

单相多铁性体 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的理论研究与固相合成

张瑞浩 代建清* 牛之慧 李 亚 程振宇 王志翔

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要: 在理论研究方面, 采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法对 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的晶体结构进行了计算和表征, 对螺旋桨型磁序的电子结构及相变机制进行了理论分析和研究; 在实验方面以 TG-DSC 为指导, 采用固相反应法制备了单相多铁性体 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, 并检测表征其磁、电学性能。磁学方面验证了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的 2 个磁相转变温度($T_{\text{N}1}=90\text{ K}$ 和 $T_{\text{N}2}=45\text{ K}$), 测得其在 10 K 温度下存在磁滞回线($M_r=0.02\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, $H_c\approx 1\ 000\text{ Oe}$); 电学方面在室温条件下表征其在 10 MHz 频率时 $\varepsilon_r=280$, $\tan\delta=1.69$ 。

关键词: $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$; 第一性原理计算; 固相反应法; 电磁性能

中图分类号: O641; O482

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)05-0762-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.103

Theoretical Calculations and Solid-Phase Synthesis of the Single Phase Multiferroic $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

ZHANG Rui-Hao DAI Jian-Qing* NIU Zhi-Hui LI Ya CHENG Zhen-Yu WANG Zhi-Xiang

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: On theoretical aspect, The $R\bar{3}$ crystal structure and the proper-screw magnetic order (the electronic structure and the transformation mechanisms) of $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ were calculated by using the first principles calculation based on the density function theory. The purity-phase $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ was prepared by solid reaction process according to the TG-DSC analysis in the experiment, which was known as a new single-phase multiferroic material, and its magnetic and electric properties were characterized successfully. Two magnetic phase transition temperature ($T_{\text{N}1}=90\text{ K}$ and $T_{\text{N}2}=45\text{ K}$) and a hysteresis loop at 10 K ($M_r=0.02\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ and $H_c\approx 1\ 000\text{ Oe}$) are measured by the magnetism performance testing. The electrical performance testing indicates that $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ has the dielectric constant $\varepsilon_r=280$ and the dielectric loss $\tan\delta=1.69$ at room temperature (at 10 MHz).

Keywords: $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$; first principles calculation; solid reaction process; electric and magnetic

近年来发展迅速的多铁性材料(multiferroics)是一类新型功能性材料, 它的概念首先由瑞士学者 Schmid^[1]提出, 此类材料同时具有 2 个或 2 个以上的铁性序(包括铁电序, (反)铁磁序, 铁弹序等)^[2-3]。根据铁电性的微观起源, 单相多铁性体可分为 2 类^[4]: 第一类多铁性体(Type I multiferroics), 铁电性和磁性有不同的起源。如 BiFeO_3 ^[5-6], 这类材料往往表现出

较高的铁电临界温度和较大的极化强度^[2-3], 但缺点是铁电性与磁性耦合较弱, 不利于实际应用; 第二类多铁性体(Type II multiferroics), 铁电性是由特定磁序引起的。这类多铁体由于本身特殊的磁致铁电性物理机制, 其本征的磁电耦合效应较强, 进而通过铁性的耦合协同作用产生一系列新的功能, 从而受到了更为广泛的关注^[7]。

收稿日期: 2015-11-06。收修改稿日期: 2016-03-21。

国家自然科学基金(No.51162019, 51462019)资助项目。

*通信联系人。E-mail: djqkust@sina.com

$\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 作为一种新型的单相磁致多铁性体 (Type II multiferroics), 其铁电性是由结构中螺旋桨型磁序 (proper-screw magnetic order) 引起的, 即材料的自发极化由磁结构引起^[8]。具体来说, $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 共有 2 个磁相转变温度 ($T_{\text{N1}} \approx 90 \text{ K}$, $T_{\text{N2}} \approx 48 \text{ K}$): 在 90 K 时发生顺磁-反铁磁 (PM-AFM) 转变, 在 $T_{\text{N2}} < T < T_{\text{N1}}$ 温度区间内体系的磁结构是非线性长程螺旋磁有序的 (AFM I 磁结构, 也称为特殊的非共线反铁磁序); 而当温度下降到 T_{N2} 以下时, 其表现反铁磁序 (AFM II 磁结构), 由于该结构比较复杂, 故我们对其磁结构的研究以 AFM I 结构为主^[9]。 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的磁致多铁性机制使得其自发铁电极化强度较大 ($P = 2870 \mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$)^[10], 铁电临界温度较高 ($T_{\text{N1}} \approx 90 \text{ K}$)^[11], 且本征的磁电耦合效应更强。这种电极化和磁化通过内禀磁电作用的耦合, 不仅为下一代多功能电子器件的设计提供了额外的自由度, 而且大大拓宽了铁性材料的研究范围, 对发展基于磁性-铁电集成效应的新型信息存储-处理磁电器件的应用技术提供了巨大的推动力, 为磁性存储器件的快速读写和器件小型化的研究提供了充足的条件, 特别是在微波领域、高压输电线路的电流测量、多功能电子设备 (传感器、制动器、感应器、转换器等) 方面提供了广泛的应用前景^[12]。

本文采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理方法对 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在 440 K 以下的三方晶系 148 号空间群 $R\bar{3}$ 晶体结构进行了计算和表征, 并对其螺旋桨型磁序实验结构的态密度与相变机制进行了理论分析和研究。且在 TG-DSC 热分析的指导下, 确定 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的烧结制度, 采用固相反应法制备了化学成分准确、粒度分布均匀的 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 纯相, 并对其各项性能作系统性的分析表征。

1 计算与实验方法

1.1 计算方法

第一性原理计算采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP 软件包^[13], 并采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 PBE 泛函^[14]。利用 GGA+U 的方法增强 Mn 的 3d 电子间的库仑排斥势, $U_{\text{eff}} = 2 \text{ eV}$ 。所有计算的平面波截断能都取 500 eV, 结构优化时高斯展宽宽度取 0.05 eV, 当 Hellmann-Feynman 力低于 $10 \text{ meV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 时停止对离子位置和结构参数的弛豫。对于螺旋桨型磁序实

验结构, 布里渊区积分采用 $3 \times 3 \times 5 \text{ MPk}$ 点网格, 计算态密度时采用 $7 \times 7 \times 9$ 网格。参与计算的 Ca, Mn 和 O 的价电子组态分别为 $3s^2 3p^6 4s^2$, $3p^6 3d^5 4s^2$ 和 $2s^2 2p^4$ 。

1.2 实验方法

实验中, 将 99.99 % (AR) 的 CaCO_3 和 MnO_2 粉末根据物质的量之比 $n_{\text{Ca}^{2+}}:n_{\text{Mn}^{4+}} = 1:7$ 混合后, 以 $w_{\text{原料}}:w_{\text{磨球}}:w_{\text{无水乙醇}} = 1:1.5:1$ 的质量比置于球磨罐中, 在 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下湿法球磨 24 h, 取出后在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱中烘干 30 h, 待粉体完全干燥后用玛瑙研钵研磨并过筛 (400 目筛网), 以使粉体粒度分布均匀利于煅烧。在 TG-DSC 热分析的指导下制定烧结制度 (在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 初步煅烧, 并在 $930 \text{ }^\circ\text{C}$ 完成烧结), 先将处理好的粉体置入箱式电阻炉中以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 24 h, 后以 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速率降至室温, 取出后再次进行研磨并过筛。将煅烧后的一部分粉体压片成型后 (压片机压强为 15 MPa) 再次置入炉内, 在 $930 \text{ }^\circ\text{C}$ 的空气环境下无压烧结 48 h 后 ($5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率, $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 降温速率至室温), 就得到了纯相的 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 块材, 用以测量介电性能; 其余粉末以相同条件焙烧后得到纯相的 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 粉体, 进行物相分析和形貌表征, 并检测其磁学性能。其中制备 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 纯相的化学反应方程式为:



实验采用德国 Netzsch 公司 STA 449F3 同步热分析仪 (TG-DSC; 空气气氛, 测试温度 $25 \sim 1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 对样品进行差热分析; 采用日本理学 D/max-2200 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 波长 0.1504 nm , 管电压 30 kV , 管电流 20 mA , 连续扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$) 分析样品成相情况; 采用 Tescan VEGA3 SBH 型扫描电子显微镜 (30 kV 时分辨率 3.0 nm , 加速电压为 $0.2 \sim 30 \text{ kV}$) 表征样品形貌; 采用 SQUID-VSM (测量温区 $5 \sim 150 \text{ K}$, 升温速率为 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) 检测样品磁学性能; 采用 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪 (impedance analyzer; 测试频率 $40 \text{ Hz} \sim 110 \text{ MHz}$, 频率分辨率为 1 mHz) 检测样品的介电性能。

2 计算结果与分析

2.1 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的晶体结构

随着温度的变化, $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 发生如下结构相变, 即在 440 K 左右时由高对称的立方晶系 204 号

空间群 $Im\bar{3}$ 晶格结构($a=0.735\ 3\ \text{nm}$)转变为低对称的三方晶系 148 号空间群晶格结构($a=1.044\ 1\ \text{nm}$, $c=0.634\ 3\ \text{nm}$)^[11,15], 而此结构也是 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的常态结构, 故本文以 $R\bar{3}$ 晶格结构为主要研究对象。如图 1 (a), 当温度小于 440 K 时, $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 属于 $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 型结构体系 ($\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 这一结构起源于钙钛矿家族的经典结构 ABO_3 型^[16], 由于晶体结构畸变等原因致使原来的 A 位置分成了 A 和 C 两种位置), 晶体结构内共有 6 种离子: Ca^{2+} , Mn1^{3+} , Mn2^{3+} , Mn3^{4+} , O1^{2-} 和 O2^{2-} , 其中 Ca^{2+} 和 Mn1^{3+} 分别以 1:3 的比例占据晶格结构的 A 位置和 C 位置, Mn2^{3+} 和 Mn3^{4+} 分别以 3:1 的比例占据晶格结构的 B 位置, O1^{2-} 与 O2^{2-} 离子分别以 1:1 的比例占据晶格结构的 O 位置^[15]。此外, Mn1 与周围的 2 个 O1 和 2 个 O2 离子形成 Mn1O_4 四面体, Mn2 与周围的 2 个 O2 和 4 个 O1 离子形成 Mn2O_6 轴向压缩氧八面体, Mn3 与周围的 6 个 O2 离子形成 Mn3O_6 正的氧八面体, 3 种磁性锰离子的自旋方向都在 ab 平面内沿着 c 轴呈螺旋手征排列。

为在原有基础上进一步探究 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在 148 号空间群下的 $R\bar{3}$ 晶格结构, 我们采用第一性原理计算方法研究其 AFMI 磁结构 (在温度区间 $T_{\text{N}2} < T < T_{\text{N}1}$ 时的非线性长程螺旋磁有序结构, 其包含 2 种磁序, 一种是铁磁序, 另一种是调制磁有序^[18]) 的 Wyckoff 位置, 并推广得到晶格结构各离子的 Wyckoff 坐标。为选定 AFMI 结构的计算参考结构, 我们分别对铁磁序 FM 和亚铁磁序 AFMr 两种线性磁序进行结构优化, 找到它们的基态稳定结构后再与 AFMI 实验结构对比, 得到物理性质与真实结构最接近的一种线性磁序。由于 2 种结构中都有 3d 电子, 考虑到 3d 电子的强关联效应, 我们采用对 3d 电子加 U (在位库仑排斥势) 的方法来增强电子间的库仑排斥作用 (哈伯德参数 $U=3\ \text{eV}$, 交换相互作用 $J=1\ \text{eV}$, $U_{\text{eff}}=2\ \text{eV}$)。表 1 列出了弛豫后的晶体结构参数和原子位置, 由表中数据可知, 不论是 O1 、 O2 的原子位置还是晶格参数, 亚铁磁序 AFMr 结构都比铁磁序 FM 结构更接近实验结构 AFMI 数据^[17], 因

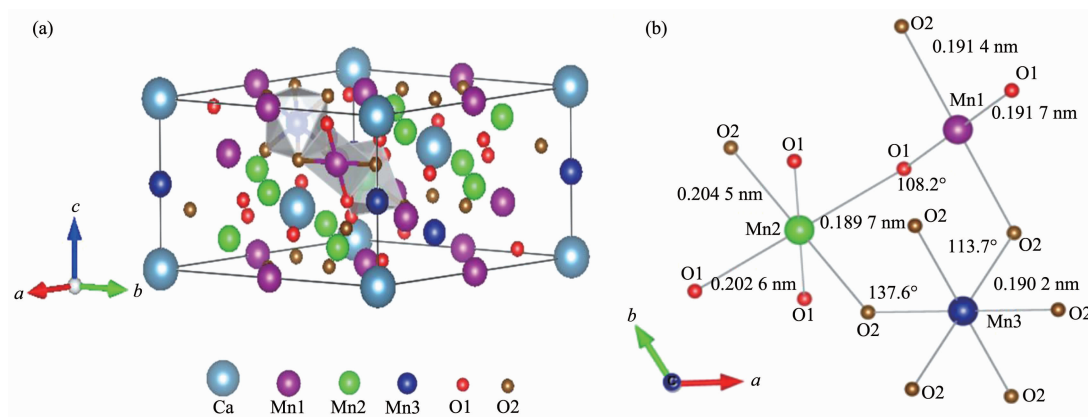


图 1 (a) $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的 $R\bar{3}$ 晶体结构; (b) ab 平面内 Mn1O_4 四面体和 Mn2O_6 、 Mn3O_6 八面体
Fig.1 (a) $R\bar{3}$ crystal structure of $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$; (b) Mn1O_4 tetrahedron and Mn2O_6 , Mn3O_6 octahedron in the ab plane

表 1 FM、AFMr 弛豫后的晶格参数和原子位置及其实验数据^[17]

Table 1 Lattice parameter and atom site of FM and AFM relaxation and the experimental data^[17]

		FM	AFMr	Experiment
O1	x	0.043	0.049	0.050
	y	0.265	0.273	0.273
	z	0.086	0.081	0.081
O2	x	0.504	0.515	0.512
	y	0.188	0.190	0.189
	z	0.009	0.009	0.009
a / nm		1.041 2	1.044 4	1.044 1
c / nm		0.637 4	0.633 5	0.634 3

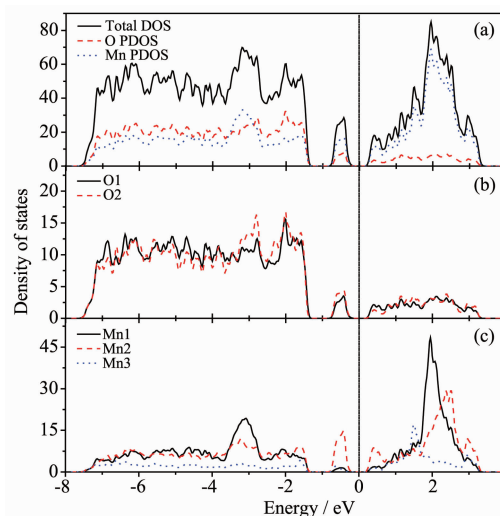
此本文选择亚铁磁序 AFMr 结构作为实验结构 AFMI 的参考结构。

在对亚铁磁序 AFMr 进行结构弛豫之后,推知 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的 $R\bar{3}$ 晶格结构中 Mn 离子与周围 O 离子的具体位置关系。如图 1(b), Mn1 与周围的 2 个 O1 和 2 个 O2 离子形成 Mn1O_4 四面体, Mn-O 键长分别为 0.191 4 和 0.191 7 nm; Mn2 与 4 个 O1 和 2 个 O2 离子形成 Mn2O_6 轴向压缩氧八面体, Mn-O 键长分别为 0.189 7、0.202 6、0.204 5 nm; Mn3 与 6 个 O2 离子形成 Mn3O_6 正的氧八面体, Mn-O 键长为 0.190 2 nm。晶体结构中键角分别为: $\angle \text{Mn1-O-Mn2}=108.2^\circ$, $\angle \text{Mn1-O-Mn3}=113.7^\circ$, $\angle \text{Mn2-O-Mn3}=137.6^\circ$, 且该数值与之前 LU 等的晶体结构计算结果^[19](计算值分别为 108.1° 、 113.3° 、 137.6°) 非常吻合。由此可知,采用 GGA+U 增强 Mn 的 3d 电子间库仑排斥势的方法得到的计算结果准确,且与图 1(a)显示的晶格结构中各离子位置吻合度较高,并补充完善了实验结果^[17]所欠缺的 Mn 离子与周围 O 离子的具体 Wyckoff 位置关系,对于今后单相多铁性体 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的研究具有一定参考价值。

2.2 电子结构与相变机制

在对 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的 $R\bar{3}$ 晶格结构进行表征分析后,我们对 AFMI 螺旋桨型磁序结构的态密度分布作了进一步研究。图 2 为 AFMI 磁结构的总态密度(total DOS)以及 $\text{O}2p$ 、 $\text{Mn}3d$ 的分波态密度(partial DOS)分布图,横坐标为系统总能与费米能的差值,纵坐标为态密度。由图 2(a)总态密度可看出,在费米能级附近没有电子占据,表明 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 为绝缘体,其中带隙的大小为 0.43 eV,与之前研究的计算结果 0.45 eV^[19]非常接近。对图 2(a)进一步分析,发现在较大能量范围内 (-7.50 eV 至 3.23 eV), Mn 离子以及 O 离子对价带顶和导带底都有贡献,且 Mn 离子的贡献较大; O 离子的电子占据状态与总的电子占据状态相似,在费米面附近相邻的 2 个峰之间有比较窄的零占据态,说明该结构有窄带效应,与 Zhang 等之前的实验结果吻合^[11]。而在费米面以上未被电子占据的空带主要集中在 2 eV 附近,并且被局域在约 3 eV 的能量范围内,由图可知 $\text{Mn}3d$ 轨道电子为其主要来源。图 2(b)中 $\text{O}1p$ 与 $\text{O}2p$ 的态密度大小基本一致,而图 2(c)中 $\text{Mn}1d$ 、 $\text{Mn}2d$ 和 $\text{Mn}3d$ 的态密度大小不尽相同, $\text{Mn}1$ 、 $\text{Mn}2$ 离子的态密度明显大于 $\text{Mn}3$ 离子,即 $\text{Mn}1$ 、 $\text{Mn}2$ 离子对整体态密度的贡献更大。且由图 2(b)和(c)可以看出, O 离子及

Mn 离子的态密度重心作用区间主要集中在 -7.50~-2.50 eV、-0.90~-0.20 eV、0.23~3.23 eV 能量范围内,且二者态密度图中均有明显的杂化峰出现,表明 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的 AFMI 螺旋桨型磁序结构具有较强的 p - d 轨道杂化现象,该结论与之前研究结果一致^[19]。



(a) Total DOS and Mn, O partial DOS; (b) $\text{O}1$, $\text{O}2p$ partial DOS; (c) $\text{Mn}1$, $\text{Mn}2$ and $\text{Mn}3d$ partial DOS

图 2 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的 AFMI 结构

Fig.2 AFMI structure of $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

$\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 磁相转变发生在 $T_{N1} \approx 90$ K 和 $T_{N2} \approx 48$ K 2 个温度点附近,即由 90 K 以上的顺磁结构转变为 90~48 K 间的 AFMI 非线性长程螺旋磁序结构,继而到 48 K 以下复杂的 AFMII 反铁磁序结构^[10-11];而与此同时,我们的计算^[20]表明其本质的晶体结构也发生了转变(但本文在计算方面仍采取以 AFMI 磁结构为参考结构推算 $R\bar{3}$ 晶格结构的方法^[17,19]),即由 90 K 以上(440~90 K)的三方晶系 148 号空间群 $R\bar{3}$ 晶格结构转变为 146 号空间群 $R3$ 晶体结构,继而到 48 K 以下的 143 号空间群 $P3$ 晶体结构。也就是说在晶体结构转变过程中, $R\bar{3}$ 结构为转变的基态, $P3$ 结构为转变的终态, $R3$ 结构是该转变过程的中间相态,其中第一阶段相变 ($R\bar{3}$ 到 $R3$ 结构)由螺旋桨型磁序下的磁诱导力引起,而第二阶段 ($R3$ 到 $P3$ 结构)的相变机制是在螺旋磁序结构的约束下,布里渊区边界处的软模推动了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 由中间相态 $R3$ 到基态结构 $P3$ 的转变^[21]。上述 2 次结构相变(由 T_{N1} 以上到 T_{N2} 以下)分别表现二级和一级相变特征,这也与实验中^[10] $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在 T_{N1} 和 T_{N2} 两个温度点所表现的磁相转变特征相吻合。

3 实验结果与讨论

3.1 单相 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的合成

在空气气氛中对前驱物粉体做热重及差示扫描量热(TG-DSC)分析,测试温度为 25~1 000 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。测试结果如图 3,DSC 曲线在 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一微小吸热峰,伴随 TG 曲线有不明显失重,分析为失去物理吸附水和游离水所致;随后 DSC 曲线在 550、720、900 $^{\circ}\text{C}$ 出现连续的吸热峰,对应的 TG 曲线有 3 个失重台阶,共失重 24% 左右,可以判断样品在此过程中有结构水的散失和氧化还原反应的发生,并释放出 CO_2 和 O_2 ,并在 900 $^{\circ}\text{C}$ 附近发生结晶,从而导致了较大的热失重;在 930 $^{\circ}\text{C}$ 时 DSC 曲线出现最后一个吸热峰,并伴随轻微失重,分析为 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 反应完成并完全结晶。观察整个 TG-DSC 曲线可知 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 晶体形成是缓慢渐进的,总反应过程失重在 24% 左右,与理论值 23% 非常吻合。分析其在 900 $^{\circ}\text{C}$ 附近初结晶并在 930 $^{\circ}\text{C}$ 完全结晶,故本文中实验部分据此制订了完善的烧结制度,并最终制得 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 纯相。

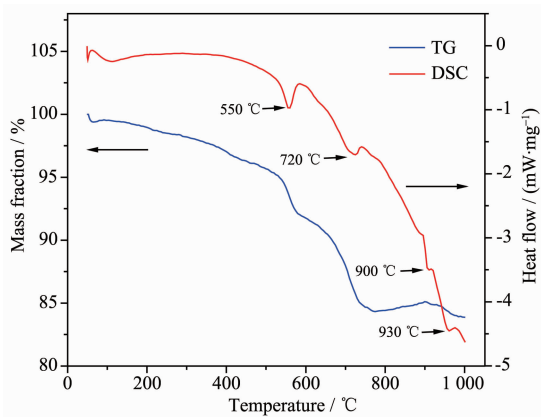


图 3 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 前驱体 TG-DSC 曲线

Fig.3 TG-DSC curves of $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ precursor

观察由上述实验条件焙烧后得到粉体的衍射图(图 4),所有衍射峰均可按照 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的标准图谱(PDF:026-1114;三方晶系 148 号空间群 $R\bar{3}$ 晶体结构)进行指标化,且图中无其它相杂峰,表明实验得到了高纯度的 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 。

图 5 表征了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 纯相粉体的 SEM 形貌,图中显示粉体颗粒呈长柱状均匀分布,且平均尺寸较小,粒度在 0.5 μm 左右。在一些结晶颗粒表面可以看到平整的晶面和明显的棱角,表明利用上述固相反应法制备得到质量优异的 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 粉体。

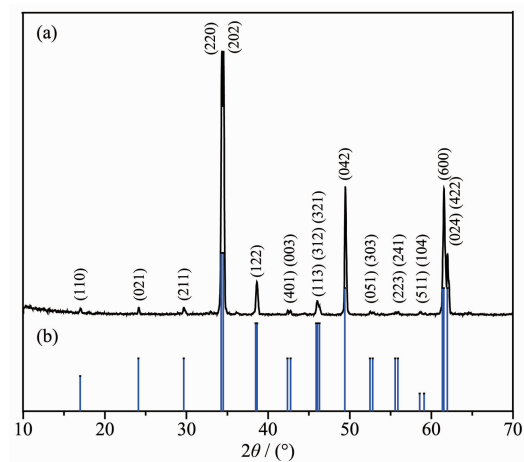


图 4 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的 X 射线衍射图 (a) 和 PDF 卡片 (b)

Fig.4 X-ray diffraction pattern (a) and PDF card (b) of $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

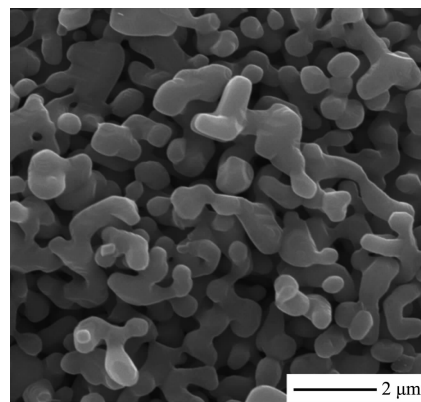


图 5 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 粉体 SEM 图

Fig.5 SEM image of $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ powder

3.2 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的性能表征

图 6(a)显示了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在零场下冷却(ZFC)与外加磁场($H=500$ Oe)下冷却(FC)的磁化率随温度($T=5\sim 150$ K)变化的关系曲线。由图可知,其 FC 和 ZFC 曲线在 $T<45$ K 部分时有明显的分离,表明其在 $T_{\text{N}2}=45$ K 发生磁相转变(反铁磁序称为 AFMII)。这与较早文献中的实验结果 $T_{\text{N}2}\approx 48$ K^[11]相吻合,并与 Sannigrahi 等在之前研究中的发现相符:当温度为 45 K 时, $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 发生第一序磁相转变(the first order nature of the transition)且基态是磁亚稳态。图 6(a)插图表明在较高温度区间时(90~150 K),磁化率随温度的变化符合居里-外斯定律(Curie-Weiss law: $\chi=C_p/(T-\theta_p)$), $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 此时表现良好的顺磁性(PM)。拟合曲线后可得居里-外斯温度 $\theta_p=-53$ K,而负值的 θ_p 标志着低温下存在反铁磁相互作用。Curie-Weiss 现象和负的 θ_p 值也进一步证实 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 发

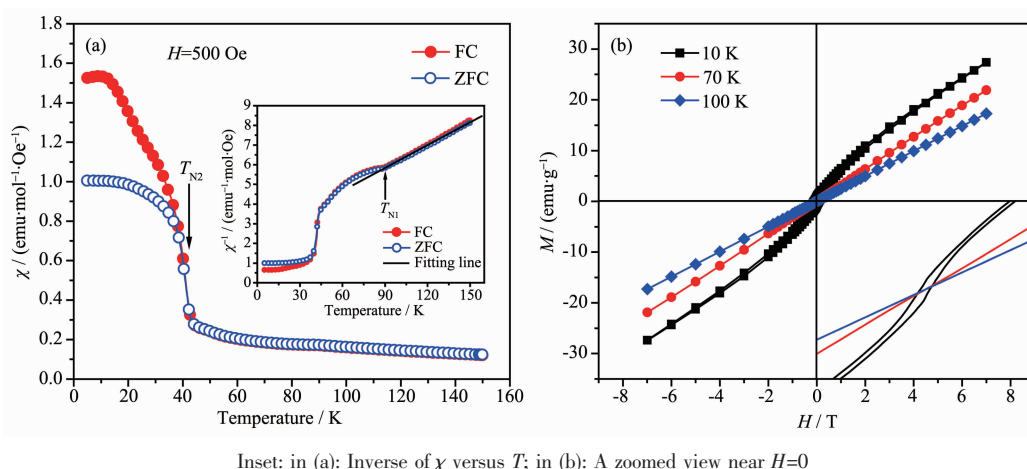


图6 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在零场和 500 Oe 场下磁化率随温度的变化曲线 (a) 和不同温度下的磁滞回线 (b)

Fig.6 Temperature dependence of zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetic susceptibility (χ) measured in a field of 500 Oe (a) and magnetic hysteresis loops at different temperature (b) for $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

生顺磁-反铁磁(PM-AFM)转变的相变温度为 $T_{\text{N1}}=90$ K(当温度在 $T_{\text{N2}}<T<T_{\text{N1}}$ 之间时,体系表现非线性长程螺旋磁有序结构,磁结构为 AFMI^{[15,18])}。

本文进一步表征了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在低温下的磁滞回线。如图 6(b)所示,在 $T<T_{\text{N2}}$ 温度下($T=10$ K), $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 显示类铁磁性磁滞回线,这与 Zhang 等的报道一致^[11],实验表明该温度范围下的 AFMII 反铁磁序在同一晶体学方向存在调制现象^[10],此时形成的弱磁滞回线应该与此调制现象密切相关,但由于其具体磁结构太过复杂,其中的微观机理至今尚不明确;在 $T>T_{\text{N1}}$ ($T=100$ K)时,由于物质表现顺磁性而测得其显示无矫顽力的线性 $M-H$ 顺磁性回线。而在 $T_{\text{N2}}<T<T_{\text{N1}}$ 温度范围内,中子衍射实验^[10]已经确定 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 具有特殊的非共线反铁磁序,即 AFMI 非线性长程螺旋磁序。该磁序在外加磁场的作用下,由于产生了自旋沿磁场方向的倾斜 (spin canting),会出现宏观的磁化强度(比较微弱),但当外加磁场为零时,其自旋倾斜导致的宏观磁化能量不足以克服由温度条件所产生的热扰动能量,使得其剩余磁化强度为零而呈现顺磁行为^[20]。总体来说,由于 AFMI 非共线结构具有反铁磁特征,使其在无外加磁场时不能产生净的自发磁化强度,这点与普通的共线反铁磁体(如 NiO 、 MnO 等)一致^[21],因此 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在 70 K 温度时同样表现宏观的顺磁性特性,即线性的 $M-H$ 关系。图 6(b)插图为 $H=0$ 附近各回线的放大图,主要表征了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在 $T=10$ K 的温度情况下,剩余磁化强度 $M_r=0.02 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 且矫顽力 $H_c \approx 1000$ Oe,相比之前溶胶-凝胶法(~ 450 Oe)^[11]有所提升。

在对 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 磁学性能进行表征研究后,为补充之前文献对其介电性能研究的不足之处,本文检测了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在室温条件下介电损耗和介电常数随频率的变化曲线,如图 7。由图可知介电常数 ϵ_r 曲线和介电损耗 $\tan\delta$ 曲线的变化规律基本一致;二者在初期随频率的增大迅速减小,在 10 MHz 频率附近趋于缓和后随频率缓慢减小。首先分析介电常数 ϵ_r 的变化:在频率增大初期,电介质中主要具有位移极化和松弛极化 2 种极化方式。其中松弛极化的产生机理与质点的热运动有关,由于质点需克服一定的势垒才能移动,因此这种极化建立的时间较长并且消耗能量。而随着频率的逐渐增大,用时较长的松弛极化来不及建立,介电常数仅由瞬时性的位移极化决定(相比松弛极化,位移式极化形成时间极短,外电场取消后能立即恢复到原来的状态,基本上不消耗能量,是电介质的主要极化方式),因此如图 7 中所示,介电常数值由于缺少松弛极化的贡献而迅速减小,并在位移极化的主导作用下(10 MHz 以上)缓慢减小。而对于介电损耗 $\tan\delta$ 曲线:电介质损耗主要有漏导损耗、极化损耗和共振吸收损耗 3 种。其中漏导损耗是由于电介质中的带点质点在外电场作用下运动而产生一定的电导,造成能量的损失。漏导损耗贯穿电介质损耗过程的始终,并在频率增大的初期,与松弛极化损耗(松弛极化的松弛时间较长,在电场作用下电偶极矩的取向跟不上电场变化而产生介电损耗)一同起主要作用。当外电场频率较高时,由于松弛极化来不及建立而无法产生极化损耗(位移极化无损耗),故在 10 MHz 以后,

介电损耗曲线在仅有漏导损耗的作用下趋于平稳(由于实验测试频率尚未达到 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 晶体发生共振吸收损耗所要求的频率最小值,故图 7 显示样品未发生共振吸收损耗)。综合上述变化规律,物质的 2 种介电曲线在 10 MHz 附近具有明显的转变特征,所以我们着重考察样品在该频率附近(见图 7 插图)的介电性能,由图可知,10 MHz 时 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的介电常数 $\epsilon_r=280$,介电损耗值 $\tan\delta=1.69$ 。

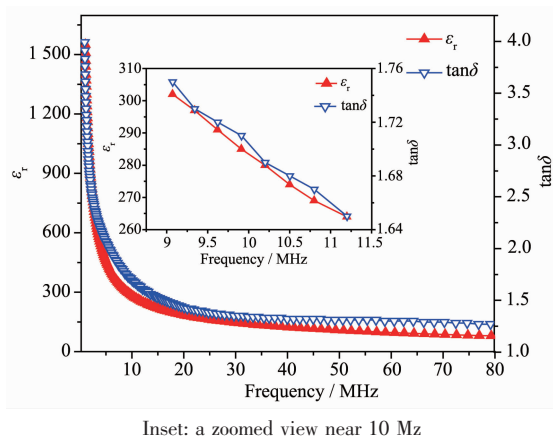


图 7 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在室温下不同频率时的介电常数和介电损耗

Fig.7 Dielectric constant and dielectric loss of $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ as function of frequency

4 结 论

本文分别从理论计算研究和化学合成表征两方面对单相磁电多铁性体 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 进行了较为系统的研究和分析,表明计算与实验结果间存在相互吻合关系,并可在一定程度上互相补充。采用基于密度泛函理论的第一性原理方法对 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在 440 K 以下的三方晶系 148 号空间群 $R\bar{3}$ 晶体结构进行了计算表征,对实验结构螺旋磁序 AFMI 的电子结构和相变机制进行了分析研究。以此为参考,在 TG-DSC 热分析的指导下,确定了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 的烧结制度,采用固相反应法制备了化学成分准确、颗粒粒径细小、形貌结构完整且分布均匀的 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 纯相,系统地表征了它的磁、电学性能。磁学检测结果显示其磁相转变温度分别为 $T_{N1}=90\text{ K}$ 、 $T_{N2}=45\text{ K}$,与之前研究非常吻合,而在 10 K 温度下的磁滞回线表明其剩余磁化强度 $M_r=0.02\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,且矫顽力高达 $H_c\approx 1\ 000\text{ Oe}$;电学性能测量表明,室温下 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 在频率为 10 MHz 时介电常数 $\epsilon_r=280$,

介电损耗值 $\tan\delta=1.69$ 。

参考文献:

- [1] Schmid H. *Ferroelectrics*, **1994**,**162**:317-338
- [2] HE Hong-Cai(何泓材), LIN Yuan-Hua(林元华), NAN Ce-Wen(南策文). *Chinese Sci. Bull.*(科学通报), **2008**,**10**:1136-1148
- [3] Hill N A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(49):6694-6709
- [4] DONG Shuai(董帅), XIANG Hong-Jun(向红军). *Physics*(物理), **2014**,**43**(3):173-182
- [5] QIU Zhong-Cheng(邱忠诚), ZHOU Jian-Ping(周剑平), ZHU Gang-Qiang(朱刚强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(4):751-755
- [6] WU Zi-Wei(吴子伟), LÜ Xiao-Meng(吕晓萌), SHEN Jia-Yu(沈佳宇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(3):492-498
- [7] CHI Zhen-Hua(迟振华), JI Chang-Qing(靳常青). *Prog. Phys.*(物理学进展), **2007**,**02**:225-238
- [8] Przeniosło R, Wardecki D, Sławiński W, et al. *Physica B*, **2013**,**428**(1):27-29
- [9] Zhang J T, Lu X M, Zhou J, et al. *Phys. Rev. B*, **2013**,**87**:075127
- [10] Johnson R D, Chapon L C, Khalyavin D D, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2012**,**108**(6):067201
- [11] Zhang G Q, Dong S, Yan Z B, et al. *Phys. Rev. B*, **2011**,**84**:174413
- [12] Dong S, Liu J M. *Mod. Phys. Lett. B*, **2012**,**26**(9):1230004
- [13] Gonze X, Lee C. *Phys. Rev. B*, **1997**,**55**:10355
- [14] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**,**100**(13):136406
- [15] Przeniosło R, Sosnowska I, Suard E, et al. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **2002**,**14**(23):5747-5753
- [16] Vasil'ev A N, Volkova O S. *Low Temp. Phys.*, **2007**,**33**(11):895-914
- [17] Resta R. *Rev. Mod. Phys.*, **1994**,**66**(3):899-915
- [18] Sánchez-Andújar M, Yáñez-Vilar S, Biskup N, et al. *J. Magn. Mater.*, **2009**,**321**:1739-1742
- [19] Lu X Z, Whangbo M H, Dong S, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2012**,**108**(18):187204
- [20] Dai J Q, Zhang H, Song Y M. *New J. Phys.*, **2015**,**17**:113038
- [21] Dai J Q, Zhang H, Song Y M. *J. Magn. Mater.*, **2015**,**396**:135-139
- [22] Sannigrahi J, Chattopadhyay S, Dutta D, et al. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **2013**,**25**:246001-246008