

## 物理所在多阶钙钛矿铁电材料的极端条件研究中获进展

钙钛矿类材料具有多样且丰富的性能，如铁电、多铁、压电、介电、光伏、催化、磁性和高温超导等，是物质科学和材料技术的重要载体。常见的钙钛矿具有 $ABO_3$ 构型，称简单钙钛矿，A为半径较大的离子，B通常为小尺寸过渡金属离子，在常规条件形成钙钛矿结构的尺寸关系由容忍因子 $t$ 限定。已知的多数钙钛矿类材料均由简单钙钛矿衍生形成。随着高压合成实验技术的发展，由多个简单钙钛矿有序形成的多阶钙钛矿应运而生。比如，将简单钙钛矿A位的 $3/4$ 由另一种小尺寸过渡族离子取代，会衍生出A位有序的四阶钙钛矿 $AA'3B4O_{12}$ ，A'位与B位可同时容纳小尺寸过渡金属离子，产生诸如A'-A'、A'-B、B-B等在简单钙钛矿中无法实现的多重相互作用，进而诱发出奇异的物理性质，如电荷转移、磁电耦合和高介电性能等。铁电材料如 $BaTiO_3$ 是钙钛矿类结构最早，也是最广泛的应用之一，由Ti-O离子相对位移导致晶胞正负电荷中心不重合产生铁电极化，称为位移型铁电材料。尽管位移型铁电在简单钙钛矿中已为人知，但多阶钙钛矿目前鲜有位移型铁电的报道。在结构上寻找既具有多阶钙钛矿的多样化构型，又兼具简单钙钛矿的位移极化，构架联接简单和多阶钙钛矿的桥梁是钙钛矿类新材料设计合成的挑战之一。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心极端条件物理重点实验室研究员靳常青团队长期开展钙钛矿及其相关材料的设计和高压极端条件研制，通过高压技术创新，设计并研制出多种含有钙钛矿结构基元的功能新材料（*Nature* 375, 301(1995)；*Physical Review B* 61, 778(2000)；*Physical Review Letters* 96, 46408 (2006)；*Applied Physics Letters* 91,172502 (2007)；*Journal of Solid State Chemistry* 182, 327(2009)；*PNAS* 105, 7115(2008)；*PNAS* 116, 12156 (2019)；*Angewandte Chemie International Edition* 59, 8240(2020)）。

近日，靳常青团队和研究员翁红明等合作，在多阶钙钛矿铁电材料的极端条件研究中取得重要进展。研究运用先进的高压合成技术，研制了四阶有序钙钛矿新材料 $PbHg_3Ti_4O_{12}$ （简称PHTO）。如图1所示，对A位离子的平均半径和容忍因子分析发现，PHTO处于简单钙钛矿和A位有序钙钛矿的中间区域。研究发现，Hg离子是8配位，恰好介于简单钙钛矿（A的配位数是12）和常规的A位有序四阶钙钛矿（A'的配位为4）中间，表明PHTO是一个联接简单钙钛矿和常规的A位有序四阶钙钛矿的新结构。进一步研究发现，PHTO的介电常数在250 K出现了铁电峰（图2a、b），在铁电温区观察到明显的电滞回线（图2c、d）。变温同步辐射x射线衍射揭示，在250 K左右PHTO发生了一个从高温中心对称结构（ $Im-3$ ）到低温非中心对称结构（ $Imm2$ ）的相变，进而诱导出位移型的铁电相（图2e~h）。科研人员开展第一性原理计算（图3），表明PHTO为禁带宽度约1.70 eV的直接带隙半导体，确认这个结构存在软膜相变。这是首次在A位有序四阶钙钛矿 $AA'3B4O_{12}$ 中实验上明确发现非中心对称的结构相变及位移型铁电，也是多阶钙钛矿发现的温度最高的铁电极化，为在多阶钙钛矿类材料寻找具有高居里温度的铁电材料提供了新方向。

相关研究成果发表在*Nature Communications*上。研究工作得到德国马克斯·普朗克科学促进会博士Zhiwei Hu、美国新泽西州立罗格斯大学教授Greenblatt、美国阿贡国家实验室博士Yang Ren和美国国家标准局研究员Qingzhen Huang等在结构表征、价态探测等方面的支持，并获得科学技术部、国家自然科学基金委员会和北京市自然科学基金等的支持。

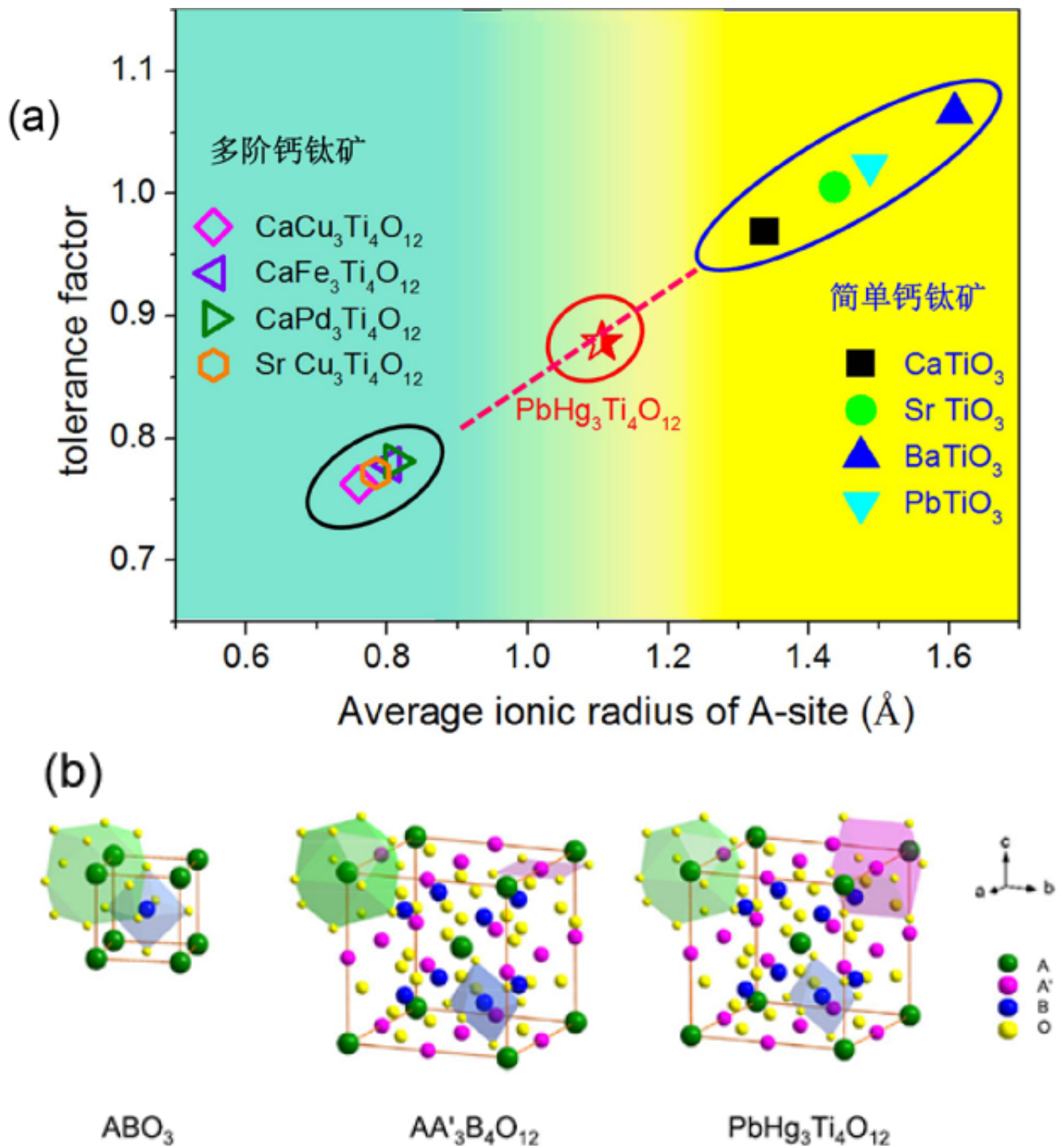


图1.简单钙钛矿和A位有序四阶钙钛矿 (a) A位离子平均半径和容忍因子之间的对应关系；简单钙钛矿、A位有序普通四阶钙钛矿、PHTO四阶钙钛矿的配位结构

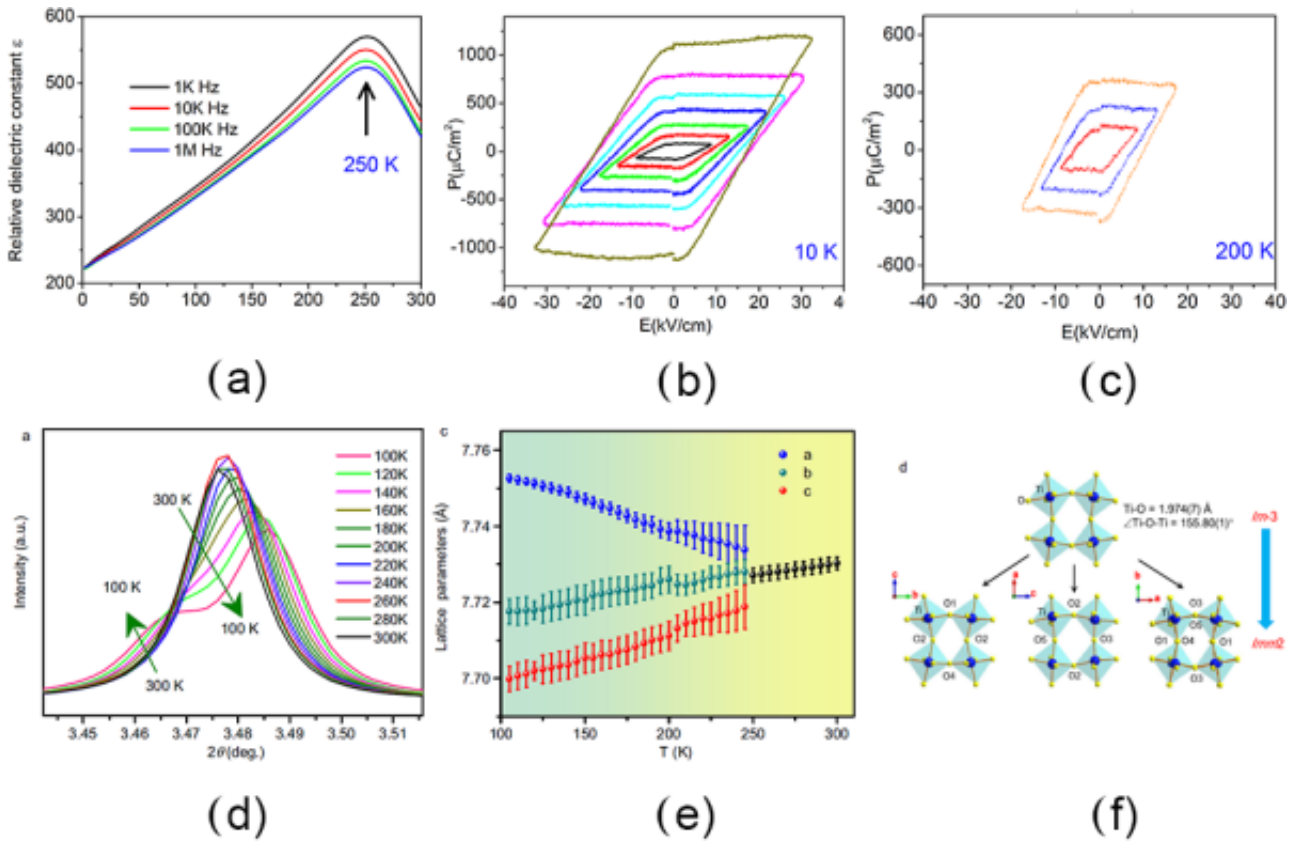
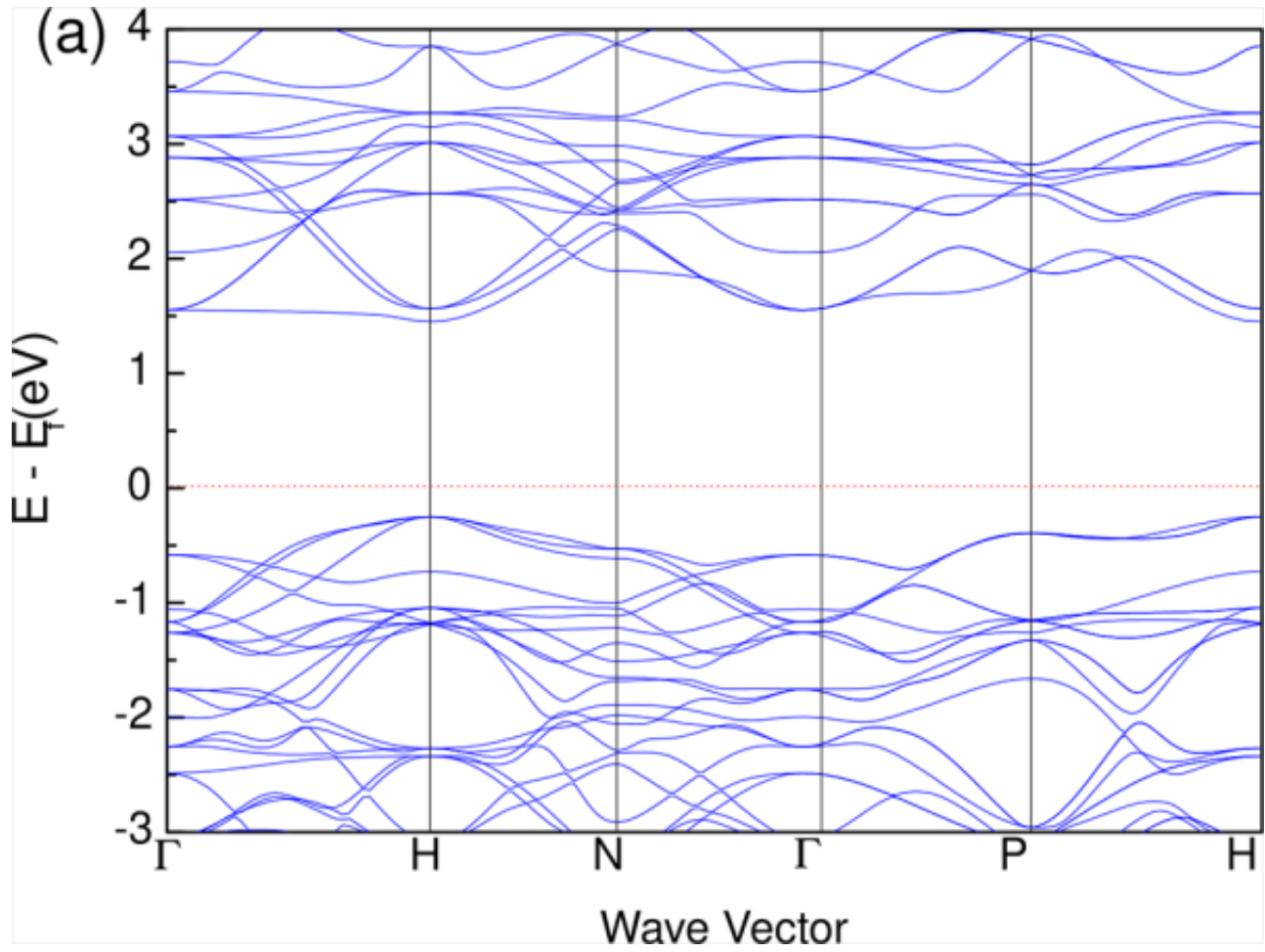


图2.PHTO介电和铁电性能 (a~c) ; 特征衍射峰、衍射谱、晶格常数随温度的变化和TiO<sub>6</sub>八面体在结构相变前后变化的示意图 (d~f)



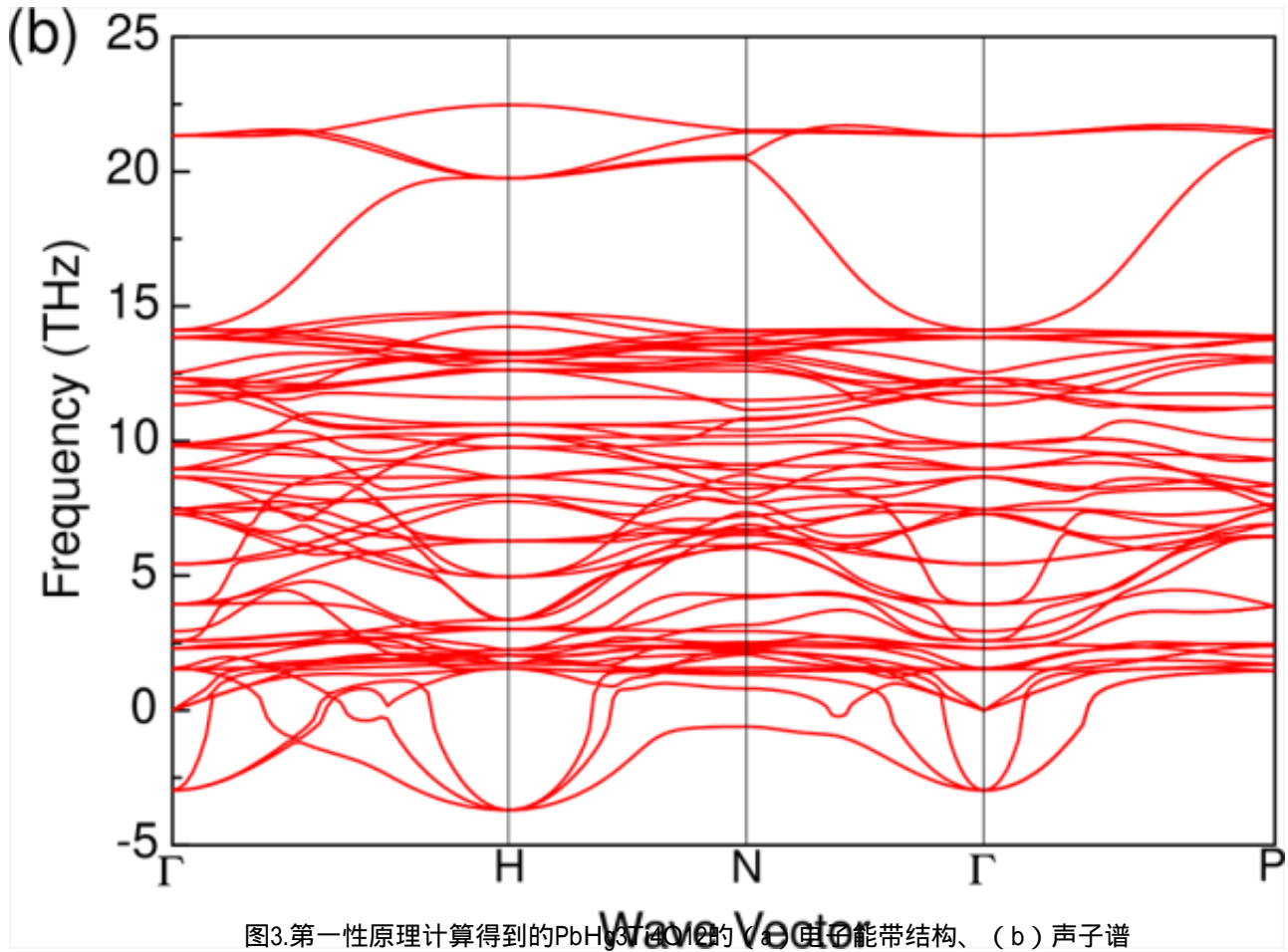


图3.第一性原理计算得到的PbHf<sub>3</sub>TiO<sub>12</sub>的(a)电子能带结构、(b)声子谱

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/167679.html>