

一种在室温下具有强磁介电耦合的 钙钛矿型金属有机框架介电材料^{*}

王冉^{1,2}, 孙焦焦^{1,2}, 凌浪生², 童伟², 皮雳^{2,3†}, 张仕乐^{2†}

1. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601;

2. 中国科学院合肥物质科学研究院, 强磁场科学中心, 合肥 230031;

3. 中国科学技术大学, 合肥 230026

收稿日期: 2024-01-17; 接收日期: 2024-02-07

【摘要】 磁电耦合材料在下一代存储器件中具有巨大的潜在应用, 其中钙钛矿型多铁性金属有机框架材料因其易于实现对磁性和电性的调控而受到广泛关注. 在这项工作中, 我们将 Cr^{2+} 引入到 $[\text{NH}_4][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 晶体框架中. 当 Cr^{2+} 掺杂比例为 2.38% 时, 铁电有序温度从零掺杂的 231 K 上升到 270 K, 在外加 5 T 磁场作用下, 其铁电有序温度从零场的 270 K 提高到 296 K, 磁介电系数达到 154%, 金属有机框架表现出明显的磁介电效应. 这个结果表明, 引入 Cr^{2+} 离子作为晶体结构的构建块, 是合成具有较高磁介电耦合效应材料的一种可行性方法.

关键词: 磁电材料, 磁介电效应, 金属有机框架, 多铁性

PACS: 75.85.+t, 75.90.+w

DOI: 10.13380/j.ltpl.2023.06.001

A Perovskite Type Metal-Organic Frame Dielectric Material with Strong Magnetodielectric Coupling at Room Temperature^{*}

WANG Ran^{1,2}, SUN Jiaojiao^{1,2}, LING Langsheng², TONG Wei², PI Li^{2,3†}, ZHANG Shile^{2†}

1. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei, Anhui, 230601, People's Republic of China;

2. High Magnetic Field Laboratory, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

3. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Received date: 2024-01-17; accepted date: 2024-02-07

【Abstract】 Magnetoelectric coupling materials have great potential applications in the next generation of memory devices, among which perovskite-type multiferroic metal-organic framework materials are widely concerned because of their easy realization of magnetic and electrical regulation. In this work, we introduce Cr^{2+} into the $[\text{NH}_4][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ crystal framework. When the doping ratio of Cr^{2+} is 2.38%, the ferroelectric order temperature increases from 231 K to 270 K. Under a 5 T magnetic field, the ferroelectric order temperature increases from 270 K to 296 K, and the magnetodielectric coefficient reaches 154%, showing obvious magnetodielectric effect. These results indicate that the introduction of Cr^{2+} ions as the building blocks of crystal structure is a feasible method to synthesize materials with high magnetodielectric coupling effect.

^{*} 合肥综合性国家科学中心强光磁关键技术预研项目(E06DPK11)资助的课题.

[†] pili@ustc.edu.cn, zhangsl@hmfll.ac.cn

Keywords: Magnetoelectric materials, Magnetodielectric effect, Metal-organic frameworks, Multiferroicity

PACS: 75.85.+t, 75.90.+w

DOI: 10.13380/j.ltpl.2023.06.001

Reference method: WANG Ran, SUN Jiaojiao, LING Langsheng, TONG Wei, PI Li, ZHANG Shile, Low. Temp. Phys. Lett. **45**, 0297 (2023)

1 引言

磁介电效应材料是一类可以通过磁场调节介电性能的材料^[1],在谐振电容器和数据存储的电容读出头新型功能器件中具有巨大的潜在应用^[2].理想状态下的磁介电材料应该具有巨磁介电响应,调控所需的磁场较小,并且调控温度可以达到室温,但是同时具备上述性能的材料十分罕见^[3-6].因此,探索在室温条件下具有大的磁介电效应的材料是一直以来的研究热点^[3,7-12].其中对钙钛矿型金属有机框架(MOFs)材料的研究备受人们关注^[13].

MOFs材料是由有机配体与金属离子连接而成的具有周期性网络结构的晶态多孔材料,由于具有制备灵活、骨架柔软、易于切割和功能多样等优点,被广泛应用于分子分离、催化等化学化工领域^[14].在具有钙钛矿结构的 ABX_3 型MOFs材料中(A为 NH_4^+ ,B为3d过渡金属阳离子,X为 $HCOO^-$),人们可以方便地通过调整A、B、X组件来调控其磁学和电学性能进而设计出具有磁介电效应的多铁性材料,因此近年来对 ABX_3 型MOFs材料的多铁性与磁电耦合效应的研究发展迅速^[15,16].然而,迄今为止发现的具有磁介电效应的MOFs材料的磁介电耦合系数都较小,并且难以达到室温^[3,7-10,12,17].在这些材料中, $[NH_4][Mn(HCOO)_3]$ 的铁电转变温度较高,达到254 K^[18],并且在低温下表现出反铁磁有序^[19],能否通过磁性离子掺杂改善其磁介电性能值得探索.在钙钛矿型锰氧化物中,Mn位Cr掺杂可以引入铁磁相互作用^[20].因此,我们对 $[NH_4][Mn(HCOO)_3]$ 开展了Cr掺杂研究,希望通过铁磁相互作用的引入实现对磁介电性能的调控.

2 实验部分

2.1 实验材料

$MnCl_2$ ($\geq 99\%$, 默克公司)、甲酸铵(AR, Aladdin公司)、甲醇(ACS, 默克公司)、 $CrCl_2$ (99.9%金属基, Aladdin公司)和甲酸(99%, Mcklin公司)在商业上以化学纯度获得,无需进一步提纯.实验材料均使用市售的分析纯试剂.

2.2 合成

$[NH_4][Mn_xCr_{(1-x)}(HCOO)_3]$ 样品采用常规的缓慢溶液扩散法制备而成^[21].将适量的甲酸铵和甲酸与含有 $MnCl_2$ 、 $CrCl_2$ 金属盐的甲醇溶液混合,

密封静置7天后得到块状晶体.我们选取了零掺杂、低掺杂和高掺杂三个样品开展研究,分别称为样品1、样品2和样品3.

2.3 晶体化学成分表征

在配备日立TM3000扫描电镜(SEM)的Oxford Swift 3000能谱仪(EDS)上进行化学成分表征.

2.4 晶体结构测定

在Rigaku MiniFlex粉末衍射仪上,利用滤波后的Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$),获得了粉末样品1、2和3在室温下的X射线粉末衍射图.其中测试速率为 $10.0^\circ/\text{min}$,步长 0.0100° ,在 $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$ 范围内获得了室温下的PXRD图谱.

2.5 介电性能测量

介电性能测量是在粉末样品上进行.将晶体碾成粉末后使用压片模具压制成圆形片状,在其表面均匀沉积导电银胶,并用金线制作电极,模拟平行板电容器.采用Agilent 4294A阻抗分析仪,在10 kHz的频率下测量样品的电容.利用公式 $C = \epsilon_0 \times \epsilon' \times A/d$ 计算得出相对介电常数 ϵ' ,其中C代表电容量, ϵ_0 是真空中介电常数,A是平行板电容器面积,d为金属板之间的距离.测量在2~320 K温度范围内进行,温度上升速率为3 K/min.

2.6 磁性测量

使用Quantum Design公司的MPMS-XL磁性测量系统进行样品的磁化强度测量.样品紧密包装并密封在胶囊中.

3 结果与讨论

3.1 晶体元素分析

图1显示的是采用溶液缓慢扩散法合成得到的六角形板状晶体.通过EDS对样品的元素成分进行了测量,表1给出了三个样品中,Mn与Cr的原子含量百分比,其中低掺杂样品2中Cr的百分比为0.299%,高掺杂样品3中Cr的百分比为2.38%.

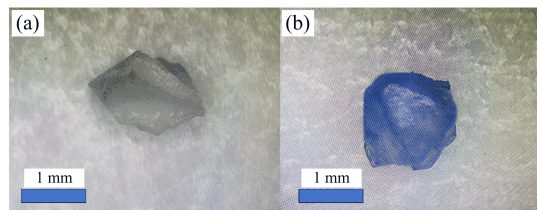


图1 (a)和(b)分别是通过溶液缓慢扩散法获得的尺寸为1~2 mm的样品1和3.

表1 样品 1,2 和 3 中 Mn 与 Cr 原子含量百分比.

样品	Mn 原子/%	Cr 原子/%
1	100	0
2	99.701	0.299
3	97.620	2.380

3.2 晶体结构

图2给出了样品在室温条件下的X射线粉末衍射图样,三个样品均与参考文献吻合较好^[18].随着Cr离子的掺杂,XRD的主峰都向右偏移,表明样品的晶格常数随掺杂减小.这与金属有机框架中 Cr^{2+} 离子半径(0.94 Å)小于 Mn^{2+} 离子半径(0.97 Å)相符^[22].

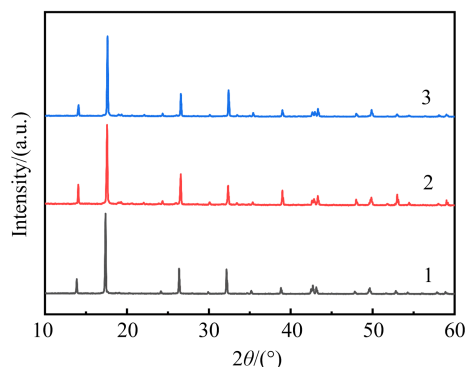


图2 样品 1,2 和 3 在室温下的粉末 XRD 谱图.

3.3 磁性

为了研究样品磁性随掺杂如何变化,我们测量了样品磁化强度随温度的变化关系(图3).从结果可以看出,三个样品均在8.0 K出现磁转变,其中,样品1和2在8.0 K以下随温度降低磁化强度减小,表现出反铁磁性^[18],而样品3随着温度降低,磁化强度在8.0 K出现明显的抬升,并且零场冷却曲线和加场冷却曲线之间存在微弱的分叉,表现出轻微受挫铁磁系统的特征.我们对三个样品100 K~300 K的数据用居里-外斯定律进行了拟合,得到的居里常数与外斯温度数据如表2所示.从表2可以看出,样品1和2居里常数十分接近,而高掺杂样品3的居里常数则有所减小.外斯温度均为负值,但其绝对值随着样品序列号的增加逐渐减小,表明体系的主体为反铁磁相互作用,但随掺杂的增加有所减弱.

以上结果表明, Cr^{2+} 的掺杂在体系中引入了铁

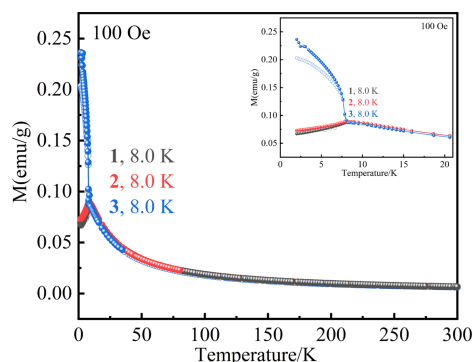


图3 2~300 K,100 Oe 磁场下样品 1,2 和 3 的零场冷却(开放符号)和场冷却(填充符号)的磁化强度和温度的曲线,插图:2~20 K,100 Oe 磁场下样品 1,2 和 3 的零场冷却(开放符号)和场冷却(填充符号)的磁化强度和温度的曲线.

磁相互作用,随着 Cr^{2+} 含量的增加,体系逐渐表现出弱铁磁性,并因为体系中原有的反铁磁相互作用的竞争而表现出轻微受挫.

表2 通过高温段拟合得到的样品 1,2 和 3 的居里常数与外斯温度

样品	$C/(\text{K cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	Θ/K
1	4.27	-8.66
2	4.27	-8.35
3	4.04	-8.32

3.4 晶体介电性能

我们测量了垂直于粉末板状样品1,2和3平面的电场作用下的介电常数,结果如图4(a)、(b)所示.样品1在大约231 K处出现高介电异常峰,这是由 NH_4^+ 离子在金属甲酸框架受限空间通道内的位移随温度发生变化及其有序-无序转变引起的^[21],在120 K左右有一个小而平坦的肩峰,这应该与 NH_4^+ 离子的部分无序有关.低掺杂样品2的高介电异常峰和肩峰都与零掺杂样品1相似,也在大约231 K和120 K处,表明在低掺杂样品中,由于掺杂的Cr很少,不足以改变原有的介电效应.而高掺杂样品3中,高介电异常峰明显向高温区移动,比样品1提高了约40 K,达到270 K.

我们进一步测量了三个样品在5 T 磁场下的介电常数.从图4(c)、(d)可以看出,样品1和2的介电常数的温度曲线与零场时相比变化不大,而对于高掺杂样品3,其两个肩峰的位置和零场时相比几

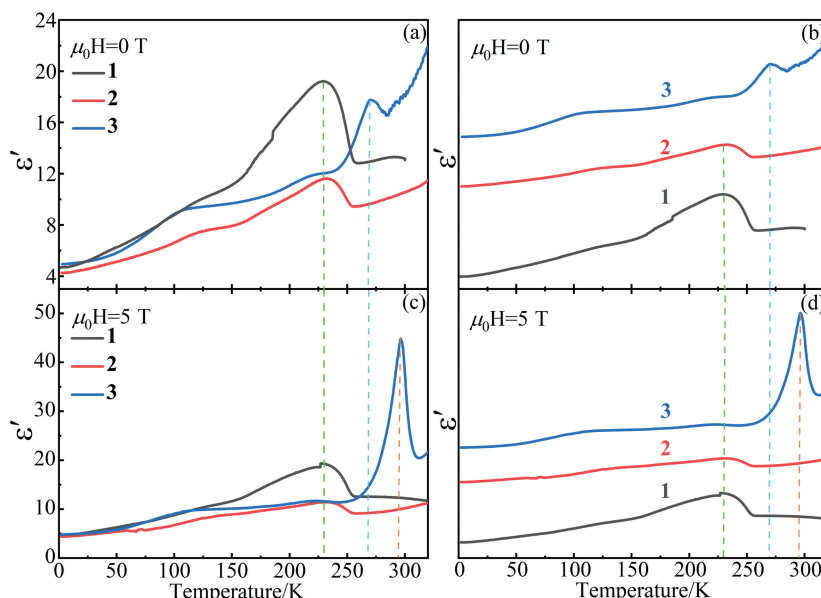


图 4 (a)和(c)分别为零场和外加 5 T 磁场下频率为 10 kHz 时样品 1,2 和 3 的介电常数和温度的曲线,(b)和(d)分别为 (a)和(c)曲线分散的样式.

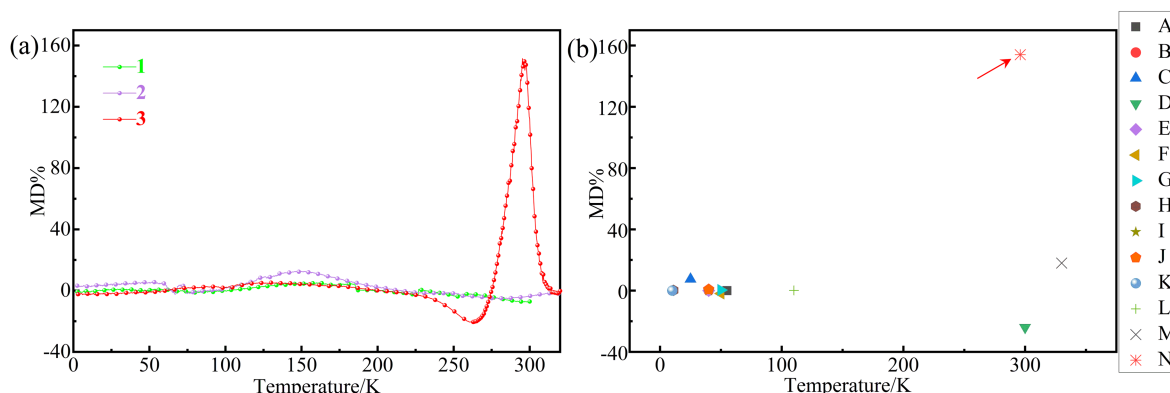


图 5 (a)为样品 1,2 和 3 的磁介电系数和温度的函数,(b)为几种具有磁介电耦合效应的材料,其中 N 为本文中的高掺杂样品 3 $[\text{NH}_4][\text{Mn}_{0.976}\text{Cr}_{0.024}(\text{HCOO})_3]$,在图中由红色箭头标出.

乎无明显变化,但是高介电异常峰的温度明显升高,达到 296 K,并且高介电异常峰的形状也发生明显变化,变得更尖且所在温区范围更窄.

我们计算了各样品的磁介电系数 $\text{MD} = [\epsilon''(H) - \epsilon''(0)] / \epsilon''(0) \times 100\%$ ^[23],图 5(a)给出了 MD 与温度的关系.可以看出,未掺杂样品 1 和低掺杂样品 2 的 MD 值较小,而高掺杂样品 3 在 296 K 的 MD 值达到 154%,是目前以 NH_4^+ 为阳离子的钙钛矿型金属有机框架中发现的最大的磁介电效应.图 5(b)简要列出了已报道的几种具有磁介电效应耦合材料的 MD 值.其中 A = $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ ^[8], B = $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ ^[3],

C = $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_n[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]_n$ ^[10], D = $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_n[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}_{(1-x)}^{\text{II}}\text{Ni}_x^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]_n$ ($x \approx 0.63 - 0.69$)^[11], E = $[\text{Co}(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2)]$ ^[4], F = $[\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CH}_2(\text{CN})_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Chloranil}^{\cdot-}\}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ ^[9], G = $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ ^[17], H = $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$ ^[17], I = $\text{MnO}_3\text{PC}_6\text{H}_4 - m - \text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[7], J = $[\text{Dy}(\text{L})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\text{Cl}_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (L = tricyclohexylphosphine oxide)^[6], K = $\text{Cr}[(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3)(\text{Cl})\text{H}_2\text{O}]$ ^[2], L = $\text{Co}_2(\text{OH})_{3.8}(\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{P}_2)_{0.10} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ ^[12], M = Triethylmethylammonium Tetrabromoferrate (III)^[24], N 为本研究中的高掺杂样品 3 $[\text{NH}_4][\text{Mn}_{0.976}\text{Cr}_{0.024}(\text{HCOO})_3]$. 由

图 5(b)可以看出,之前的研究者在有机-无机杂化多铁性材料中发现的具有磁介电耦合效应的材料,磁介电系数最大为-24%,而我们本文报道的具有磁介电效应的多铁性材料,磁介电系数最高达154%,且温度在室温温区,比之前的研究者们所报道的有了显著的提升。

以上结果表明, Cr^{2+} 离子掺杂不仅提高了材料的铁电转变温度,还极大地提升了磁介电耦合效应。在钙钛矿型铁电 MOFs 材料中,铁电转变温度通常随 B 位离子半径的增大而增大^[21]。Maczka 则认为转变温度还与离子质量有关,质量越小,转变温度越高^[25]。而在我们此项研究中, Cr^{2+} 离子半径小于 Mn^{2+} 离子半径,且二者离子质量相差较小,离子的尺寸和质量效应不能解释铁电转变温度随 Cr 掺杂出现如此大的提升并外加磁场下进一步升高这一现象。因此我们推测这一原因可能是由于 Cr^{2+} 离子的引入带来了铁磁相互作用,这种以甲酸根为媒介

的超交换作用的变化增强了离子磁矩与晶格结构之间的耦合作用,这不仅进一步地影响了晶体微结构,从而使得铁电有序温度提高,并且外磁场可以通过对 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 离子磁矩的作用影响晶格微结构,从而影响铁电有序-无序的转变,导致了较大的磁介电效应。

4 结 论

本研究表明,在 $[\text{NH}_4][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 中用 Cr^{2+} 对 Mn^{2+} 进行替代可以提高铁电有序温度,2.4%的掺杂导致铁电有序温度提升至 270 K,并且在 5 T 外加磁场下进一步提升至 296 K,磁介电系数达到 154%,是目前以 NH_4^+ 为阳离子的钙钛矿型金属有机框架中发现的最大的磁介电效应。 Cr^{2+} 离子引入的铁磁相互作用是造成这一结果的可能原因。这一结果为合成具有较高磁介电耦合效应的材料提供了一种可行的思路。

参 考 文 献

- [1] N. Mufti, G. R. Blake, T. T. M. Palstra, *J. Magn. Mater.*, **321** (2009), 1767
- [2] G. Nénert, U. Adem, E. M. Bauer, C. Bellitto, G. Righini, T. T. M. Palstra, *Phys. Rev. B*, **78** (2008), 054443
- [3] Y. Tian, A. Stroppa, Y. Chai, L. Yan, S. Wang, P. Barone, S. Picozzi, Y. Sun, *Sci. Rep.*, **4** (2014), 6062
- [4] T. Basu, A. Jesche, B. Breidenkötter, M. Grzywa, D. Denysenko, D. Volkmer, A. Loidl, S. Krohns, *Mater. Horiz.*, **4** (2017), 1178
- [5] S. Tiwari, S. Vitta, *Sci. Rep.*, **8** (2018), 11619
- [6] Y. Tian, S. Shen, J. Cong, L. Yan, S. Wang, Y. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (2016), 782
- [7] T. Basu, C. Bloyet, F. Beaubras, V. Caignaert, O. Perez, J. M. Rueff, A. Pautrat, B. Raveau, J. F. Lohier, P. A. Jaffrès, H. Couthon, G. Rogez, G. Taupier, H. Dorkenoo, *Adv. Funct. Mater.*, **29** (2019), 1901878
- [8] Z. Wang, P. Jain, K.-Y. Choi, J. van Tol, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, H.-J. Koo, H. Zhou, J. Hwang, E. S. Choi, M.-H. Whangbo, N. S. Dalal, *Phys. Rev. B*, **87** (2013), 224406
- [9] B. K. Shaw, S. K. Saha, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012), 20700
- [10] L. H. Chen, J. B. Guo, X. Wang, X. W. Dong, H. X. Zhao, L. S. Long, L. S. Zheng, *Adv. Mater.*, **29** (2017), 1702512
- [11] J. Guo, L. Chen, D. Li, H. Zhao, X. Dong, L. Long, R. Huang, L. Zheng, *Appl. Phys. Lett.*, **110** (2017), 192902
- [12] Q. Evrard, Z. Chaker, M. Roger, C. M. Sevrain, E. Delahaye, M. Gallart, P. Gilliot, C. Leuvrey, J. M. Rueff, P. Rabu, C. Massobrio, M. Boero, A. Pautrat, P. A. Jaffrès, G. Ori, G. Rogez, *Adv. Funct. Mater.*, **27** (2017), 1703576
- [13] J. Xu, B. E. G. Lucier, R. Sinelnikov, V. V. Ter-sikhikh, V. N. Staroverov, Y. Huang, *Chem. Eur. J.*, **21** (2015), 14348
- [14] L. Xin, Z. Zhang, M. A. Carpenter, M. Zhang, F. Jin, Q. Zhang, X. Wang, W. Tang, X. Lou, *Adv. Funct. Mater.*, **28** (2018), 1806013
- [15] L. Yan, L. Cao, P. Dai, X. Gu, D. Liu, L. Li, Y. Wang, X. Zhao, *Adv. Funct. Mater.*, **27** (2017), 1703455
- [16] W.-J. Xu, P.-F. Li, Y.-Y. Tang, W.-X. Zhang, R.-G. Xiong, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017), 6369
- [17] B. Huang, J.-Y. Zhang, R.-K. Huang, M.-K. Chen, W. Xue, W.-X. Zhang, M.-H. Zeng, X.-M. Chen, *Chem. Sci.*, **9** (2018), 7413
- [18] Z. M. Wang, B. Zhang, K. Inoue, H. Fujiwara, T. Otsuka, H. Kobayashi, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.*, **46** (2007), 437
- [19] Y. Sun, Z. Zhuo, X. Wu, *RSC Adv.*, **6** (2016), 113234
- [20] Y. Sun, W. Tong, X. Xu, Y. Zhang, *Phys. Rev. B*, **63** (2001), 174438

- [21] G.-C. Xu, W. Zhang, X.-M. Ma, Y.-H. Chen, L. Zhang, H.-L. Cai, Z.-M. Wang, R.-G. Xiong, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011), 14948
- [22] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **32** (1976), 751
- [23] X. L. Liu, D. Li, H. X. Zhao, X. W. Dong, L. S. Long, L. S. Zheng, *Adv. Mater.*, **33** (2021), 2004542
- [24] H.-L. Cai, Y. Zhang, D.-W. Fu, W. Zhang, T. Liu, H. Yoshikawa, K. Awaga, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012), 18487
- [25] M. M. Czka, A. Pietraszko, B. Macalik, K. Hermanowicz, *Inorg. Chem.*, **53**(2014), 787