

# Zn<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>TeO<sub>6</sub> 的晶体结构与吸收光谱和磁性研究

李淑芳, 赵爽, 周潇, 李满荣

(中山大学 化学学院, 生物无机和合成化学教育部重点实验室, 广州 510275)

**摘要:** 本工作主要研究 Mn<sup>2+</sup> 离子掺杂的类刚玉系氧化物 Zn<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub> (0 < x ≤ 2.0) 的晶体结构与光学性质和磁性的变化。Zn<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>TeO<sub>6</sub> 粉末样品通过固相反应合成。Mn 掺杂量的相图表明, x < 1.0 时保持单斜(C2/c)结构, 1.0 ≤ x ≤ 1.6 为单斜(C2/c)和三方六面体混合相(R-3), x ≥ 1.8 时完全转变为 R-3 相, 且 x = 2.0 时形成 ZnMn<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub>, Te-O 和 Mn/Zn-O 键长增大, 八面体发生更大畸变。X 射线粉末衍射结构精修也表明 R-3 相中 Zn/MnO<sub>6</sub> 为畸变八面体。随着 Mn<sup>2+</sup> 掺杂含量的增加, Zn<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>TeO<sub>6</sub> 系列化合物不仅结构发生变化, 其颜色也由浅变深。紫外吸收光谱中随着掺杂浓度的增加, 400~550 nm 处的吸收增强, 样品的光学带隙也由 3.25 eV (x=0.1) 逐渐减小到 2.08 eV (x=2.0), 分析表明, 可见区吸收的增强是源于 MnO<sub>6</sub> 八面体中 Zn/MnO<sub>6</sub> 八面体中 Mn<sup>2+</sup> 离子的 d-d 跃迁, 导致样品由浅黄色逐渐变为暗黄色。磁性测试表明, 固溶体的反铁磁转变温度随着 Mn<sup>2+</sup> 掺杂量的提高而逐渐增加, 且掺入的 Mn<sup>2+</sup> 离子以高自旋态存在。

**关键词:** Zn<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub>-Mn<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub>; 晶体结构; 磁性; 紫外吸收光谱

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Crystal Structures, Optical, and Magnetic Properties of Zn<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>TeO<sub>6</sub>

LI Shufang, ZHAO Shuang, ZHOU Xiao, LI Manrong

(Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** The effects of Mn<sup>2+</sup> doping on the structural, optical and magnetic properties of the corundum-related oxide Zn<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub> were investigated. Polycrystalline ceramic samples of the solid solution Zn<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>TeO<sub>6</sub> (0 < x ≤ 2.0) were prepared by a solid-state reaction route. Phase diagram as a function of Mn concentration indicates monoclinic (C2/c) structure for x < 1.0, disproportionated mixing of both monoclinic (C2/c) and rhombohedral (R-3) structure for 1.0 ≤ x ≤ 1.6, and R-3 structure for x ≥ 1.8. Moreover, when x = 2.0, ZnMn<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> was formed, in which the bond length of Te-O and Mn/Zn-O increased, and the Mn/ZnO<sub>6</sub> octahedra became more distorted. Rietveld refinements of the crystal structures from the powder X-ray diffraction (XRD) data showed that the Zn/MnO<sub>6</sub> octahedra were highly distorted in R-3 phase. With the increase of Mn<sup>2+</sup> doping content, the solid solution Zn<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>TeO<sub>6</sub> demonstrated not only the structure change from C2/c to R-3, but also the color evolution from light yellow to dark yellow. In optical absorption spectroscopy, with the increase of Mn<sup>2+</sup> doping concentration, the absorption at 400–550 nm was enhanced, and

收稿日期: 2019-11-29; 收到修改稿日期: 2020-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(21801253, 21875287); 广东省“珠江人才计划”引进创新团队项目(2017ZT07C069)

National Natural Science Foundation of China (2180153, 21875287); Program for Guangdong Introducing Innovative and Entrepreneurial Teams (2017ZT07C069)

作者简介: 李淑芳(1989-), 女, 博士. E-mail: lishufang@mail.sysu.edu.cn

LI Shufang(1989-), female, PhD. E-mail: lishufang@mail.sysu.edu.cn

通讯作者: 李满荣, 教授. E-mail: limanrong@mail.sysu.edu.cn

LI Manrong, professor. E-mail: limanrong@mail.sysu.edu.cn

the optical band gap of the samples gradually decreased from 3.25 eV ( $x=0.1$ ) to 2.08 eV ( $x=2.0$ ). Analysis revealed that the color of samples changed from light yellow to dark yellow is due to the d-d transition of  $Mn^{2+}$  ions in  $Zn/MnO_6$  octahedron. Magnetic measurements indicate that the antiferromagnetic transition temperature of the solid solution gradually increased with the increase of the doping amount of  $Mn^{2+}$ , and the doped  $Mn^{2+}$  ions exist in a high spin state.

**Key words:**  $Zn_3TeO_6$ - $Mn_3TeO_6$ ; crystal structure; magnetism; ultraviolet absorption spectrum

磁电多铁材料电子器件可满足大容量、高速度、低能耗等现代信息产业的发展需要,已成为自旋电子学器件研究的前沿热点<sup>[1-3]</sup>。由于铁电和铁磁材料在化学键和电子结构方面的互斥性,设计和制备极性磁材料具有很大挑战,造成磁电多铁性材料十分稀少,现存材料大多实用性差<sup>[4-5]</sup>。目前只有少数几种室温单相多铁性材料报道,如反铁磁性  $BiFeO_3$  (BFO, 奈尔温度 683 K)<sup>[6]</sup>和六角铁氧体  $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  (SCFO, 居里温度 670 K)<sup>[7]</sup>。其中 BFO 是 G-型反铁磁或弱铁磁体,磁电耦合效应弱,一定程度上限制了这类化合物的应用,另外 SCFO 结构复杂,合成困难,而且难以得到纯相。经研究发现,刚玉结构化合物为设计极性和磁性材料提供了理想平台可以解决上述问题<sup>[8]</sup>。刚玉结构( $\alpha-Al_2O_3$ )是基于氧化物离子六方密堆积(hcp)而形成的, $Al^{3+}$ 占据三分之二八面体位置的一类化合物<sup>[9]</sup>。 $M_3TeO_6$  ( $M=Mg, Mn, Ni, Cu, Zn, Co$ )类型的化合物具有丰富的几何构型,是重要的类刚玉结构化合物,可用于磁电多铁材料等方面<sup>[10]</sup>。 $M_3TeO_6$  ( $M=Mg, Mn, Ni, Zn, Co$ )型类刚玉结构主要可以分为四种类型,分别为 1)  $M_3TeO_6$  ( $M=Mg, Mn, R-3$ )型<sup>[11-12]</sup>, 2)  $Ni_3TeO_6$  型(R3)<sup>[13]</sup>, 3)  $Cu_3TeO_6$ (Ia-3)<sup>[14-17]</sup>, 以及 4)  $M_3TeO_6$  ( $M=Zn, Co, C2/c$ )型<sup>[18-20]</sup>。化合物  $Mg_3TeO_6$  和  $Mn_3TeO_6$  为同构型化合物,都属于中心对称的 R-3 空间群, $Mg^{2+}$ 和  $Mn^{2+}$ 分别占据一个八面体的位置。 $Ni_3TeO_6$  为非中心对称结构(R3), $Ni^{2+}$ 占据三种不同的八面体位置。 $Cu_3TeO_6$ 属于立方晶系 Ia-3 空间群,结构中  $CuO_6$  八面体共边连接且高度畸变,六个  $Cu^{2+}$ 围绕一个  $Te^{4+}$ 离子几乎形成一个平面六边形。 $Zn_3TeO_6$  和  $Co_3TeO_6$ 属于另一种类型的刚玉结构( $\beta-Li_3VF_6$  型),都是中心对称的 C2/c 结构, $Co^{2+}$ 和  $Zn^{2+}$ 具有五种不同的配位环境。在这些化合物中, $Ni_3TeO_6$ 在施加外场时表现出自发极化行为(铁电性质)<sup>[21]</sup>, $Cu_3TeO_6$ 表现出三维自旋网结构,是一种反铁磁材料<sup>[22]</sup>, $Co_3TeO_6$ 是第二类反铁磁性多铁材料<sup>[23-28]</sup>。

刚玉结构中过渡金属离子的相互掺杂替换对其结构与性能产生影响。 $Co_3TeO_6$ 是近期发现的一种

低对称性的低温第二类多铁材料,具有复杂的磁结构并伴随一系列反铁磁转变<sup>[29-31]</sup>,而  $Mn_3TeO_6$ 属于高对称性化合物,在低温时具有反铁磁转变<sup>[32]</sup>。 $Co_3TeO_6$ (CTO)和  $Mn_3TeO_6$ (MTO)的反铁磁转变温度分别约为 23 和 26 K<sup>[31]</sup>。而当 Mn 掺入  $Co_3TeO_6$ 中或者 Co 掺入  $Mn_3TeO_6$ 中会使其反铁磁温度达到约 40 K<sup>[16,33]</sup>。Mn 替换 Co 的位置或 Co 在 Mn 的位置可能产生以下几种主要影响: 1) Mn 与 Co 相比不同的半径(原子或离子)会改变过渡金属之间有效的轨道重叠,因此改变了其间的相互作用; 2) Mn/Co 的混合占据的氧化态位置也会影响有效磁矩和磁交互作用; 3) 化学压力可能会改变电荷配置,原子间距离和局域环境等。因此过渡金属与氧原子之间的距离(Co/Mn-O)和 Co 与 Mn 之间不同的氧化态和键角,深入影响了化合物的磁性<sup>[31]</sup>。

$Zn_3TeO_6$ (ZTO)属于  $\beta-Li_3VF_6$  结构类型,与  $Co_3TeO_6$ 同构,都包含有三种不同( $Zn/Co$ ) $O_6$ 八面体,一种( $Zn/Co$ ) $O_5$ 四方锥,以及一种( $Zn/Co$ ) $O_4$ 四面体。ZTO属于顺磁性化合物,掺入磁性离子  $Mn^{2+}$ 有望对其结构和磁性产生影响。本研究主要分析  $Mn^{2+}$ 掺入 ZTO 后对其结构和性能产生的影响,为探索合成新型刚玉结构化合物及研究刚玉化合物之间的结构转变规律提供指导意义。

## 1 实验方法

### 1.1 合成

固溶体  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$ )通过高温固相法合成。实验中所用的原料均为分析纯或以上的纯度:  $ZnO$ (Alfa, 99.99%),  $MnO$ (Alfa, 99.99%)和  $TeO_2$ (Alfa, 99.99%)。所有的原料按化学计量比称量混合后,在玛瑙研钵中研磨均匀。将研磨均匀的原料放入箱式电阻炉中,6 h 内从室温升至 750 °C,并保温 24 h,然后自然冷却至室温可得目标样品。

### 1.2 结构表征与性能测试

物相组成分析的粉末衍射(Powder X-ray Dif-

fraction, PXRD)在 Rigaku D-MAX 2200 VPC 上进行, 采用  $CuK\alpha$  靶( $\lambda=0.15418$  nm)光源,  $2\theta$  角测试范围为  $10^\circ\sim 70^\circ$ , 扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ 。用于结构精修的数据在 Empyrean(Malvern Panalytical, 荷兰)粉末衍射仪上进行,  $2\theta$  角测试范围为  $10^\circ\sim 120^\circ$ , 扫描时间为 6 h。衍射数据和晶体结构通过 TOPAS-Academic V6 软件包进行分析<sup>[34]</sup>。

紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)室温下用岛津 UV-2600/2700 光谱仪测试, 利用 ISR2600 型积分球附件, 以  $BaSO_4$  覆盖的样品槽为载体, 扫描波长范围为  $200\sim 1200$  nm。光学带隙是通过 Tauc 方程进行计算<sup>[35]</sup>:  $\alpha h\nu=A(h\nu-E_g)^n$ : 其中  $\alpha$  为吸收系数,  $A$  为紫外可见漫反射中的吸光度,  $n$  为不同跃迁模式系数。通过  $(\alpha h\nu)^{(1/n)}$  对光子能量  $(h\nu)$  作图, 在一定区域内得到一条直线。这条直线延长, 在  $(h\nu)$  轴上得到的截距即为光学带隙。

样品磁性数据通过美国 Quantum Design 公司物理性能综合测量系统(PPMS-9T)测试获得。具体测试程序: 以  $15$  K/min 降温速率从  $300$  K 降到  $10$  K, 以  $1$  K/min 降温速率降温至  $5$  K, 接着以  $1.43\times 10^4$  A/(m·s) 速率加磁场到  $7.96\times 10^4$  A/m,  $4$  K/min, 测试到  $300$  K, 得到零场冷(Zero field cooling, ZFC)曲线; 保持磁场不变, 以同上降温程序降温至  $5$  K 后, 同样升温程序测试  $5\sim 300$  K 磁化率曲线(Field cooling, FC)曲线。

## 2 结果和讨论

为了研究结构的变化规律, 首先对化合物  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  ( $0<x\leq 2.0$ ) 的所有组分进行粉末衍射分析。图 1 为室温下  $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$  的粉末衍射图谱。衍射图谱表明  $x=1.0$  时, 开始出现一些新的衍射峰, 随着掺杂含量增加衍射图谱中峰的数目逐渐减少, 直到  $x=1.8$  时完全转变为新的晶相。与两端化合物 ZTO( $x=0$ )和 MTO( $x=3$ )的粉末衍射图样相比, 可以清楚地看出  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  或  $Mn_{3-x}Zn_xTeO_6$  的空间对称性。ZTO 属于单斜晶系(空间群 C2/c), 而 MTO 表现出三方对称性(R-3)。当 Mn 掺入 ZTO 中时, 在低掺杂含量( $x<1.0$ )区间, 保持 ZTO(C2/c)的晶体结构。随着掺杂量的增加, 当  $x=1.0$  时,  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  的衍射图谱开始出现弱的 MTO(R-3)相信号, 继续增加掺杂量至  $x=1.2, 1.4, 1.6$ , R-3 相逐渐成为主相。而在 Mn 掺入 CTO 时, 在低的掺杂含量( $x<0.5$ )时, CTO(C2/c)和 MTO(R-3)相就共存,  $x=0.05$  时就表现出弱的

MTO(R-3)相衍射峰, 当  $x=0.25$  时, R-3 相已成为主相<sup>[16]</sup>。由于 Mn 和 Zn 离子半径差异相较 Mn 与 Co 较小, 因此, Mn 掺入到 ZTO 和 CTO 晶相转变的界限对应的掺杂量不同。

图 2 为随着 Mn 掺杂量的增加晶胞参数  $a, b, c$  以及  $V$  的变化。当掺杂量  $x<1.0$  时, 固溶体保持 ZTO(C2/c)的晶体结构, 由于  $Mn^{2+}$  的半径比  $Zn^{2+}$  大, 晶胞参数  $a, c$  及体积  $V$  随着掺杂量的增加逐渐增加,  $b$  基本保持不变。  $1.0\leq x\leq 1.6$  为两相混合区,  $x\geq 1.8$  时, 固溶体结构完全转变为 MTO(R-3)结构类型,  $a$  和  $b$  相等。由于 Mn 和 Zn 的离子半径不同, 以及内

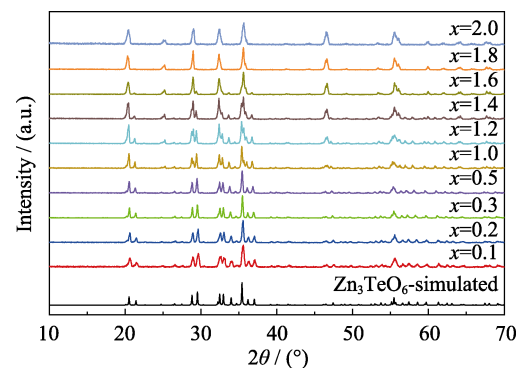


图 1 化合物  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  ( $0<x\leq 2.0$ ) 的粉末 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  ( $0<x\leq 2.0$ )

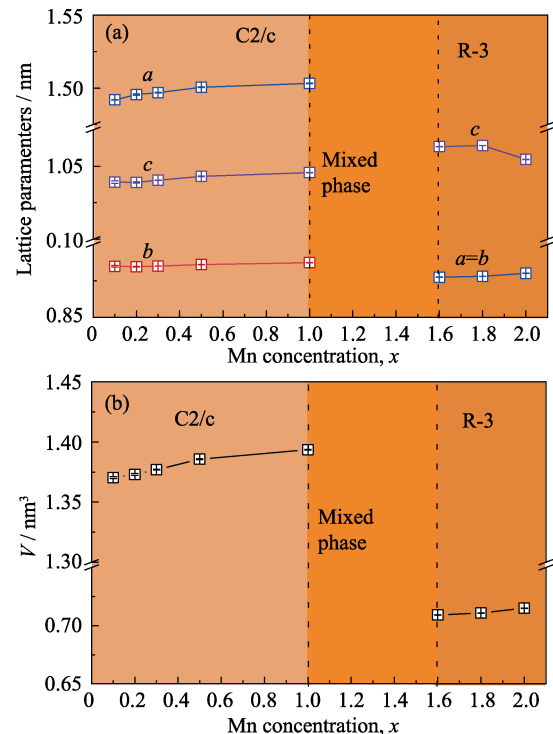


图 2 固溶体  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  ( $0<x\leq 2.0$ ) 晶胞参数  $a, b, c$  [nm] (a) 以及  $V$  [ $\text{nm}^3$ ] (b) 的变化

Fig. 2 Lattice parameters  $a, b$  and  $c$  [nm] (a), and  $V$  [ $\text{nm}^3$ ] (b) obtained from  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  ( $0<x\leq 2.0$ ) solid solutions by XRD measurements at room temperature

应力, 缺陷/不纯, 化学压力等因素的共同作用下, 体系结构随掺杂量增加实现从 C2/c 到 R-3 的变化。

Zn 在化合物 ZTO 中具有五种不同的晶体学独立位置, 因此 Mn 占据 Zn 的晶格位置具有多种可能性。而在 MTO 中 Mn 只有一种晶体学位置, 晶体结构相对简单。Zn<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>TeO<sub>6</sub> 结构精修表明  $x \geq 1.8$  时固溶体的对称性与 MTO 相同。 $x=2.0$  粉末精修的实验, 计算以及误差结果如图 3(a)和表 1 所示。精修结果表明八面体位置的 Zn/Mn 离子位于 18f Wyckoff 位置且随机分布。Te1 和 Te2 分别占据八面体配置的 3b 和 3a 位。ZnMn<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> 的晶体结构如图 3(b)所示。结构上, Zn/Mn 离子占据同样的位置, 每个 TeO<sub>6</sub> 八面体与 (Mn/Zn)O<sub>6</sub> 八面体共边连接, 每个 (Mn/Zn)O<sub>6</sub> 八面体与相邻的 (Mn/Zn)O<sub>6</sub> 八面体共用四条边, 剩余的两条边与两个不同的 TeO<sub>6</sub> 八面体连接。TeO<sub>6</sub> 八面体有规律地排列, Te-O 键长为 0.20286(1)~0.20661(1) nm, (Mn/Zn-O)畸变八面体的键长为 0.19670(1)~0.24235(1) nm。与 ZTO 中 Te-O (0.19214(1)~0.19431(1) nm) 和 Zn-O (0.18864(1)~0.22423(1) nm)相比, ZnMn<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> 中八面体的畸变更大。

通过以上结构分析表明, Mn/Zn 位置配位环境的变化, 以及 (Mn/Zn)O<sub>6</sub> 八面体和 TeO<sub>6</sub> 八面体之间连接方式的变化, 导致形成不同的空间群和结构。日

光下, 样品颜色的变化也反映了不同掺杂浓度样品内部结构排列的不同。母体 ZTO 为白色化合物, 而 Mn 掺杂的化合物 Zn<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>TeO<sub>6</sub> 在日光下随着 Mn 掺杂浓度的增多, 逐渐由浅黄色变为暗黄色(图 4)。同时, 通过对固溶体进行紫外漫反射光谱分析, 考察了掺杂离子对结构的影响及材料能隙的变化情况。如图 5 所示, 300~400 nm 处的吸收带为 ZTO 的紫外吸收, 随着掺杂浓度的增加, 400~500 nm 处的吸收增强, 样品的光学带隙也由 3.25 eV( $x=0.1$ )逐渐减小到 2.08 eV( $x=2.0$ )。可见区吸收的增强是源于 MnO<sub>6</sub> 八面体中 Mn<sup>2+</sup>离子的 d-d 跃迁, 导致了样品呈现黄色, 并随 Mn 浓度和结构的变化发生颜色的改变, 吸收光谱的分析结果与样品颜色的变化相匹配<sup>[36]</sup>。

考虑 Mn<sup>2+</sup>离子掺杂对样品性能的影响, 对合成的固溶体 Zn<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>TeO<sub>6</sub> ( $0 < x \leq 2.0$ )在 5~300 K 温度范围内通过综合物性测量系统(Physical Property Measurement System, PPMS)进行磁性测试, 其  $M-T$  和  $M-H$  曲线如图 6 和图 7 所示。当 Mn<sup>2+</sup>掺杂量较低时( $x < 1.0$ ), Mn 多以 Co-O-Mn 键的形式存在, 此时由于过渡元素的引入, 样品的磁化强度随 Mn 含量的增加而增大。随着 Mn<sup>2+</sup>含量的继续增加, 晶体结构中 Mn-O-Mn 键的比例增大, 晶格畸变程度增加, 过渡金属离子间的相互作用也逐渐增大, 导致样品的磁化强度降低并且磁性由顺磁性转变为反铁

表 1 精修得到的 ZnMn<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> 的晶体结构参数

Table 1 Crystallographic parameters for ZnMn<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> obtained from the Rietveld refinement of the PXRD data

Atom	Site	$x$	$y$	$z$	$B/\text{nm}^2$	Occ.
Mn/Zn	18f	0.0388(1)	0.2240(1)	0.2864(1)	0.00510(1)	0.667/0.333
Te1	3b	0	0	0.5	0.00710(1)	1.0
Te2	3a	0	0	0	0.00320(1)	1.0
O1	18f	0.1773(4)	0.1972(4)	0.3833(1)	0.00510(1)	1.0
O2	18f	0.2061(3)	0.0348(5)	0.1071(2)	0.00550(1)	1.0

Space group R-3 (No.14);  $a=0.87849(1)$  nm,  $c=1.06348(1)$  nm,  $V=0.710778(11)$  nm<sup>3</sup>,  $R_{\text{wp}}=5.66\%$ ,  $R_{\text{p}}=6.08\%$ .

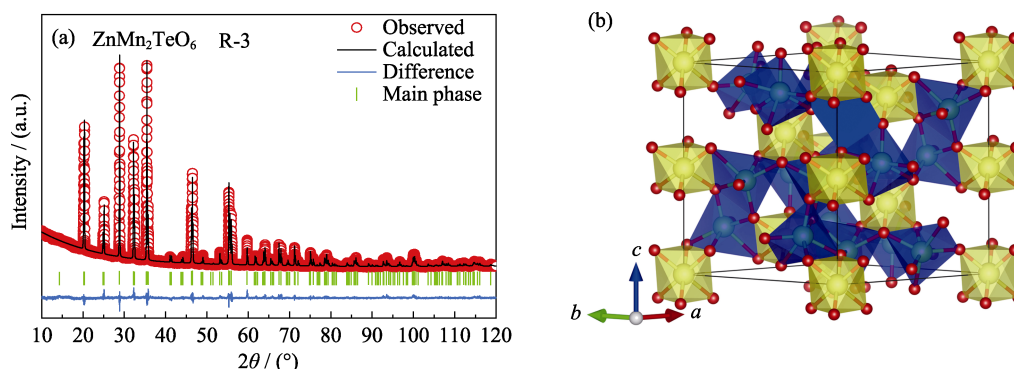


图 3 ZnMn<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> 的 X 射线粉末衍射结构精修结果(a)和基于粉末精修结果得到的 ZnMn<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> 的晶体结构(b)

Fig. 3 Rietveld refined of the PXRD data (a) and crystal structure (b) of ZnMn<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub>

Zn/Mn: blue spheres; Te: yellow spheres; O: red spheres; TeO<sub>6</sub> octahedra: yellow; MnO<sub>6</sub> octahedra: blue

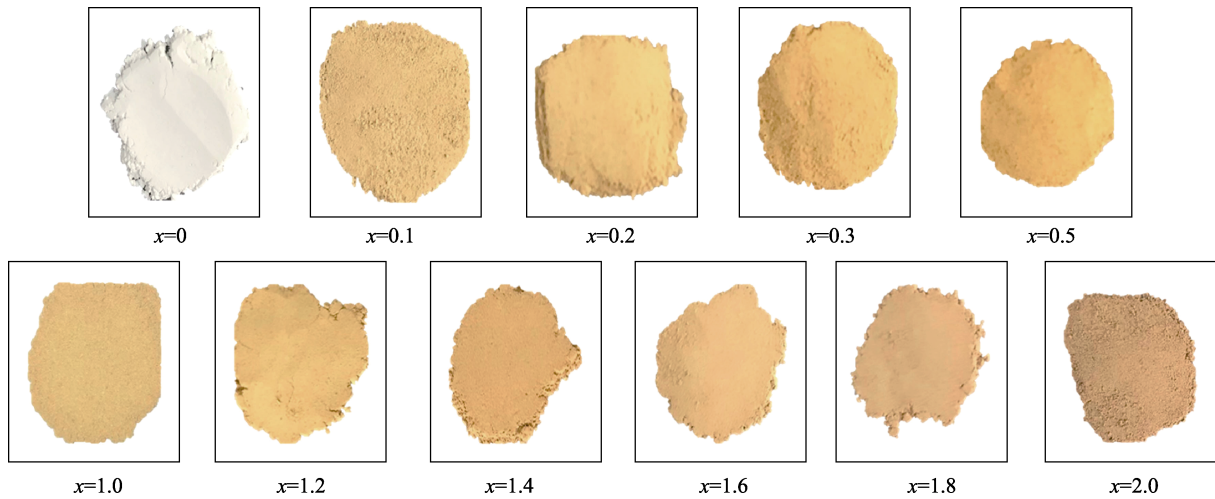


图 4 化合物  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  ( $0 < x \leq 2.0$ ) 在日光下的颜色变化  
Fig. 4 Color evolution of the  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  ( $0 < x \leq 2.0$ ) compounds in daylight

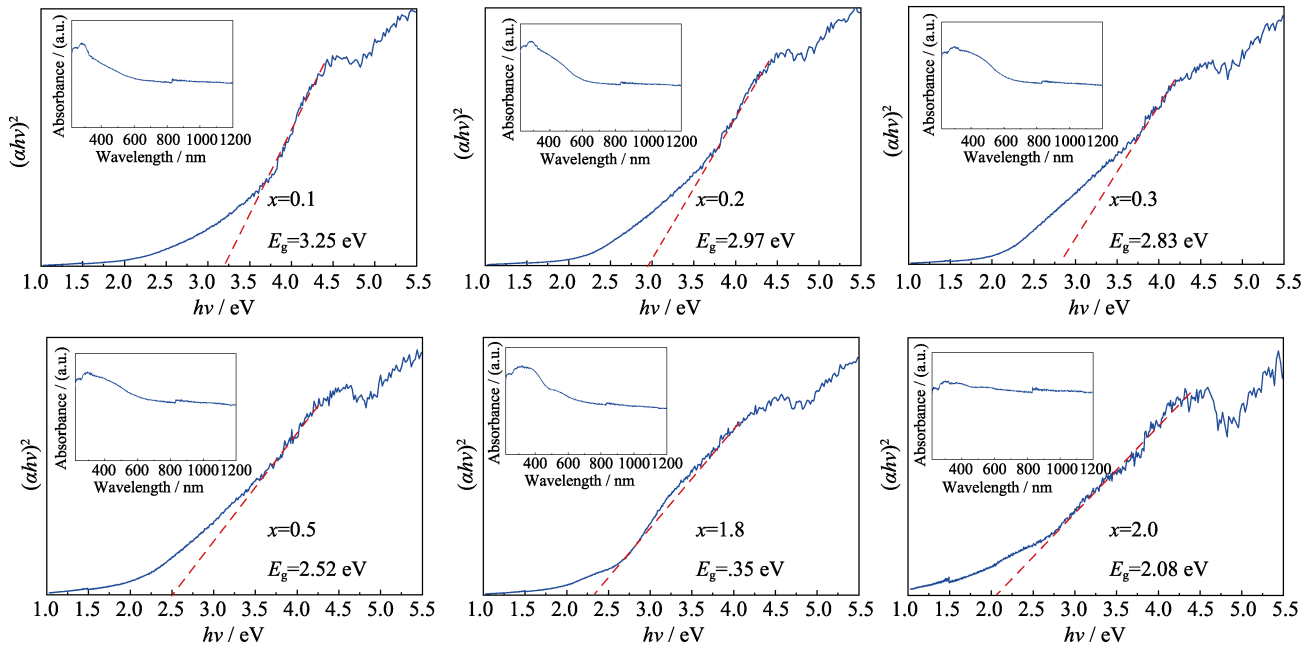


图 5 化合物  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  ( $0 < x \leq 2.0$ ) 的紫外光谱  
Fig. 5 Optical absorption (UV/Vis) spectra of the  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  ( $0 < x \leq 2.0$ ) compounds

磁性。根据居里-外斯定律对  $\chi(T)=C/(T-\theta_{CW})$ , ( $\chi, C, T, \theta_w$  分别表示磁化率、居里常数、温度和居里温度), ZFC 和 FC 数据进行拟合。由图 6 可知, 当  $x \geq 0.2$  时所有样品高温段磁性均符合居里-外斯定律, 由拟合结果可知  $x=0.2, 0.3, 0.5, 1.8, 2.0$  时, 样品的有效磁矩与高自旋态  $Mn^{2+}(S=5/2)$  的理论磁矩  $5.89 \mu_B$  相一致;  $x=0.1$  时, 由于样品存在范夫莱克顺磁性, 导致使用居里-外斯定律进行拟合时, 计算所得有效磁矩与理论值存在偏差。分析图 7 所示磁滞回线测试结果可知, 当  $x \leq 1.0$  时, 在低温存在弱的磁相互竞争; 随着  $x$  的增大竞争减弱, 最终表现为典型的反铁磁滞回线行为。磁性测试结果表明掺入的

$Mn^{2+}$  离子以高自旋态存在。 $x=1.8$  时, 开始出现反铁磁温度转变点,  $x=2.0$  时, 反铁磁转变更加明显, 此时奈尔温度约为 12.6 K, MTO 的反铁磁转变温度约为 34 K, 表明随着  $Mn^{2+}$  掺杂量的增加, 固溶体的反铁磁转变温度逐渐增加。

### 3 结论

本研究首次通过固相反应在  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  时合成固溶体  $Zn_{3-x}Mn_xTeO_6$  ( $0 < x \leq 2$ ), 并研究其结构、紫外吸收光谱和磁性。结构精修表明  $x \geq 1.8$  时, 完全转变为 R-3 结构,  $x=2.0$  时形成  $ZnMn_2TeO_6$ , Te-O 和 Mn/Zn-O

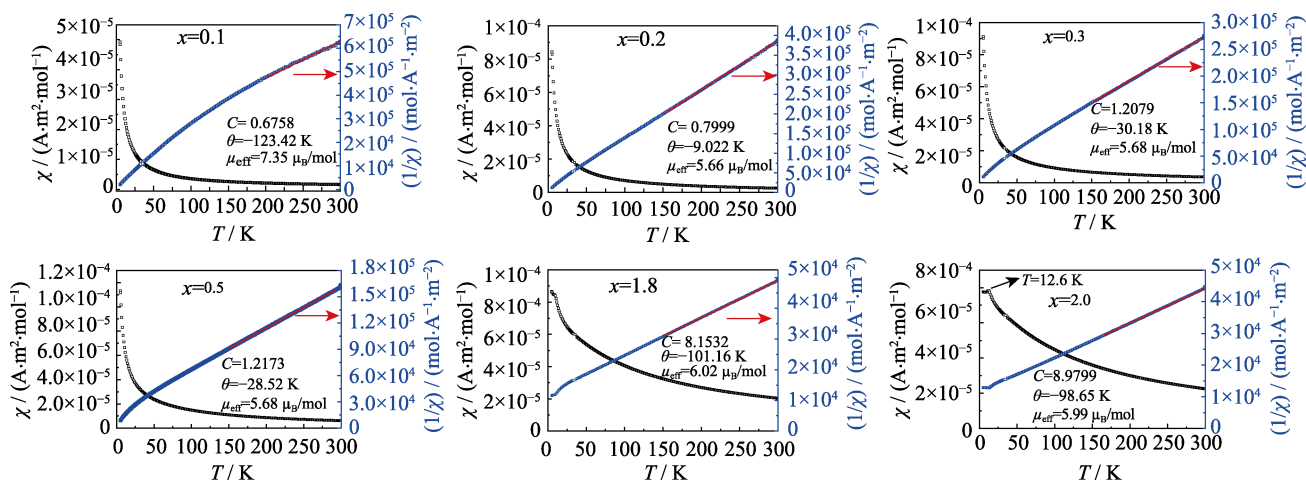


图 6 化合物  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mn}_x\text{TeO}_6$  ( $0 < x \leq 2.0$ ) 在  $7.96 \times 10^4$  A/m 磁场强度下的从 5 到 300 K 的磁化率曲线

Fig. 6 Temperature-dependent susceptibility of  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mn}_x\text{TeO}_6$  ( $0 < x \leq 2.0$ ) measured between 5-300 K under magnetic field of  $7.96 \times 10^4$  A/m

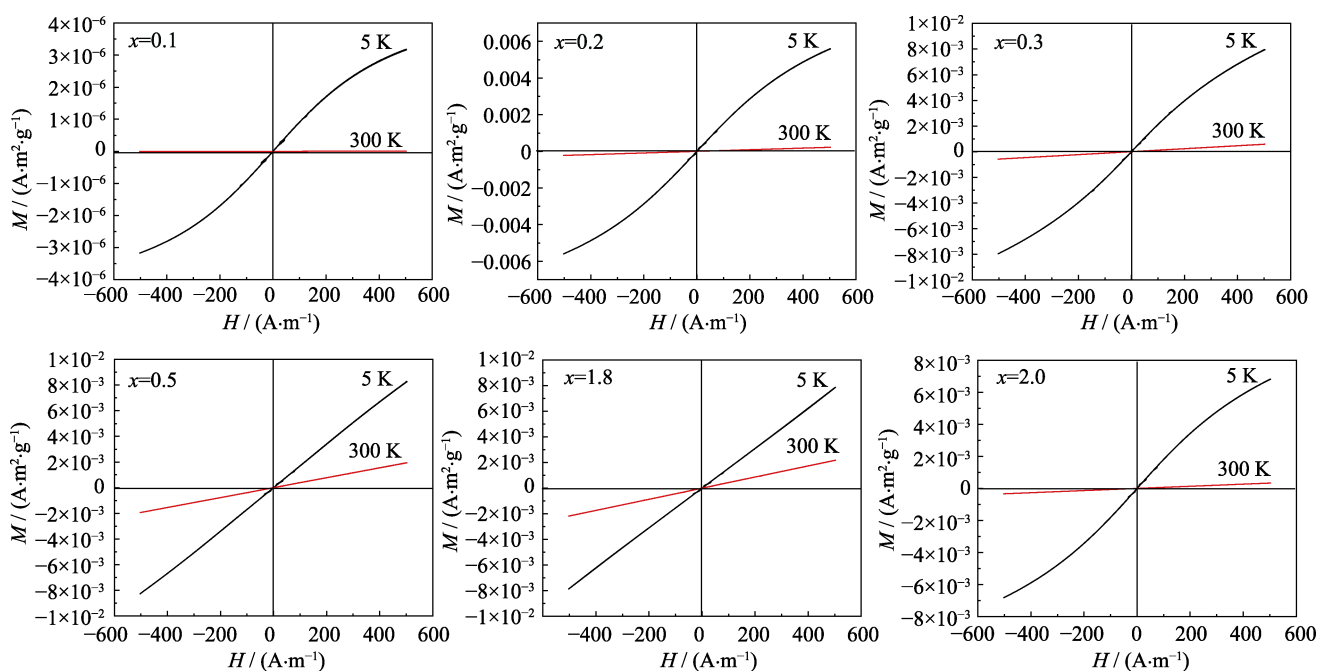


图 7 化合物  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mn}_x\text{TeO}_6$  ( $0 < x \leq 2.0$ ) 在 5 和 300 K 时的磁化曲线

Fig. 7 Isothermal magnetization of  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mn}_x\text{TeO}_6$  ( $0 < x \leq 2.0$ ) measured at 5 and 300 K, respectively

键长增长, 八面体发生更大畸变。  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mn}_x\text{TeO}_6$  中随着  $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂不仅其结构发生变化, 化合物的颜色也由逐渐由浅黄色变为暗黄色, 且随着掺杂浓度的增加, 400~550 nm 处的吸收增强, 样品的光学带隙也由 3.25 eV ( $x=0.1$ ) 逐渐减小到 2.08 eV ( $x=2.0$ )。可见区吸收的增强是源于  $\text{MnO}_6$  八面体中  $\text{Mn}^{2+}$  离子的 d-d 跃迁, 该跃迁强烈依赖于金属离子的配位环境。  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mn}_x\text{TeO}_6$  中随着  $\text{Mn}^{2+}$  含量的增加, 晶体结构中 Mn-O-Mn 键的比例增大, 晶格畸变程度增加, 过渡金属离子间的相互作用也逐渐增大, 导致样品的磁化强度降低, 磁性由顺磁性转变为反铁磁性, 且固溶体的反铁磁转变温度随  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂量的增加

逐渐增加。本工作为探究刚玉化合物之间的结构转变提供了指导意义。

### 参考文献:

- [1] TOKURA Y, SEKI S, NAGAOSA N. Multiferroics of spin origin. *Reports Progress in Physics*, 2014, **77**: 076501.
- [2] EERENSTEIN W, MATHUR N D, SCOTT J F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006, **442**: 759-765.
- [3] RAO C N R, SUNDARESAN A, SAHA R. Multiferroic and magnetoelectric oxides: the emerging scenario. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, **3**(16): 2237-2246.
- [4] SPALDIN N A, FIEBIG M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 2005, **309**(5733): 391-392.
- [5] KIMURA T, GOTO T, SHINTANI H, *et al.* Magnetic control of

- ferroelectric polarization. *Nature*, 2003, **426(6962)**: 55–58.
- [6] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, *et al.* Epitaxial  $BiFeO_3$  multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, **299**: 1719–1722.
- [7] KITAGAWA Y, HIRAOKA Y, HONDA T, *et al.* Low-field magnetoelectric effect at room temperature. *Nature Materials*, 2010, **9(10)**: 797–802.
- [8] LI M R, ADEM U, MCMITCHELL S R C, *et al.* A polar corundum oxide displaying weak ferromagnetism at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(8)**: 3737–3747.
- [9] FINGER L W, HAZEN R M. Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar. *Journal of Applied Physics (USA)*, 1978, **49(12)**: 5823–5826.
- [10] CAI G H, GREEBLATT M, LI M R. Polar magnets in double corundum oxides. *Chemistry of Materials*, 2017, **29(13)**: 5447–5457.
- [11] SCHULZ H, BAYER G. Structure determination of  $Mg_3TeO_6$ . *Acta Crystallographica, Section B (Structural Crystallography and Crystal Chemistry)*, 1971, **B27**: 815–21.
- [12] WEIL M.  $Mn_3TeO_6$ . *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 2006, **62(12)**: i244–i245.
- [13] BECKER R, BERGER H. Reinvestigation of  $Ni_3TeO_6$ . *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 2006, **62**: I222–I223.
- [14] FALCK L, LINDQVIST O, MORET J. Tricopper(II) tellurate(VI). *Acta Crystallographica Section B*, 1978, **34(3)**: 896–897.
- [15] HERAK M. Cubic magnetic anisotropy of the antiferromagnetically ordered  $Cu_3TeO_6$ . *Solid State Communications*, 2011, **151(21)**: 1588–1592.
- [16] MATHIEU R, IVANOV S A, NORDBLAD P, *et al.* Enhancement of antiferromagnetic interaction and transition temperature in  $M_3TeO_6$  systems ( $M=Mn, Co, Ni, Cu$ ). *The European Physical Journal B*, 2013, **86(8)**: 361.
- [17] CAIMI G, DEGIORGI L, BERGER H, *et al.* Optical evidence for a magnetically driven structural transition in the spin web  $Cu_3TeO_6$ . *Europhysics Letters*, 2006, **75(3)**: 496.
- [18] BHIM A, GOPALAKRISHNAN J, NATARAJAN S. Exploring the corundum structure as a host for colored compounds-synthesis, structures, and optical studies of  $(MM')_3TeO_6$  ( $M=Mg, Mn, Co, Ni, Zn$ ;  $M'=Mg, Mn, Co, Ni, Cu$ ). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(**20/21**): 2277–2284.
- [19] WEIL M.  $Zn_3TeO_6$ . *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 2006, **62(12)**: i246–i247.
- [20] IVANOV S A, TELLGREN R, RITTER C, *et al.* Temperature-dependent multi-k magnetic structure in multiferroic  $Co_3TeO_6$ . *Materials Research Bulletin*, 2012, **47(1)**: 63–72.
- [21] IVANOV S A, MATHIEU R, NORDBLAD P, *et al.* Spin and dipole ordering in  $Ni_2InSbO_6$  and  $Ni_2ScSbO_6$  with corundum-related structure. *Chemistry of Materials*, 2013, **22(6)**: 935–945.
- [22] CHOI K Y, LEMMENS P, CHOI E S, *et al.* Lattice anomalies and magnetic excitations of the spin web compound  $Cu_3TeO_6$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, **20(50)**: 505214.
- [23] SINGH H, GHOSH H, CHANDRASEKHAR RAO T V, *et al.* Short range ferromagnetic, magneto-electric, and magnetodielectric effect in ceramic  $Co_3TeO_6$ . *Journal of Applied Physics*, 2016, **119(4)**: 044104.
- [24] SINGH H, SINHA A K, GHOSH H, *et al.* Structural investigations on  $Co_{3-x}Mn_xTeO_6$ ; ( $0 < x \leq 2$ ): high temperature ferromagnetism and enhanced low temperature anti-ferromagnetism. *Journal of Applied Physics (USA)*, 2014, **116(7)**: 074904–1–9.
- [25] HARRIS A B. Symmetry analysis of multiferroic  $Co_3TeO_6$ . *Physical Review B*, 2012, **85(10)**: 100403.
- [26] HER J L, CHOU C C, MATSUDA Y H, *et al.* Magnetic phase diagram of the antiferromagnetic cobalt tellurate  $Co_3TeO_6$ . *Physical Review B*, 2011, **84(23)**: 35123.
- [27] TOLEDANO P, CAROLUS V, HUDL M, *et al.* First-order multi-k phase transitions and magnetoelectric effects in multiferroic  $Co_3TeO_6$ . *Physical Review B*, 2012, **85(21)**: 214439.
- [28] WANG C W, LEE C H, LI C Y, *et al.* Complex magnetic couplings in  $Co_3TeO_6$ . *Physical Review B*, 2013, **88(18)**: 184427.
- [29] HUDL M, MATHIEU R, IVANOV S A, *et al.* Complex magnetism and magnetic-field-driven electrical polarization of  $Co_3TeO_6$ . *Physical Review B*, 2011, **84(18)**: 180404.
- [30] HARRIS A B. Symmetry analysis of multiferroic  $Co_3TeO_6$ . *Physical Review B*, 2012, **85(10)**: 100403.
- [31] SINGH H, GHOSH H, RAO T V C, *et al.* Observation of high-spin mixed oxidation state of cobalt in ceramic  $Co_3TeO_6$ . *Journal of Applied Physics*, 2014, **116(21)**: 214106–1–7.
- [32] IVANOV S A, NORDBLAD P, MATHIEU R, *et al.* New type of incommensurate magnetic ordering in  $Mn_3TeO_6$ . *Materials Research Bulletin*, 2011, **46(11)**: 1870–1877.
- [33] IVANOV S A, MATHIEU R, NORDBLAD P, *et al.* Chemical pressure effects on structural, dielectric and magnetic properties of solid solutions  $Mn_{3-x}Co_xTeO_6$ . *Materials Research Bulletin*, 2014, **50**: 42–56.
- [34] COELHO A. Whole-profile structure solution from powder diffraction data using simulated annealing. *Journal of Applied Crystallography*, 2000, **33(3)**: 899–908.
- [35] TAUC J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 1968, **3(1)**: 37–46.
- [36] LIU C, YE M, HAN A, *et al.* Structural analysis and characterization of doped spinel  $Co_{2-x}M_xTiO_4$  ( $M=Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ ) coated mica composite pigments. *Ceramics International*, 2015, **41(4)**: 5537–5546.