

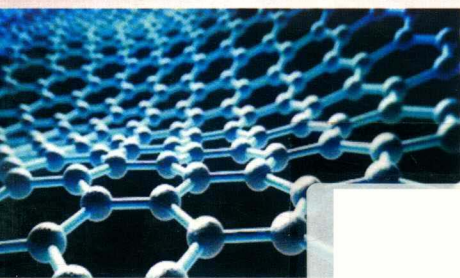


湖北省学术著作出版专项资金资助项目

新材料科学与技术丛书

多铁性材料电子结构的 第一性原理研究

DUOTIEXING CAILIAO DIANZI JIEGOU
DE DIYIXING U
YUANLI YANJIU



明星◎著

 武汉理工大学出版社
WUTP Wuhan University of Technology Press



湖北省学术著作出版专项资金资助项目
新材料科学与技术丛书

多铁性材料电子结构的 第一性原理研究

明星 著



武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

内 容 提 要

多铁性材料是同时具有铁电性、铁磁性和铁弹性中的两种或者三种性质的材料,具有广泛的科技应用前景和丰富的物理内涵,是当前凝聚态与材料物理领域的研究热点。本书介绍了多铁性材料的基础知识,借助第一性原理理论计算研究多铁性材料的电子结构,探索在高压极端条件下多种凝聚态物性的特征与转变规律,重点研究静水压和单轴压力作用下的晶体结构、电子结构、输运性质、磁有序与铁电有序以及磁电耦合的变化规律与内在物理机制,并且对多铁性材料进行了初步设计,为更深入地开展多铁性材料的实验研究提供理论指导和知识储备。

本书可以作为材料及物理专业硕士、博士研究生选读教材,也可为相关专业的技术人员提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

多铁性材料电子结构的第一性原理研究/明星著. —武汉:武汉理工大学出版社,2019.9

ISBN 978-7-5629-5993-9

I. ①多… II. ①明… III. ①铁电材料-电子结构-研究 IV. ①TM22

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 138468 号

项目负责人:李兰英

责任编辑:李兰英

责任校对:刘凯

封面设计:匠心文化

出版发行:武汉理工大学出版社

邮 编:430070

网 址:<http://www.wutp.com.cn>

经 销:各地新华书店

印 刷:武汉中远印务有限公司

开 本:710 mm×1000 mm 1/16

印 张:13.25

字 数:167千字

版 次:2019年9月第1版

印 次:2019年9月第1次印刷

定 价:98.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87785758 87384729 87165708(传真)

· 版权所有 盗版必究 ·

目 录

1 绪论	1
1.1 多铁性材料简介	1
1.2 多铁性材料的发展简史	3
1.3 多铁性材料的分类	6
1.3.1 第 I 类多铁性材料	6
1.3.2 第 II 类多铁性材料	13
1.4 多铁性的微观机制	19
1.5 磁性的起源与规律	22
1.5.1 磁性的宏观特征	23
1.5.2 磁性的微观起源	31
1.6 多铁性的研究内容与面临的挑战	32
参考文献	36
2 第一性原理计算及其在多铁性材料研究中的应用	47
2.1 第一性原理计算概述	47
2.1.1 基本概念	48
2.1.2 基本思路	49
2.1.3 基本近似	50
2.2 密度泛函理论基础	55
2.2.1 Hohenberg-Kohn 定理	56
2.2.2 Kohn-Sham 方程	58
2.2.3 交换关联能泛函	61
2.2.4 自旋密度泛函理论	66

2.3	第一性原理计算在多铁性材料研究中的应用	66
2.3.1	单相多铁性材料的第一性原理研究	67
2.3.2	第一性原理理论预测新型多铁性材料	68
2.3.3	理论设计人工多铁性材料	69
2.4	第一性原理计算软件 CASTEP 简介	70
	参考文献	73
3	高压下多铁性材料 BiCoO₃ 的物性研究	80
3.1	研究背景简介	80
3.2	理论建模和基本参数的选择	82
3.3	BiCoO ₃ 的 Co ³⁺ 离子自旋态及基态电子结构	87
3.3.1	Co ³⁺ 离子自旋态	87
3.3.2	基态电子结构	96
3.4	压力诱导的物性变化	100
3.4.1	静水压力诱导的结构、电子和磁性相变	100
3.4.2	单轴压力诱导的结构、电子和磁性相变	108
3.5	本章小结	120
	参考文献	120
4	多铁性材料 PbVO₃ 的电子结构与高压相变研究	125
4.1	研究背景	125
4.2	计算细节与模型建立	126
4.3	四方相 PbVO ₃ 的基态电子结构与铁电性	130
4.3.1	基态的晶体结构特征	130
4.3.2	磁基态的电子结构特征	131
4.3.3	四方相的铁电性起源	137
4.4	四方相 PbVO ₃ 的结构稳定性	141
4.4.1	静水压力诱导的晶体结构相变与电子结构变化	141

4.4.2 单轴压力诱导的晶体结构相变与电子结构变化·····	151
4.5 本章小结·····	163
参考文献·····	164
5 多铁性材料的第一性原理设计——以 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 为例 ·····	172
5.1 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 体系的研究现状·····	172
5.1.1 BiFeO_3 的化学取代·····	173
5.1.2 BiFeO_3 - BiCoO_3 固溶体·····	175
5.2 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 体系面临的挑战·····	177
5.3 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 多铁性材料的第一性原理设计·····	178
5.4 本章小结·····	195
参考文献·····	195

1 绪 论

1.1 多铁性材料简介

凝聚态物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。凝聚态物理学的概念、方法和技术与众多学科相互渗透,有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等相关学科的发展。凝聚态物理学一直以来都是材料科学和电子元器件的学科基础,为高科技的发展做出了巨大的贡献,已成为晶体管、超导磁体、固态激光器、磁储存器等重大技术革新的源泉。而以莫特(Mott)绝缘体、高温超导体、电荷密度波、多铁性材料、巨磁阻(CMR)/庞磁阻(GMR)材料和重费米子体系等为代表的关联电子体系一直是凝聚态物理领域最复杂的课题。

多铁性材料是同时具有铁电性、铁磁性和铁弹性中的两种或者三种性质的材料。它可以在外磁场中重新取向(自发磁化),在外电场中重新取向(自发极化),以及可以在应力作用下重新取向(自变形变)。如图 1-1 所示,铁电性和磁性的共存使得多铁性材料可由电场调制自发磁化,同时磁场也可以调制铁电极化^[1]。多铁性材料在多态记忆与数据存储、传感器、高电容和大电感一体化的电子元器件等领域具有广阔的应用前景^[2,3];同时,它涉及过渡金属氧化物、 ABO_3 钙钛矿结构的关联电子体系,以及自旋序、电荷序、轨道

序、量子调控和畴工程学等多尺度问题,具有丰富的科学内涵^[4,5]。

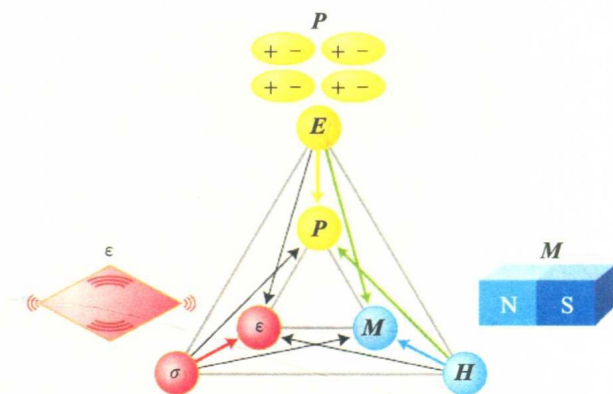


图 1-1 铁和多铁性材料的相控制^[1]。基本铁序:铁电 P , 铁磁 M , 铁弹 ϵ 。通过对应外场(电场 E , 磁场 H , 应力 σ)使相应的极化矢量实现反转。它们相互间的交叉调控意味着多铁性耦合, 例如磁场调控电极化状态和电场调控磁化状态

在铁电性材料中,电荷序产生铁电性,并且自发极化 P 可以由电场 E 调控。而在铁磁材料中,自旋序产生铁磁性,磁化 M 可以由磁场 H 调节。如图 1-1 所示,多铁性材料不仅同时具备 $P-E$ 和 $M-H$ 特性,而且还存在磁电互相调控效应,即磁场 H 可用于调控电极化 P 或者电场 E 可用来控制磁化 M 。

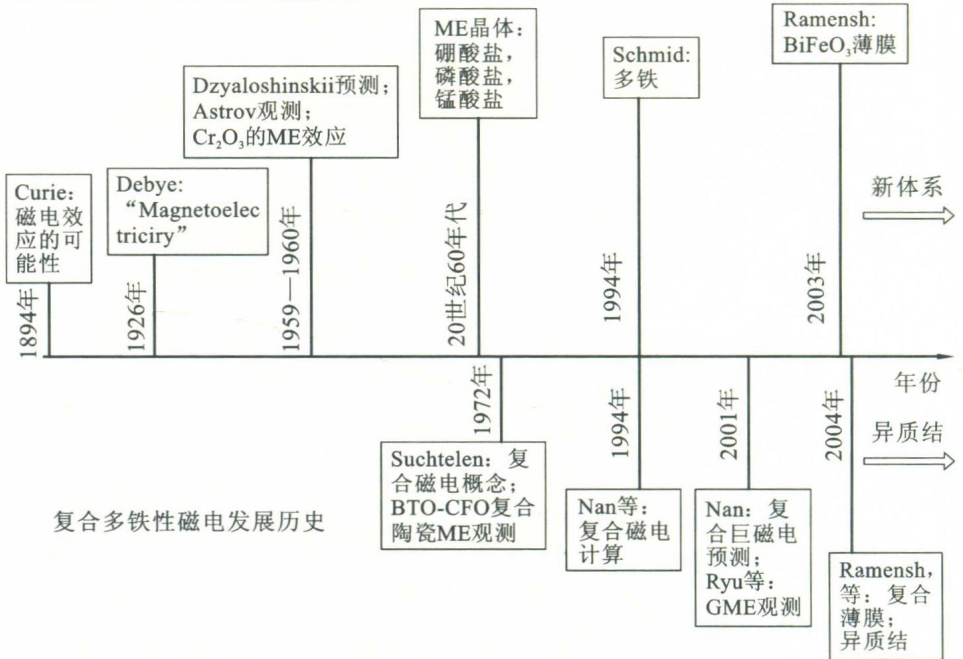
多铁性(磁电)材料是一种新型的多功能材料,不仅可用于单一铁性材料的领域,还可用于新型磁电传感器、自旋电子学、新型信息存储等领域。另一方面,多铁性磁电耦合的物理内涵涉及电荷、自旋、轨道、晶格等多重自由度。因而,它已成为世界上一个新的前沿研究领域^[1,2]。从该学科的内涵来看,多铁性材料将铁电和磁性材料这两类材料有机地结合起来,这些材料赋予传统的电子产业、信息产业和能源产业新的科学内容。

1.2 多铁性材料的发展简史

原子或分子磁矩的自发、均匀取向产生了磁体(更准确地说,铁磁体),人类已经对铁磁体探索了 2500 多年。一个世纪以前,人们发现电偶极矩也可以自发有序^[6]。这种现象被称为铁电性,因为它类似于铁磁性,例如外场中两个稳定状态之间的滞后切换。虽然铁磁性的技术优点与铁电性的完全不同,但是科研工作者试图将它们组合在材料的相同相中以产生所谓的多铁性材料。具有磁性和铁电性共存的多铁性材料为电场控制磁性提供了有效途径。一方面,它们可以利用两个铁序的功能。例如,磁比特可以由电比特补充以建立四态记忆元。另一方面,铁磁性和铁电性之间的耦合可能会产生任意单态中不能独立存在的新功能。用电场代替磁场控制磁性的特性是多铁性材料的一个优点。在读取和写入磁比特时,如果使用电压脉冲代替磁场产生电流,则可减少废热与电流相关的累积时间。因此,多铁性可以使数据存储更快、更节能。

2010 年美国物理学会颁发的 James C. McGroddy 奖授予三位美国科学家:加州大学圣巴巴拉分校的 Nicola A. Spaldin 教授、罗格斯大学的 Sang-Wook Cheong 教授和加州大学伯克利分校的 Ramamoorthy Ramesh 教授,表彰他们“对促进多铁氧化物的理解和应用的杰出贡献”^[7]。近年来,理论、合成和表征技术的关键发现引起了人们对这些材料的兴趣。不同的机制,如孤对、几何、电荷序和自旋驱动效应,都可以引起多铁性。该领域的总体重点正在向邻近的研究领域转移,例如多铁性薄膜异质结,器件架构以及畴结构和界面效应^[8]。在多铁性材料中违反空间和反演对称性是一个关键特征,因为它们决定了多铁性材料的性质。

磁电效应，单相多铁性发展历史

图 1-2 磁电效应、单相多铁性、复合多铁性磁电材料及理论的发展历史^[9]

如图 1-2 所示,多铁性的研究可以追溯到 20 世纪 50 年代。实际上,早在 1894 年,居里通过对称性分析推断在某些材料中电场可以诱导磁化,磁场可以诱导电极化。直到 1959 年,Dzyaloshinskii 预言 Cr₂O₃ 存在磁电效应,随后被 Astrov 的实验证实,Cr₂O₃ 是第一个磁电耦合材料。前苏联首先进行了在单一化合物中结合磁性和铁电性的研究。1958 年,Smolenskii 等^[10] 建议将磁性离子引入铁电钙钛矿,以产生同时拥有磁性长程序而不会损失铁电序的固溶体。然而,当时研究最为火热的化合物是硼酸盐,如 Ni₃B₇O₁₃I,其中观察到明显的线性磁电效应,通过电场或磁场对多铁性畴进行切换^[11]。

目前多铁性研究热潮的两个先驱工作值得注意。首先,1978 年 Newnham 及其同事报道 Cr₂BeO₄ 中磁矩的螺旋状排列破坏了

空间反演对称性,由此诱导的电极化也是如此。他们预言了一种新型磁驱动铁电体背后的大部分物理学原理,不正当铁电体将在后来用于获得具有强磁电相互作用的多铁电体。其次,在1993年举办的磁电介质现象会议上(MEIPIC II),有学者介绍了当代多铁性研究基础中的许多现象、系统和概念,包括多铁性这一术语。即使在今天,这次会议的报告仍然是一个有意义的读物^[12]。最典型的铁电性材料是 BiFeO_3 材料, Fe^{3+} 离子贡献磁性, Bi^{3+} 离子具有 $6s^2$ 孤对电子,有助于增强材料的铁电性。2003年,Ramesh小组制备了高质量的 BiFeO_3 外延膜,其中发现了大的铁电极化强度,与传统铁电体的相当。2009年,Cheong团队合成了一大块优质 BiFeO_3 单晶,证实这种材料具有较大的铁电极化强度。 BiFeO_3 具有优异的性能、较大的铁电极化强度,其铁电居里温度和反铁磁 Néel 温度都高于室温,是室温多铁性材料,引起了物理学家的广泛关注。

2000年,Hill发表了题为 *Why are there so few magnetic ferroelectrics?* 的论文^[13],阐述了磁性和铁电性具有天生的互斥性。在钙钛矿中,铁电态出现是因为相邻离子的电子云杂化,支持离子偏离中心。这种类型的铁电性被称为位移铁电性,并且 $3d$ 壳层是空的时候能量越低越稳定。相反地,磁性过渡金属离子的磁有序态需要部分填充的 $3d$ 壳层——矛盾是显而易见的。这种互斥性应该理解为形成共价键和库仑排斥之间的竞争:共价键的形成导致离子位置偏离中心,表现出铁电性;库仑排斥作用强时,离子位置保持在中心,不表现出铁电性,而表现出铁磁性。由于磁性与铁电性在本质上互斥,它们在一种材料中的共存甚至耦合需要新的物理机制。用磁性离子与铁电性离子一起搭建原胞,可以实现两者共存。这种猜想引发了学者们对材料的深入研究,例如非位移驱动的铁电性与磁序相容或不具有钙钛矿结构的材料。第一个突破是在六角晶系 h-YMnO_3 ^[14]、正交晶系 o-TbMnO_3 ^[15]和 TbMn_2O_5 ^[16]中发现了明显的磁电相互作用。在后两种材料中,磁电相互作用源自

非中心对称自旋纹理,其引起磁性调控的电极化。这些发现激发了材料科学、凝聚态物理和材料理论等不同领域研究者的兴趣。

1.3 多铁性材料的分类

我们主要区分两种类型的多铁性材料^[17]。第 I 类多铁性材料指铁序相互独立产生的材料。这些材料各个独立的序参数可以显示高极化值和高有序化温度,但是磁性和铁电序之间的相互作用通常非常弱。第 I 类多铁性材料通常被归类为正当铁电性材料(Proper Ferroelectrics),出现时间较早,数量相对较多。对第 I 类多铁性材料而言,如何在保持自身高的铁电相变温度和大的极化强度的同时增强磁电耦合是研究的难点与热点。第 II 类多铁性材料的铁电极化是另一驱动序参数的副产物,例如自旋序。

1.3.1 第 I 类多铁性材料

(1) ABO₃钙钛矿

这种结构类别与许多铁电性材料如 BaTiO₃ 相同,其中 BO₆ 八面体共角,A 位离子由八个八面体配位(图 1-3)。铁电矩可以部分地来自 A 位上的孤对离子,例如 Pb²⁺ 或 Bi³⁺,部分来自 B 位置上具有 *d*⁰ 电子构型的小的过渡金属离子。磁性可以由 B 位上具有部分填充的 *d*-电子壳层的过渡金属离子产生,例如 Mn³⁺ 或 Fe³⁺,或者由 A 位点上的稀土离子产生。恰当地选择成分可以产生多铁性,例如 BiFeO₃^[18]、Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃^[19] 和其他各种复合化合物。

作为极少数室温多铁性材料之一,BiFeO₃ 可以说是最重要的多铁性材料。铁电序来源于 Bi³⁺ 的孤电子对,而磁性序则来自未配对的 Fe 自旋。铁电转变温度为 1143 K,而在低于 643 K 时出现反铁磁序。反铁磁序排列由于自旋倾斜和形成与晶格不相称的长程

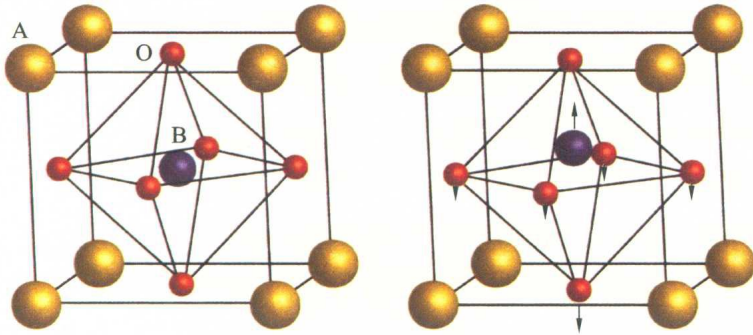


图 1-3 ABO_3 钙钛矿晶体结构及其四方铁电畸变^[17]

自旋螺旋而变得复杂^[18]。在文献报道 $BiFeO_3$ 薄膜具有极大的铁电极化值($60 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$)之后,对 $BiFeO_3$ 的研究开始激增^[20]。由于氧空位引起样品导电性增强,对体相 $BiFeO_3$ 的铁电测量没有给出如此大的极化值。研究表明,氧空位等带电缺陷会阻碍畴壁的运动,导致非饱和的铁电磁滞回线^[21]。从铁电转变温度上方淬火会导致缺陷随机化,产生饱和磁滞回线,具有可观的极化值(大约 $20 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$),但仍然没有薄膜和单晶中的那么大^[22]。由于铁电性和磁性彼此独立地产生,人们预测 $BiFeO_3$ 的磁电耦合作用很弱。然而,有研究表明,通过对 $BiFeO_3$ 薄膜施加电场可以两步实现磁化方向的调控,这种调控已经应用到室温下操作的自旋阀器件中^[23]。

EuTiO_3 属于一类被称为量子顺电材料的材料,其向铁电相的转变被抑制在接近 0 K,其中量子震荡随着热振动的停止而变得有效。 Eu^{2+} 包含局域化的 $4f$ 自旋,其在 5.5 K 下呈现反铁磁序。低于该温度,介电常数急剧减小,导致明显的耦合效应,这可通过初始铁电相变中自旋与光学声子模的耦合来解释^[24]。磁场抑制 Eu 自旋的磁序,使介电常数发生很大变化(1.5 T 时为 7%)。尽管需要低温,但具有磁序的量子顺电材料是有希望实现强耦合效应的一类材料;也可以通过利用由衬底施加在薄膜上的失配应变,迫使量子顺电材料进入铁电相。这已经在 DyScO_3 衬底上生长的 EuTiO_3 薄

膜中实现。利用失配应变, EuTiO_3 在 250 K 以下变成铁电体。此外, 应变还调节磁序从反铁磁向居里温度为 4.2 K 的铁磁基态转变^[25]。

(2) 几何铁电体

六角锰氧化物 RMnO_3 与钙钛矿 ABO_3 具有相同的组成特性, 但这些材料在结构上完全不同。它们由通过 AO_7 多面体连接的 MnO_5 三角双锥体层组成(图 1-4)。磁序来源于 B 位上 Mn^{3+} 离子的 d^4 电子构型^[26], 或来自 A 位上的磁性稀土离子。 Mn^{3+} 位于双锥体的重心附近, 铁电矩很大程度上来源于 A^{3+} 在其配位球内的位移。该结构中仅仅 A 位上的小稀土离子(包括 Y)和 B 位上的 Mn^{3+} 稳定。因为在三角形双锥体结构中的晶体场分裂导致非简并电子态, Mn^{3+} 离子通过配位场效应稳定结构。对于所有其他 B 位上的过渡金属和 A 位上的大离子半径元素, 钙钛矿结构是优先的^[27,28]。

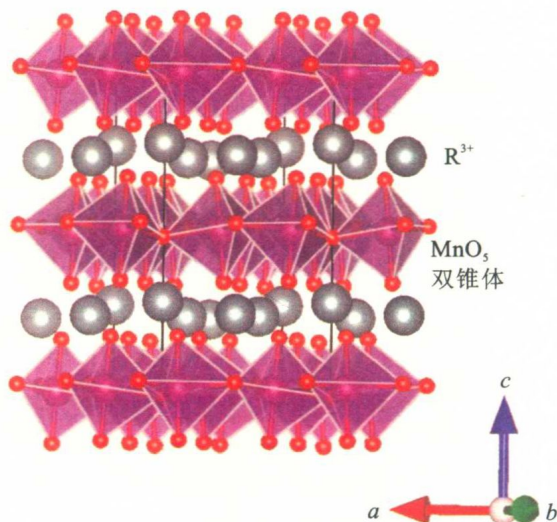


图 1-4 六角结构的锰氧化物 RMnO_3 的晶体结构, R 是稀土元素, 具有铁电畸变性质

这些材料在 20 世纪 60 年代被广泛深入研究,在此期间科学家研究了晶体结构和磁性。铁电序在 1000 K 以上出现,而 Mn 自旋的反铁磁序发生在 75 K 附近,伴随不同的 R 元素发生很小的变化。这些有序温度表明 RMnO_3 是正当铁电体,与 $5 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电极化值以及单胞内电荷序导致的大位移是一致的。各种相应的描述还报道或预测 RInO_3 和 RGaO_3 是铁电体。磁有序温度下介电常数的温度依赖性的异常证明了存在磁电耦合^[29,30]。Fiebig 等人通过非线性光学实验中表征电矩与反铁磁畴壁证明了磁电耦合确实存在^[14]。此外, Lottermoser 等人证明了在 HoMnO_3 中, Ho 自旋的铁磁序可以反过来通过使用电场来控制开与关,再次表明确实存在磁电耦合^[31]。对铁电序的本质研究存在相互矛盾的结果。在 Bertaut 等人发现这类材料存在铁电性的报道之后,文献报道了几种相变温度。Ismailzade 和 Kizhaev 在 1965 年研究发现 YMnO_3 热电流显示铁电序在接近 930 K 发生^[32]。Łukaszewicz 和 Karut-Kalicińska 报道了 YMnO_3 在 1270 K 的相变,晶格增大了三倍^[33]。Van Aken 等人重新确定了几种 RMnO_3 的晶体结构,发现 Mn^{3+} 接近于配位氧双锥体的重心,与之前的报道相反。他们得出的结论是,铁电矩与 R 离子及其配位氧的相对运动有关。

随后, Lonkai 等人在温度高达 1400 K 的中子衍射实验中未发现与铁电相变相关的明显耦合模式^[34]。他们得出结论, RMnO_3 应当属于不正当(improper)的铁电体,与对位移的理论分析一致。Nenert 等人^[35]基于同步辐射单晶 X 射线衍射和群理论分析认为,这些材料是正当(proper)的铁电体,与 Ismailzade 和 Kizhaev^[32] 的研究结果一致。

Gibbs 等人在系列中子衍射研究的基础上进一步分析,认为非极性 K_3 倾斜模式对主要序参数的驱动力形成了极化,证实了 YMnO_3 的不正当铁电性。他们在 1258 K 时观察到结构单胞三倍化,然后是在 920 K 处出现额外的同对称性相变,伴随着极化的减

小并且没有任何明显的中间相^[36]。

尽管 Mn^{3+} 和 Fe^{3+} 的离子半径大小差不多,但在正常条件下,与 RMnO_3 不同, RFeO_3 在正交钙钛矿晶体结构中是稳定的。然而, RFeO_3 也可以使用包括外延薄膜生长在内的不同合成技术形成六角稳定结构。例如,在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 衬底上通过脉冲激光沉积 (PLD) 生长的 LuFeO_3 薄膜具有六角对称性,在室温下具有与六角锰氧化物相同的空间群, $P6_3\text{cm}$ ^[37]。由于 Fe^{3+} 电矩更大,在六角晶格的 a - b 平面的相同三角形排列中,预测六角 RFeO_3 具有比 RMnO_3 更高的磁有序温度。实际上,对于 LuFeO_3 薄膜,在低于 440 K 出现反铁磁序,且低于 130 K 时,自旋重新定向相变引入弱铁磁性。室温下使用压电力显微镜测量实验已经证明了确实存在铁电转换。在 LuFeO_3 中铁电序在高达 1050 K 时持续存在,说明其是室温多铁性材料^[38]。

BaMF_4 是一种正交晶系化合物,其中 M 是 Mn、Fe、Co 或 Ni 元素。晶格由顶点共享的 MF_6 八面体层组成,被 Ba 原子层隔开。铁电相变温度高于化合物的熔化温度,而反铁磁有序化发生在 70 K 以下^[39]。第一性原理计算研究了 BaMF_4 中铁电性的起源,并且已经表明铁电位移不涉及阳离子和阴离子之间的电荷转移。相反,铁电性是由尺寸效应和几何约束而引起的。因此, BaMnF_4 、六角锰酸盐和铁氧体被归类为几何铁电体^[40]。

(3) 硼酸盐 $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$

在硼酸盐材料中, M 是 3d 系列中从 Cr 到 Ni 的二价金属离子, X 是卤素 Cl、Br 或 I。对于大多数这类材料,铁电序发生在温度远高于室温的情况下,而磁性序(通常是弱铁磁性的)在低于 65 K 的温度下产生^[41]。这些材料在冷却时会经历一系列复杂的结构相变。它们具有大的晶胞,许多原子间具有相互作用。硼酸盐结构的复杂性使得很难清楚地了解产生铁电性的因素和磁电耦合的本质。

(4) 有机-无机杂化物

在寻找新的多铁性材料和机制时,有机-无机杂化物构成了另一种选择。在复合物中,无机过渡金属卤化物组分提供磁性并在很大程度上决定电子性质,而由有机分子组成的组分带来易于加工和结构灵活的优点^[42,43]。这些杂化物是金属-有机骨架材料(MOF)的亚类。MOF 是一类重要的材料,因其在气体储存、催化、药物输送等领域中的广泛应用而被深入研究。据报道,一些有机-无机杂化物具有多铁性特性。这些材料具有类似于 ABX_3 钙钛矿的结构,其中 B 是过渡金属阳离子, X 是卤化物或小的有机阴离子, A 位置空隙被阳离子有机分子填充^[44]。其中 $A = [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$, $B = \text{Mn}^{2+}$ 和 $C = \text{HCOO}^-$, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ 就是一个例子。这种材料在低于 8.4 K 时表现出反铁磁性,并且具有另一种结构相变,介电常数在冷却过程中在约 185 K 时阶梯状减小。当在加热重复测量时观察到热滞后,表明存在一级相变。变温 X 射线衍射分析表明,从高温菱方顺电相到低温单斜铁电相的有序-无序型相变与介电异常一致,使得该材料成为潜在的多铁性材料^[45]。理论计算预测,该化合物的铁电极化大约为 $2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$,通过选择不同的有机 A 阳离子,其可以增加到大约 $6 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[44]。

(5) 八面体旋转和杂化不正当铁电体

钙钛矿结构是一种常见的晶体结构类型,许多功能型过渡金属氧化物都具有钙钛矿结构,包括正当的铁电 BaTiO_3 和巨磁阻氧化物如 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 。通常用 ABO_3 来表示。其中, A 通常是碱土金属或稀土离子, B 是由氧离子八面体配位的过渡金属离子。对于 A 位上具有小离子半径的离子, BO_6 八面体集体旋转以优化 A 位阳离子的配位。已知这些旋转对铁电性是有害的,因为具有八面体旋转的大多数钙钛矿具有非极性空间群。例外情况是, A 位上具有 Bi^{3+} 或 Pb^{2+} 的材料,具有引发铁电位移的孤对离子。研究表明,可以通过结构设计在层状钙钛矿如 Ruddlesden-Popper 相的 A 位上