

多阶有序钙钛矿多铁性材料的高压制备与物性

周龙 王潇 张慧敏 申旭东 董帅 龙有文

High pressure synthesis and physical properties of multiferroic materials with multiply-ordered perovskite structure

Zhou Long Wang Xiao Zhang Hui-Min Shen Xu-Dong Dong Shuai Long You-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157505 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180878

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180878>

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  $\text{BiMnO}_3$  电控磁性的理论研究

Theoretical study on magnetoelectric effect in multiferroic tetragonal  $\text{BiMnO}_3$

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  $\text{HoMnO}_3$  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  $\text{HoMnO}_3$  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

## 多阶有序钙钛矿多铁性材料的高压制备与物性\*

周龙<sup>1)2)</sup> 王潇<sup>1)2)</sup> 张慧敏<sup>3)</sup> 申旭东<sup>1)2)</sup> 董帅<sup>3)</sup> 龙有文<sup>1)2)†</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (东南大学物理学院, 南京 211189)

(2018年5月4日收到; 2018年5月29日收到修改稿)

钙钛矿是研究磁电多铁性最重要的材料体系之一. 由于高的结构对称性, 在以往的立方钙钛矿晶格中尚未发现多铁现象. 另外, 现有的单相多铁性材料很难兼容大电极化和强磁电耦合, 严重制约多铁性材料的潜在应用. 本文简单综述了利用高压高温条件制备的两个多阶有序钙钛矿氧化物的磁电多铁性质. 在具有立方晶格的多阶钙钛矿  $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  中, 观察到自旋诱导的铁电极化, 表明该材料是第一个被发现的具有多铁性的立方钙钛矿体系. 在另一个多阶有序钙钛矿  $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  中, 随温度降低该材料依次经历了 I 类多铁相和 II 类多铁相. 正因为这两类不同多铁相的同时出现,  $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  同时展示了大的电极化强度和强的磁电耦合效应, 并且通过不同的电场调控可实现四重铁电极化态, 为开发多功能自旋电子学器件与多态存储提供了先进的材料基础.

关键词: 多铁性, 磁电耦合, 高压合成, 多阶有序钙钛矿

PACS: 75.85.+t, 75.50.-y, 77.84.-s, 81.40.Vw

DOI: 10.7498/aps.67.20180878

## 1 引言

磁电多铁性材料是指同时具有铁电极化和长程磁有序的材料体系, 其电极化  $P$  及磁化强度  $M$  不仅能够被电场  $E$  调控, 也可以被磁场  $H$  调控<sup>[1-8]</sup>. 由于丰富新颖的物理性质以及在磁电器件方面的潜在应用, 磁电多铁性材料在过去十几年里受到了广泛关注, 是新型自旋电子学器件、非易失性存储器、换能器等的重要候选材料. 钙钛矿是研究多铁性最重要的材料体系之一, 在传统  $\text{ABO}_3$  钙钛矿中, 电极化来源于离子位移打破空间反演对称性. 因此, 人们通常认为在具有空间反演中心的高对称性立方晶格中, 将不会出现铁电有序与多铁性. 事实上, 此前尚未找到这些材料的真实案例.

为了寻找具有立方晶格的钙钛矿多铁性材料, 我们把过渡金属离子  $A'$  引入到钙钛矿的  $A$  位, 形成化学式为  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  的  $A$  位有序多阶钙钛矿 (图 1). 由于  $A'$  位过渡金属离子的半径远低于传统  $A$  位离子半径, 为了维持钙钛矿结构,  $\text{BO}_6$  八面体会发生严重倾斜, 以致  $B-O-B$  键角在  $140^\circ$  左右. 因此, 多阶有序钙钛矿很难用常压合成条件来制备. 高压可有效压缩原子间距, 稳定八面体严重畸变的钙钛矿结构, 是制备  $A$  位有序钙钛矿材料的必要手段. 在  $A$  位有序多阶钙钛矿中, 过渡金属离子同时占据  $A'$  位与  $B$  位, 除了常见的  $B$  位相互作用外, 也存在新型的  $A'$  位相互作用甚至  $A'-B$  位间的相互作用, 从而可导致一系列新颖物性的产生<sup>[9-11]</sup>. 因此, 通过选择合适的  $A'$  位与  $B$  位过渡金属离子组合, 一方面可以维持材料晶体结构为立方晶系, 另一方面亦

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11574378, 51772324)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2014CB921500)、国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0305700) 和中国科学院项目 (批准号: YZ201555, QYZDBSSW-SLH013, XDB07030300, GJHZ1773) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [ywlong@iphy.ac.cn](mailto:ywlong@iphy.ac.cn)

可形成特定的自旋有序结构并诱导出铁电极化,为实现立方晶格磁电多铁性提供了可能.

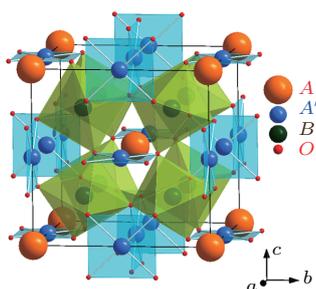


图1 A位有序多阶钙钛矿  $AA'_3B_4O_{12}$  的结构示意图,图中显示了共顶角的  $BO_6$  八面体和相互隔开的  $A'O_4$  四边形

Fig. 1. Schematic illustration for the crystal structure of A-site ordered perovskite  $AA'_3B_4O_{12}$ . The corner-sharing  $BO_6$  octahedra and spatially isolated  $A'O_4$  squares are shown.

基于不同的铁电极化机理,单相多铁性材料可以分为两大类<sup>[12]</sup>,即I类和II类.在I类多铁性材料中(例如  $BiFeO_3$ ),铁电极化和磁有序具有不同的起源,因此虽然铁电极化可能足够大,但磁电耦合系数  $\alpha$  ( $= dP/dH$ ) 往往很小<sup>[13,14]</sup>.另一方面,在II类多铁性材料中(例如正交  $TbMnO_3$ ),特殊的自旋结构可打破空间反演对称性诱导铁电极化<sup>[7,15-17]</sup>,因而可导致强磁电耦合效应,但遗憾的是其电极化强度往往较小,通常比I类多铁性材料低两个数量级甚至更多.为满足实际应用需求,人们期望多铁性材料同时具备大的铁电极化强度和强的磁电耦合效应,但这两种优异性能在目前所发现的单相多铁性材料中难以兼具.利用高压高温实验技术,我们率先制备了A位有序多阶钙钛矿  $LaMn_3Cr_4O_{12}$  (LMCO)<sup>[18]</sup>.实验和理论计算表明,LMCO是迄今为止第一个被发现的具有立方钙钛矿结构的多铁性材料,其电极化由  $Cr^{3+}$  和  $Mn^{3+}$  离子的自旋有序所引起,属于典型的II类多铁性材料<sup>[18,19]</sup>.虽然LMCO具有显著的磁电耦合效应,但其电极化强度较小,难以满足实际应用的需求.众所周知,利用  $Pb^{2+}$  或  $Bi^{3+}$  离子的  $6s^2$  孤对电子效应可产生较大的铁电极化,譬如  $BiFeO_3$ <sup>[12,20]</sup> 和  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ <sup>[21]</sup> 的电极化强度可达到  $10-100 \mu C/cm^2$ .因此,我们用  $Bi^{3+}$  替代  $La^{3+}$ ,在高压高温条件下获得了另一个全新化合物  $BiMn_3Cr_4O_{12}$  (BMCO)<sup>[22]</sup>.正如所期待的那样,BMCO中  $Bi^{3+}$  离子的孤对电子效应在 135 K 诱导铁电相变.更有意思的是,当温度进一步降低至 125 K 和 48 K 时,I类多铁相和II类多铁相依

次形成.因而,大电极化强度和强磁电耦合效应在BMCO这一单相材料中罕见的同时出现.本文将综述LMCO和BMCO这些有趣的物理性质.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $LaMn_3Cr_4O_{12}$

高纯度 ( $> 99.9\%$ ) 的  $La_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  和  $Cr_2O_3$  粉末被作为原料来制备LMCO.这些原料按等化学计量比在充满氩气的手套箱中充分研磨均匀后,装入直径 2.8 mm、高 4.0 mm 的铂胶囊中,在 8 GPa, 1373 K 的高压高温条件下处理 30 min,之后关闭加热电源,使温度迅速降至室温,然后缓慢卸压,得到黑色LMCO多晶块体材料.图2显示了LMCO在 300 K 的同步辐射 X 光衍射 (synchrotron X-ray diffraction, SXRD) 图谱, SXRD 测试在日本 Spring-8 的 BL02B2 线站上完成,角度分辨率为  $0.01^\circ$ , X 光波长为  $0.7754 \text{ \AA}$ .通过对 SXRD 图谱的 Rietveld<sup>[23]</sup> 结构精修,我们可以确认LMCO具有A位有序多阶钙钛矿结构,空间群为中心对称的立方  $Im-3$ .并且,根据精修得到的 Mn—O, Cr—O 键长,通过价键求和 (bond valence sums, BVS) 理论<sup>[24,25]</sup> 可以计算出 Mn 和 Cr 离子的价态都接近 +3 价,预示着其电荷组合方式为  $LaMn_3^{3+}Cr_4^{3+}O_{12}$ .结构精修结果同时表明,LMCO中所有的原子占据率均接近 100%,表明我们在高压高温条件下得到了等化学计量比的LMCO.

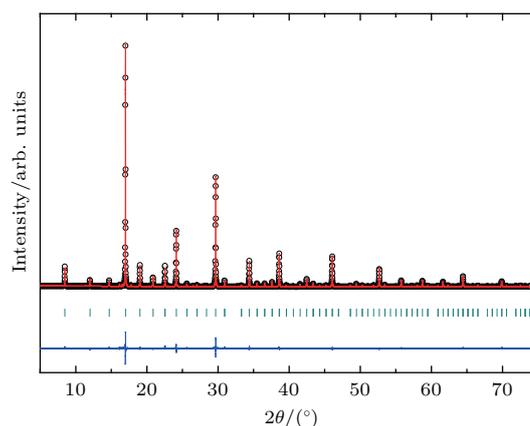


图2 LMCO 的 SXRD 图谱及其精修结果<sup>[26]</sup>,其中黑色圆圈、红色曲线和蓝色曲线分别表示实验值、计算值和它们之间的差值;绿色线段表示  $Im-3$  空间群允许的 Bragg 衍射峰所在的位置 Fig. 2. SXRD pattern and the refinement results of LMCO<sup>[26]</sup>. The observed (black circles), calculated (red line), and difference (blue line) were shown. The ticks indicate the allowed Bragg reflections in  $Im-3$  symmetry.

根据以往的研究结果<sup>[26]</sup>, LMCO在150 K ( $T_{N1}$ )和50 K ( $T_{N2}$ )附近均发生了反铁磁相变. 我们进一步利用安捷伦4980A- LCR电桥法, 在1 MHz的频率下, 并利用Quantum Design公司的物性测量系统 (physical property measurement system, PPMS) 提供的低温环境, 对LMCO的介电行为进行了表征. 发现LMCO的介电常数也在50 K附近发生了突变 (图3(a)), 与LMCO的反铁磁转变温度 $T_{N2}$ 基本相同, 预示着LMCO中可能存在着磁电耦合的多铁性. 因此, 我们使用Keithley公司的6517B高精度静电计, 并利用PPMS提供的低温环境, 进一步对LMCO的热释电效应进行测量, 并通过热释电电流 $I_p$ 对时间的积分, 获得了相应的电极化强度 $P$ , 结果分别如图3(b)和图3(c)所示. 可以看到, 当降温至 $T_{N2}$ 时, 热释电电流从零跃变至有限值, 铁电极化开始产生. 值得注意的是, 当改变极化电场 $E$ 的方向时,  $I_p$ 和 $P$ 均能被极化电场 $E$ 对称地翻转, 表明LMCO在 $T_{N2}$ 处发生了铁电相变, 从顺电相进入铁电相.

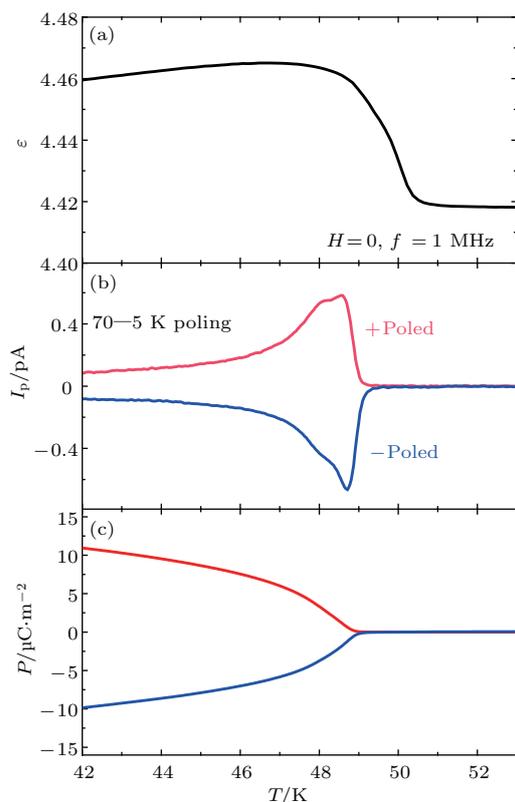


图3 LMCO的(a)介电常数 $\epsilon$ 、(b)热释电电流 $I_p$ 和(c)电极化 $P$ 随温度的变化<sup>[18]</sup>

Fig. 3. Temperature dependence of (a) dielectric constant  $\epsilon$ , (b) pyroelectric current  $I_p$ , and (c) ferroelectric polarization  $P$  of LMCO<sup>[18]</sup>.

由于LMCO在 $T_{N2}$ 附近出现反铁磁相变的同时也出现铁电相变, 可能预示着铁电极化源于特殊的自旋有序. 为了进一步探索磁场对电极化的影响, 我们利用PPMS提供的低温和磁场环境, 研究了在不同的外磁场条件下LMCO在 $T_{N2}$ 以下的铁电行为. 如图4所示, 可以看到, 相对于不加外磁场的情形, 施加一个平行于极化电场的外磁场可以显著增强铁电极化强度, 当外磁场达到7 T时,  $T_{N2}$ 附近出现了尖锐的热释电电流峰 (图4(a)), 并且, 30 K处的净电极化 $\Delta P (= P(T) - P(50 \text{ K}))$ 从 $15 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 增加至 $68 \mu\text{C}/\text{m}^2$  (图4(b)). 以上实验表明LMCO是一种具有显著磁电耦合效应的新型多铁性材料.

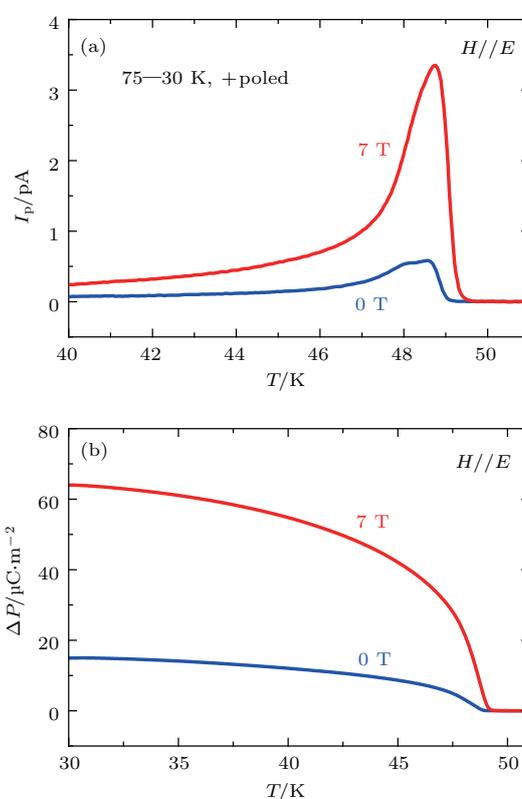


图4 LMCO在不同磁场下的(a)热释电电流 $I_p$ 和(b)净电极化 $\Delta P$ 随温度的变化<sup>[18]</sup>

Fig. 4. Temperature dependence of (a) pyroelectric current  $I_p$  and (b) net polarization  $\Delta P$  of LMCO at selected magnetic fields<sup>[18]</sup>.

为了进一步探究LMCO的磁电耦合多铁性的起源, 我们在美国橡树岭国家实验室HB2a粉末衍射计上采用恒定波长的模式进行了低温中子粉末衍射 (neutron powder diffraction, NPD) 测试, 从而确认了其如图5所示的磁结构. 低温NPD测试结果表明当温度降至 $T_{N1}$  (150 K)时, LMCO发生反铁磁相变,  $B$ 位 $\text{Cr}^{3+}$ 磁性离子沿 $[111]$ 方向形成

G型反铁磁序,如图5(a)所示.当温度进一步降低至 $T_{N2}$ (50 K)时, $A'$ 位 $Mn^{3+}$ 也沿[111]方向形成G型反铁磁序(图5(b)).图5(c)显示了LMCO总的共线型反铁磁自旋结构,这种共线反铁磁序与实验上观察到的线性磁化强度是一致的<sup>[18]</sup>.由于LMCO在 $T_{N2}$ 处除了自旋结构的变化外,并没有发生其他变化(譬如晶体结构的改变),可知 $T_{N2}$ 以下的磁电耦合多铁性应当来源于特殊的自旋结构.

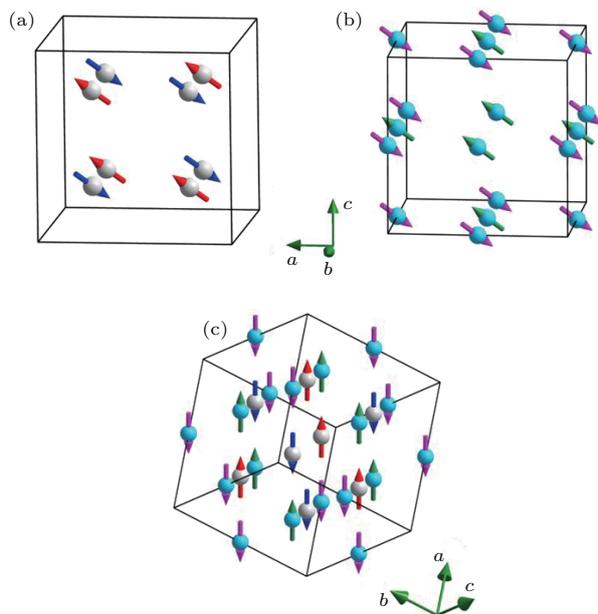


图5 (a) LMCO/BMCO中 $B$ 位 $Cr^{3+}$ 离子沿[111]方向形成G型反铁磁序; (b) LMCO/BMCO中 $A'$ 位 $Mn^{3+}$ 离子沿[111]方向形成G型反铁磁序; (c) LMCO/BMCO中 $Cr^{3+}$ 和 $Mn^{3+}$ 离子的总自旋结构<sup>[22]</sup>

Fig. 5. (a) The G-type AFM structure along the [111] direction for the  $B$ -site  $Cr$ -sublattice in LMCO/BMCO; (b) the G-type AFM structure along the [111] direction for the  $A'$ -site  $Mn$ -sublattice in LMCO/BMCO; (c) a complete set of spin alignment composed of  $Cr$  and  $Mn$  spins in LMCO/BMCO<sup>[22]</sup>.

对于自旋诱导的铁电极化,目前主要有三种理论模型<sup>[7]</sup>.第一种是反Dzyaloshinskii-Moriya相互作用模型(又称为自旋流模型),其铁电极化来源于自旋的向量积.而在LMCO中, $Cr^{3+}$ 和 $Mn^{3+}$ 磁矩均沿着[111]方向共线排列,其向量积为零,故该模型不能解释LMCO的铁电极化.第二种是交换收缩模型,其铁电极化强度正比于相邻自旋的数量积之和,电极化方向与自旋方向无关由晶体结构对称性决定.对于LMCO,自旋是共线排列的,在[111]的等效方向都能形成 $\uparrow\downarrow$ 结构,而不是沿某一个方向形成 $\uparrow\downarrow$ 结构.即使对称的交换作用产生非零的局部电极化,但是由于其晶体结构具有高对称性,因此,局部电极化相互抵消,总的电极化强度也

为零.第三种是自旋诱导的p-d杂化模型,其铁电极化强度同样依赖晶体结构的对称性.由于 $Mn^{3+}$ 和 $Cr^{3+}$ 离子都位于中心对称的位置,基于对称性考虑,总的电极化强度为零.因此,现有的三种理论模型均无法解释LMCO磁电耦合多铁性的成因.

为了探究其电极化的起源,我们进行了磁点群分析,如果单独考虑 $B$ 位 $Cr^{3+}$ 子晶格和 $A'$ 位 $Mn^{3+}$ 子晶格,它们各自均形成非极化的磁点群 $-3'$ 和 $-3$ .然而,当把这两种磁子晶格当作整体进行分析时,总的自旋结构构成极化磁点群 $3$ .该极化磁点群打破空间反演对称性产生沿自旋方向的电极化,并且翻转其中一种磁子晶格的自旋方向都能导致电极化方向的翻转.因此,电极化依赖于磁结构的对称性和自旋方向,这一点与交换收缩模型有明显的区别.自旋间相互作用一般可表示为对称部分(对称交换作用)、反对称部分(Dzyaloshinskii-Moriya相互作用)和各向异性对称部分.在之前的研究中,各向异性对称部分一直被忽略不计,但是,对于目前这种具有高对称晶体结构和简单共线自旋结构的体系,前两者都不能解释LMCO铁电极化产生的机制.因此,各向异性对称相互作用被认为是LMCO自旋诱导铁电性的机理<sup>[19]</sup>.LMCO作为首个具有立方钙钛矿结构的磁电耦合多铁性材料,为多铁新机理的研究提供了重要素材.

## 2.2 $BiMn_3Cr_4O_{12}$

利用与LMCO类似的制备方法,我们在高压高温条件下首次获得了BMCO多晶块体材料.图6显示了室温下BMCO的SXRD图谱.Rietveld结构分析表明,BMCO多晶在室温下也结晶为 $A$ 位有序多阶钙钛矿结构,详细的结构参数如表1所列.根据结构精修得到的 $Mn-O$ 和 $Cr-O$ 键长,BVS计算表明 $Mn$ 和 $Cr$ 离子的化合价态也都接近+3价(表1),预示着 $BiMn_3^{3+}Cr_4^{3+}O_{12}$ 电荷组合方式的形成.另外根据随后将要论述的NPD图谱精修结果,所有原子的占据率都接近100%,表明我们在高压高温条件下获得的BMCO具有理想的等化学计量比.

BMCO的磁化率 $\chi$ 和比热 $C_P$ 随温度的变化关系分别如图7(a)和图7(b)所示,两者在125 K和48 K附近均存在明显的反常转变,预示着两个长程磁相变的发生.并且,170 K以上,磁化率倒数 $\chi^{-1}$ 很好地遵循居里-外斯定律(图7(a)),拟合得

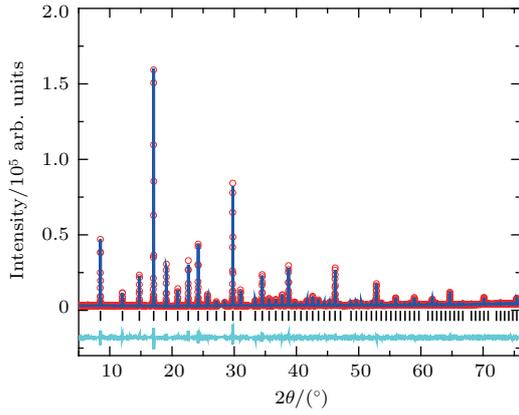


图6 BMCO的SXR D图谱及其精修结果<sup>[22]</sup>,其中红色圆圈、蓝色曲线和青色曲线分别表示实验值、计算值和它们之间的差值;黑色线段表示 $Im-3$ 空间群允许的Bragg衍射峰所在的位置

Fig. 6. SXR D pattern and the refinement results of BMCO<sup>[22]</sup>. The observed (red circles), calculated (blue line), and difference (cyan line) were shown. The ticks indicate the allowed Bragg reflections in  $Im-3$  symmetry.

表1 BMCO精修结构参数和BVS理论计算结果(空间群 $Im-3$ ;原子位置:Bi  $2a(0, 0, 0)$ , Mn  $6b(0.5, 0.5, 0)$ , Cr  $8c(0.25, 0.25, 0.25)$ , O  $24g(x, y, 0)$ ;BVS计算采用公式 $V_i = \sum_j S_{ij}$ 和 $S_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/0.37]$ ,其中 $r_0$ 对Cr和Mn分别取1.708和1.732)<sup>[22]</sup>

Table 1. Refined structure parameters of BMCO and the BVS values for Mn and Cr based on the SXR D (Space group:  $Im-3$ ; atomic sites: Bi  $2a(0, 0, 0)$ , Mn  $6b(0.5, 0.5, 0)$ , Cr  $8c(0.25, 0.25, 0.25)$ , and O  $24g(x, y, 0)$ ; The BVS values ( $V_i$ ) were calculated using the formula  $V_i = \sum_j S_{ij}$ , and  $S_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/0.37]$ ;  $r_0 = 1.708$  for Cr and 1.732 for Mn)<sup>[22]</sup>.

Parameters	300 K	100 K
$a/\text{Å}$	7.39097(2)	7.38539
$x(\text{O})$	0.3105(5)	0.3122(5)
$y(\text{O})$	0.1758(6)	0.1776(6)
$d_{\text{Bi-O}}(\text{Å}) (\times 12)$	2.656(4)	2.652(4)
$d_{\text{Mn-O}}(\text{Å}) (\times 4)$	1.910(4)	1.909(4)
$d_{\text{Cr-O}}(\text{Å}) (\times 6)$	1.9790(14)	1.9762(15)
$\angle(\text{Cr-O-Cr})$	138.13(21)	138.23(22)
BVS (Mn)	2.97	2.98
BVS (Cr)	2.88	2.91
$R_{\text{wp}}/\%$	5.63	5.76
$R_{\text{p}}/\%$	3.06	3.51

到的外斯温度为 $-104.1$  K,其负值表明BMCO具有反铁磁相互作用.根据拟合得到的居里常数 $C = 17.06$  emu·K/mol,可通过计算得到材料的有效磁矩为 $11.68 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ ,该值非常接近 $\text{BiMn}_3^{3+}\text{Cr}_4^{3+}\text{O}_{12}$ 价态组合理论上的有效磁矩

$11.48 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ (忽略轨道磁矩的贡献).为了进一步确认磁相变类型,我们测试了不同温度(2, 70, 150 K)下磁化强度随磁场的变化.如图7(c)所示,所有温度下的磁化行为均展示了良好的线性关系,证实125 K与48 K发生的两个磁相变均为反铁磁相变.根据随后的NPD实验结果可知,125 K的磁相变由 $B$ 位 $\text{Cr}^{3+}$ 离子的自旋有序所引起,而48 K时发生的磁相变则可归结为 $A'$ 位 $\text{Mn}^{3+}$ 离子的反铁磁有序.

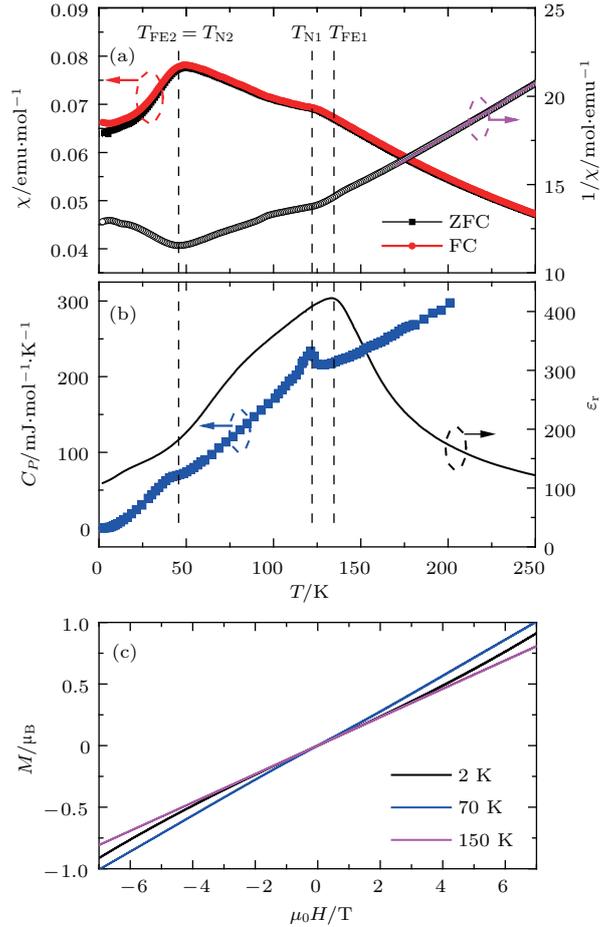


图7 (a) BMCO的磁化率 $\chi$ 和磁化率倒数 $\chi^{-1}$ 随温度的变化;(b)比热 $C_P$ 和介电常数 $\epsilon_r$ 随温度的变化;(c)不同温度下磁化强度随磁场的变化<sup>[22]</sup>

Fig. 7. (a) Temperature dependent magnetic susceptibility  $\chi$  and its inverse  $\chi^{-1}$  of BMCO; (b) temperature dependence of relative dielectric constant  $\epsilon_r$  and specific heat  $C_P$  at zero magnetic field; (c) the isothermal magnetization behaviors at selected temperatures<sup>[22]</sup>.

BMCO具有类似LMCO的晶体结构<sup>[26]</sup>和自旋结构<sup>[18]</sup>,因此我们也期望在该材料中发现磁电多铁性.图8(a)显示了BMCO在不同频率下测试得到的相对介电常数 $\epsilon_r$ 随温度的变化.显然,在135 K时出现一个不随频率移动的尖峰,并且在此

温度以上,  $\epsilon_r$  迅速降低, 出现类似居里-外斯行为. 这些现象表明样品在 135 K 附近可能存在一个铁电相变. 为此, 我们进一步测试了 BMCO 的热释电效应, 并获得了相应的电极化强度  $P$ . 图 8(b) 显示了 BMCO 热释电电流与电极化强度随温度的变化. 当温度降低到 170 K 时, 热释电电流开始出现, 并在 135 K 形成一个尖峰, 与上述介电常数峰值的形成类似, 证实铁电相变的形成. 此外, 当温度进一步降低到 48 K 时 ( $T_{N2}$  附近), 热释电电流开始出现第二个电流峰, 并伴随着电极化的明显增强, 预示着另一个新的铁电相变的发生. 并且, 翻转极化电场能够对称地翻转  $I_p$ , 进一步证实 BMCO 存在两个铁电相变. 高温铁电相变 FE1 的临界温度  $T_{FE1} \approx 135$  K 时, 135 K 至 170 K 之间可能存在短程铁电序. 由于低温铁电相 FE2 电流峰的起点在  $T_{N2}$  附近, 该铁电相与磁结构有着密切的关联, 因此我们定义该相的临界温度为  $T_{FE2} = T_{N2} \approx 48$  K. 由图 8(b) 可知, 铁电极化  $P$  经过 FE1 相由 0 变为  $1.39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 经过 FE2 相额外增加了  $0.14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

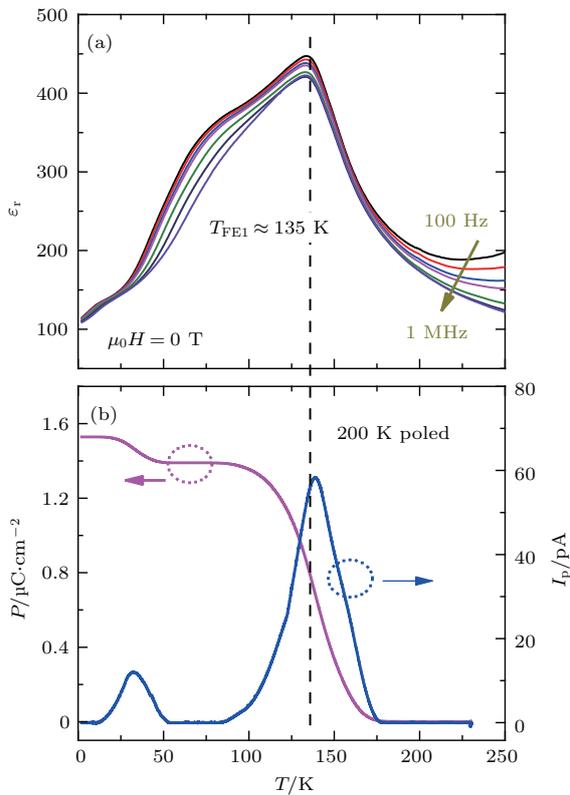


图 8 (a) BMCO 介电常数随温度的变化; (b) 电极化  $P$  和热释电电流  $I_p$  随温度的变化 [22]

Fig. 8. Temperature dependence of (a) relative dielectric constant of BMCO; (b)  $I_p$  and  $P$  poled from 200 K down to 2 K [22].

为了进一步确定 BMCO 的铁电相变, 我们采用 PUND (positive-up negative-down) [27,28] 方法测量了电滞回线. PUND 方法可排除非本征因素的影响, 能最大程度地呈现材料本征的电极化强度. 图 9(a) 显示了不同温度下测试得到的电滞回线. 在  $T_{FE1}$  以下, 可在 BMCO 中观察到如传统铁电材料中所展示的电滞回线, 证实该温度下长程铁电序的形成. 在 170 K 与  $T_{FE1}$  之间也存在微弱的电滞回线, 与上述指出的短程铁电有序一致. 170 K 以上电滞回线完全消失, 表明样品处于顺电

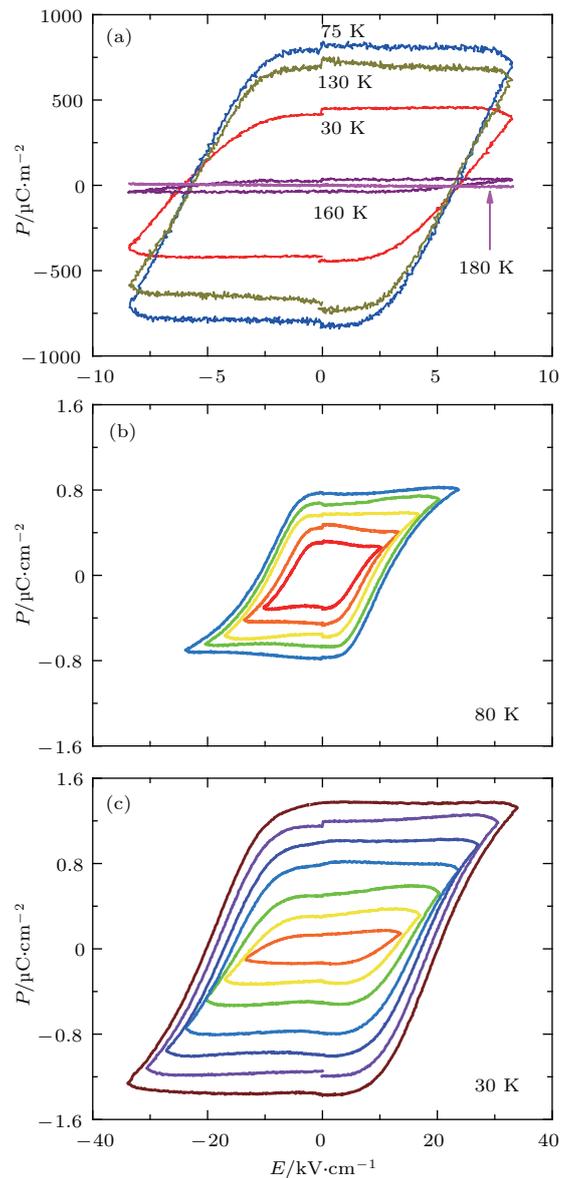


图 9 (a) 采用 PUND 方法测量得到的 BMCO 的电滞回线; (b) 80 K 和 (c) 30 K 时不同电场下的电滞回线 [22]

Fig. 9. (a) The  $P$ - $E$  hysteresis loops of BMCO measured at selected temperatures by using the PUND method. The  $P$ - $E$  loops measured at (b) 80 K and (c) 30 K under selected electric fields [22].

态. 因为BMCO在135 K和48 K经历了两个铁电相变, 剩余极化 $P_r$ 在75 K到30 K之间明显降低(图9(a)), 这可能是低温相矫顽力变大所引起的. 图9(b)与图9(c)分别显示了80 K和30 K测量得到的电滞回线, 可知在相同的最大脉冲电场下, 30 K的矫顽力明显比80 K的要大. 此外, 在固定温度条件下, 电滞回线随着最大脉冲电压的增大而不断加强. 例如, 在30 K时, 当最大脉冲电场从17 kV/cm增加到34 kV/cm时,  $P_r$ 从0.35  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增大到1.4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 当我们尝试进一步增大脉冲电场时, 样品被电场击穿了, 未能观察到该温度下的饱和电极化强度. 即使这样, 目前通过PUND方法探测到高达1.4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的电极化强度, 在磁电多铁性材料中已属于较高水平, 比传统的II类多铁性材料譬如TbMnO<sub>3</sub> (0.08  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) [16], TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.04  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) [29]等单晶高出两个数量级. 因此, 即使在BMCO多晶样品中, 我们也实现了大的电极化强度.

接下来表征BMCO不同铁电相的磁电效应. 因为FE2相与磁相变密切相关, 该相期望具有显著的磁电耦合效应, 因此我们首先测量 $T_{\text{FE2}}/T_{\text{N2}}$ 以下的磁电效应. 为了排除FE1相的影响, 极化电场加载的温度区间为60—2 K. 图10(a)显示了该条件下利用不同磁场测试得到的电极化曲线. 为了排除空间电荷等非本征因素的影响, 将FE2相的电极化定义为 $P_{\text{FE2}} = P(T) - P(50 \text{ K})$ . 根据图10(a)可知, 零磁场条件下,  $P_{\text{FE2}}$ 的值大约为0.19  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 当外加垂直于极化电场的磁场时, BMCO的电极化随着磁场增大被显著压制, 表明磁场能有效调控电极化, 预示着可观的磁电耦合效应. 温度依赖的热释电电流测量结果可能包含热激发电流等非本征贡献, 为了排除这些影响, 我们在固定温度点测量热释电电流随磁场的变化, 并通过时间积分得到电极化的改变 $\Delta P = P(H) - P(0 \text{ T})$ . 图10(b)显示了不同温度下 $\Delta P$ 与磁场的依赖关系. 显然, 在 $T_{\text{N2}}$ 以上(例如80 K),  $\Delta P$ 受磁场影响很小, 表明磁电耦合效应弱. 然而在 $T_{\text{N2}}$ 以下(例如2 K),  $\Delta P$ 随磁场增加迅速减小, 预示着FE2相的磁电耦合效应. 根据实验测量结果, 我们计算出9 T, 2 K的条件下BMCO多晶样品的磁电耦合系数 $\alpha$ 的值为71 ps/m. 与其他多铁性材料相比, FE2相的磁电耦合系数明显大于I类多铁材料比如BiFeO<sub>3</sub>单晶 (< 5 ps/m) 以及一些典型的II类多铁材料例如TbMnO<sub>3</sub>多

晶 (13 ps/m, 4 T) [30] 和 TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 单晶 (21 ps/m, 2 T) [31]. 因此, BMCO 不仅具有大的电极化强度, 也同时具有强的磁电耦合效应.

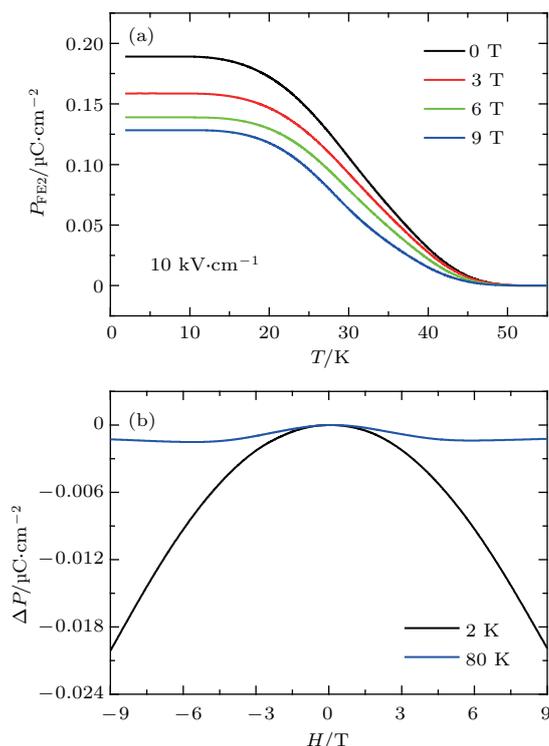


图10 (a) BMCO在不同磁场下FE2相的电极化 $P_{\text{FE2}}$ 随温度的变化, 其中磁场垂直于极化电场; (b) 不同温度下电极化的改变 $\Delta P$ 随磁场的变化 [22]

Fig. 10. (a) Electric polarization  $P_{\text{FE2}}$  of BMCO obtained at selected magnetic fields perpendicular to the poling electric field; (b) the change of polarization  $\Delta P$  as a function of magnetic field at selected temperatures [22].

由图10(b)可知BMCO的FE1和FE2相的磁电效应迥异, 意味着这两个铁电相的电极化应当具有不同的起源. 磁化率与电极化等系列测试表明FE2相的临界温度与 $T_{\text{N2}}$ 一致, 并且在 $T_{\text{N2}}$ 以上BMCO的磁电耦合效应非常小, 而当FE2相形成时, 磁电耦合效应极大增强. 这些实验结果说明FE2相的电极化起源跟磁有序密切相关, 因此我们对BMCO进行了低温NPD测试并详细研究了体系的磁结构. 与LMCO类似, BMCO的NPD测试结果表明当温度降低到 $T_{\text{N1}}$ 时,  $B$ 位 $\text{Cr}^{3+}$ 磁性离子子晶格率先单独形成G型反铁磁序, 自旋方向最可能沿着立方晶体结构的体对角[111]方向, 详细的自旋结构如图5(a)所示. 当温度进一步降低至 $T_{\text{N2}}$ 时,  $A'$ 位 $\text{Mn}^{3+}$ 子晶格形成另一个独立的G型反铁磁序, 并且与 $B$ 位 $\text{Cr}^{3+}$ 离子具有相同的自旋取向(图5(b)). 因此, 材料总的自旋结构为共线型

反铁磁 (图 5(c)). 与 LMCO 相同, BMCO 总的自旋结构成极化磁点群  $\mathbf{3}$ , 该极化磁点群可以打破空间反演对称性导致铁电极化. 由此可见, FE2 相是由特殊自旋结构诱导的 II 类多铁相, 因而展示了大的磁电耦合效应.

下面我们讨论 FE1 相的起源. 由于 FE1 相的相变温度明显高于  $T_{N1}$ , 可见该铁电相变不具备磁的起源. 考虑到  $\text{Bi}^{3+}$  离子的孤对电子效应往往可以导致譬如  $\text{BiFeO}_3$  那样的大电极化强度, 因此 BMCO 中在自旋有序温度以上观察到的 FE1 相最可能来自于  $\text{Bi}^{3+}$  的孤对电子效应. 在此情况下, BMCO 的宏观晶体结构将偏离立方, 发生一定程度的畸变. 然而当我们测试低温 SXR D 以及电子衍射时, 在这些实验技术的分辨率范围内, 并没有观察到宏观晶体结构相变 (表 1). 在简单钙钛矿  $\text{BiFeO}_3$  中, A 位全部由  $\text{Bi}^{3+}$  离子占据, 其孤对电子效应容易造成晶体结构的宏观改变. 但在多阶有序钙钛矿 BMCO 中, 仅有 25% 的 A 位由  $\text{Bi}^{3+}$  离子占据, 另外的 75% 由  $\text{Mn}^{3+}$  占据, Bi 含量的大大缩小可能是导致分辨不出材料宏观晶体结构畸变的一个重要原因. 另一方面, 当我们对 Bi 的热因子进行精修时, 发现该参数在顺电相基本保持不变, 但在 135 K 时开始迅速降低 (图 11), 预示着  $\text{Bi}^{3+}$  离子沿某个方向形成极化, 由此导致了 FE1 相的形成.

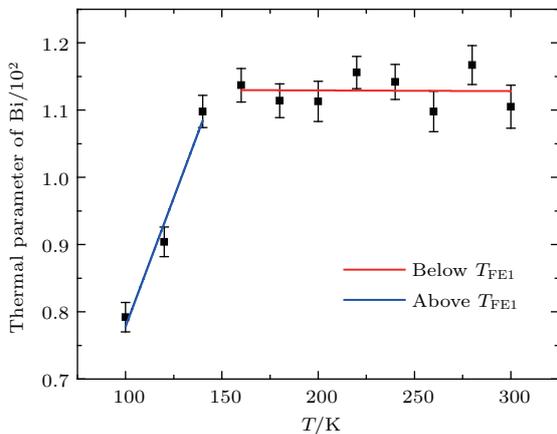


图 11 BMCO 中 Bi 的热因子随温度的变化 [22]

Fig. 11. Temperature dependence of the thermal parameter of Bi in BMCO [22].

为了进一步研究 FE1 相的起源, 我们对 BMCO 体系进行了第一性原理计算. 密度泛函微扰理论计算结果表明, 材料在布里渊区  $\Gamma$  点附近的力常数存在三支虚频, 这说明高温立方晶格的不稳定性, 可导致铁电相变的发生. 并且, 计算表明

这些不稳定模的力矢量主要的位移来自于  $\text{Bi}^{3+}$  离子沿立方  $a/b/c$  轴方向的移动. 图 12 显示了系统能量随 Bi 离子位移的变化曲线. 可以看到, 当 Bi 离子从立方结构下的位置偏移大约 0.7%  $\text{\AA}$  时, 会出现明显的能量势阱. 该结果说明 BMCO 的极化扭曲能够自发形成, 从而可导致位移型铁电相变, 相应的空间群将退化为  $Imm2$ . 显然, 0.7%  $\text{\AA}$  的位置移动很难用 SXR D, NPD 和电子衍射等实验技术分辨出来, 这也是为什么通过这些宏观实验手段, 我们未能观察到 BMCO 结构相变的原因.

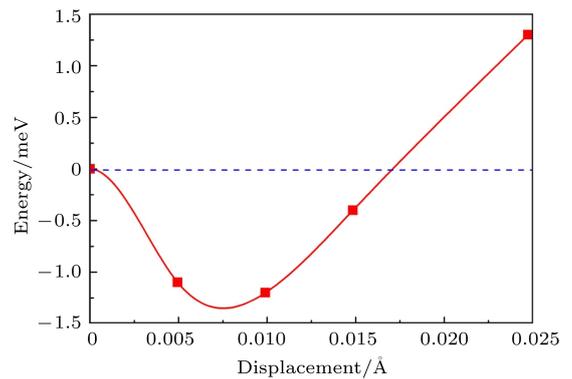


图 12 理论计算的 BMCO 的能量随 Bi 离子位移的变化 [22]

Fig. 12. Calculated energy of BMCO as a function of Bi's displacement [22].

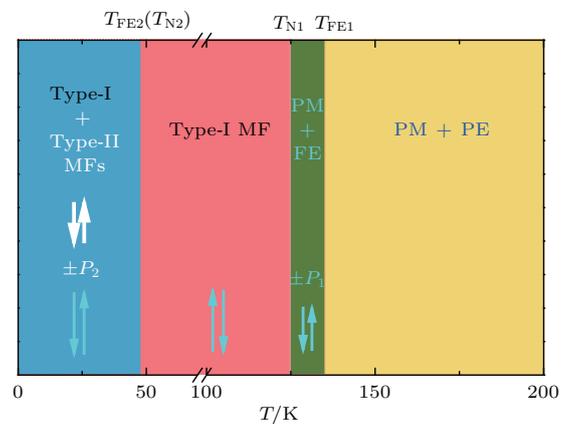


图 13 BMCO 的磁电相图 [22]

Fig. 13. Magnetic and electric evolution as a function of temperature in BMCO [22].

至此, 我们已经阐述了 FE1 相和 FE2 相电极化起源的不同机制, 前者由 Bi 离子的孤对电子效应引起, 后者由  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  离子的特殊自旋有序结构所引起. 根据本文所得到的实验结果, 可以绘制 BMCO 有趣的磁电相图. 如图 13 所示, 在 135 K 以上, BMCO 处于顺磁与顺电态, 不存在任何长程磁

电有序相. 因材料在 135 K 发生铁电相变, 因此在  $T_{N1} = 125$  K 和  $T_{FE1} = 135$  K 之间, BMCO 处于铁电顺磁态. 在 125 K 时,  $B$  位的  $Cr^{3+}$  磁性离子率先形成长程反铁磁有序, 但该反铁磁结构不能打破空间反演对称性, 因此在 48 K 和 125 K 之间 BMCO 中铁电性和长程磁有序共存, 材料进入到 I 类多铁相. 进一步降低温度至  $T_{N2} = 48$  K 时,  $A'$  位  $Cr^{3+}$  离子也形成长程反铁磁序, 并且由  $Mn^{3+}$  与  $Cr^{3+}$  共同组成的自旋结构可以打破空间反演对称性, 导致了 II 类多铁相的形成. 由此可见, 48 K 以下 I 类多铁相和 II 类多铁相在 BMCO 中罕见共存, 因而

大的电极化强度和强的磁电耦合效应在该单相材料中同时出现. 此外, 在  $T_{N2}$  以下 BMCO 存在 FE1 和 FE2 这两个独立的铁电相. 可以通过不同的电场加载程序对这两个铁电相进行调控, 从而获得四重铁电极化态<sup>[31,32]</sup>. 如图 14 所示, 当在 200—2 K 之间加载  $+E$  时, 在  $T_{N2}$  以下可得到  $(+P_1, +P_2)$  态; 如果在 200—55 K 之间加载  $+E$ , 但在 55—2 K 之间加载  $-E$  时, 则可获得  $(+P_1, -P_2)$  态. 类似地, 还可获得  $(-P_1, +P_2)$  与  $(-P_1, -P_2)$  这两个不同的铁电态. 因而, BMCO 的四重铁电极化态也为多态存储提供了重要的材料基础.

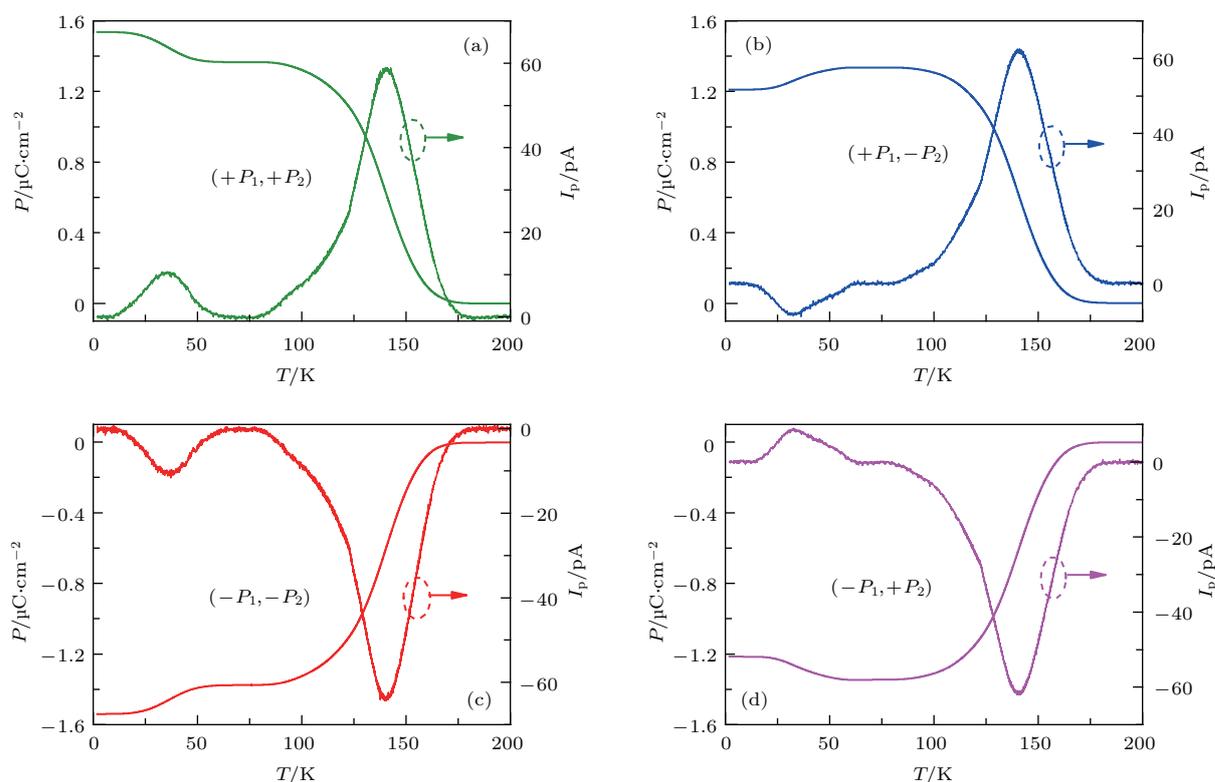


图 14 不同的加场冷却过程中, BMCO 的热释电电流  $I_p$  和电极化  $P$  随温度的变化;  $T_{N2}/T_{FE2}$  以下形成的四个不同的铁电态分别为 (a)  $(+P_1, +P_2)$ , (b)  $(+P_1, -P_2)$ , (c)  $(-P_1, -P_2)$ , (d)  $(-P_1, +P_2)$ <sup>[22]</sup>

Fig. 14. Temperature dependent  $I_p$  and calculated  $P$  curves under different poling procedures. The expected polarization states arising from the two ferroelectric phases below  $T_{N2}/T_{FE2}$  are (a)  $(+P_1, +P_2)$ , (b)  $(+P_1, -P_2)$ , (c)  $(-P_1, -P_2)$ , (d)  $(-P_1, +P_2)$ <sup>[22]</sup>.

### 3 结 论

利用高压高温实验条件, 我们率先制备了  $A$  位有序多阶钙钛矿氧化物 LMCO 和 BMCO, 并运用多种实验方法对其结构、磁学性质、介电性质和铁电性质进行了详细表征. LMCO 在 150 K 和 50 K 依次发生反铁磁相变, 且在 50 K 同时发生铁电相变. 由于 LMCO 在不同温度下始终保持高度对称

的立方结构, 现有理论无法解释其磁电耦合多铁性的成因. 我们从磁点群的角度出发, 发现  $A'$  位  $Mn^{3+}$  离子与  $B$  位  $Cr^{3+}$  离子构成的总的磁点群为极化的  $3$  群, 可以打破空间反演对称性, 从而产生自旋诱导的电极化. 因此, LMCO 提供了首个具有立方钙钛矿结构的磁电耦合多铁性材料, 为探索新的多铁机理提供了重要的材料体系. 此外, 我们进一步将  $A$  位 La 替换为 Bi, 合成了另一种新型

A位有序多阶钙钛矿BMCO. 该化合物在135 K经历了一个由 $\text{Bi}^{3+}$ 离子 $6s^2$ 孤对电子效应引起的铁电相变. 当继续降温到125 K时, B位 $\text{Cr}^{3+}$ 离子形成长程反铁磁有序, 因此125 K以下电极化和磁有序共存, BMCO进入到I类多铁相. 进一步降温到48 K时, A'位 $\text{Mn}^{3+}$ 离子也形成反铁磁有序, 并且与B位 $\text{Cr}^{3+}$ 离子构成的总的自旋结构可打破空间反演对称性, 从而诱导II类多铁相的形成. 因此, I类与II类多铁相在BMCO单相材料中罕见共存, 导致该材料不仅具有大的电极化强度, 同时也展示了强的磁电耦合效应. 另外, 通过不同的加场冷却过程, 可以产生4个不同的铁电极化态( $\pm P_1$ ,  $\pm P_2$ ), 证实BMCO是实现多态存储的新型材料. 与其他单相多铁性材料相比, 我们在BMCO中不仅大大提高了铁电极化, 而且也增强了磁电耦合效应, 克服了这两种优异性能在以往单相材料中难以兼容的困境, 为研制下一代多功能自旋电子学器件提供了先进的材料基础.

## 参考文献

- [1] Schmid H 1994 *Ferroelectrics* **162** 317
- [2] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
- [3] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [4] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13
- [5] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [6] Ma J, Hu J M, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [7] Tokura Y, Seki S, Nagaosa N 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 076501
- [8] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z F 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [9] Yin Y Y, Wang X, Deng H S, Zhou L, Dai J H, Long Y W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 030201 (in Chinese) [殷云宇, 王潇, 邓宏芑, 周龙, 戴建洪, 龙有文 2017 物理学报 **66** 030201]
- [10] Long Y W 2016 *Chin. Phys. B* **25** 078108
- [11] Zhao Q, Yin Y Y, Dai J H, Shen X, Hu Z, Yang J Y, Wang Q T, Yu R C, Li X D, Long Y W 2016 *Chin. Phys. B* **25** 020701
- [12] Khomskii D 2009 *Physics* **2** 20
- [13] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [14] Popov Y F, Kadomtseva A M, Krotov S S, Belov D V, Vorob'ev G P, Makhov P N, Zvezdin A K 2001 *Low Temp. Phys.* **27** 478
- [15] Sergienko I A, Sen C, Dagotto E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 227204
- [16] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [17] Tokura Y, Seki Y 2010 *Adv. Mater.* **22** 1554
- [18] Wang X, Chai Y S, Zhou L, Cao H B, Cruz C, Yang J Y, Dai J H, Yin Y Y, Yuan Z, Zhang S J, Yu R Z, Azuma M, Shimakawa Y, Zhang H M, Dong S, Sun Y, Jin C Q, Long Y W 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 087601
- [19] Feng J S, Xiang H J 2016 *Phys. Rev. B* **93** 174416
- [20] Teague J R, Gerson R, James W J 1970 *Solid State Commun.* **8** 1073
- [21] Zakharov Y N, Raevski I P, Eknadisosians E I, Pinskaya A N, Pustovaya L E, Borodin V Z 2000 *Ferroelectrics* **247** 47
- [22] 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 Q, Long Y W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703435
- [23] Larson A C, von Dreele R B 1994 *General Structure Analysis System (GSAS)* Report No. LAUR 86-748 (Los Alamos National Laboratory)
- [24] Brown I D, Altermatt D 1985 *Acta Crystallogr.* **B41** 244
- [25] Brese N E, O'Keeffe M 1991 *Acta Crystallogr.* **B47** 192
- [26] Long Y W, Saito T, Mizumaki M, Agui A, Shimakawa Y 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 16244
- [27] Scott J F, Kammerdiner L, Parris M, Traynor S, Ottenbacher V, Shavabkeh A, Oliver W F 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 787
- [28] Chai Y S, Oh Y S, Wang L J, Manivannan N, Feng S M, Yang Y S, Yan L Q, Jin C Q, Kim K H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184406
- [29] Chapon L C, Blake G R, Gutmann M J, Park S, Hur N, Radaelli P G, Cheong S W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 177402
- [30] Guo Y Y, Wang Y L, Liu J M, Wei T 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 063905
- [31] Hur N, Park S, Sharma P A, Ahn J S, Guha S, Cheong S W 2004 *Nature* **429** 392
- [32] van Aken B, Palstra T T M, Filippetti A, Spaldin N A 2004 *Nat. Mater.* **3** 164

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

# High pressure synthesis and physical properties of multiferroic materials with multiply-ordered perovskite structure\*

Zhou Long<sup>1)2)</sup> Wang Xiao<sup>1)2)</sup> Zhang Hui-Min<sup>3)</sup> Shen Xu-Dong<sup>1)2)</sup>  
Dong Shuai<sup>3)</sup> Long You-Wen<sup>1)2)</sup>†

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Department of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China*)

( Received 4 May 2018; revised manuscript received 29 May 2018 )

## Abstract

Perovskite is one of the most important material systems for magnetoelectric multiferroic study. However, multiferroic is not expected to occur in a cubic perovskite on account of the highly symmetric crystal structure. Besides, magnetoelectric multiferroics with large ferroelectric polarization and strong magnetoelectric coupling have not been found to occur simultaneously in a single-phase multiferroic material discovered so far, challenging to the potential applications of this kind of material. Here we briefly review two multiferroic materials with multiply-ordered perovskite structure synthesized under high pressure and high temperature conditions. In the cubic perovskite  $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ , we observed spin-induced ferroelectric polarization, providing the first example where ferroelectric takes place in a cubic perovskite material. In another multiply-ordered perovskite  $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ , type-I and type-II multiferroic phases successively developed when cooled. It provides a rare example where two different types of multiferroic phases occur subsequently so that both large polarization and strong magnetoelectric effect are achieved in a single-phase material. In addition, since double ferroelectric phases take place in  $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ , one can obtain four different polarization states by adopting different poling procedures, thus opening up a new way for generating multifunctional spintronics and multistate storage devices.

**Keywords:** multiferroic, magnetoelectric coupling, high-pressure synthesis, multiply-ordered perovskite

**PACS:** 75.85.+t, 75.50.-y, 77.84.-s, 81.40.Vw

**DOI:** [10.7498/aps.67.20180878](https://doi.org/10.7498/aps.67.20180878)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574378, 51772324), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2014CB921500), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0305700), and the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. YZ201555, QYZDBSSW-SLH013, XDB07030300, GJHZ1773).

† Corresponding author. E-mail: [ywlong@iphy.ac.cn](mailto:ywlong@iphy.ac.cn)