文章编号：1000-5773(2011)02-0143-04

A位平均离子尺寸对六方 $RMnO_3$ 多铁化合物的结构和性能调控*

冯少敏，王丽娟，朱金龙，刘清青，李凤英，靳常青

（中国科学院物理研究所，北京　100190）

摘要：实验研究了A位离子的化学内压对 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）固溶体相结构物理性质的影响，发现掺杂稀土离子 Dy^{3+} 所引起的内压力可使具有六方结构的 $HoMnO_3$ 向高压正交钙钛矿结构转变，形成六方相、六方相与高压正交相混相以及高压正交相3个区域。利用Rietveld方法，对 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 的X射线衍射数据进行结构精修，得到了六方相的晶格参数和晶胞体积随 Dy^{3+} 含量的变化规律，此外还测量了磁化率和比热随温度的变化关系。研究结果表明，Dy^{3+} 对 Ho^{3+} 的替代增强了稀土离子间的相互作用，使磁有序温度 T_2 向高温方向移动，而 Mn^{3+} 自旋重新取向温度 T_{SR} 则呈现先减小后增加的趋势。

关键词：$RMnO_3$；结构相变；多铁性化合物

中图分类号：O521.2　　**文献标识码**：A

1　引　言

多铁性材料因其具有广阔的应用前景和丰富的物理内涵，近年来受到人们的广泛关注。具有六方结构的 $RMnO_3$ 正是其中非常重要的一类。2004年，德国Max-Born研究院的Lottermoser等人[1]在六方 $HoMnO_3$ 中用磁-光技术实现了外加静电场对电子自旋的控制。自此，人们将更多的兴趣集中在具有六方结构的稀土锰氧化物材料的微观机制探索和宏观性能调控上。改进宏观性能主要采用薄膜生长[2-4]和元素替代改性[5-11]两种手段。有关六方 $HoMnO_3$ 的元素替代研究已有一些报道。例如，Zhou等人[9-10]以 Y^{3+} 和 Er^{3+} 对 Ho^{3+} 进行了替代，结果表明：Y^{3+} 替代 Ho^{3+} 后，增强了磁空间群为 $P6_3cm$ 的磁结构相，使 Mn^{3+} 的重新取向温度 T_{SR} 向高温方向移动，甚至当 $Ho_{1-x}Y_xMnO_3$ 中 Y^{3+} 的浓度 $x=0.9$ 时，T_{SR} 会消失，此外，这种离子替代会减弱磁空间群为 $P6_3cm$ 的磁结构相；Er^{3+} 替代 Ho^{3+} 后，增强了磁空间群为 $P6_3cm$ 的磁结构相，使 T_{SR} 向低温方向移动，这与 Y^{3+} 替代的效果恰恰相反，同时，这种离子替代也会减弱磁空间群为 $P6_3cm$ 的磁结构相。Er^{3+} 替代 Ho^{3+} 会改变 T_{SR} 附近的磁转变熵，使 Er^{3+} 在温度为 T_{SR} 时有序化，增强了 Ho^{3+}/Er^{3+} 和 Mn^{3+} 磁性格子的耦合作用。

本研究利用 Dy^{3+} 对六方 $HoMnO_3$ 中的 Ho^{3+} 进行替代，合成了 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）系列固溶体，通过改变 ABO_3 中A位离子的平均半径，形成了随替代浓度逐渐增强的化学内压力，研究此内压力对晶格结构和物理性能的影响。

---

* **收稿日期**：2010-01-08；**修回日期**：2010-01-08

基金项目：国家重点基础研究发展计划(973计划)(2009CB623301)

作者简介：冯少敏(1981－)，男，博士，助理研究员，主要从事多铁材料合成与物性研究.
E-mail：smfeng@aphy.iphy.ac.cn

通讯作者：靳常青(1965－)，男，博士，研究员，博士生导师，主要从事功能材料物理、超导体及高压物理研究.
E-mail：jin@iphy.ac.cn

2 实 验

采用传统的固态反应法合成了 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$($0\leqslant x\leqslant 1$)固溶体。以 Alfa Aesar 公司生产的 Ho_2O_3($w_{Ho_2O_3}>99.9\%$)、Dy_2O_3($w_{Dy_2O_3}>99.9\%$)和 Mn_2O_3($w_{Mn_2O_3}>99.5\%$)为原料,按照一定化学计量比在玛瑙研钵中混合并充分研磨,放入箱式炉中在 900 ℃和 1 100 ℃下分别焙烧 24 h,然后用压片机压成薄片,并在 1350 ℃下烧结 24 h,最终得到反应完全的 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体。X 射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD)实验是在 X'Pert PRO 型多晶 XRD 仪上进行的。磁化率-温度曲线和比热-温度曲线均是在物理性质测量系统(Physics Property Measurement System,PPMS)上测量的。

3 实验结果与讨论

图1为 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$($0\leqslant x\leqslant 1$)样品的 XRD 谱。从图 1 可以看出,随着 Dy^{3+} 对 A 位离子 Ho^{3+} 替代浓度的增加,$Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体逐渐从六方相过渡到正交相,表明化学内压力驱使六方结构向正交结构转变。根据 XRD 实验结果,可以得到 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体中每个化学式单元所占的体积随 Dy^{3+} 含量的变化关系,如图 2 所示。由图 2 可知,随着 Dy^{3+} 浓度的增加,$Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 形成了 3 个不同的相区:当 $x<0.3$ 时,固溶体为 Ho^{3+} 被部分替代的六方相;当 $0.3\leqslant x\leqslant 0.7$ 时,形成了六方相和正交相的混相区;当 $x>0.7$ 时,则形成了 Dy^{3+} 被部分替代的正交相。

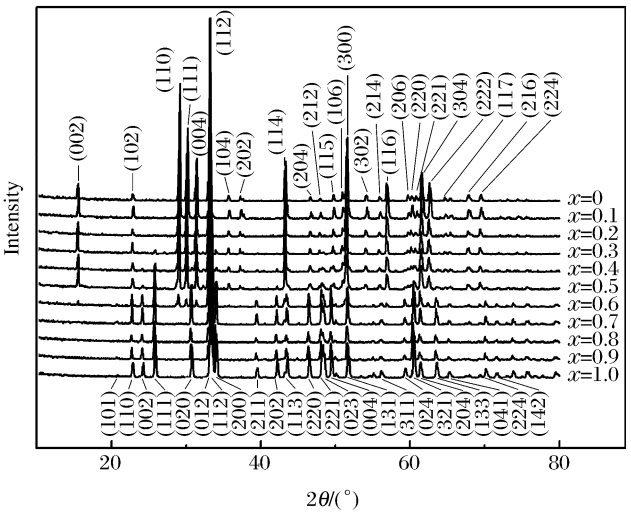


图 1 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$($0\leqslant x\leqslant 1$)固溶体样品的 XRD 结果

Fig. 1 XRD patterns of $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$($0\leqslant x\leqslant 1$)

为了进一步分析元素替代后晶体结构的精细变化,采用步进扫描方式,对 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 样品进行了 XRD 研究,并利用 Rietveld 方法,结合 GSAS(General Structure Analysis System)软件,对得到的 XRD 谱线进行结构精修,得到了 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体中六方相的晶格参数 a、c 随 Dy^{3+} 含量的变化关系,如图 3 所示。观察图 3 可知:在纯六方相区域内,随着 Dy^{3+} 含量的增加,a 轴减小,c 轴增大,晶格在 c 轴方向上存在拉应力;进入混相区后,部分六方相转变为正交相,从而使应力得以释放,晶格参数开始单调增大。

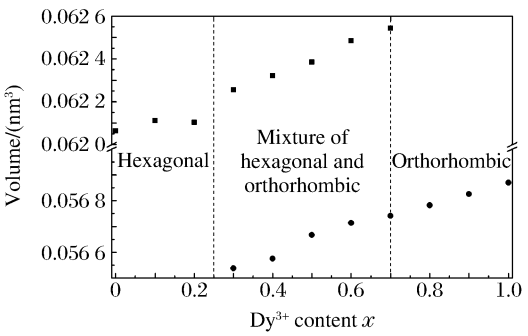


图 2 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体中每个化学式单元所占的体积随 Dy^{3+} 含量的变化关系

Fig. 2 Volume of per formula unit as a function of the Dy^{3+} ion content x for $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$

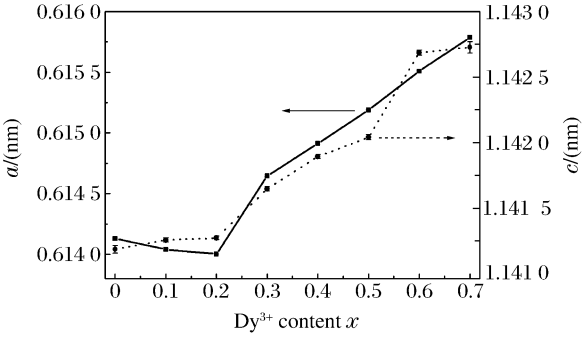


图 3 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体中六方相的晶格参数随 Dy^{3+} 含量的变化关系

Fig. 3 Lattice parameters of hexagonal phase as a function of the Dy^{3+} ion content x for $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$

图 4 给出了测得的 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 的磁化率-温度曲线。从图 4 中可以看出，磁化率在六方相 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 的磁有序 Neel 温度处没有发生显著变化，因为此磁转变为二级相变。将磁化率对温度求导后可以得到磁有序温度。比较反铁磁有序温度和居里-外斯温度，可知样品中存在较强的自旋阻挫相互作用，并且随 Dy^{3+} 含量的增加而增大。

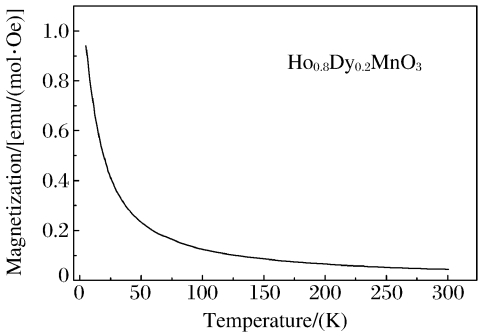


图 4 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体的磁化率-温度曲线

Fig. 4 Magnetization-temperature curve for $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$

考虑到磁转变为二阶相变，因此我们测量了 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 的比热，以便可以准确地确定其磁有序转变温度，见图 5。从图 5 中可以明显地看到六方相的两个磁有序转变：Mn^{3+} 的自旋有序温度 T_N 和 Mn^{3+} 的自旋重新取向温度 T_{SR}。由于稀土离子的自旋有序温度 T_2 比较低(对于 $HoMnO_3$，T_2 约为2 K)，因此在图 5 中只能看到 5 K 附近比热随温度降低而上升的趋势。位于混相区的 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$，其比热既包含了六方结构磁有序的贡献，又有正交结构磁有序的贡献，因此可以根据其特征温度的位置对两者进行区分。根据六方相的各个磁有序温度，得到了一个简单的磁结构相图，如图 6 所示。由图 6 可知，用 Dy^{3+} 将 $HoMnO_3$ 中的 Ho^{3+} 部分替代后，由于 Dy^{3+} 的离子半径较大，增强了稀土离子之间的相互作用，从而导致稀土离子的磁有序温度 T_2 升高。当掺杂达到一定程度时，与之相关联的 Mn^{3+} 自旋重新取向温度 T_{SR} 也从单调下降转变为单调上升，这与 Zhou 等人[9-10]用 Y^{3+} 和 Er^{3+} 进行元素替代时观察到的 T_{SR} 单调变化结果存在明显差别。T_N 是 Mn^{3+} 的有序化温度，因此它受此影响不大。

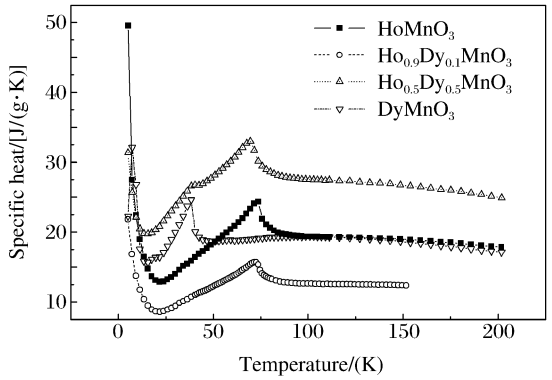


图 5 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体的比热-温度曲线

Fig. 5 The specific heat-temperature curves for $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$

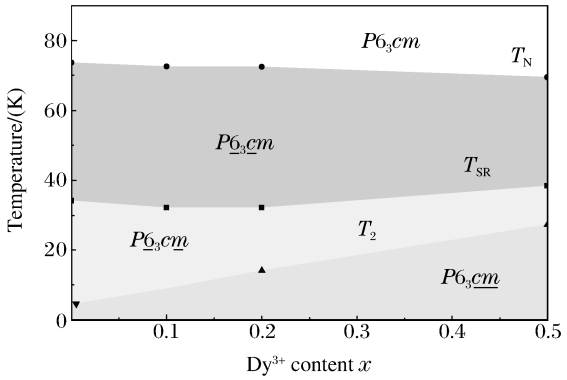


图 6 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体中六方相的磁结构相图

Fig. 6 Magnetic phase diagram of hexagonal phase in $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$

4 结 论

通过对 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体进行 XRD 研究，发现 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体随 Dy^{3+} 掺杂量的增加形成六方相、六方相与正交相混合相和正交相 3 个区域，表明在高温高压下合成的物相的确可以在常压条件下通过调节化学内压得到。直流磁化率-温度曲线表明 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体存在较强的阻挫效应。综合磁化率和比热随温度的变化关系，构造了 $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ 固溶体中六方相的磁结构相图。由稀土磁有序温度 T_2 随 Dy^{3+} 含量的变化关系可知，Dy^{3+} 对 Ho^{3+} 的替代可以增强稀土离子间的相互作用，使 T_2 向高温方向移动，进而影响 Mn^{3+} 自旋重新取向温度 T_{SR}，使其经历一个先降低后升高的变化过程。

References:

[1] Thomas J, Thomas L, Uwe A, et al. Magnetic Phase Control by an Electric Field [J]. Nature, 2004, 430: 541-544.

[2] Kim J W, Dörr K, Kwon A R, et al. Epitaxial Growth of Multiferroic $HoMnO_3$ Films and Capacitor Trilayers [J]. J Magn Magn Mater, 2007, 310(2): 352-354.

[3] Kim J W, Dörr K, Nenkov K, et al. Multiferroic Properties of $HoMnO_3$ Films and Capacitor Trilayers [J]. J Appl Phys, 2007, 101(9): 09M108.

[4] Kim J W, Schultz L, Dörr K, et al. Growth and Multiferroic Properties of Hexagonal $HoMnO_3$ Films [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(1): 012502.

[5] Vasic R, Zhou H D, Brooks J S, et al. Probing Multiferroicity and Spin-Spin Interactions via Angular Dependent Dielectric Measurements on Y-Doped $HoMnO_3$ in High Magnetic Fields [J]. J Appl Phys, 2007, 101(9): 09M102.

[6] Vasic R, Zhou H D, Jobiliong E, et al. Probing Multiferroicity and Spin-Spin Interactions via Dielectric Measurements on Y-Doped $HoMnO_3$ in High Magnetic Fields [J]. Phys Rev B, 2007, 75(1): 014436.

[7] Zhou H D, Denyszyn J C, Goodenough J B. Effect of Ga Doping on the Multiferroic Properties of $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ (R = Ho, Y) [J]. Phys Rev B, 2005, 72(22): 224401.

[8] Zhou H D, Janik J A, Vogt B W, et al. Specific Heat of Geometrically Frustrated and Multiferroic $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ (R = Ho, Y) [J]. Phys Rev B, 2006, 74(9): 094426.

[9] Zhou H D, Lu J, Vasic R, et al. Relief of Frustration through Spin Disorder in Multiferroic $Ho_{1-x}Y_xMnO_3$ [J]. Phys Rev B, 2007, 75(13): 132406.

[10] Zhou H D, Vasic R, Lu J, et al. The Effect of Er Doping on the Multiferroics of $Ho_{1-x}Er_xMnO_3$ [J]. J Phys Condens Matter, 2008, 20(3): 035211.

[11] Noda K, Nakamura S, Kuwahara H. Control of Ferroelectric Phase by Chemical Pressure in (Gd, Tb)MnO_3 Crystals [J]. IEEE Trans Magn, 2005, 41(10): 2814-2816.

Structure and Properties Modulation of $RMnO_3$ Multiferroic Materials by Average Ionic Radius at A-Site

FENG Shao-Min, WANG Li-Juan, ZHU Jin-Long,
LIU Qing-Qing, LI Feng-Ying, JIN Chang-Qing

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190)

Abstract: The effects of internal chemical pressure produced by A-site ionic radius were investigated for the $Ho_{1-x}Dy_xMnO_3$ system. It is found that the hexagonal $HoMnO_3$ is gradually transformed to orthorhombic perovskite structure as reducing A-site ion size, forming three regions which contain pure hexagonal phase, mixture of hexagonal and orthorhombic phases and pure orthorhombic phase respectively. Using Rietveld method, the crystal structures were refined, and moreover, the correlations between lattice parameters and unit cell volume as a function of Dy^{3+} ion content x were obtained. The properties of the temperature dependence of the magnetization and specific heat were also studied. It is suggested that Dy^{3+}-doping would increase the ordering temperature T_2 of rare earth elements.

Key words: $RMnO_3$; phase transitions; multiferroic compounds