

## 物理所等高压制备新型钙钛矿PbCoO<sub>3</sub>并发现其奇异电荷属性

Pb<sup>2+</sup>和Co<sup>3+</sup>基氧化物作为重要的功能材料（如铁电、压电、铁磁、催化、电池等功能材料）获得了广泛研究。然而令人意外的是，Pb-Co-O的三元化合物体系至今尚无报导。类比于研究最为广泛的磁电多铁性明星材料BiFeO<sub>3</sub>，具有ABO<sub>3</sub>型钙钛矿结构的PbCoO<sub>3</sub>被期望是一种重要的多铁性材料，因为A位Pb离子的孤对电子效应可导致铁电极化，而B位Co离子可形成长程磁有序，从而有望实现电极化和磁有序这两个自由度的共存。在3d族过渡金属钙钛矿氧化物PbMO<sub>3</sub>（M = Ti, V, …… , Ni）中，PbCoO<sub>3</sub>是目前唯一尚未成功制备的材料体系。随着过渡金属d电子数目的逐渐增加，PbMO<sub>3</sub>体系中Pb与过渡金属M的化合价态发生了系列有意思的变化。比如，在d电子数目较少的PbTiO<sub>3</sub>和PbVO<sub>3</sub>中，形成Pb<sup>2+</sup>M<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>型电荷组态；在PbCrO<sub>3</sub>和PbFeO<sub>3</sub>中，A位Pb离子的平均价态变为+3价，形成Pb<sup>3+</sup>M<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>型电荷组合；当M = Ni时，钙钛矿的A位出现罕见的Pb<sup>4+</sup>价，体系的电荷分布变为Pb<sup>4+</sup>Ni<sup>2+</sup>O<sub>3</sub>。相应地，这些具有不同电荷组态的PbMO<sub>3</sub>体系，均展示了十分独特的物理性能。在元素周期表中，Co处于Fe和Ni之间，相应化合物的电荷组合刚好处于Pb<sup>3+</sup>M<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>与Pb<sup>4+</sup>M<sup>2+</sup>O<sub>3</sub>的临界区域。因此，如果能从实验上获得PbCoO<sub>3</sub>钙钛矿，其奇特的电荷形式与特殊的物理性质也非常引人入胜。

近期，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室（筹）极端条件物理重点实验室Ex6组研究员龙有文团队与日本东京工业大学教授M. Azuma团队合作，利用高温高压技术第一次成功制备了具有钙钛矿结构的PbCoO<sub>3</sub>体系，并发现了该物质奇特的电荷属性与物理性质。

实验表明，PbCoO<sub>3</sub>具有十分苛刻的成相条件，压力不能低于10 GPa，成相温度变化范围不超过50 K，这种敏感的合成条件可能预示着多种电荷态的竞争。为了充分表征这个新体系的物理和化学性质，研究人员进行了同步辐射XRD、中子衍射、电子衍射、X光吸收谱、磁化率、磁化强度、电阻、比热以及理论计算等系列研究。结果表明，虽然此化合物具有简单的PbCoO<sub>3</sub>化学式，但A位的Pb具有1:3有序的Pb<sup>2+</sup>与Pb<sup>4+</sup>价，而B位的Co具有1:1盐岩型有序的Co<sup>2+</sup>与Co<sup>3+</sup>价，并且Co<sup>2+</sup>是有磁性的高自旋态（S = 3/2），但Co<sup>3+</sup>是非磁的低自旋态（S = 0）。因此，考虑到材料特殊的电荷有序分布后，化学式可表述为A位与B位同时有序的四重钙钛矿Pb<sup>2+</sup>Pb<sub>3</sub><sup>4+</sup>Co<sub>2</sub><sup>2+</sup>Co<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>12</sub>，空间群为立方的Pn<sup>-3</sup>。由于B位S = 0的低自旋Co<sup>3+</sup>离子与高自旋Co<sup>2+</sup>离子的盐岩型有序分布，该材料展示了电的半导体行为，符合热激活模型。在磁性上，如果只考虑具有S = 3/2的磁性Co<sup>2+</sup>离子的话，他们将构成四面体的几何阻挫。通常情况下，这种几何阻挫磁性体系不具有长程磁有序。然而有意思的是，PbCoO<sub>3</sub>（Pb<sup>2+</sup>Pb<sub>3</sub><sup>4+</sup>Co<sub>2</sub><sup>2+</sup>Co<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>12</sub>）在较低温度下展示了两个长程反铁磁相变，相变温度大约在8 K和4 K。这种几何阻挫体系中的反常的长程反铁磁有序行为可能与四面体轻微的结构扭曲相关。回顾PbCoO<sub>3</sub>苛刻的合成条件，不难想象Pb<sup>2+</sup>Pb<sub>3</sub><sup>4+</sup>Co<sub>2</sub><sup>2+</sup>Co<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>12</sub>这种奇特的电荷组合形式对外界条件非常敏感。如果用压力进行调控的话，高压下预计可经历系列电荷相变与结构-物性相变如下：Pb<sup>2+</sup>Pb<sub>3</sub><sup>4+</sup>Co<sub>2</sub><sup>2+</sup>Co<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>12</sub>（A、B位同时有序） Pb<sup>2+</sup>Pb<sub>3</sub><sup>4+</sup>Co<sub>4</sub><sup>2.5+</sup>O<sub>12</sub>（A位1:3有序） Pb<sup>2+</sup>Pb<sub>4</sub><sup>4+</sup>Co<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>6</sub>（A位1:1有序） Pb<sup>4+</sup>Co<sub>4</sub><sup>4+</sup>O<sub>3</sub>。至此，该工作也澄清了PbMO<sub>3</sub>系列钙钛矿电荷形式的改变，随着d电子数目增加依次为Pb<sup>2+</sup>M<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>（M = Ti, V） Pb<sup>3+</sup>M<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>（M = Cr, Mn, Fe） Pb<sup>3.5+</sup>M<sup>2.5+</sup>O<sub>3</sub>（M = Co） Pb<sup>4+</sup>M<sup>2+</sup>O<sub>3</sub>（M = Ni）。

相关研究结果发表在近期的《美国化学会志》(J. Am. Chem. Soc. 139, 4574-4581 (2017)) 上。该工作获得了科技部(2014CB921500)、国家自然科学基金委(11574378)、中科院(XDB07030300)等项目的支持。

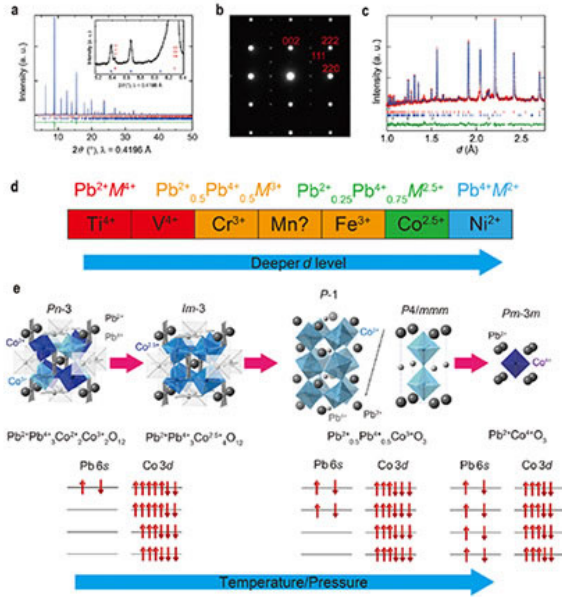


图1:  $\text{PbCoO}_3$ 的 (a) 同步辐射XRD; (b) 中子衍射; (c) 电子衍射图谱; (d)  $\text{PbMO}_3$ 系列化合物电荷形式的系统变化; (e) 高压或高温下 $\text{PbCoO}_3$ 特殊电荷态与晶体结构的可能变化。

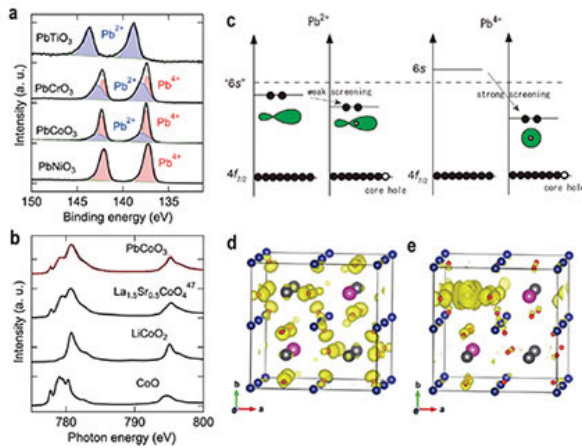


图2: (a) Pb的硬X光电子谱, 表明 $\text{PbCoO}_3$ 中 $\text{Pb}^{2+}:\text{Pb}^{4+} = 1:3$ ; (b) Co的软X光吸收谱, 表明 $\text{PbCoO}_3$ 中 $\text{Co}^{2+}:\text{Co}^{3+} = 1:1$ ; (c)  $\text{PbCoO}_3$ 中 $\text{Pb}^{2+}$ 与 $\text{Pb}^{4+}$ 屏蔽效应示意图; (d) (e)  $\text{Pb}^{2+}$ 与 $\text{Pb}^{4+}$ 屏蔽电荷分布计算结果示意图。

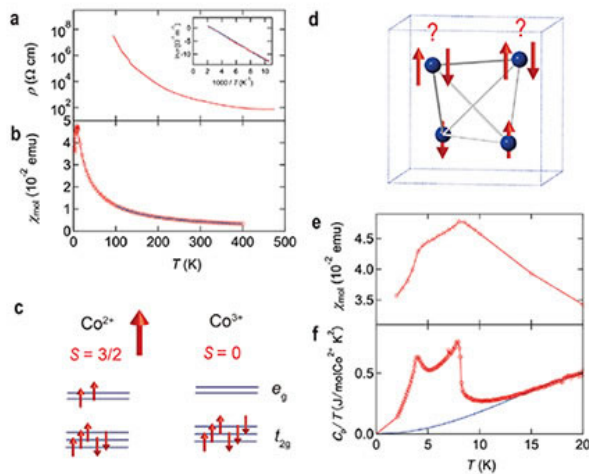


图3:  $\text{PbCoO}_3$ 温度依赖的 (a) 电阻以及 (b) 磁化率; (c) 高自旋 $\text{Co}^{2+}$ 与低自旋 $\text{Co}^{3+}$ 离子自旋态示意图; (d) 磁性离子 $\text{Co}^{2+}$ 构成四面体几何阻挂示意图; 低温下 $\text{PbCoO}_3$ 的 (e) 磁化率与 (f) 比热, 表明该体系经历了两个长程反铁磁相变。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/107128.html>