

常压合成 $\text{LiNbO}_3\text{-MnTiO}_3$ 固溶相单晶及其磁性能*

宋海利¹, 赵爽¹, 李满荣^{1,2}

1. 中山大学化学学院, 广东 广州 510006
2. 海南大学化学化工学院, 海南 海口 570228

摘要: 利用常压固相法合成掺杂 10% 和 20% MnTiO_3 的 $\text{LiNbO}_3\text{-MnTiO}_3$ 固溶相单晶, 通过 X 射线衍射仪和球差校正透射电镜分析样品的结构特征, 探究固溶相单晶的磁电性能和光学带隙变化。研究发现: MnTiO_3 相均匀掺杂在母相 LiNbO_3 中并维持 $\text{LiNbO}_3\text{-}R3c$ 结构。由于 MnTiO_3 的掺杂, 低温状态下样品表现弱磁性, 且磁性来源于高自旋态的 Mn^{2+} 。同时, 基于母相 LiNbO_3 的铁电效应, 固溶相表现出明显的极性。此外, 随着 MnTiO_3 掺杂量的增大, 固溶相样品的光学带隙逐渐减小。

关键词: 常压固相法; MnTiO_3 ; LiNbO_3 ; 磁性

中图分类号: TB34; TM27 文献标志码: A 文章编号: 2097-0137(2024)05-0125-06

Atmospheric pressure synthesis of $\text{LiNbO}_3\text{-MnTiO}_3$ solid-solution single crystal and their magnetoelectric properties

SONG Haili¹, ZHAO Shuang¹, LI Manrong^{1,2}

1. School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China

Abstract: $\text{LiNbO}_3\text{-MnTiO}_3$ solid-solution single crystal doped with 10% and 20% MnTiO_3 were synthesized by solid-state method at atmospheric pressure, and the structural characteristics of the samples were analyzed by X-ray diffractometer and spherical aberration corrected transmission electron microscope. The magnetoelectric properties and optical bandgap changes of the solid-solution single crystals were also studied. It was found that the MnTiO_3 phase was homogeneously doped in the parent LiNbO_3 phase and maintained the $\text{LiNbO}_3\text{-}R3c$ structure. Due to the doping of MnTiO_3 , the sample exhibits weak magnetism at low temperature, which is derived from the high-spin state of Mn^{2+} . Originated from the ferroelectric effect of the parent LiNbO_3 , the solid-solution exhibits obvious polarity. In addition, with the increase of MnTiO_3 , the optical band gap of the sample gradually decreases.

Key words: atmospheric solid-state method; MnTiO_3 ; LiNbO_3 ; magnetism

电介质材料是推动信息存储技术进一步发展的关键所在, 其中具有磁电耦合和极化特性的多铁材料因为对磁电的强响应特性, 成为极具热点

的潜在材料 (Zavaliche et al., 2005; Tra et al., 2014; Ju et al., 2016; Liu et al., 2016; Dieny et al., 2017)。由高度畸变的钙钛矿材料衍生而来的异常

* 收稿日期: 2024-05-17

录用日期: 2024-06-07

网络首发日期: 2024-07-22

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金 (2020A1515110178)

作者简介: 宋海利 (1989 年生), 女; 研究方向: 功能纳米材料; E-mail: songhli@mail.sysu.edu.cn

通信作者: 李满荣 (1975 年生), 男; 研究方向: 功能纳米材料; E-mail: limanrong@mail.sysu.edu.cn

全文阅读



ZR20240146

钙钛矿材料, 允许其阳离子位同时含有过渡金属离子在内的多种不同金属离子, 极大地丰富了化合物的组成和内部磁电相互作用, 表现出各种优异的磁电性能和复杂的物理机理(Chaudhary et al., 2019), 为研究新型磁电多铁材料提供了条件。异常钙钛矿结构材料难以通过常规手段合成, 通常利用高温高压方法制备。但是, 这些极端条件合成手段注定该类化合物尽管拥有优异性能, 但难以实现器件化。因此, 找寻适宜的办法降低合成难度, 是推动此类材料进一步发展的关键所在。化学压力作为一种源于晶格内部的应力, 当取代和被取代元素或化合物之间的电子构型或结构相近时, 通过材料内自旋、轨道、电荷和晶格自由度之间的相互耦合, 这种内应力可在一定程度上替代物理压力, 对化合物结构性质进行调控。比如: 利用化学压力调控化合物的带隙(Imada et al., 1998)、超导温度(Chu et al., 1987)、居里温度(Wang et al., 2010)、材料磁性(Verseils et al., 2019)和自旋冻结相变(Zhou et al., 2009)等。

可常压制备的铌酸锂(LiNbO_3 , LNO)($R3c, a = 5.148 \text{ \AA}, b = 5.148 \text{ \AA}, c = 13.86 \text{ \AA}$)($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)晶体作为一种多功能材料, 具有许多重要的物理性质, 比如: 热释电效应、铁电性、介电性、热膨胀、非线性光学性、压电性和弹性等(Weis et al., 1985)。其中, LNO 因为优异的铁电性能得到了广泛的关注, 是迄今已知的居里点温度最高($1210 \text{ }^\circ\text{C}$)的铁电体(张岩, 2019), 是一种极具潜力的铁电存储材料。高温高压合成的钛酸锰(MnTiO_3 , MTO)($R3c, a = 5.205 \text{ \AA}, b = 5.205 \text{ \AA}, c = 13.7 \text{ \AA}$)同样为 LNO - $R3c$ 结构, 具有相同结构通式 ABO_3 , 且具有弱磁性(赵爽, 2022)。因为 MTO 高压相与 LNO 可以固溶, 利用化学压力稳定 MTO 高压相, 可以实现常压合成并在固溶体 A 位引入部分磁性离子, 制备同时具有磁性和铁电性的多铁材料。因此, 本文利用常压固相合成法, 制备掺杂 10% 和 20% MnTiO_3 的 LNO - MTO 固溶相单晶, 并对他们的结构和磁电性能进行了分析。

1 实验方法

1.1 样品制备

以 Li_2CO_3 (Macklin, 99.99%), Nb_2O_5 (Macklin, 99.99%), TiO_2 (Macklin, 99.99%) 和 MnO (Alfa Aesar, 99.99%) 为原料, 根据化学计量比, 利用球

磨充分研磨混合后置于刚玉坩埚中, 放入管式炉, 在惰气氛 (Ar , 99.99%) 下, 以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 15 h 后冷却至室温, 获得一系列以 LiNbO_3 为母相的固溶相。然后, 将固溶相前驱体粉末置于铂金坩埚中, 以 LiNbO_3 晶体作为籽晶, 利用提拉炉进行 LNO - MTO 固溶相单晶生长, 其中 LNO - 0.1MTO 样品提拉生长过程始终维持 2 mm/h 的提拉速率和 5 r/min 的旋转速率; LNO - 0.2MTO 样品在 $2 \sim 2.5 \text{ mm/h}$ 提拉速率内动态调整, 维持 5 r/min 的旋转速率生长 3 mm 样品后, 以 2 mm/h 提拉速率和 5 r/min 的旋转速率继续生长, 单晶样品生长完成后, 在 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 12 h。

1.2 微结构表征与分析

为了分析 LNO - MTO 样品是否为纯相, 将单晶样品磨碎后利用 X 射线衍射仪分析样品的晶相和结构; 球差校正透射电镜 (SACTEM) 分析样品内部微结构; 利用紫外 - 可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 计算样品的光学带隙; 单晶样品磨碎后, 利用不同目数的筛子筛分出颗粒尺寸在 $30 \sim 45$ 、 $45 \sim 75$ 、 $75 \sim 105$ 、 $105 \sim 150$ 、 $150 \sim 212 \text{ } \mu\text{m}$ 的样品, 然后利用光学参量振荡器 (OPO, optical parametric oscillator) 测试样品的极性; 利用综合物性测量系统 (PPMS) 分析样品的磁性, 其中零场冷 (ZFC) 及场冷 (FC) 曲线用来研究磁相转变温度。

2 结果与讨论

图 1 为 LNO - 0.1MTO 和 LNO - 0.2MTO 单晶棒照片。图 2 为固溶相单晶和 LNO 单晶 (PDF 卡片编号: 20-0631)、MTO 单晶 (PDF 卡片编号: 79-0435) 的标准 XRD 峰。从图中可以看出, 随着 MTO 掺杂量的变化, 固溶相单晶的 XRD 衍射峰位置略有差别。当 MTO 掺杂量为 10% 时, LNO - 0.1MTO 衍射峰的位置与 LNO 的几乎一致, 但当 MTO 掺杂量增加到 20% 时, 发现样品的衍射峰向低角度偏移, 接近 MTO 衍射峰的位置, 表明 LNO - MTO 固溶相晶胞随 MTO 掺杂量增加逐渐膨胀, 体积膨胀源于母相中部分 A 位 Li^+ (0.76 \AA , 六配位) 被离子半径更大的 Mn^{2+} (高自旋态, 0.83 \AA , 六配位) 取代 (Shannon, 1976), B 位阳离子平均半径增大。

本文利用球差校正透射电镜技术得到了 LNO - MTO 固溶相单晶的原子像, 图 3(a) - (b) 分别为 LNO - 0.1MTO 和 LNO - 0.2MTO 固溶相单晶沿着 $[100]$ 晶带轴方向的扫描透射 (STEM) 环形高角暗

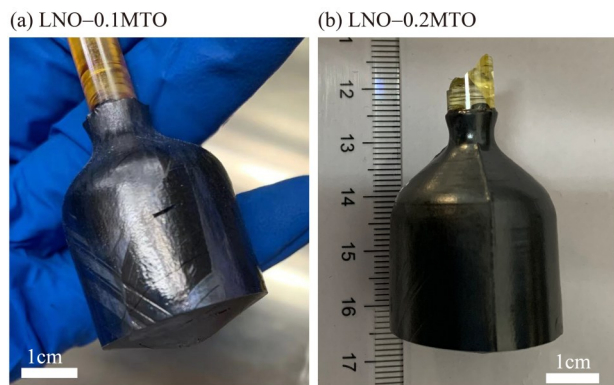


图 1 单晶棒

Fig. 1 Single-crystal rods

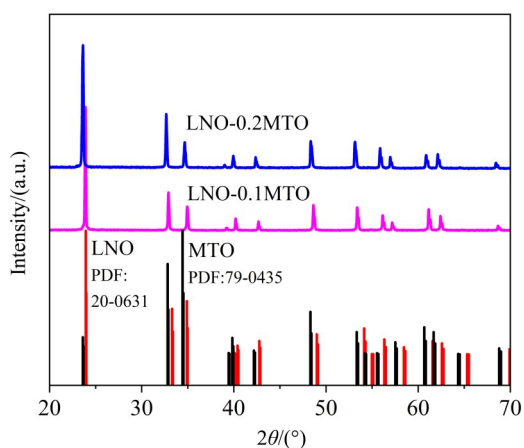
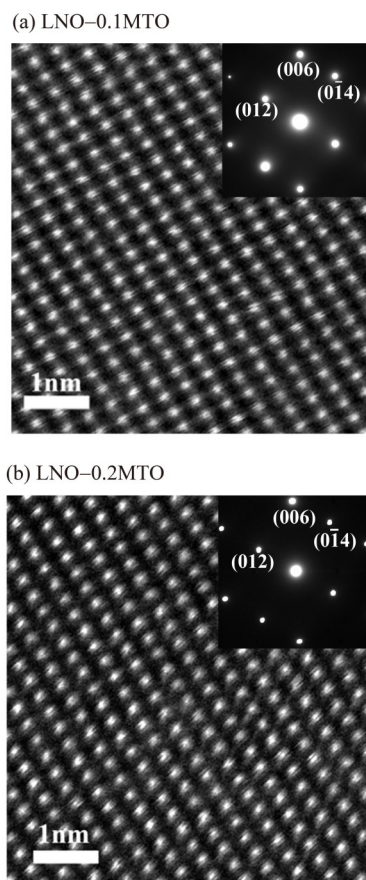


图 2 LNO-MTO 固溶相的 XRD 结果

Fig. 2 The XRD result of LNO-MTO samples

场原子像, 其中亮衬度原子为 Nb 原子。因为在 STEM 暗场像中, 原子的亮度与原子序数的平方近似成正比 (Varela et al., 2005), 适合重金属元素成像, 因此在暗场像中无法看到 Li 元素分布状态, 同时并未看到其他杂散亮点, 表明客相 MTO 中的 Mn 和 Ti 原子已分别掺杂进母相 LNO 的 A 位和 B 位。插图分别为 LNO-0.1MTO 和 LNO-0.2MTO 的选区电子衍射 (SAED) 花样, 通过晶面指数和晶面夹角的标定, 符合 LNO-MTO $R3c$ 结构, 与 XRD 结果相符。本文利用能谱 (EDS) 分析了 LNO-0.2MTO 固溶相单晶的成分分布, 如图 4 所示。元素面分布和成分谱图显示, 客相 MTO 均匀分布在 LNO 母相中, 定量计算可得 O : Ti : Mn : Nb = 75.15 : 3.10 : 4.16 : 17.60 (原子百分比)。

图 5 为 LNO-0.1MTO 和 LNO-0.2MTO 固溶相单晶的等温磁化曲线。从图中可以看出, 10 K 时样品 MH 曲线偏离线性, 存在弱磁相互作用; 300 K 时, 磁化强度与磁场成线性变化, 表明此时所有

图 3 沿着 $[100]$ 晶带轴方向的 STEM 原子像Fig. 3 The STEM atomic resolution images along the $[100]$ zone axis

样品均处于顺磁状态。

本文利用 PPMS 在外加磁场为 0.1 T 时对 LNO-0.1MTO 和 LNO-0.2MTO 固溶相单晶的磁化强度进行 ZFC 和 FC 测试, 结果如图 6 所示。在测试温度范围内, 样品没有表现出明显的磁转变温度, ZFC 和 FC 曲线未分离。利用居里-外斯公式 ($\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta'}{C}$, C 为居里常数, θ' 为居里-外斯温度), 对样品顺磁区域 150~300 K 范围内 ZFC 曲线进行拟合分析, 得到 LNO-0.1MTO 和 LNO-0.2MTO 的 θ' 分别为 -26.54 和 -59.27 K, 居里常数 C 分别为 0.392 和 0.785 $\text{emu}\cdot\text{K}/(\text{mol}\cdot\text{Oe})$ 。为进一步确认样品内部磁性来源及磁离子自旋状态, 根据公式 $u_{\text{eff}} = \sqrt{8C}$ 计算样品有效磁矩, LNO-0.1MTO 的有效磁矩为 1.77 μB , LNO-0.2MTO 的有效磁矩为 2.51 μB , 考虑过渡元素轨道冻结的可能性, 在只考虑自旋贡献的前提下, 根据公式 $u_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}$ (S 为自

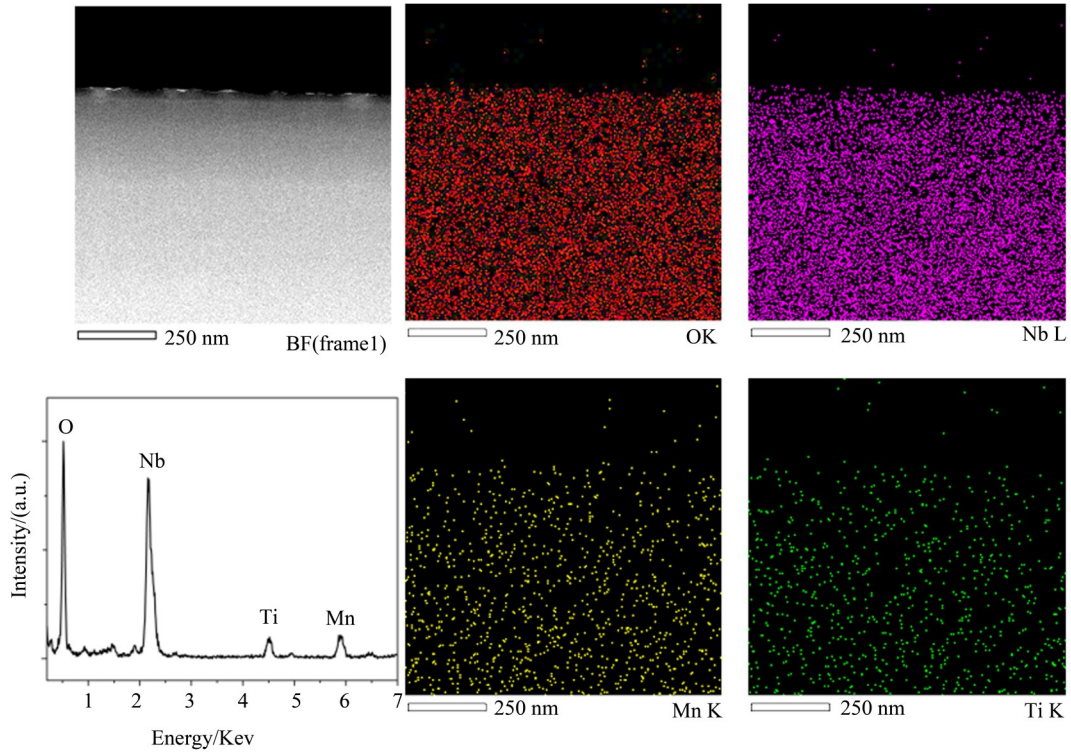


图4 LNO-0.2MTO的能谱面扫和成分谱图

Fig. 4 The EDS mapping and spectrum of LNO-0.2MTO sample

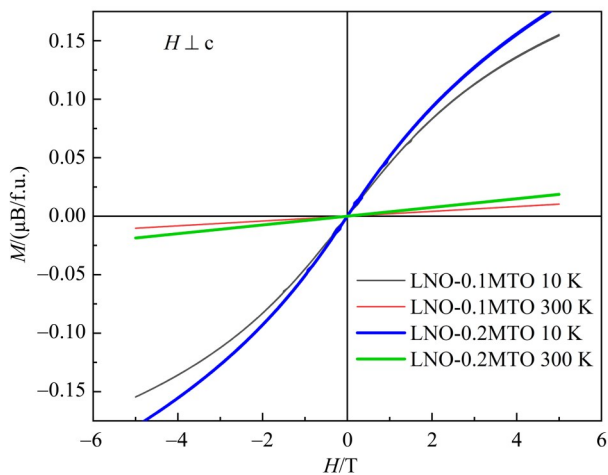


图5 LNO-0.1MTO和LNO-0.2MTO的磁性

Fig. 5 The magnetic properties of LNO-0.1MTO and LNO-0.2MTO

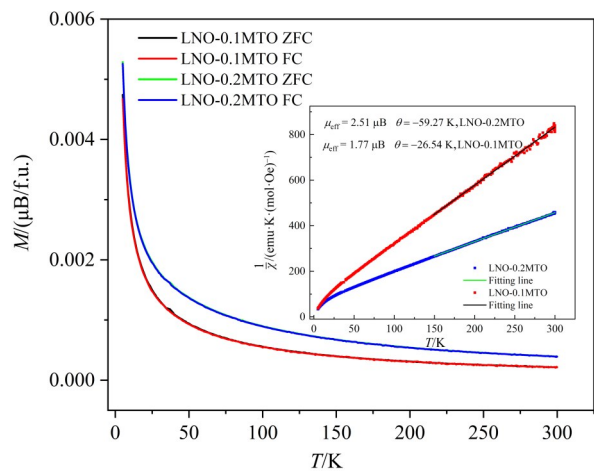


图6 LNO-0.1MTO和LNO-0.2MTO的磁性表征图

Fig. 6 Magnetic characterization of LNO-0.1MTO and LNO-0.2MTO

旋量子数), 结合 MTO 的掺杂量计算 LNO - MTO 固溶相的理论磁矩。Mn²⁺ 为高自旋时, LNO - 0.1MTO 和 LNO - 0.2MTO 的理论磁矩分别为 1.87 μB 和 2.65 μB; Mn²⁺ 为低自旋时, LNO - 0.1MTO 和 LNO - 0.2MTO 的理论磁矩分别为 0.55 μB 和 0.77 μB。对比可知, 样品实际有效磁矩比较接近 +2 价锰离子处于高自旋态时理论磁矩, 表明两样品内部磁性离子为高自旋 Mn²⁺。

如图 7 所示, LNO-0.1MTO 和 LNO-0.2MTO 固溶相单晶在波长分别为 1 570, 2 100 nm 的激光照射下, 产生了二阶谐波 (SHG, second-harmonic generation) 响应, 表明 LNO-0.1MTO 和 LNO-0.2MTO 结构为非中心对称性, 样品具有明显的极性。当 MTO 的掺杂量从 10% 增加到 20% 时, SHG 响应减弱, LNO-0.2MTO 表现为非相位匹配, 表明 LNO-0.2MTO 的极性减弱。

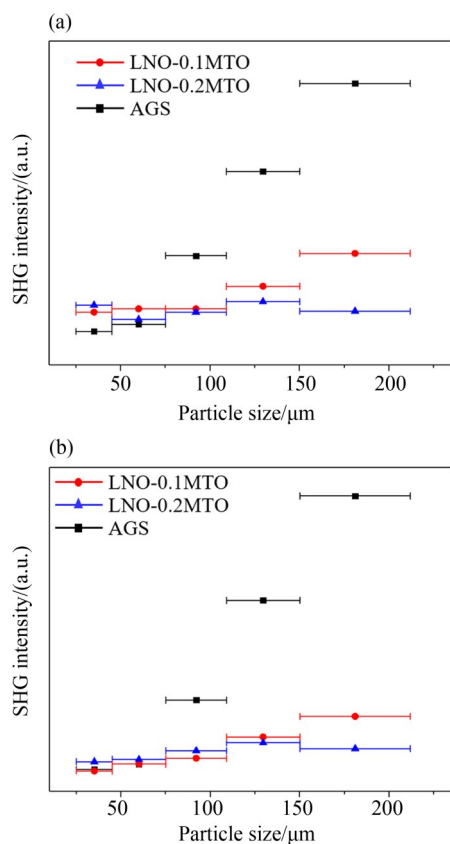


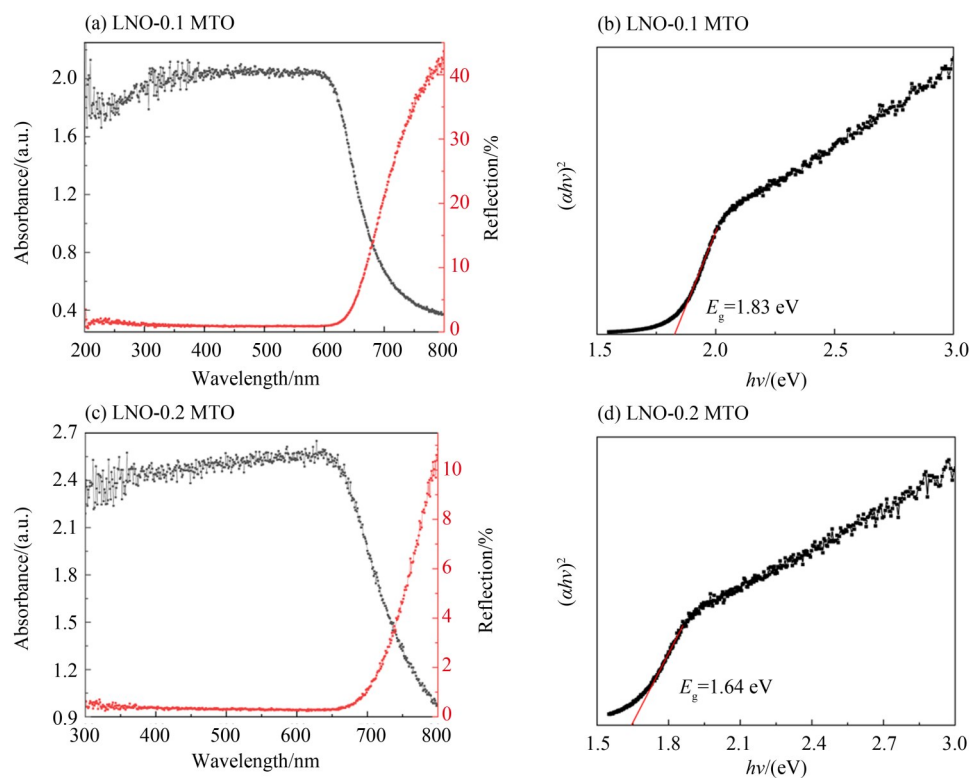
图 7 LNO-0.1MTO 和 LNO-0.2MTO 的 SHG 强度

Fig. 7 SHG intensities of LNO - 0.1MTO and LNO-0.2MTO

为了研究 LNO-MTO 固溶相单晶的光学带隙随着 MTO 掺杂量的变化趋势, 利用光谱仪对相应样品在 200~800 nm 范围内紫外可见吸收光谱进行测试, 如图 8 所示。根据吸收谱, 利用公式 $(\alpha hv)1/n = A(hv - E_g)$ 获得样品光学带隙值。式中 α 为吸收因子, A 为常数, h 代表普朗克常量 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), E_g 为带隙; n 为 2 时, 代表间接带隙; n 为 1/2 时, 代表直接带隙 (Liu et al., 2022)。计算表明, LNO - 0.1MnTiO₃ 样品的光学带隙为 1.83 eV, LNO - 0.2MTO 样品的光学带隙为 1.64 eV。随着 MTO 的掺杂量增大, LNO - MTO 固溶相单晶的带隙变小。

3 结 论

本文利用常压固相法合成掺杂 MTO 的 LNO - MTO 固溶相单晶, 在 LNO 中稳定了 MTO 高压相。通过 XRD 和球差电镜及能谱分析可以看出, MTO 相均匀掺杂在 LNO 中。由于 MTO 的掺杂, 样品在低温时表现弱磁性。同时, 基于母相 LNO 的铁电效应, LNO - MTO 固溶相单晶表现出明显的极性。而且 MTO 的掺杂使得 LNO 带隙变小, 对于 LNO 的光学应用可起到一定的调控作用。

图 8 LNO - 0.1MTO 和 LNO - 0.2MTO 的紫外可见吸收光谱及其 $(\alpha hv)^2$ Fig. 8 UV-visible absorption spectra and its $(\alpha hv)^2$ of LNO-0.1MTO and LNO-0.2MTO

参考文献:

- 张岩, 2019. 掺镁铌酸锂单晶的畴壁存储及电畴翻转研究 [D]. 上海: 复旦大学.
- 赵爽, 2022. 锰基异常钙钛矿氧化物极磁体的物理和化学压力制备及磁电性能研究 [D]. 广州: 中山大学.
- CHAUDHARY S, SRIVASTAVA P, KAUSHIK S D, et al, 2019. Nature of magnetoelectric coupling in corundum antiferromagnet $\text{Co}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ [J]. *J Magn Magn Mater*, 475: 508–513.
- CHU C W, HOR P H, MENG R L, et al, 1987. Evidence for superconductivity above 40 K in the La–Ba–Cu–O compound system [J]. *Phys Rev Lett*, 58(4): 405.
- DIENY B, CHSHIEV M, 2017. Perpendicular magnetic anisotropy at transition metal/oxide interfaces and applications [J]. *Rev Mod Phys*, 89(2): 025008.
- IMADA M, FUJIMORI A, TOKURA Y, 1998. Metal–insulator transitions [J]. *Rev Mod Phys*, 70: 1039.
- JU C, YANG J C, LUO C, et al, 2016. Anomalous electronic anisotropy triggered by ferroelastic coupling in multiferroic heterostructures [J]. *Adv Mater*, 28: 876–883.
- LIU H J, WEI T C, ZHU Y M, et al, 2016. Strain–mediated inverse photoresistivity in $\text{SrRuO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ superlattices [J]. *Adv Func Mater*, 26: 729–737.
- LIU Q, CHEN Z, CHEN X, et al, 2022. Defect modulation and luminescence improvement of Mn^{4+} –activated La (Mg, Nb) O_3 phosphor with improved stability for plant cultivation [J]. *J Mater Chem C*, 10: 3472–3479.
- SHANNON R D, 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallogr A*, 32: 751–767.
- TRA V T, YANG J C, HHSIEH Y, et al, 2014. Controllable electrical conduction at complex oxide interfaces [J]. *Phys Status Solidi RRL*, 8: 478–500.
- VARELA M, LUPINI A R, BENTHEM K V, et al, 2005. Materials characterization in the aberration–corrected scanning transmission electron microscope [J]. *Annu Rev Mater Res*, 35: 539–569.
- VERSEILS M, MEZZADRI F, DELMONTE D, et al, 2019. Centrosymmetry breaking and ferroelectricity driven by short–range magnetic order in the quadruple perovskite $(\text{YMn}_3)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [J]. *Inorg Chem*, 58(20): 14204–14211.
- WANG B S, TONG P, SUN Y P, et al, 2010. Structural, magnetic properties and magnetocaloric effect in Ni–doped antiperovskite compounds $\text{GaCMn}_{3-x}\text{Ni}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) [J]. *Phys B*, 405: 2427–2430.
- WEIS R S, GAYLORD T K, 1985. Lithium–Niobate summary of physical–properties and crystal structure [J]. *Appl Phys A*, 37(4): 191–203.
- ZAVALICHE F, ZHENG H, MOHADDES–ARDABILI L, et al, 2005. Electric field–induced magnetization switching in epitaxial columnar nanostructures [J]. *Nano Lett*, 5: 1793–1796.
- ZHOU H D, WIEBE C R, JO Y J, et al, 2009. Chemical pressure induced spin freezing phase transition in Kagome Pr langasites [J]. *Phys Rev Lett*, 102: 067203.

(责任编辑 王海蓉)