物理所等高压制备新型钙钛矿PbCoO3并发现其奇异电荷属性

Pb -基和Co-
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$BiFeO_3$，具有ABO_3型钙钛矿结构的$PbCoO_3$
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$PbMO_3$（M = Ti，V，……，Ni）中，$PbCoO_3$
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，$PbMO_3$
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$PbTiO_3$和$PbVO_3$中，形成$Pb^{2+}M^{4+}O_3$型电荷组态；在$PbCrO_3$和$PbFeO_3$
中，A位Pb离子的平均价态变为+3价，形成$Pb^{3+}M^{3+}O_3$型电荷组合；当M = Ni时，钙钛矿的A位出现罕见的Pb^{4+}价，体系的电荷分布变为$Pb^{4+}Ni^{2+}O_3$
。相应地，这些具有不同电荷组态的$PbMO_3$
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$Pb^{3+}M^{3+}O_3$与$Pb^{4+}M^{2+}O_3$
的临界区域。因此，如果能从实验上获得$PbCoO_3$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$PbCoO_3$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 $_3$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$PbCoO_3$化学式，但A位的Pb具有1:3有序的Pb^{2+}与Pb^{4+}
价，而B位的Co具有1:1盐岩型有序的Co^{2+}与Co^{3+}价，并且Co^{2+}是有磁性的高自旋态（S = 3/2），但Co^{3+}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$Pb^{2+}Pb_3^{4+}Co_2^{2+}Co_2^{3+}O_{12}$，空间群为立方的$Pn^{-3}$。由于B位S = 0的低自旋Co3+离子与高自旋$Co^{2+}$
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^{2+}
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，$PbCoO_3$（$Pb^{2+}Pb_3^{4+}Co_2^{2+}Co_2^{3+}O_{12}$）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$PbCoO_3$苛刻的合成条件，不难想象$Pb^{2+}Pb_3^{4+}Co_2^{2+}Co_2^{3+}O_{12}$
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：$Pb^{2+}Pb_3^{4+}Co_2^{2+}Co_2^{3+}O_{12}$
（A、B位同时有序）→$Pb^{2+}Pb_3^{4+}Co_4^{2.5+}O_{12}$（A位1:3有序）→$Pb^{2+}Pb^{4+}Co_2^{3+}O_6$（A位1:1有序）→$Pb^{4+}Co^{4+}O_3$
。至此，该工作也澄清了$PbMO_3$系列钙钛矿电荷形式的改变，随着d电子数目增加依次为$Pb^{2+}M^{4+}O_3$（M = Ti，V）→$Pb^{3+}M^{3+}O_3$（M = Cr，Mn，Fe）→$Pb^{3.5+}M^{2.5+}O_3$（M = Co）→$Pb^{4+}M^{2+}O_3$（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。

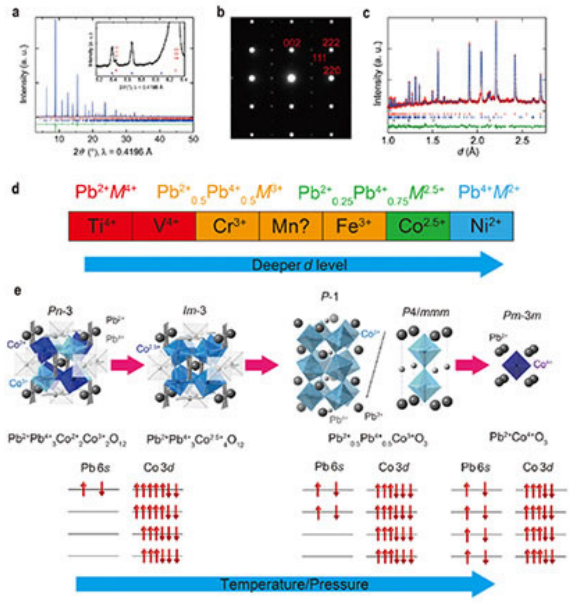

图1：$PbCoO_3$的（a）同步辐射XRD；（b）中子衍射；（c）电子衍射图谱；（d）$PbMO_3$系列化合物电荷形式的系统变化；（e）高压或高温下$PbCoO_3$特殊电荷态与晶体结构的可能变化。

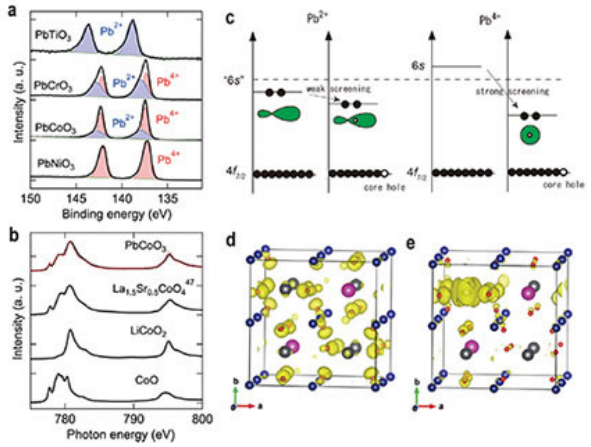

图2：（a）Pb的硬线X光电子谱，表明$PbCoO_3$中Pb^{2+}:Pb^{4+} = 1:3；（b）Co的软线X光吸收谱，表明$PbCoO_3$中Co^{2+}:Co^{3+} = 1:1；（c）$PbCoO_3$中Pb^{2+}与Pb^{4+}屏蔽效应示意图；（d）（e）Pb^{2+}与Pb^{4+}屏蔽电荷分布计算结果示意图。

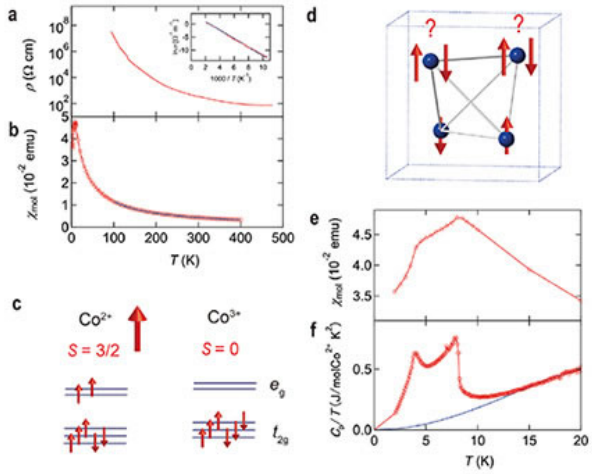

图3：$PbCoO_3$温度依赖的（a）电阻以及（b）磁化率；（c）高自旋Co^{2+}与低自旋Co^{3+}离子自旋态示意图；（d）磁性离子Co^{2+}构成四面体几何阻挫示意图；低温下$PbCoO_3$的（e）磁化率与（f）比热，表明该体系经历了两个长程反铁磁相变。

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