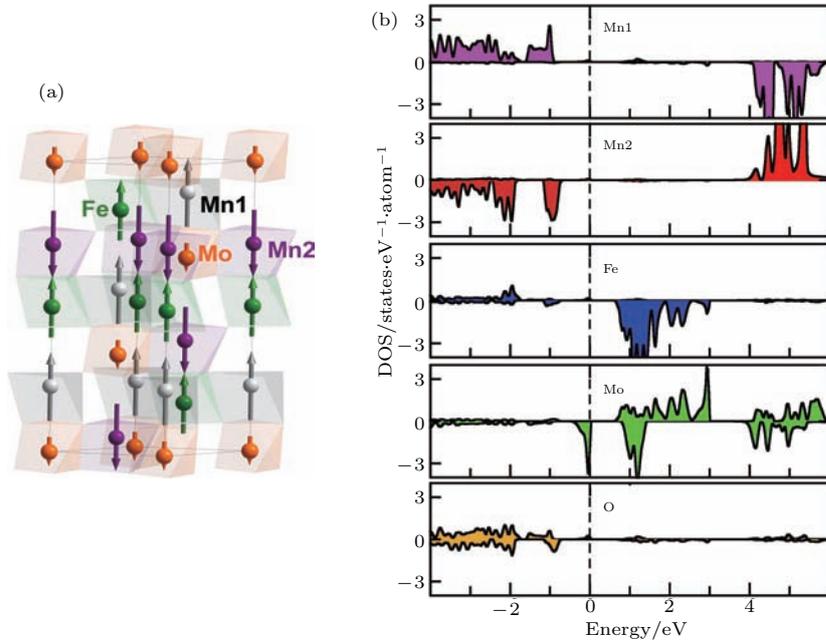


图8 (a) Mn_2FeMoO_6 在 10 K 时的磁结构示意图; (b) Mn1, Mn2, Fe, Mo 和 O 位在基态磁结构下由第一性原理计算的态密度 [35]

Fig. 8. (a) The magnetic configuration of Mn_2FeMoO_6 at 10 K; (b) density functional theory calculations of density of states (DOS) in the ground-state magnetic configuration projected to Mn1, Mn2, Fe, Mo, and O sites [35].

无序排列的中心对称的IL结构(R-3) (图8)^[35]. Mn₂FeMoO₆中高度极化的自旋结构增加了材料的电阻, 表现为Mott-VRH半导体行为. 然而, 基于多晶样品的测量并未观测到铁电反转现象, 目前也尚无理论计算对该材料的铁电性能做出预测. 因此, Mn₂FeMoO₆是潜在的室温多铁材料, 后期工作需要制备单晶或者薄膜样品, 进一步研究其铁电性和可能的磁电耦合性能.

4 非极性 A₂BB'O₆ 多铁性材料

II类多铁性材料中, 铁电极化产生的微观机制如图9所示. 交换伸缩产生电极化的最典型例子是Ca₃CoMnO₆^[43]. Co²⁺和Mn⁴⁺离子在c方向交替

排列形成一维原子链. 自旋方向也是沿着c轴方向取向, 形成一维Ising链. 次近邻Co²⁺离子或Mn⁴⁺-Mn⁴⁺离子具有反铁磁排布(交换作用积分J₂), 最近邻的Co²⁺Mn⁴⁺离子的磁相互作用J₁为铁磁交换作用. 当|J₂/J₁| > 1/2时, 磁结构就会变成“↑↑↓”结构. 此时, 自旋方向相同的离子相互靠近, 而自旋方向相反的离子相互远离, 从而产生沿着c方向的电极化.

研究发现在A₂CoMnO₆(其中A = Y, Lu, Yb等)中, Mn⁴⁺, Co²⁺离子沿着c轴也具有↑↑↓型磁结构, 根据交换伸缩模型, 这样的磁结构可以产生沿着c轴方向的铁电极化. A₂CoMnO₆(A = Y, Lu, Yb)具有双钙钛矿结构(图2(f)), 空间群为P2₁/n, 样品采用传统的固相反应法即可制备.

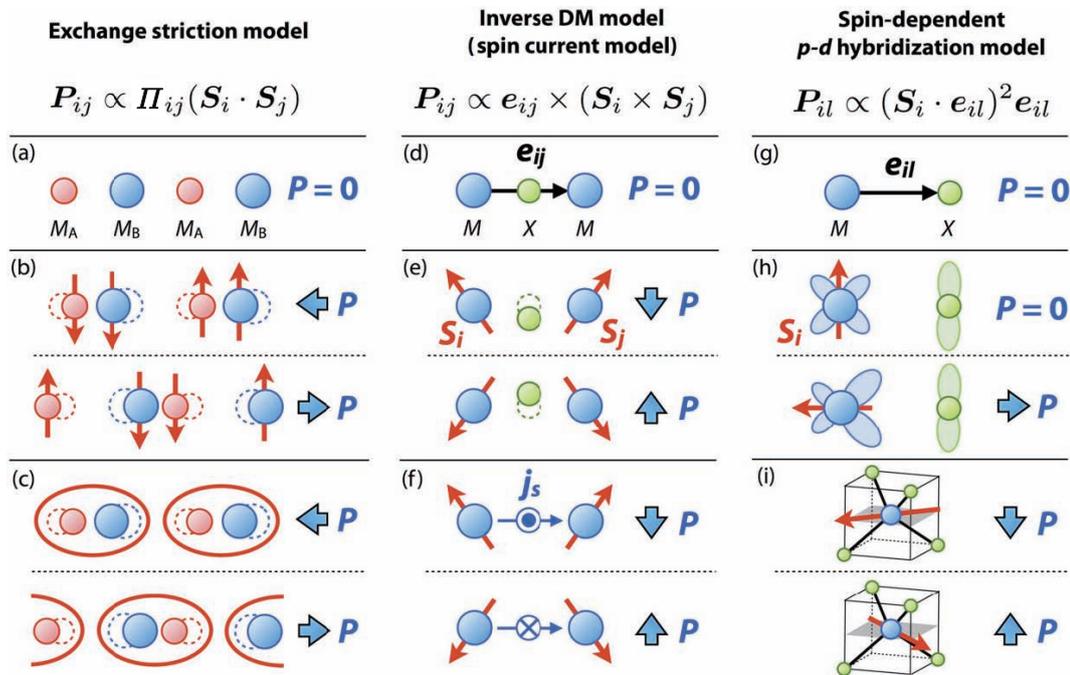


图9 特殊磁序诱导产生铁电极化的微观机制^[44]

Fig. 9. Micro-mechanism of magnetism-induced polarization^[44].

图10是Lu₂CoMnO₆^[45]的磁结构示意图, 可以看出, 沿着c轴方向, 相邻的Co²⁺, Mn⁴⁺离子自旋方向平行排列, 而次近邻的Co²⁺-Co²⁺或Mn⁴⁺-Mn⁴⁺离子的自旋方向反平行排列, 因此形成↑↑↓型磁结构. Lu₂CoMnO₆的磁电温度为35 K, 相较于Ca₃MnCoO₆(磁电耦合温度14 K), 其磁电耦合温度更高.

在Y₂CoMnO₆中, 磁电耦合出现的温度提高到约80 K^[46]. 如图11所示, 在80 K以下, 观察到电极化强度, 其最大值为65 μC/m². 当极化电场反向时, 电极化随之反向, 表明样品具有铁电性. 为

了进一步验证样品获得的是本征铁电性, 作者还测试了样品在一个很小的温区内(31 K ± 1 K)循环时热释电流的变化情况, 发现电流方向会随着温度的循环而改变, 表明热释电不是由可移动带电缺陷或是热激活电流导致, 而是样品本征的铁电性能.

另外, 在Yb₂CoMnO₆^[47]和Y₂NiMnO₆^[48]中也报道了由↑↑↓型磁结构导致的多铁性现象. 而在Sc₂NiMnO₆^[49]中则存在Mn和Ni两套磁格子, 有两个磁转变点, 分别是T₁ = 35 K和T₂ = 17 K, 在低于T₂温度下, 由两套磁格子交换作用导致的磁介电出现异常.

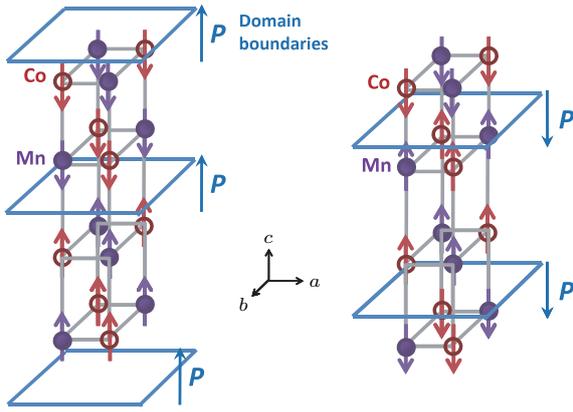


图 10 $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_6$ 磁结构示意图, P 为磁致电极化 [45]

Fig. 10. The schematic magnetic structure of $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_6$, P denotes the magnetic induced polarization [45].

同时, 实验上还证实了在 A 位为 Mn 离子的类异常双钙钛矿氧化物 $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ 具有多铁性能. 在 3 GPa 下合成的 $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ 是亚铁磁体, 具有中心对称结构的 IL 相. Dos santos-García 等 [50] 的实验发现, $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ 在 $T_C = 260$ K 的磁电容可

以达到 4000% (图 12), 具有很大的磁致伸缩引起的反铁电多铁性现象. 当制备压力增大到 5 GPa 以上时, 则形成反铁磁性的畸变双钙钛矿结构相 [51].

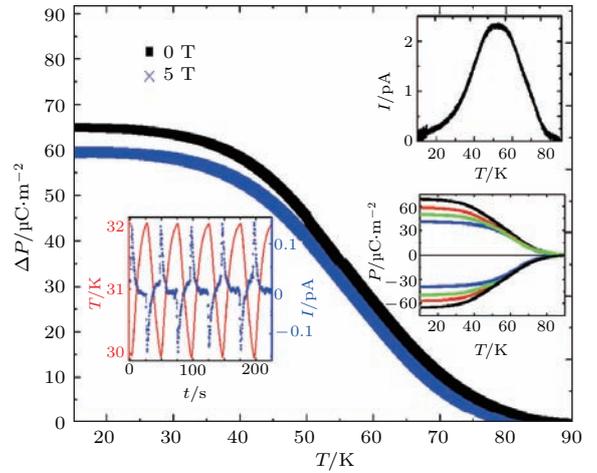


图 11 Y_2CoMnO_6 样品由交换收缩引起的铁电性 [46]

Fig. 11. Polarization of Y_2CoMnO_6 due to exchange striction [46].

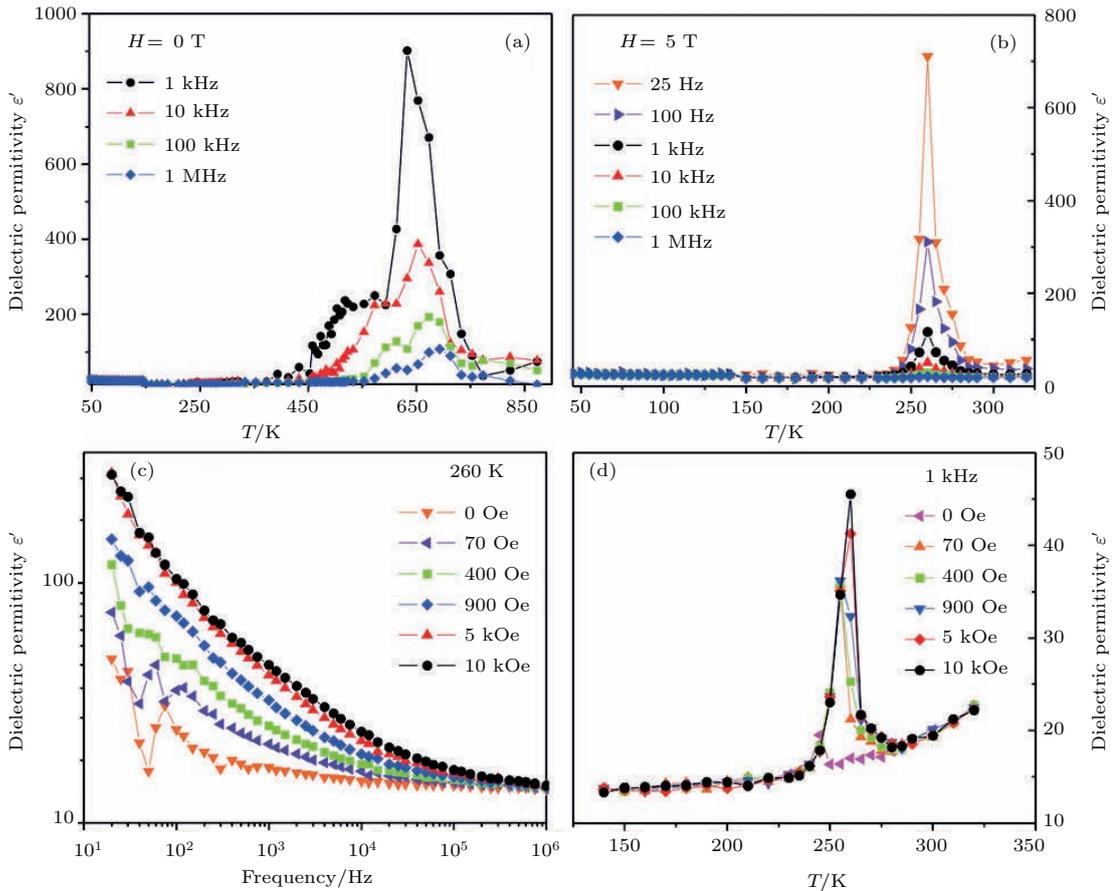


图 12 $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ 的磁介电性能 [50]

Fig. 12. The magnetodielectric properties of $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ [50].

5 总结与展望

新型高性能多铁性材料的研究是目前材料、物理、信息等的重要研究方向之一。A位为较小离子占据的异常 $A_2BB'O_6$ 双钙钛矿结构多铁材料,特别是类异常双钙钛矿极性磁体是近年来多铁性材料研究的一个新方向,得到越来越多的关注。然而,目前对于此类材料的研究还处在初级阶段,已知材料数量十分有限,与理论预期还有很大差距,深入研究和前期器件化探索尚未展开,目前还存在以下问题。

1) 材料的多铁性产生机制不明。从已报道的研究结果看, $A_2BB'O_6$ 多铁性产生的机制,一种是由极性结构磁体为主导,另一种是 $\uparrow\downarrow$ 磁结构的交换收缩模型;由自旋流或反Dzyaloshinskii-Moriya (DM)相互作用导致的多铁性未见报道。但是中子衍射实验表明,部分 $A_2BB'O_6$ 异常双钙钛矿氧化物存在螺旋磁结构分量,那么如何将螺旋磁结构分量增大,获得螺旋磁结构样品需要进一步研究。

2) 强磁相互作用和高电阻之间的矛盾。高压法可以制备 $A_2BB'O_6$ 极性磁体,但是大部分极性磁体的电阻率都比较小,阻碍了样品的磁电耦合性能表征。因此如何获得高度极化的磁自旋结构和高电阻率极性磁体,或通过何种方法提高极性磁体电阻率成为新型 $A_2BB'O_6$ 多铁性材料设计面临的一个重大问题。

3) 单晶/薄膜相材料制备难题。目前报道的大部分 $A_2BB'O_6$ 极性磁体都是采用高温高压方法合成的多晶陶瓷样品,其中的非本征缺陷和铁电畴的随机取向都不利于材料的多铁性能表征。同时,受极端高温高压下样品的合成量和熔盐选择的限制,高压下单晶样品的生长难以实现。因此如何在常压下获得高压相的晶相材料,是进一步深入研究和初步产业化亟需解决的问题。受类异常单钙钛矿结构 $ScFeO_3$ 的高压相薄膜样品可在常压下通过晶界诱导制备的启发,异常双钙钛矿结构 $A_2BB'O_6$ 的高压相薄膜样品的生长,将会打开晶相材料制备和进一步表征的大门。同时,薄膜样品的制备还可能会获得新的性能,比如没有铁电性的 R_2MnNiO_6 (R 为稀土元素)在 R_2MnNiO_6/La_2NiMnO_6 形成短周期的(001)定向的超晶格薄膜时,会出现杂化非正规铁电性^[52]。因此,极性磁体薄膜将是新型多铁性材料设计的另一个突破口。另外,常压下磁场辅

助的同构单晶诱导高压相单晶生长也值得尝试和研究。

4) 结构和成相规律复杂。理论上,异常双钙钛矿结构 $A_2BB'O_6$ 的可能的结构类型排列组合繁多,其结构也不同程度地受合成条件、结构畸变度、离子电子结构以及自旋磁结构等因素的综合影响,试错法材料合成事倍功半。因此,通过高通量的理论计算,预测不同组合材料的可能结构和潜在性能,从而指导新材料的设计和开发显得至关重要。

5) 多功能性表征有待深入。极性磁体因其结构特点而具有多功能性,除本文所关注的多铁性能外,其他如在红外和远红外区的非线性SHG和铁电光伏太阳能电池性能等方面的研究还需要进一步展开,以期实现清洁和可再生能源的有效利用。

感谢美国罗格斯大学 Sang-Wook Cheong 教授的讨论,感谢课题组李淑芳、蔡国鸿、韩艺丰的协助。

参考文献

- [1] Tian G, Zhang F, Yao J, Fan H, Li P, Li Z, Song X, Zhang X, Qin M, Zeng M, Zhang Z, Yao J, Gao X, Liu J 2016 *ACS Nano* **10** 1025
- [2] Li H B, Lu N, Zhang Q, Wang Y, Feng D, Chen T, Yang S, Duan Z, Li Z, Shi Y, Wang W, Wang W H, Jin K, Liu H, Ma J, Gu L, Nan C, Yu P 2017 *Nat. Commun.* **8** 2156
- [3] Zhou L, Dai J, Chai Y, Zhang H, Dong S, Cao H, Calder S, Yin Y, Wang X, Shen X, Liu Z, Saito T, Shimakawa Y, Hojo H, Ikuhara Y, Azuma M, Hu Z, Sun Y, Jin C, Long Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703435
- [4] Yu P, Chu Y, Ramesh R 2012 *Phil. Trans. R. Soc. A* **370** 4856
- [5] Zhao L, Lu Z, Zhang F, Tian G, Song X, Li Z, Huang K, Zhang Z, Qin M, Wu S, Lu X, Zeng M, Gao X, Dai J, Liu J 2015 *Sci. Rep.* **5** 9680
- [6] Khomskii D 2009 *Physics* **2** 20
- [7] Wang Y, Pascut G L, Gao B, Tyson T A, Haule K, Kiryukhin V, Cheong S W 2015 *Sci. Rep.* **5** 12268
- [8] Caignaert V, Maignan A, Singh K, Simon C, Pralong V, Raveau B, Mitchell J F, Zheng H, Huq A, Chapon L C 2013 *Phys. Rev. B* **88** 174403
- [9] Ghara S, Suard E, Fauth F, Tran T T, Halasyamani P S, Iyo A, Rodríguez-Carvajal J, Sundaresan A 2017 *Phys. Rev. B* **95** 224416
- [10] Chi Z H, Jin C Q 2007 *Prog. Phys.* **27** 225 (in Chinese) [迟振华, 靳常青 2007 物理学进展 **27** 225]
- [11] Wang K F, Liu J M, Wang Y 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1098 (in Chinese) [王克锋, 刘俊明, 王雨 2008 科学通报 **53** 1098]

- [12] Duan C G 2009 *Prog. Phys.* **29** 215 (in Chinese) [段纯刚 2009 物理学进展 **29** 215]
- [13] Sun Y 2014 *Physics* **43** 166 (in Chinese) [孙阳 2014 物理 **43** 166]
- [14] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13
- [15] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
- [16] Dong S, Xiang H J 2014 *Physics* **43** 173 (in Chinese) [董帅, 向红军 2014 物理 **43** 173]
- [17] Liu J M, Nan C W 2014 *Physics* **43** 88 (in Chinese) [刘俊明, 南策文 2014 物理 **43** 88]
- [18] Smolenskii G A, Chupis I E 1982 *Sov. Phys. Usp.* **25** 475
- [19] Bokov V, Mylnikova I, Smolenskii G 1962 *Sov. Phys. JETP-USSR* **15** 447
- [20] Ivanov S A, Tellgren R, Rundlof H, Thomas N W, Ananta S 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 2393
- [21] Wang J, Neaton J, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D, Waghmare U 2003 *Science* **299** 1719
- [22] Dho J, Qi X, Kim H, MacManus-Driscoll J L, Blamire M G 2006 *Adv. Mater.* **18** 1445
- [23] Azuma M, Takata K, Saito T, Ishiwata S, Shimakawa Y, Takano M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 8889
- [24] Nechache R, Cojocaru C V, Harnagea C, Nauenheim C, Nicklaus M, Ruediger A, Rosei F, Pignolet A 2011 *Adv. Mater.* **23** 1724
- [25] Shi L, Bai F M 2011 *J. Chin. Cera. Soc.* **39** 550 (in Chinese) [石雷, 白飞明 2011 硅酸盐学报 **39** 550]
- [26] Kwei G H, Lawson A C, Billinge S J L, Cheong S W 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 2368
- [27] Cai G H, Greenblatt M, Li M R 2017 *Chem. Mater.* **29** 5447
- [28] Živkovi I, Prša K, Zaharko O, Berger H 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 056002
- [29] Oh Y S, Artyukhin S, Yang J J, Zapf V, Kim J W, Vanderbilt D, Cheong S W 2014 *Nat. Commun.* **5** 3201
- [30] Ivanov S A, Mathieu R, Nordblad P, Tellgren R, Ritter C, Politova E, Kaleva G, Mosunov A, Stefanovich S, Weil M 2013 *Chem. Mater.* **25** 935
- [31] Solana-Madruga E, Dos santos-Garcia A J, Arévalo-López A M, Ávila-Brandé D, Ritter C, Attfield J P, Sáez-Puche R 2015 *Dalton Trans.* **44** 20441
- [32] Li M R, McCabe E E, Stephens P W, Croft M, Collins L, Kalinin S V, Deng Z, Retuerto M, Gupta A S, Padmanabhan H, Gopalan V, Grams C P, Hemberger J, Orlandi F, Manuel P, Li W M, Jin C Q, Walker D, Greenblatt M 2017 *Nat. Commun.* **8** 2037
- [33] Li M R, Croft M, Stephens P W, Ye M, Vanderbilt D, Retuerto M, Deng Z, Grams C P, Hemberger J, Hadermann J, Li W M, Jin C Q, Saouma F O, Jang J I, Akamatsu H, Gopalan V, Walker D, Greenblatt M 2015 *Adv. Mater.* **27** 2177
- [34] Li M R, Walker D, Retuerto M, Sarkar T, Hadermann J, Stephens P W, Croft M, Ignatov A, Grams C P, Hemberger J, Nowik I, Halasyamani P S, Tran T T, Mukherjee S, Dasgupta T S, Greenblatt M 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 8406
- [35] Li M R, Retuerto M, Walker D, Sarkar T, Stephens P W, Mukherjee S, Dasgupta T S, Hodges J P, Croft M, Grams C P, Hemberger J, Sánchez-Benítez J, Huq A, Saouma F O, Jang J I, Greenblatt M 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 10774
- [36] Li M R, Retuerto M, Stephens P W, Croft M, Sheptyakov D, Pomjakushin V, Deng Z, Akamatsu H, Gopalan V, Sánchez-Benítez J, Saouma F O, Jang J I, Walker D, Greenblatt M 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **128** 10016
- [37] Li M R, Stephens P W, Retuerto M, Sarkar T, Grams C P, Hemberger J, Croft M C, Walker D, Greenblatt M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8508
- [38] Wang P S, Ren W, Bellaiche L, Xiang H J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 147204
- [39] Song G, Zhang W 2016 *Sci. Rep.* **6** 20133
- [40] Zhao L, Du C H, Komarek A C 2017 *Phys. Status Solidi: Rap. Res. Lett.* **11** 1700073
- [41] Ivanov S, Nordblad P, Mathieu R, Tellgren R, Politova E, Andr G 2011 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011** 4691
- [42] Ye M, Vanderbilt D 2016 *Phys. Rev. B* **93** 134303
- [43] Choi Y J, Yi H T, Lee S, Huang Q, Kiryukhin V, Cheong S W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 047601
- [44] Tokura Y, Seki S, Nagaosa N 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 076501
- [45] Yáñez-Vilar S, Mun E D, Zapf V S, Ueland B G, Gardner J S, Thompson J D, Singleton J, Sánchez-Andújar M, Mira J, Biskup N, Señarís-Rodríguez M A, Batista C D 2011 *Phys. Rev. B* **84** 134427
- [46] Sharma G, Saha J, Kaushik S, Siruguri V, Patnaik S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 012903
- [47] Blasco J, García-Muñoz J, García J, Stankiewicz J, Subías G, Ritter C, Rodríguez-Velamazán J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 012902
- [48] Choi H Y, Moon J Y, Kim J H, Choi Y J, Lee N 2017 *Crystals* **7** 67
- [49] Yi W, Princep A J, Guo Y, Johnson R D, Khalyavin D, Manuel P, Senyshyn A, Presniakov I A, Sobolev A V, Matsushita Y 2015 *Inorg. Chem.* **54** 8012
- [50] Dos santos-García A J, Solana-Madruga E, Ritter C, Andrada-Chacón A, Sánchez-Benítez J, Mompean F J, García-Hernández M, Sáez-Puche R, Schmidt R 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **129** 4438
- [51] Mathieu R, Ivanov S A, Solovyev I V, Bazuev G V, Anil Kumar P, Lazor P, Nordblad P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 014408
- [52] Zhao H J, Ren W, Yang Y, Íñiguez J, Chen X M, Bellaiche L 2014 *Nat. Commun.* **5** 4021

Multiferroic properties of exotic double perovskite $A_2BB'O_6$ *

Wu Mei-Xia Li Man-Rong†

(Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry,
Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

(Received 26 April 2018; revised manuscript received 19 May 2018)

Abstract

Multiferroic material in which there co-exist at least two of the ferro-phases, namely ferroelectricity, (anti-) ferromagnetism, and ferroelasticity, has attracted considerable attention in recent years due to its intriguing physics and potential applications for advanced multifunctional devices. However, multiferroic materials are rare due to the contradictory requirements between electrical polarization and magnetism. So far, only several compounds have been reported to show above-room temperature multiferroics. Thus, it is essential to search for new materials. The two most significant strategies to obtain multiferroics are 1) to incorporate magnetic transition-metal ions into polar structures to obtain polar magnets, and 2) to introduce special magnetic structure to drive ferroelectricity (the so-called type-II multiferroics). Exotic double perovskite-related oxide $A_2BB'O_6$ with small A -site cations is one of the most extensively studied multiferroic families in recent years. The small A -site cations give small perovskite tolerance factor (t), and mostly high-pressure synthesis is required to stabilize the exotic perovskite structure. The crystal structure of exotic $A_2BB'O_6$ oxides can crystallize into either the centrosymmetric alumina corundum (AL), ilmenite (IL), or distorted $GdFeO_3$ -type perovskite structure, or the polar $LiNbO_3$ (LN), Ni_3TeO_6 (NTO), or ordered ilmenite (OIL) structure. The polar LN, NTO, and OIL structures can accommodate magnetic transition-metal ions at both the A and B/B' sites in octahedral coordination, giving enhanced magnetic interactions and thus robust magneto-electric effect and high spontaneous polarization as well (usually above $50 \mu C/cm^{-2}$, more than twice that in the renown $BaTiO_3$), examples include the LN-type Mn_2FeNbO_6 , and Mn_2FeTaO_6 , OIL-type Mn_2FeMoO_6 , and NTO-type Mn_2FeMoO_6 , Mn_2FeWO_6 , and Mn_2MnWO_6 . These polar magnets show potential multiferroic responses even above room temperature (e.g., ferromagnetic ordering temperature up to 340 K in NTO-type Mn_2FeMoO_6) and magnetoelectric coupling effect as in Mn_2MnWO_6 . Magnetoelectric coupling can also arise in centrosymmetric IL structure in the absence of helical spin structure, such as those that are observed in Mn_2FeSbO_6 , which exhibits colinear ferrimagnetic spin arrangement but magnetostriction induced antiferroelectricity. The corundum derivatives (AL, LN, IL, OIL, and NTO) and perovskite phases are competitive, depending on the electron configuration and synthesis pressure, and usually higher pressure favors the formation of perovskite structure. Compared with polar magnets in the corundum family, the exotic double perovskite adopts distorted $GdFeO_3$ -type structure ($P2_1/n$) with eight-coordination of the A -sites. In some double perovskite materials, the electric polarization can be induced by the special magnetic order, such as the $\uparrow\uparrow\downarrow$ magnetic structure induced type-II multiferroics exemplified by A_2CoMnO_6 ($A = Lu, Y, Yb, Lu$). In this review paper, we first compare the structure features of conventional and exotic double perovskite $A_2BB'O_6$ derived from the simple ABO_3 analog, then summarize the recent progress of multiferroics in exotic double perovskite family, such as the polar magnets with transition-metal (Mn and Ni) cations at the A sites, type-II multiferroic Mn_2FeSbO_6 , and A_2CoMnO_6 ($A = Lu, Y, Yb, Lu$). Finally, the problems and prospect of multiferroics in exotic double perovskite $A_2BB'O_6$ are also discussed to give a reference for the future research.

Keywords: multiferroics, exotic double perovskite, polar magnet, magnetoelectric coupling

PACS: 75.85.+t, 85.75.-d

DOI: 10.7498/aps.67.20180817

* Project supported by "One Thousand Youth Talents" Program of China.

† Corresponding author. E-mail: limanrong@mail.sysu.edu.cn