

位移型铁电材料 $\text{PbHg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 联接简单和多阶钙钛矿材料的桥梁

钙钛矿类材料具有多样、丰富的性能,例如铁电、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,称为简单钙钛矿,其中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。目前已知的大多数钙钛矿类材料都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,就会衍生出A位有序的四阶钙钛矿 $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$,其中A'位与B位可同时容纳小尺寸过渡金属离子,产生了诸如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经广为人知,但多阶钙钛矿目前鲜有位移型铁电的报导。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一个挑战。

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,设计并研制发现了多种含有钙钛矿结构基元的功能新材料 (*Nature* **375**, 301(1995); *Phys. Rev. B* **61**, 778(2000); *Phys. Rev. Lett.* **96**, 46408 (2006); *App. Phys. Lett.* **91**,172502 (2007); *J of Solid State Chem* **182**, 327(2009); *PNAS* **105**, 7115(2008); *PNAS* **116**, 12156 (2019); *Angew. Chem.* **59**, 8240(2020))。

近期,靳常青团队和翁红明等合作,在多阶钙钛矿铁电材料的极端条件研究中取得重要进展。靳常青研究员和于润泽副研究员指导赵建发博士,运用先进的高压合成技术,成功地研制了四阶有序钙钛矿新材料 $\text{PbHg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (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),在铁电温区观察到了明显的电滞回线(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,进而诱导出了位移型的铁电相(图2e~h)。翁红明研究员指导学生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 $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 中实验上明确发现非中心对称的结构相变以及位移型铁电,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一个新方向。

相关研究成果发表在近期的自然通讯(*Nature Communications* **12**, 747 (2021))上。研究工作得到了德国马普所的Zhiwei Hu博士、美国Rutgers大学Greenblatt教授、美国阿贡国家实验室的Yang Ren博士和美国国家标准局的Qingzhen Huang研究员等多个团队在结构表征、价态探测等方面的密切合作。该工作得到了科技部、国家自然科学基金委和北京市自然科学基金等项目的支持。

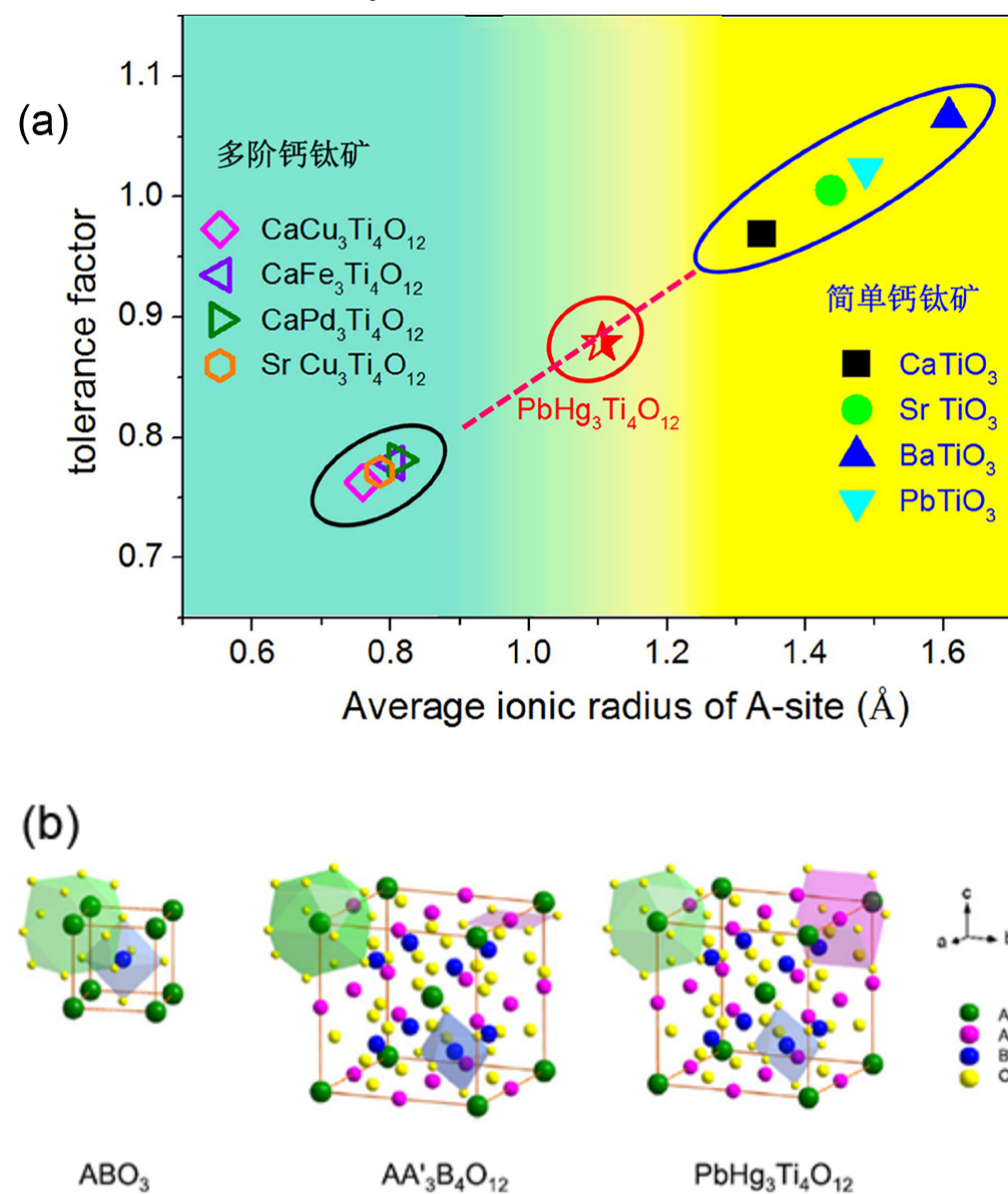


图 1 简单钙钛矿和A位有序四阶钙钛矿(a) A位离子平均半径和容忍因子之间的对应关系; 简单钙钛矿、A位有序普通四阶钙钛矿、PHTO四阶钙钛矿的配位结构

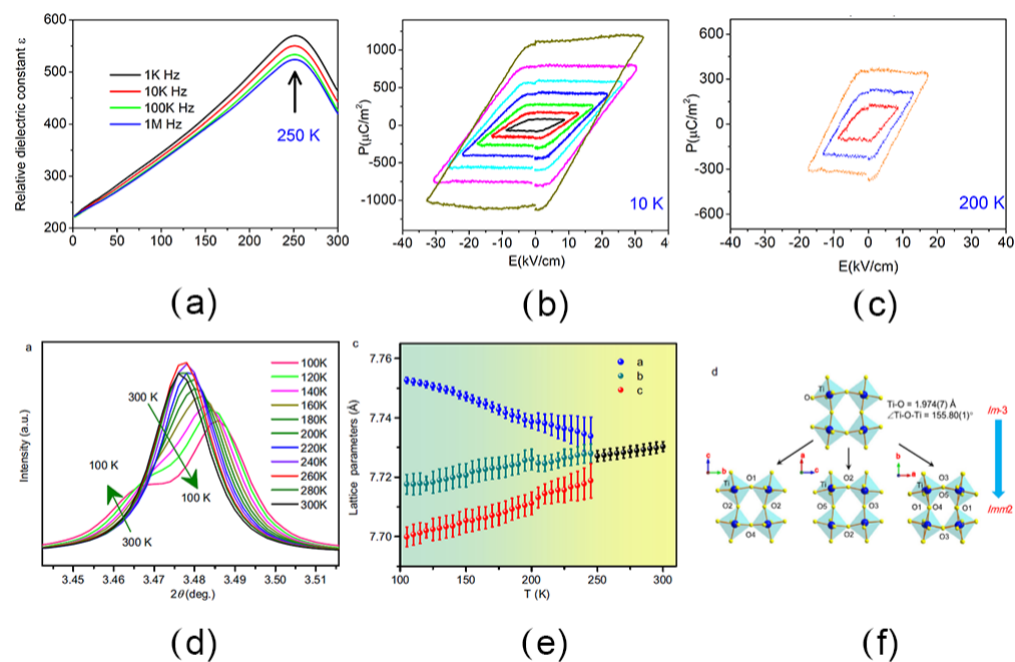


图 2 PHTO 介电和铁电性能(a~c);特征衍射峰、衍射谱、晶格常数随温度的变化和 TiO_6 八面体在结构相变前后变化的示意图(d~f)

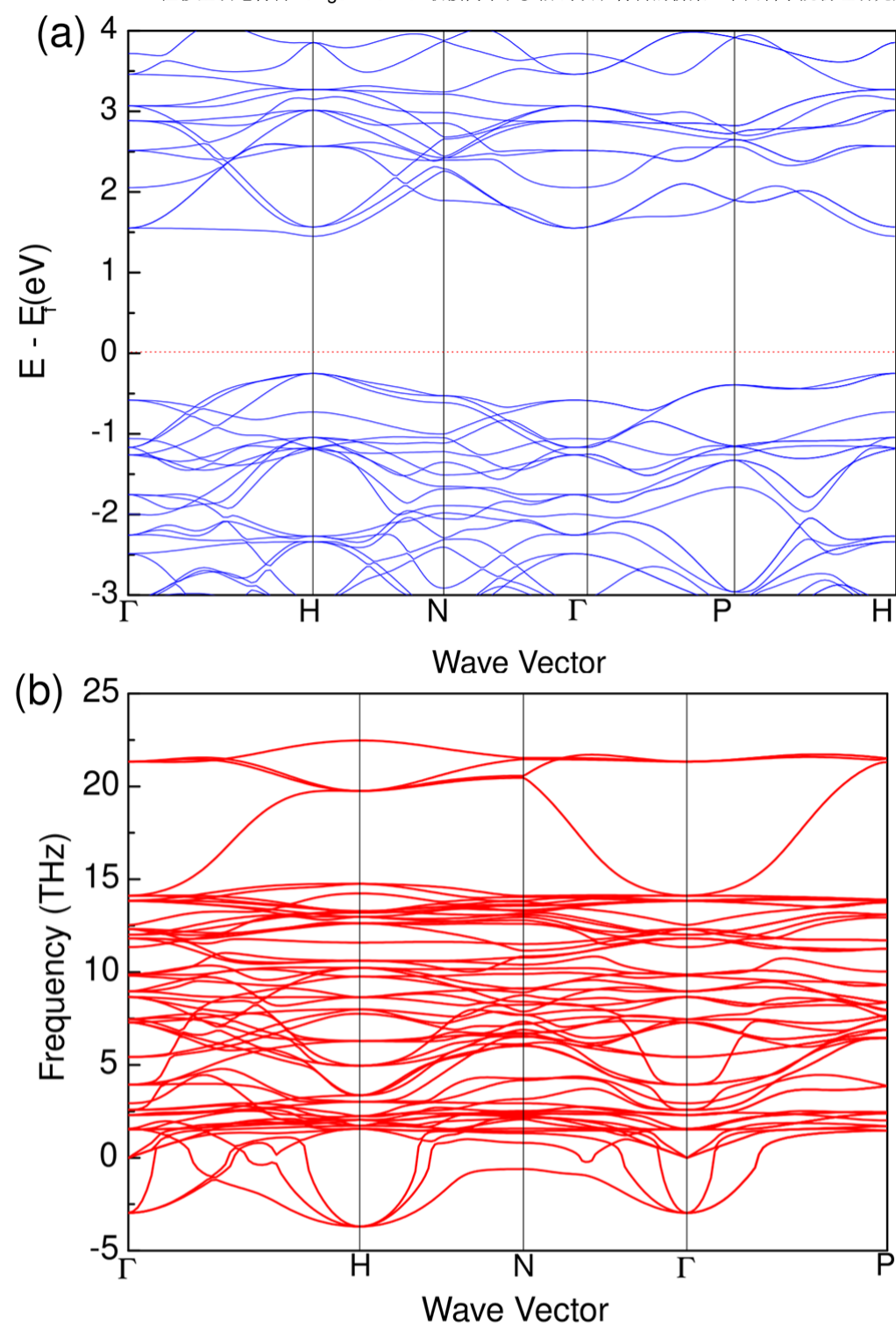


图 3 第一性原理计算得到的 $\text{PbHg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的 (a) 电子能带结构、(b) 声子谱

[Nat. Commun. 12, 747 \(2021\).pdf](#)

[电子所刊](#)
[公开课](#)
[微信](#)
[联系我们](#)
[友情链接](#)
[所长信箱](#)
[违纪违法举报](#)



中国科学院
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

版权所有 © 2015-2021 中国科学院物理研究所 京ICP备05002789号-1 京公网安备1101080082号 主办：中国科学院物理研究所 北京中关村南三街8号 100190