

## 物理所等发现立方钙钛矿磁电多铁性材料

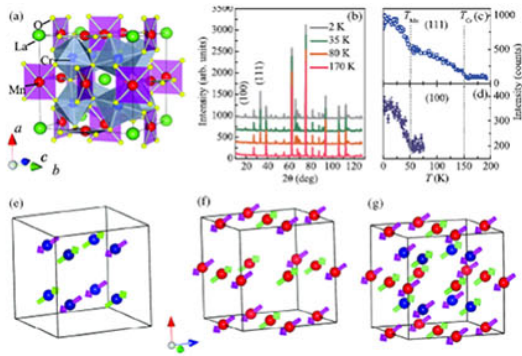


图1: (a) A位有序立方钙钛矿 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 的晶体结构示意图; (b) 不同温度下的中子粉末衍射谱; (c, d) 磁衍射峰(111)与(100)衍射强度随温度的变化关系; (e) B位Cr-亚晶格自旋结构示意图; (f) A'位Mn-亚晶格自旋结构示意图; (g) 体系总的自旋结构示意图, 自旋取向沿[111]方向。

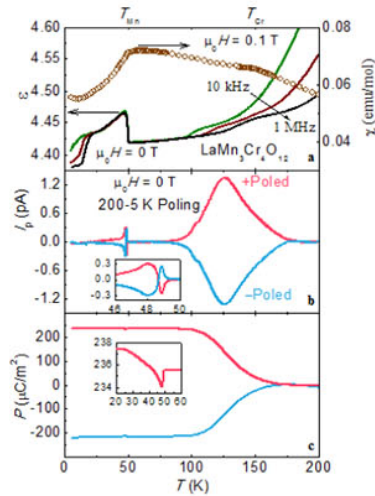


图2: (a) A位有序立方钙钛矿 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 的磁化率( $\chi$ )与介电常数( $\epsilon$ )随温度的变化关系; (b) 热释电电流( $I_p$ )随温度的变化关系; (c) 电极化强度( $P$ )随温度的变化关系。

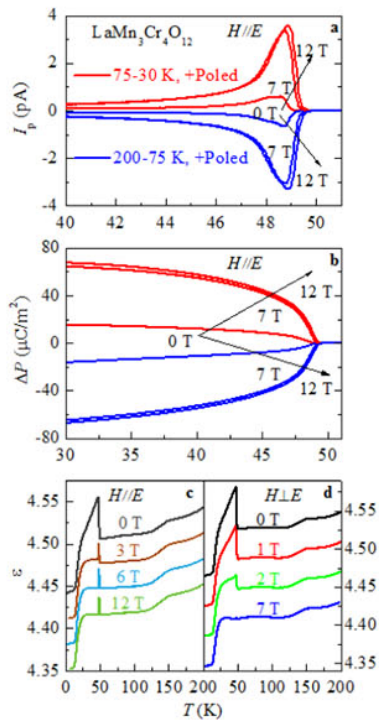


图3: (a) A位有序立方钙钛矿 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 不同磁场下热释电电流随温度的变化关系; (b) 不同磁场下净电极化强度 $[\Delta P = P(T) - P(50 \text{ K})]$ 随温度的变化关系; (c, d) 不同磁场下H//E与H $\perp$ E时介电常数随温度的变化关系。

磁电多铁性材料是指同时具有磁有序与电极化有序的一类多功能材料, 利用两种有序的共存和相互耦合, 可以实现磁场调控电极化或用电场改变磁性质。近十年来, 多铁性材料由于丰富的物理内含和广泛的应用前景, 一直是凝聚态物理和材料科学的一个研究热点。钙钛矿氧化物是研究铁电与多铁性最重要的材料体系之一。在传统钙钛矿铁电体中, 电极化来源于离子位移导致空间反演对称性的破缺。

因此, 人们通常认为在具有空间反演中心的高对称性晶格如立方晶格中, 不会出现铁电有序。事实上, 人们从未在立方钙钛矿体系中观察到铁电性。然而, 在多铁性材料中, 电极化的产生不再局限于离子位移, 可以具有更加多样化的起源, 甚至与自旋结构密切相关; 同时, 体系的总对称性也由晶体对称性和磁对称性共同决定, 并不要求各自破坏空间反演对称。一些特殊情况下, 高对称性的立方晶格也可能表现出电极化和多铁性。

但是, 迄今为止, 人们尚未找到具有立方钙钛矿晶格多铁性的真实案例。近期, 中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室(筹)极端条件物理重点实验室Ex6组龙有文“百人计划”特聘研究员与磁学国家重点实验室M06组副研究员柴一晟、研究员孙阳等合作, 在立方晶格多铁性的研究方面取得了突破性进展, 首次发现一种立方晶格钙钛矿多铁性材料。

化学组成为 $AA'_3B_4O_{12}$

的A位有序钙钛矿为实现立方晶格多铁性提供了可能。在这个特殊有序的材料体系中, A'位与B位同时容纳过渡金属离子, 可产生诸如A'-A', A'-B, B-B等多种磁电相互作用。因而, 通过选择合适的A'位与B位过渡金属离子, 一方面可以保持材料的立方晶体结构, 另一方面亦可形成特定的自旋有序结构, 并诱导出多铁性。A位有序钙钛矿往往只在高温高压的极端条件下才能获得。龙有文长期从事新型A位有序钙钛矿的高压制备, 近年来发现了多种高压合成新体系的多种新颖物理性质。例如, 首次在高压下获得了具有反常负热膨胀的磁电多功能材料体系 $LaCu_3Fe_4O_{12}$ 【Long\* et al, Nature, 458, 60 (2009), 入选当期Nature封内推荐论文; Mater. Chem. 24, 2235 (2012)】; 反常电子态体系 $LaMn_3Ti_4O_{12}$ 【Long\* et al, JACS, 131, 16244 (2009)】等等。

最近, 利用研究团队集成的综合性能优越的高压高温制备系统, 龙有文指导研究生王潇、周龙等人在高压高温条件下获得了A位有序钙钛矿 $LaMn_3Cr_4O_{12}$ 。结构分析表明, 该体系在实验测试的温区内(2-300 K)始终保持空间群为 $Im-3$ 的立

方晶体结构

。磁化率测试显示这个

材料在150K与50K存在两个反铁磁相变, 中子衍射进一步确定150K( $T_{Cr}$ )的反铁磁相变来自B位 $Cr^{3+}$ -亚晶格的自旋有序, 而50K( $T_{Mn}$ )的反铁磁相

变则来自于A'位 $Mn^{3+}$ -亚晶格的自旋有序。中子精修实验结果表明, 这两套磁性亚晶格均具有G-型反铁磁自旋结构, 自旋取向沿晶体的[111]方向。在这个体系中, 虽然单独的Cr-亚晶格与Mn-亚晶格具有非极化的磁空间群, 但当把这两套磁性亚晶格当做一个整体考虑时, 可获得一个具有极性的磁空间群, 从而满足产生电极化的对称性要求。

利用自主研发的多功能磁电耦合效应测量系统, 柴一晟与孙阳等详细测试了 $LaMn_3Cr_4O_{12}$ 的介电常数与热释电效应, 发现在磁有序温度 $T_{Mn}$

处, 出现介电常数、热释电与电极化的急剧改变; 当外加极化电场方向反转时, 热释电与电极化的符号也发生反转, 表明伴随磁有序的出现产生了本征的电极化。并且, 外加磁场对电极化与介电常数有显著的影响, 增大磁场可大大提高热释电与电极化的强度。同时, 电极化的变化依赖于外加磁场与电场的相对取向, 表现出较强的各向异性磁电耦合效应。这些实

验结果清楚地表明, Cr-

与Mn-

亚晶格的自旋有序导致了本征电极化的出现。因此,  $LaMn_3Cr_4O_{12}$

成为第一个被发现的具有立方钙钛矿晶格的多铁性材料体系。

这项研究不仅在立方晶格多铁性材料的制备方面取得了重要突破, 而且带来了全新的物理研究内容。密度泛函理论计算显示磁性离子的自旋-轨道耦合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, 因此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畸变产生,  $LaMn_3Cr_4O_{12}$

也成了研究新型电子型铁电体的典型对象。对立方钙钛矿的多铁性起源和磁电耦合机制的进一步深入探讨, 可能对多

铁性新材料的探索与新物理机制的研究产生重要影响。

相关研究结果发表在近期的Phys. Rev. Lett. 115, 087601 (2015)，并被选为PRL Editors' Suggestion；同时，也被美国物理学会网站新闻评论栏目Physics选为研究亮点（Highlight），以《出人意料的多铁性》（Multiferroic Surprise）为题进行介绍。该工作的中子衍射实验与美国橡树岭国家实验室曹慧波、Clarina-dela Cruz合作完成；理论计算与东南大学教授董帅合作完成；日本东京工业大学教授M. Azuma研究组与京都大学教授Y. Shimakawa研究组合作制备了部分中子衍射样品。该工作获得了科技部青年“973”项目、中国科学院百人计划项目、国家青年千人计划项目、国家自然科学基金委、中国科学院先导B项目的支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/82331.html>