

# 高温高压合成新型量子 功能材料

程金光<sup>1</sup> 吕世杰<sup>2</sup>

(1 中国科学院物理研究所 极端条件物理重点实验室 100190;  
2 河南科技大学物理工程学院 471023)

元素周期表中从 IIIB 族到 VIII 族的化学元素称为过渡元素，其价电子依次填充在次外层的 d 轨道上。以过渡族金属氧化物为代表的强关联电子体系是过去三十多年间凝聚态物理研究的焦点内容。由于在这些体系中存在电荷、自旋、轨道和晶格等量子自由度的相互耦合和竞争，会造成一系列丰富奇特的物理现象和效应。例如，层状铜氧化体系中发现的高温超导电性；钙钛矿锰氧化物（例如  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ）的电阻率在磁场中出现了高达  $10^3$ – $10^6\%$  的庞磁电阻效应等。对这些奇异物理现象的深入研究不仅有助于揭示微观量子世界的物理规律，推动基础科学的进步，而且还可以通过掌握量子现象的调控规律，设计并获得性能更加优异的量子功能材料。因此，探索发现具有奇异物理现象的量子功能材料体系是推动凝聚态物理发展的重要驱动力。

然而，经过三十多年的努力，人们逐渐意识到在常压条件下利用传统的材料制备和调控手段越来越难以开发出新型的量子功能材料。作为平行于温度和化学组分的基本参量，高压的引入提供了合成新材料的重要维度。因此，以高压高温合成为代表的极端条件材料制备技术正成为探索新型量子功能材料的重要手段，最近备受关注。本文将结合近年来获得的新型钙钛矿型过渡金属氧化物为例阐述高压高温合成在探索新型量子功能材料方面的独特优势。

## 1. 高压高温合成简介

高压高温合成具有比较悠久的历史。自从 18 世纪人们认识到透明坚硬的天然金刚石与黑色柔软的石墨都是由碳原子构成之后，科学家一直尝试将石墨在高压高温条件下转化为金刚石。直到 20 世纪 50 年代，

美国通用公司研究发展中心的邦迪 (F. Bundy) 和霍尔 (H. Hall) 等首次在 5-6 GPa, 1300-1600 °C 的高压高温条件下将加入金属触媒的石墨成功转化为金刚石，从而开启了人造金刚石的新篇章。图 1 显示的是利用静高压触媒法合成的人造金刚石照片。我国在 1963 年 12 月 6 日成功合成出第一颗人造金刚石，成为早期少数能够独立合成金刚石的国家之一。我国是人造金刚石生产大国，目前年产量占全球总产量的 80% 以上。鉴于超硬材料在工业应用中的重要地位，利用高压高温合成金刚石及其他超硬材料一直是国内外很多高压实验室的重要研究方向。

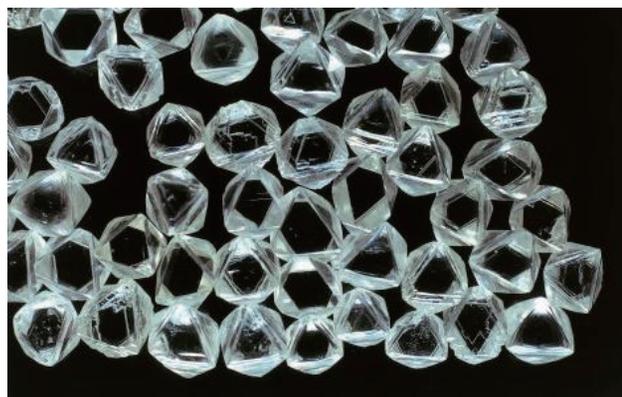


图 1 人造金刚石

将石墨转化为金刚石实际上是模拟了地球内部的高温高压环境。如图 2(a) 所示，在引力压缩作用下，地球内部的压力和温度不断升高，地心处的压力和温度可能达到 364 GPa (1 GPa  $\approx$  1 万大气压) 和  $>5000$  °C。随着地球内部不同深度的温度和压力环境的改变，相应的矿物存在结构形式也逐渐发生变化如图 2(b) 所示。其中，在地表以下 670-2741 km 的下地幔层，即

24-127 GPa 压力范围内，主要以钙钛矿结构的矿物为主，也就是说，钙钛矿结构是高温高压下的稳定相。

钙钛矿氧化物的化学式为  $ABO_3$ ，其中 A 位离子半径较大，主要为碱金属、碱土金属、或者稀土金属元素，B 位离子半径较小，主要为过渡族金属或者 IIIA、IVA 主族元素。图 2(d,e) 给出了简单立方钙钛矿晶体结构示意图的两种常见形式：(d) 中 A 离子位于立方体顶点，B 离子位于体心，氧原子 O 位于面心，B 离子与周围有六个氧原子形成  $BO_6$  八面体；或者换个角度来看，A 离子位于  $BO_6$  八面体形成的立方体的中间空隙 (e)。正是由于钙钛矿结构中存在这种  $BO_6$  八面体结构单元才使得天然矿物具有类似形貌，如图 2(c) 所示。此外，钙钛矿结构具有立方密排堆积，是高压高温下能稳定存在的致密相，这也是高压高温条件下容易合成钙钛矿氧化物的基本依据。

$ABO_3$  钙钛矿氧化物是一类非常重要的材料体系。从结构角度来说，钙钛矿结构形式灵活多样，可以允许  $BO_6$  八面体多种形式的旋转和倾斜，以容纳不同离子半径的 A 位和 B 位离子，而且 A 位和 B 位离子组合多样，几乎可以涵盖元素周期表中所有的元素。此外，氧原子位置还可以允许不同程度的空位存在，甚至形成空位的有序排列。正是由于钙钛矿结构形式的灵活多变性使其具有异常丰富的物理性质，包括高温超导电性、庞磁电阻和多铁效应等，成为过去三十年间凝聚态物理研究的焦点内容。因此，利用高压高温合成新型的钙钛矿型多功能材料是具有广阔研究空间

的重要领域。通过系统研究这些高压合成的新物质的电、磁、力、热等物理性质，对进一步推动和引领凝聚态物质科学的前沿具有重要意义。在介绍高压高温合成钙钛矿氧化物之前，首先介绍一下常见的高压高温合成装置。

## 2. 高压高温合成装置简介

在实验室或者工业生产中模拟地球内部的高压高温环境需要使用各种高压高温合成装置。按照能达到的压力范围和样品体积，图 3 列举了常见的高压高温合成装置。作为自然界中最硬的物质，金刚石对顶砧压腔可以达到超过 300 GPa 的超高压，而且其透明特性允许激光加热，从而可以实现地球中心的超高压高温环境。特别是，通过与同步辐射光源结合，可以研究物质在极端高压和高温条件下的结构形式。然而，金刚石对顶砧压腔中的样品体积非常小，很难开展其他物理性质的测试。传统的高压高温合成通常采用一级推进的高压装置，包括活塞-圆筒压机、立方六面砧压机和 Belt 压机等，这些装置可以获得较大的样品 (体积可达  $>100\text{mm}^3$ )，但是最高压力通常局限在 10 GPa 以内。目前，我国工业生产人造金刚石主要采用的就是铰链式的六面砧压机。

随着地球科学领域对较高压力的需求，从 20 世纪 90 年代人们又逐渐发展了 6/8 式二级推进多面砧高压技术。如图 3 所示，其一级压砧由六块楔形块构成，上下各三块形成的中心立方空隙可容纳八块二级压砧

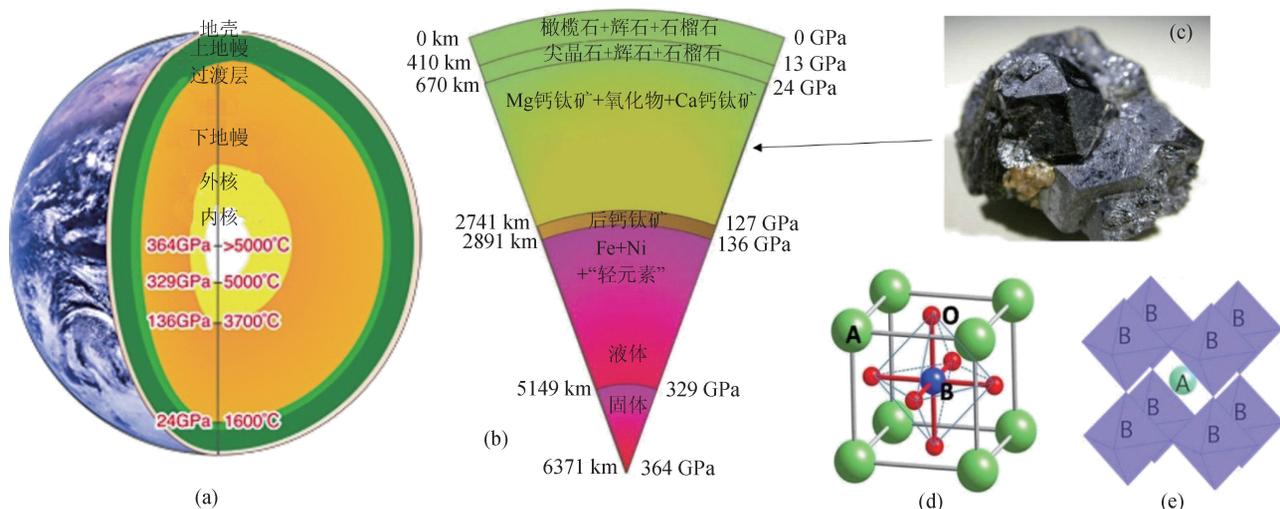


图 2 (a) 地球内部的压力 - 温度分布，(b) 地球内部矿物结构随深度和压力的分布情况，(c) 钙钛矿照片，(d, e)  $ABO_3$  钙钛矿氧化物结构示意图

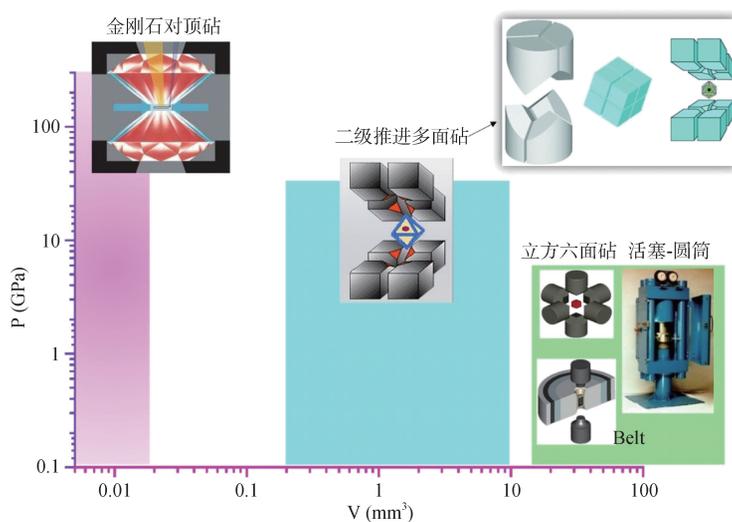


图3 常见的高压高温合成装置

形成的立方体，二级压砧的每个立方块磨掉一个顶角，用于挤压中心的八面体传压介质。样品和加热元件等放置在八面体中心的孔洞内。当施加单轴压力驱动压砧时，压力通过两级压砧传递到八面体传压介质上。如果采用碳化钨硬质合金的二级压砧，这种多面砧压机可以达到的最高压强约为 30 GPa，而采用聚晶金刚石二级压砧时，可以达到接近 100GPa 的高压。此技术的另外一个优势是，高压合成的样品体积仍然比较可观，可以满足很多物性测试的需求。因此，二级推进的多面砧高压技术近年来备受关注，国内多家科研院所纷纷购置了相应设备开展高压高温实验研究。

### 3. 高压高温合成钙钛矿型过渡金属氧化物

#### 3.1 钙钛矿变形体

在  $ABO_3$  钙钛矿氧化物中，人们通常利用 (A-O) 与 (B-O) 键长比值，即几何容限因子  $t = \frac{(A-O)}{\sqrt{2}(B-O)}$  来描述钙钛矿结构的畸变程度。在立方结构中  $t=1$ 。当  $t < 1$  时，即 A 位离子半径太小不足以填满  $BO_6$  八面体共角连接形成的孔隙时， $BO_6$  八面体将通过合作旋转的方式来减小 (A-O) 和 (B-O) 键长的失配，形成低对称性的钙钛矿结构，常见的是具有  $Pbnm$  正交对称性的结构。通常情况下，常压下钙钛矿结构允许的几何容限因子范围是  $0.75 < t \leq 1$ 。

常压下，当  $t > 1$  时，即 A 位离子半径太大从而不

能填充进共角连接的  $BO_6$  八面体形成的孔隙，此时  $BO_6$  八面体将通过共面连接的排列形式增加容纳 A 离子的空间，如图 4 所示。根据  $t$  的不同， $BO_6$  八面体将通过共面和共角混合连接的形式构成一系列钙钛矿变形体，常见的有 6H、4H、9R 和 2H 等，其中数字表示晶胞中  $BO_6$  八面体的层数，字母代表对称性：H 代表六角 (hexagonal), R 代表菱方 (Rhombohedral)。随着  $t$  的增加，共角 (C) 连接的八面体越来越少，相应的共面 (F) 连接的八面体越来越多，即 C : F 比值逐渐减小，直到 2H 结构时所有的  $BO_6$  八面体都共面连接形成准一维链状结构。由于 (A-O) 键长通常比 (B-O) 键长压缩率大，因此  $t$  在高压下会逐渐减小，使得这些变形体在高压下会发生  $2H \rightarrow 9R \rightarrow 4H \rightarrow 6H \rightarrow 3C$  结构的逐渐转变，在足够高的压力下将形成全部共角连接的钙钛矿 3C 结构。

在钙钛矿氧化物中，高压诱导不同变形体的典型例子是  $BaRuO_3$ 。由于其  $t = 1.06$ ，常压下具有 9R 结构。以 9R- $BaRuO_3$  作为前驱体，在不同的高压高温条件下合成可以获得不同的变形体。如图 5 所示，随着合成压力的增加，可以逐渐获得 4H、6H 和 3C 变形体。在这些具有相同化学式但是不同晶体结构的  $BaRuO_3$  中， $RuO_6$  八面体连接方式的逐渐改变可以连续调控物理性质，造成其磁基态从非磁性的 9R 相，经过交换增强的顺磁 4H 和 6H 相，转变为铁磁金属性的 3C 相。因此，通过高压高温合成不同的钙钛矿变形体，可以提供精细调控物理性质的新途径。

利用类似的思路，通过对  $BaIrO_3$  开展高压高温

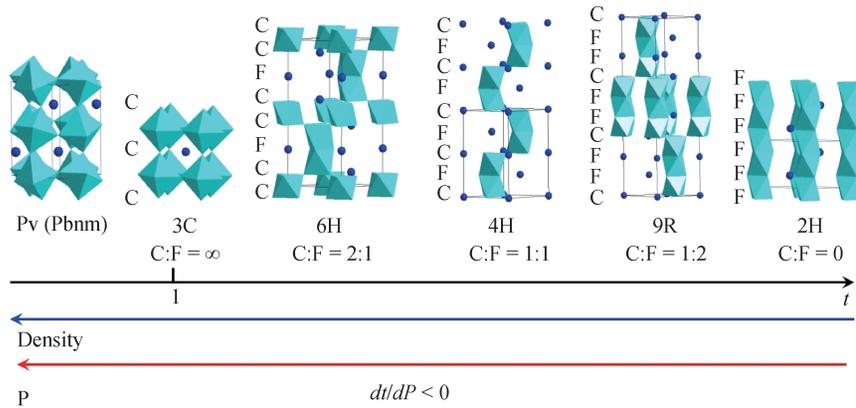


图4 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿变形体示意图以及随着几何容限因子的结构演化关系

合成实验，发现了不同于 BaRuO<sub>3</sub> 的新颖变形体序列 9R→5H→6H→3C，首次观察到 5H 变形体，并实现了系统基态从铁磁绝缘体 (9R)→铁磁金属 (5H)→交换增强顺磁金属 (6H)→泡利顺磁金属 (3C) 的连续过渡。特别是，6H 相接近磁性消失的量子临界点，表现出特殊的非费米液体行为，即电阻率  $R \sim T^{5/3}$ ，热电势  $S/T \sim \ln T$ 。

### 3.2 后钙钛矿

对于  $t < 1$  的 Pbnm 正交钙钛矿，在高压高温条件下可能转化为后钙钛矿结构。2004 年，国际上两个研究组利用金刚石对顶砧和原位激光加热技术，独立发现构成地球下地幔的主要矿物 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿在 120 GPa、2000°C 的条件下转变为一种更高密度的新型层状结构 - 命名为“后钙钛矿”，如图 6 所示。这一压力和温度条件恰好接近图 2 所示的地球下地幔与地核交界处的高压高温环境，因此这一发现可以解释在地球科学中长期存在的关于地球下地幔和地核交界处地

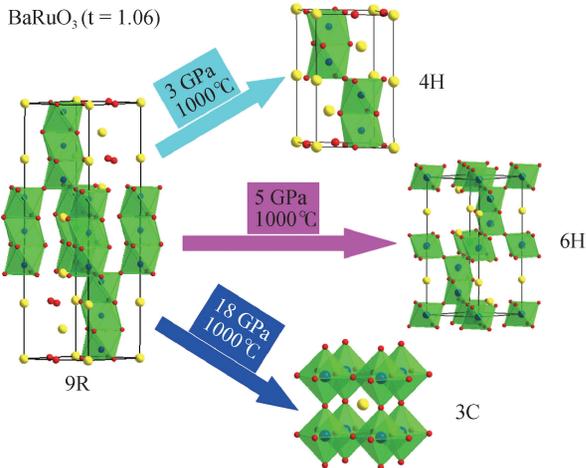


图5 不同压力下的 BaRuO<sub>3</sub> 结构变形体

震波的反常等现象，从而在地球科学领域备受关注。然而，由于实现 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿 - 后钙钛矿转变的实验条件非常苛刻，而且后钙钛矿相 MgSiO<sub>3</sub> 无法淬火稳定在常压条件下，这使得从实验角度澄清其转变机制以及揭示后钙钛矿结构的独特性质异常困难。因此，试图在其他的钙钛矿氧化物体系中实现后钙钛矿转变，并通过高温淬火的方式稳定到常压条件下成为地球科学和材料科学领域的新研究方向。

在之后短短几年时间内，人们发现很多钙钛矿化合物在高压高温条件下都能够发生后钙钛矿转变，包括 MGeO<sub>3</sub> (M = Mg, Mn)、NaMgF<sub>3</sub> 和 CaBO<sub>3</sub> (B = Ir, Ru, Rh, Pt, Sn)。特别是，CaBO<sub>3</sub> 体系中的后钙钛矿相可以通过淬火方式在常压下稳定存在，从而为地球科学、材料物理等领域的研究提供了极大的便利。而且，CaBO<sub>3</sub> 体系中 (B = Ir, Ru, Rh) 的 B 位元素具有未填满 d 壳层，伴随着钙钛矿到后钙钛矿结构的转变，其物理性质也发生了截然不同的转变：在钙钛矿结构中，它们都是顺磁金属；但是，当转变为后钙钛矿结构后，它们都变为绝缘体并且出现长程磁有序，转变温度分别为 110、270 和 90 K，这进一步表明结构和物性之

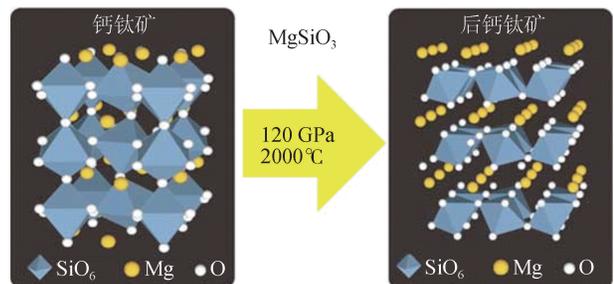


图6 钙钛矿 - 后钙钛矿转变的结构示意图

间存在着紧密的联系。因此，这些材料体系也提供了研究强关联电子体系中构-效关系的重要实验平台。

### 3.3 A 位有序钙钛矿

如前所述， $ABO_3$  钙钛矿结构具有灵活多变的形式，通过合适的元素替代，可以形成不同的有序结构。如果将  $3/4$  的 A 位离子用特殊的  $A'$  离子替代，可以形成化学式为  $AA'_3B_4O_{12}$  的 A 位有序钙钛矿，如图 7 所示。由于  $A'$  离子通常要选用离子半径较小的杨-泰勒离子，例如  $Cu^{2+}$  和  $Mn^{3+}$ ，这造成  $BO_6$  八面体之间要发生严重的旋转和倾斜，使得 B-O-B 键角往往在  $140^\circ$  左右，远小于常见的  $ABO_3$  钙钛矿。因此，A 位有序钙钛矿氧化物通常需要在高压高温条件下才能合成。

由于 A 位有序钙钛矿氧化物中的  $A'$  和 B 位可以同时容纳过渡金属离子，除了常见的 B-B 相互作用外，还可以存在  $A'-A'$  和  $A'-B$  相互作用，这些复杂相互作用的引入势必会导致简单钙钛矿  $ABO_3$  中不存在的新颖物理现象。其中，比较有代表性的例子是  $LaCu_3Fe_4O_{12}$ ，其在  $\sim 390$  K 附近会发生 Cu-Fe 金属间电荷转移，即  $3Cu^{2+} + 4Fe^{3.75+} \rightarrow 3Cu^{3+} + 4Fe^{3+}$ ，造成一系列物理性质的改变，包括绝缘体-金属转变和负热膨胀系数等功能特性。利用高压高温合成的 A 位有序钙钛矿  $CaCu_3Ir_4O_{12}$  中由于  $A'$  位 Cu-3d 电子与 B 位 Ir-5d 电子之间杂化还可以造成重费米子现象，这在 d 电子体系中是非常少见的。除了 A 位有序结构，通过选取适当的 B 位离子，还可以形成 A 位和 B 位同时有序的  $AA'_3B_2B'_2O_{12}$  钙钛矿结

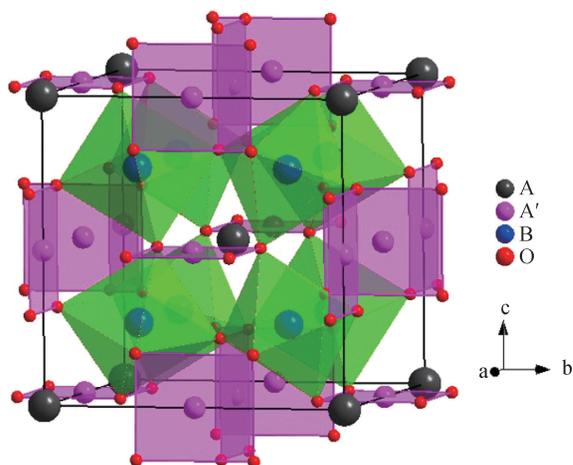


图 7 A 位有序钙钛矿  $AA'_3B_4O_{12}$  结构示意图

构， $B'$  离子的引入将造成更加丰富的物理现象。同样的，高压高温合成是制备这类材料的必要手段。

### 3.4 反常价态钙钛矿

除了获得常压下难以稳定的亚稳材料，高压高温合成还具有其他独特优势。高压密闭反应环境还可以有效避免元素挥发、提供 GPa 量级的超高压气氛，特别适合开发含有高温易挥发、反常高价态的新材料体系，并且能保证获得的材料具有理想化学计量比。例如， $CrO_2$  在高温下容易分解，使得常压下无法制备  $ACrO_3$  ( $A=Ca, Sr, Ba, Pb$ ) 等钙钛矿。而高压可以有效避免  $CrO_2$  高温分解，从而在高压高温条件下可以合成  $ACrO_3$  系列钙钛矿。同样的，高压也可以阻止  $PtO_2$  高温分解，从而可以制备  $R_2Pt_2O_7$  ( $R=$  稀土) 焦绿石。另一方面，通过在高压腔内放置氧源 (例如， $KClO_4$ ，其在高温下分解释放氧气)，可以提供超高压，从而可以获得反常高价态的钙钛矿氧化物，包括  $CaFe^{4+}O_3, RNi^{3+}O_3, RCu^{3+}O_3$ ，等等。这些反常高价态往往会出现奇特的物理效应，引起电荷歧化反应或者绝缘体-金属转变，等等。

此外，高压密闭反应环境在合成毒性较强的化合物方面也起到重要作用。例如，利用高压密闭环境可以有效避免挥发性极高的  $O_5O_4$  毒性物质，可以制备一系列新型的钷系氧化物材料，观察到许多独特的物理性质。例如，在  $LiOsO_3$  中观察到铁电位移，首次实现“铁电金属”；而在  $NaOsO_3$  中实现了 Slater 绝缘体等。

## 4. 结论和展望

总之，高压高温合成是一门相对成熟的技术手段，近年来发展的二级推进多面砧技术将高压合成的范围推向新的高度。本文结合近年来利用高压高温合成获得的新型钙钛矿型氧化物为例展示了高压合成的独特优势。除了应用在地球科学和合成超硬材料等传统领域，高压高温合成可以进一步拓展到探索开发新型的量子功能材料领域，特别是含过渡族金属和稀土金属元素的电磁功能材料体系，高压合成将在这方面具有非常广阔的应用空间。