DOI: 10.11858/gywlxb.20230786

Pb 系简单钙钛矿氧化物 $PbMO_3$（M=3*d* 过渡族金属）的高温高压制备及物性研究

于润泽

（北京高压科学研究中心, 北京 100193）

摘要: 系统总结了近十几年利用高压技术制备简单钙钛矿功能氧化物材料 $PbMO_3$（M=3*d* 过渡族金属）及其物性研究方面的进展，重点关注 M 元素变化过程中的晶体结构、电子结构、磁性和电输运性质的演化，以及高压调控下的结构相变、电荷转移和绝缘体金属化等行为，同时也对该领域中一些亟需解决的问题做了展望。

关键词: Pb 系钙钛矿；高压高温；3*d* 过渡族金属氧化物

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

钙钛矿是目前功能材料研究中最重要的结构载体之一，其化学式一般表示为 ABX_3（A 一般为碱金属、碱土金属、主族 Pb/Bi 和 La 系元素；X 一般为阴离子），如图 1 所示。近几十年，凝聚态物理及材料领域最重要的研究体系基本都是以钙钛矿结构为载体，如高温超导[1]、压电[2]、铁电[3]、巨磁阻[4]、太阳能电池[5] 等。钙钛矿结构材料之所以有如此广泛的应用前景，主要是因为 A 位、B 位以及 X 阴离子位可以容纳不同种类的离子，将元素周期表中的元素排列组合可产生成千上万种化合物，这为在钙钛矿体系中探索奇异物理性质和开发新型功能材料提供了诸多可能。

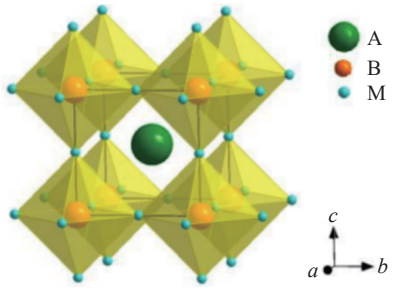


图 1 钙钛矿化合物的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of perovskite compound

Pb/Bi 系列钙钛矿氧化物材料是该体系中的典型代表。作为主族元素的 Pb/Bi 的最外层电子为 $6s^2$，价态可表现为 $Pb^{2+/4+}$或 $Bi^{3+/5+}$，即价态跳跃（valence-skipping）行为[6−7]，在形成化合物时，相应出现了+2/+4 或+3/+5 价态共存现象，表现出了奇异的电荷序。由于 $6s^2$ 孤对电子的作用，Pb/Bi 系化合物很容易出现极化结构，表现为铁电极化等行为。进一步地，如果在 B 位引入磁性离子，则可能出现极化结构和磁性共存，这为寻找磁电耦合材料提供了一种可能。此外，由于 Pb 中的 6*s* 电子轨道非常接近 3*d* 轨道，随着 M 元素原子序数的增加，3*d* 轨道的能级逐渐加深，与 O2*p* 轨道的耦合也逐渐变化，导致 $PbMO_3$ 材料体系中的电荷价态、晶体结构和磁性等均发生系列演化，在外部条件的调控下会出现诸如结构相变、电子相变和电荷转移等奇异的物性[8]。

由于 Pb/Bi 的离子半径相对 B 位的离子半径较大，如 Pb^{2+}和 Bi^{3+}在六配位环境下的离子半径分别为 1.19 和 1.03 Å，远大于 3*d* 过渡族金属元素的离子半径[9]，导致 $(Pb/Bi)MO_3$ 类钙钛矿材料的容忍因子 $t=(r_A+r_O)/[\sqrt{2}(r_B+r_O)]$（$r_A$、$r_B$ 和 r_O 分别表示 A 位、B 位和氧的离子半径）偏大，在常压下不易形成稳

* **收稿日期:** 2023-11-08； **修回日期:** 2023-12-28

基金项目: 国家自然科学基金（22020715）；国家重点研发计划（2023YFA1406000）

作者简介: 于润泽（1980—），男，博士，研究员，主要从事量子功能材料的高压制备和物性调控研究.
E-mail: runze.yu@hpstar.ac.cn

定的钙钛矿结构。作为决定材料性质的一个极为重要的热力学参数，压力对 ABO_3 型氧化物的 A 位和 B 位离子半径会产生不同的压缩效果。一般来说，对 A 位离子半径的压缩效果要优于 B 位离子，即在压力作用下，对 A—O 键长的压缩速率要高于 B—O 键长，因此在一定压力下能够实现与 B—O 键的匹配，从而达到调控容忍因子，最终实现在高压下稳定钙钛矿晶体结构的目的。

本文将基于作者和合作者近十余年的研究成果，同时结合国外相关研究组的工作，对 Pb 基简单钙钛矿氧化物材料的高压制备和物性研究进行较为系统的梳理。Bi 系简单钙钛矿氧化物材料已有较为详细的综述[8]，在此不再赘述。

1　$PbVO_3$ 的高压制备和物性研究

2004～2005 年，Shpanchenko 等[10] 和 Belik 等[11] 陆续报道了高压合成 $PbVO_3$ 钙钛矿材料。该材料表现出与 $PbTiO_3$ 同构的四方晶体结构，如图 2 所示。但是 $PbVO_3$ 钙钛矿材料的 *c*/*a* 轴比约为 1.23，远大于 $PbTiO_3$ 的轴比 1.06[12]，表明 $PbVO_3$ 具有极大的晶体结构畸变，电子价态为 $Pb^{2+}V^{4+}O_3$，电阻测试表现出半导体行为。遗憾的是，由于其轴比较大、电阻率较低，实验上还无法观测到铁电行为，只能认为是一种热释电材料。Belik 等[11] 同时发现在压力作用下这种材料会从四方结构相变为立方结构，并伴随着从半导体到金属的转变。单晶磁性测试发现，这种材料在 180 K 表现出二维反铁磁行为，谬子自旋弛豫/旋转（μSR）测量发现该材料在 43 K 时形成了反铁磁结构[13]。尽管在实验过程中没有发现 $PbVO_3$ 的铁电行为，但是近期通过对其进行电子掺杂以及与其他化合物互掺，在实验上观察到了负热膨胀[14] 和准同型相界（morphotropic phase boundary, MPB）[15] 等性质。

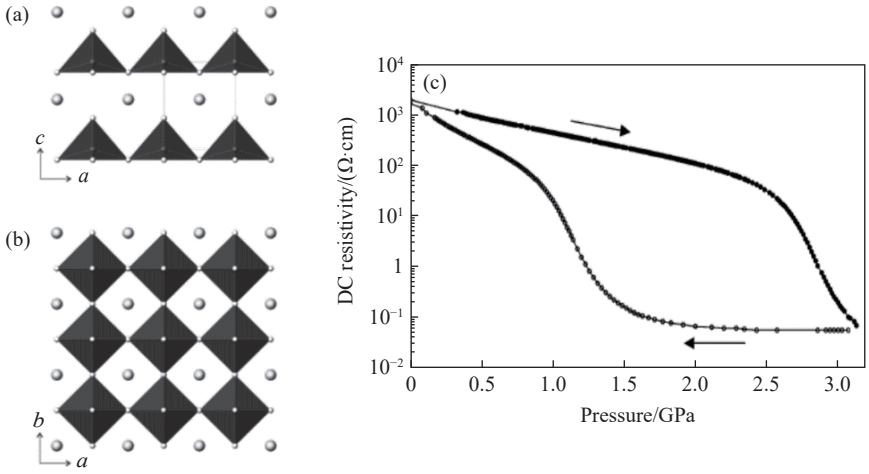


图 2　$PbVO_3$ 的晶体结构[10–11]：(a) 沿 *b* 方向；(b) 沿 *c* 方向；(c) 直流电阻率-压力演化曲线

Fig. 2　Crystal structure of $PbVO_3$[10–11]: (a) along *b* axis; (b) along *c* axis; (c) DC resistivity-pressure evolution curves

2　$PbCrO_3$ 的高压制备和物性研究

早在半个世纪前，科学家们就已经通过高压实验方法合成了 $PbCrO_3$ 化合物，因此 $PbCrO_3$ 并不是一种新材料[16–18]。早期的物性表征研究发现，$PbCrO_3$ 呈现立方构型，是一种磁性为 *G* 型的反铁磁结构，总磁矩 *S*=1，并据此推断出 Cr 的价态为+4，电输运测试表现为半导体行为。在完成初步物性表征的同时，研究者还发现 $PbCrO_3$ 具有一些反常行为。首先，该材料的晶格常数呈反常增大。简单立方钙钛矿中的晶格常数主要由 A 位和 B 位的离子半径决定。在 $PbCrO_3$ 体系中，早期的磁性测试表明，Cr 的价态为+4，理论上讲 Pb 的价态应该为+2。与其同构的 $SrCrO_3$ 相比，尽管在 12 配位情况下 A 位离子半径相近（R^{2+}_{Pb}=1.49 Å，R^{2+}_{Sr}=1.45 Å）[9]，但 $PbCrO_3$ 的晶格常数却比 $SrCrO_3$ 大 4.8%。此外，早期研究发现，其 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）的衍射峰表现出了反常的宽化，在背底上还出现了许多“鼓包”（scattering），提示其中可能包含丰富的短程结构畸变。2010 年，Xiao 等[19] 发现 $PbCrO_3$ 在高压下发生了

等结构相变，并伴随约为 10% 的体积收缩，如图 3 所示，这种现象极为罕见。这些反常行为引起了研究者们的极大兴趣，从 2007 年开始，国际上几个从事高压固态化学研究的课题组围绕着上述问题对该体系开展了一系列深入的研究工作。

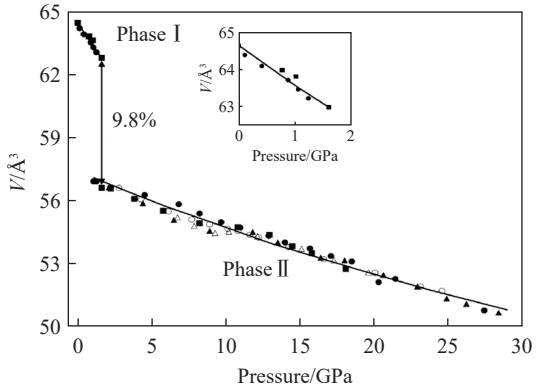


图 3　高压下 $PbCrO_3$ 的巨幅体积收缩[19]

Fig. 3　Large volume collapse of $PbCrO_3$ under high pressure[19]

首先，西班牙马德里大学的 Arévalo-López 等[20]利用高压技术制备了该材料，采用高分辨电子显微镜并结合能量散射型 X 射线荧光光谱仪（EDX），发现材料中的 Pb 位出现了缺位，并且晶体结构表现出远比简单立方结构复杂的微观结构，并据此认为其微观结构来源于 Pb 的缺位。但是，他们的实验存在一个严重的问题，即样品的成分分析并不是基于纯相样品，同时他们也没有解释为什么这个体系会出现反常的晶格常数，以及巨幅压致体积收缩等行为。

2013 年，中国科学院高能物理研究所的 Wu 等[21]做了一些新的尝试。如图 4 所示，他们首次利用 X 射线吸收谱研究了高压下 Cr 元素的价态变化，发现常压下 Cr 的价态应该为 $2Cr^{3+}$+Cr^{6+}，在高压下发生了 Cr^{3+}与 Cr^{6+}之间的电荷转移，并最终全部变成 Cr^{4+}，同时伴随半导体到金属的转变。他们提出，大幅体积收缩可能起源于价态的变化，该工作首次注意到了元素价态在其中的重要作用。为了进一步研究其本征物性，我们通过后处理酸洗法获得了高纯样品，并通过高分辨电子显微镜发现了复杂的微观结构，Pb-Pb 之间的距离分布在 3.8～4.2 Å之间，同时发现纯相样品并不存在 Pb 缺位，排除了复杂的微观结构来源于 Pb 缺位的结论[22]。进一步地，Cheng 等[23]发现样品中存在 $2Cr^{3+}$+Cr^{6+}的电荷分布，在压力作用下发生了电荷转移，最后在高压下全部变成了 Cr^{4+}，同时伴随绝缘体到金属的相变以及巨幅体积收缩，至此给出了一个较为完美的解释。但是，这其中还存在一个问题，关于 Pb 的确切价态，尤其是其在高压下的行为，还没有直接的实验证据。

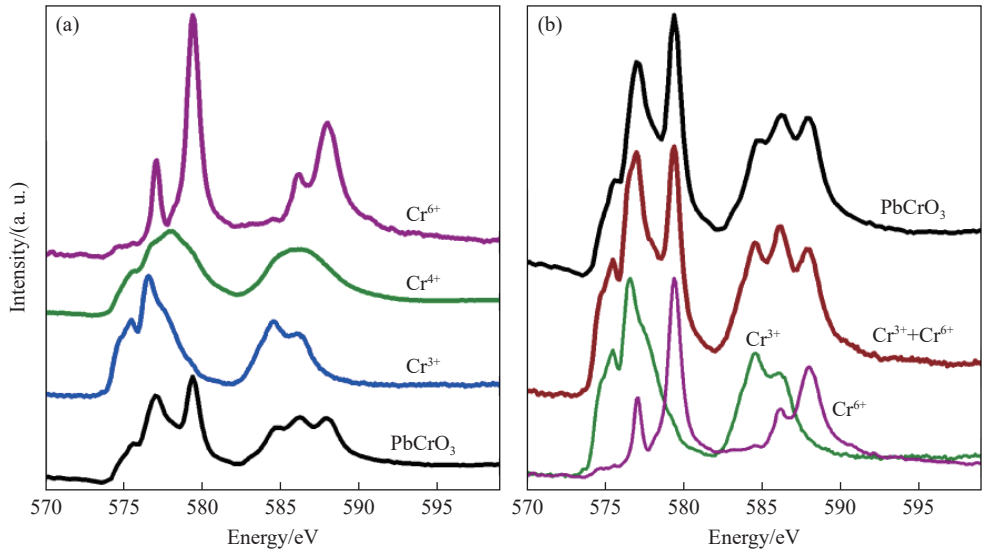


图 4　(a) $PbCrO_3$ 中 Cr-$L_{2,3}$ 的吸收边，(b) $PbCrO_3$ 中 Cr 的 X 射线吸收谱[21]

Fig. 4　(a) Cr- $L_{2,3}$ edge in $PbCrO_3$; (b) X-ray absorption spectra of Cr in $PbCrO_3$[21]

近期，中国科学院物理研究所的 Zhao 等[24]与德国马普所的研究者合作，利用高分辨 X 射线吸收谱详细研究了 $PbCrO_3$ 材料中 Pb 的电子结构以及高压下的演化行为。如图 5 所示，他们通过测量发现，$PbCrO_3$ 中 A 位的 Pb 离子呈现 Pb^{2+}单一价态，而 B 位的 Cr 离子由 6 配位的 Cr^{3+}和 4 配位的 Cr^{6+}按

2∶1 构成，从而使得该材料呈现$Pb^{2+}Cr^{3+}_{2/3}Cr^{6+}_{1/3}O_6$价态分布，进一步证实了 Cheng 等[23] 的研究结果，解释了 $PbCrO_3$ 在常压环境中呈现绝缘性的物理起源。再进一步的压力调控显示，随着压力增加，在绝缘体-金属化相变前后，$PbCrO_3$ 中的 A 位 Pb 离子始终呈现 Pb^{2+}单一价态，如图 6 所示。以上结果表明，$PbCrO_3$ 材料中压力诱导的晶体结构和电子结构的急剧变化来自于压力抑制了 Cr 离子的电荷歧化，导致 $2Cr^{3+}+Cr^{6+}\rightarrow 3Cr^{4+}$电荷价态分布演化。该研究澄清了自 $PbCrO_3$ 材料发现以来的化合价态争议，揭示了其在常压/高压环境下绝缘性和金属化相变构效起源。经过半个世纪的研究，最终给这个极具争议的课题画上了完美的句号。在电子态研究的同时，围绕 $PbCrO_3$ 本征的物性研究也有了新的进展：如 Wang 等[25−26] 通过实验研究了 $PbCrO_3$ 的莫特特性和莫特临界点的巨大黏滞弹性；Han 等[27] 首次在高压下获得了 $PbCrO_3$ 单晶样品。

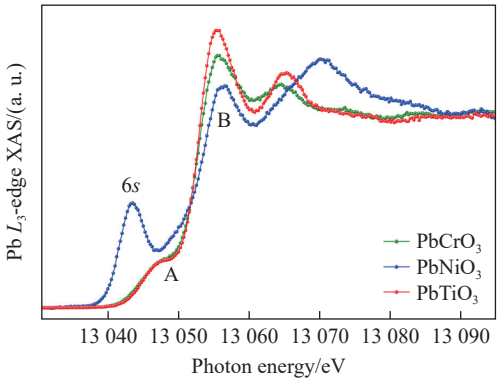


图 5　$PbCrO_3$ 中高分辨 X 射线吸收谱的 Pb-L_3 吸收边[24]

Fig. 5　Pb-L_3 edge of high-resolution X-ray absorption spectra in $PbCrO_3$[24]

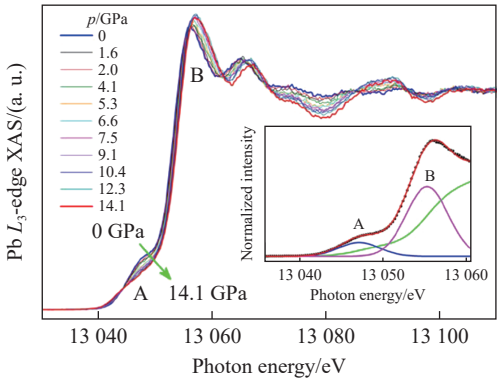


图 6　$PbCrO_3$ 中高分辨 X 射线吸收谱的 Pb-L_3 吸收边随压力的演化[24]

Fig. 6　Pressure dependent Pb-L_3 edge of X-ray absorption spectra in $PbCrO_3$[24]

3　$PbMnO_3$ 的高压制备和物性研究

2002 年，Bougerol 等[28] 在 7.8 GPa 和 880 ℃ 条件下通过高压技术制备了 Pb-Mn-O 三元钙钛矿化合物，分析得出其化学式为 $PbMnO_{2.75}$，晶体为六方钙钛矿（6H）结构，初步确定空间群为 *A*2/*m*。考虑到六方钙钛矿晶体随着合成压力的增大会出现诸如 2H、9R、4H、6H 以及 3C（立方）等结构，Oka 等[29] 进一步研究了不同合成压力下材料的晶体结构及物性。首先，在 8 GPa、1 073 K 条件下制备了样品，分析其空间群为 *C*2/*c*。在磁性测试中，155 K 附近出现了反铁磁结构，但是在低温下的零场冷（ZFC）和场冷（FC）磁性测试曲线并没有重合，表明其在低温下可能出现倾斜的弱铁磁性。进一步提高合成实验的压力，在 15 GPa、1 273 ℃ 条件下，发现样品转变成了四方结构（*P*4/*mmm*），更为重要的是，在四方结构中 *c*/*a* = 1.017，已经非常接近立方钙钛矿结构。磁性测试表明：其在 20 K 左右出现了反铁磁转变，但是该温度明显低于很多具有 Mn^{4+}价态的化合物，如 $SrMnO_3$（233 K）[30] 和 $CaMnO_3$（130 K）[31]。据此，Oka 等[29] 认为这可能是由于样品中存在氧的缺位，出现了 Mn^{3+}所致。根据 Goodenough-Kanamori 法则，e_g 轨道半满情况下容易出现铁磁转变，Mn^{3+}具有$t_{2g}^3e_g^1$电子态，而 Mn^{4+}具有t_{2g}^3电子态，Mn^{3+}和 Mn^{4+}的铁磁耦合打乱了 Mn^{4+}的反铁磁耦合，进而降低了磁转变温度。

此时，与样品相关的很多性质，如实验上能否观察到立方结构、Pb 和 Mn 的电子态以及能否制备无氧缺位的样品等都还没有解决。近期，Li 等[32] 为进一步深入研究这些问题，利用大腔体高温高压合成装置成功制备了 $PbMnO_3$ 钙钛矿材料。高分辨同步辐射 X 射线粉末衍射和光学二次谐波结果表明，$PbMnO_3$ 钙钛矿是空间群为 *P*4/*mmm* 的非极性四方结构而非立方结构，如图 7 所示，这在容忍因子 *t* > 1的钙钛矿体系中极为罕见，同时通过实验证实了 $PbMnO_3$ 钙钛矿是一种非铁电材料。高分辨 X 射线吸收谱结合热重分析显示，$PbMnO_3$ 钙钛矿发生了电荷歧化，其电荷组态为$Pb^{2+}_{0.875}Pb^{4+}_{0.125}Mn^{3+}_{0.25}Mn^{4+}_{0.75}O_3$，

如图 8 所示。一方面，由于在上述同步辐射 X 射线衍射图谱中并未发现超晶格衍射峰，并且结构精修结果表明，Pb 离子和 Mn 离子均具有较大的热振动因子，因此，可以推断不同价态的 Pb 离子和 Mn 离子在晶格中无序排列；另一方面，由于 Mn^{3+}离子受其八面体配位晶体场的影响，产生的晶体场分裂能 Δc 将在一定程度上抑制从 Pb 离子到 Mn 离子的电荷转移，从而导致 $PbMnO_3$ 表现出奇特的电荷分布。

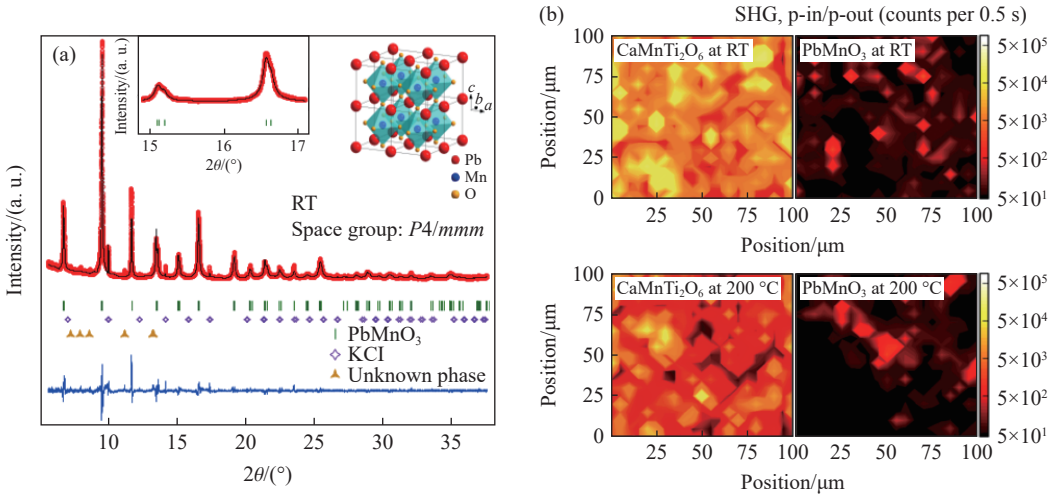


图 7　$PbMnO_3$ 的 (a) 同步辐射 X 射线粉末衍射谱图和 (b) 二次谐波光谱[32]

Fig. 7　(a) Synchrotron X-ray diffraction and (b) second harmonic generation of $PbMnO_3$[32]

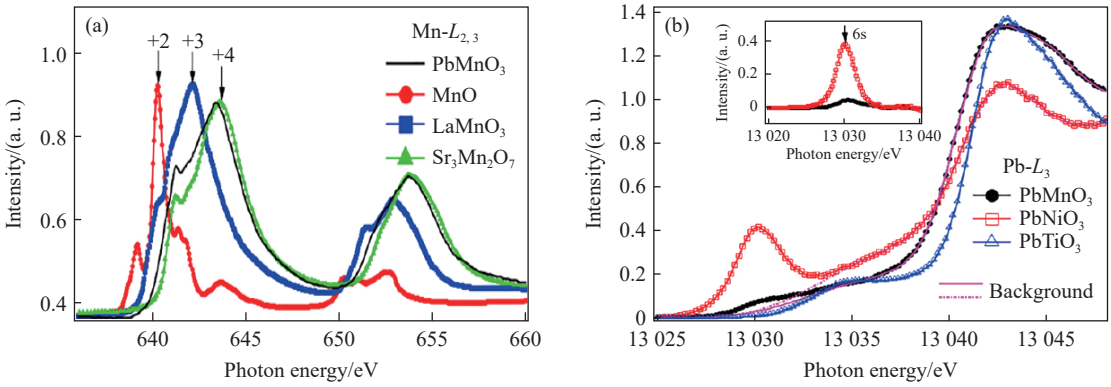


图 8　$PbMnO_3$ 的 X 射线吸收谱：(a) Mn-$L_{2,3}$ 吸收边，(b) Pb-L_3 吸收边[32]

Fig. 8　X-ray absorption spectra in $PbMnO_3$: (a) Mn-$L_{2,3}$ edge, (b) Pb-L_3 edge[32]

进一步的 $PbMnO_3$ 电磁输运特性测量结果表明：(1) 虽然其电阻率表现出绝缘体行为，但与晶界散射无关的室温热电势远小于普通绝缘体。(2) 磁化率显示其在 0.1 T 低磁场作用下发生反铁磁转变，而在 9.0 T 高磁场作用下发生铁磁转变。最为重要的是，Arrott 曲线的高场部分呈现良好的线性关系，且居里温度处的直线反向延长线经过原点，表明该材料具有巡游铁磁性。(3) 同样与晶界散射无关的比热测量证实，低温部分电子贡献较大，较宽的磁转变温区与磁化率结果吻合，如图 9 所示，其中：S 为热电势，c 为比热容，M 为磁化强度，H 为磁场强度，χ 为磁化率。基于密度泛函理论第一性原理计算结果也表明，$PbMnO_3$ 具有铁磁性金属基态。考虑到非本征的电阻率测量可能与晶界散射有关，并不能反映材料的本征物性，因此，可以说 $PbMnO_3$ 是 $PbMO_3$ 体系中唯一的铁磁性金属。

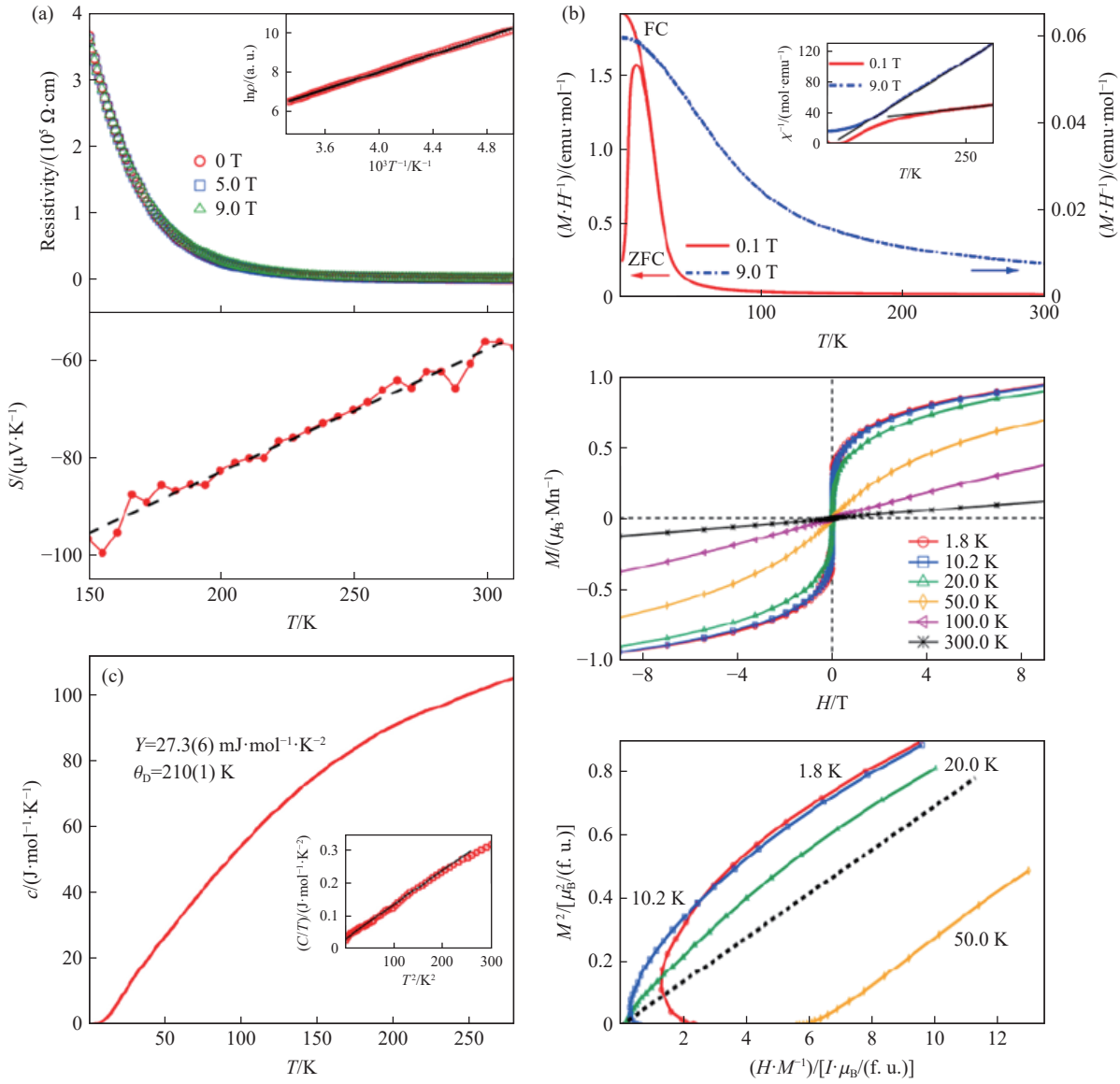


图 9　$PbMnO_3$ 的 (a) 电阻率和热电势、(b) 磁化率和 Arrott 曲线以及 (c) 比热容曲线[32]

Fig. 9　(a) Resistivity and thermoelectric power, (b) magnetization and Arrott plot curves and (c) specific heat curve of $PbMnO_3$[32]

4　$PbFeO_3$ 的高压制备和物性研究

2006 年，日本学习院大学的 Inaguma 教授首先报道了 $PbFeO_3$ 材料，且初步表征其晶体结构为正交结构，具有 $Pb^{2+}_{0.5}Pb^{4+}_{0.5}FeO_3$ 电子态[33]。但是，由于 XRD 衍射峰极为复杂，很多衍射峰都重叠在一起，解析其晶体结构变得极为困难，因此，在接下来的十几年中一直没有进展。笔者早期在日本工作期间就注意到了该材料体系，受限于当时的实验条件一直没有做深入研究。最近，笔者联合中国科学院物理研究所以及日本、德国团队在该课题的研究中取得了突破性进展。

经过大量尝试探索，团队成员获得了制备高质量 $PbFeO_3$ 多晶样品的最佳条件，即合成压力必须高于 8 GPa，加热温度为 1 150 ℃（上下浮动不超过 50 ℃）。高质量样品的合成为下一步的物性研究奠定了坚实的基础。为确定材料的晶体结构及综合物理性质，团队进行了同步辐射 X 射线衍射、X 射线吸收谱、高分辨电子衍射、磁化率、磁化强度、电输运、变温中子衍射等系列实验测试以及基于第一性原理的理论计算。结果表明，$PbFeO_3$ 的 B 位由单一 Fe^{3+} 离子组成，但 A 位由 Pb^{2+} 和 Pb^{4+} 2 种电荷态按 1∶1 比例组合而成。并且，Pb^{2+} 与 Pb^{4+} 在 A 位形成全新的—A—B—B—型层状电荷有序，其中：A 层为

单一 Pb^{2+}, B 层为 75%Pb^{4+}和 25%Pb^{2+}有序组合而成。这种新颖的电荷有序在其他化合物中未曾报道，使得材料形成 $2a_p\times6a_p\times2a_p$ 的超晶胞（a_p 为简立方钙钛矿的晶格常数）。这相当于 A 位为特殊的电荷有序，B 位 Fe^{3+}离子在 A—B 与 B—B 层间形成具有不同对称性的 2 种原子位置，导致 FeO_6 八面体形成不同的各向异性晶体场，如图 10 所示。$PbFeO_3$ 在 600 K 发生倾斜反铁磁自旋有序，自旋取向平行于 *b* 轴，宏观上表现出弱铁磁性。令人意外的是，该材料在高达 418 K 的临界温度时自旋取向发生 90°旋转，随着温度降低形成自旋平行于 *a* 轴的共线反铁磁结构，如图 11 所示。在以往的 Fe 基氧化物中，自旋重取向往往发生在室温以下，且与 A 位稀土离子或者 B 位磁性离子掺杂引入的磁各向异性相关[34–36]。理论计算表明，$PbFeO_3$ 钙钛矿中 A 位特殊的层状电荷有序导致了 B 位 2 种 Fe 位置磁各向异性的竞争，其竞争结果是自旋重取向转变的主要原因。由此可见，层状电荷有序是有效调控自旋取向的一种新机理，$PbFeO_3$ 远高于室温的自旋重取向行为有利于该效应在自旋电子学器件领域的应用[37]。

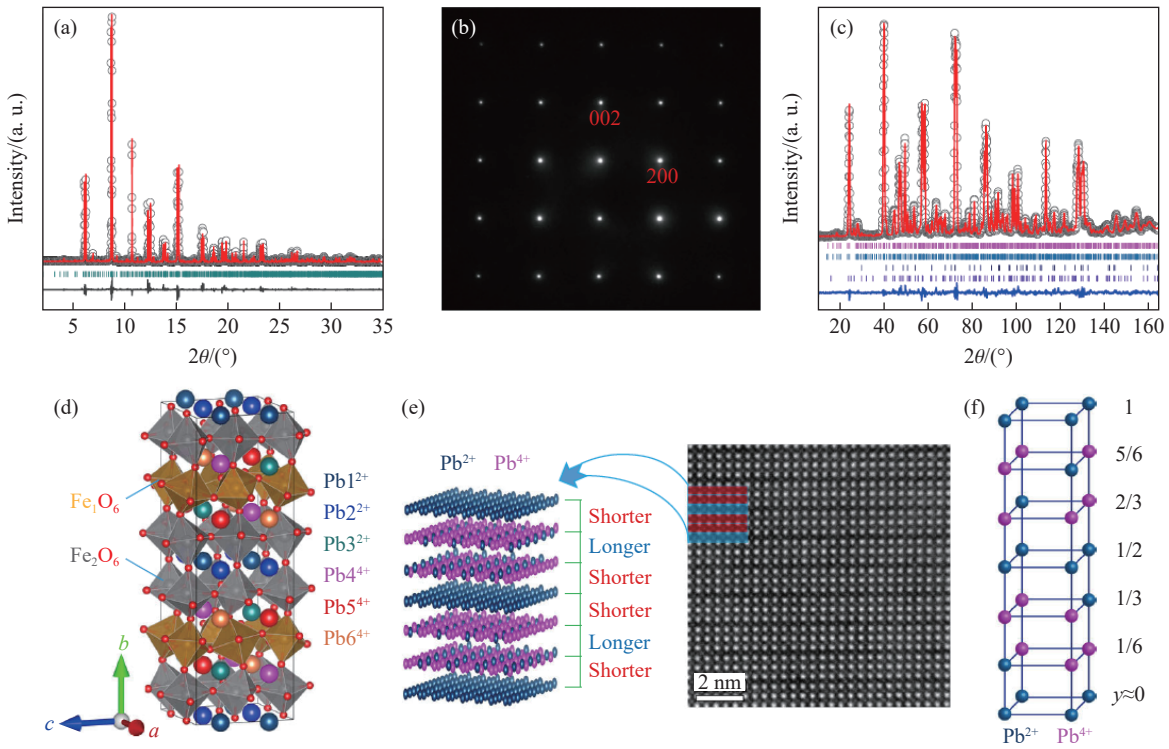
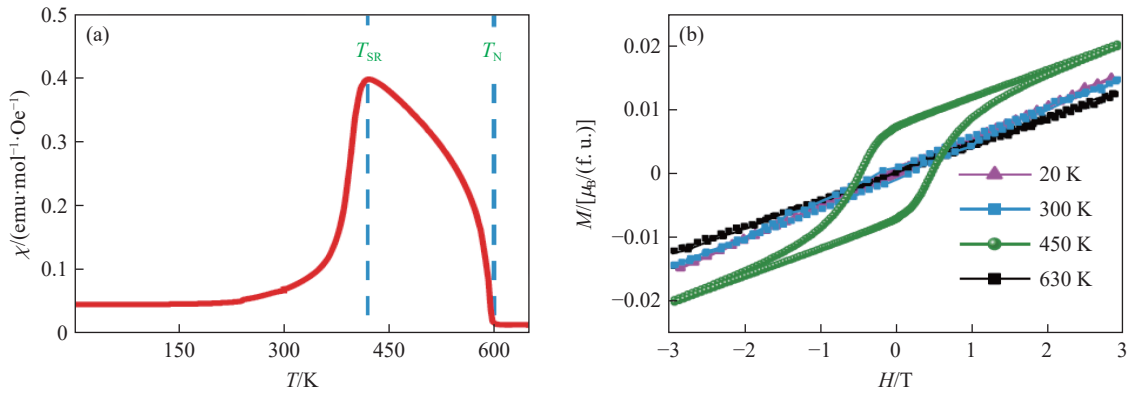


图 10　$PbFeO_3$ 的 (a) 同步辐射 X 射线衍射谱、(b) 电子选区衍射图、(c) 中子衍射谱以及 (d)～(f) 晶体结构和电荷序[37]

Fig. 10　(a) Synchrotron X-ray diffraction pattern, (b) selected electron diffraction, (c) neutron diffraction, (d)–(f) crystal structure and charge order of $PbFeO_3$[37]



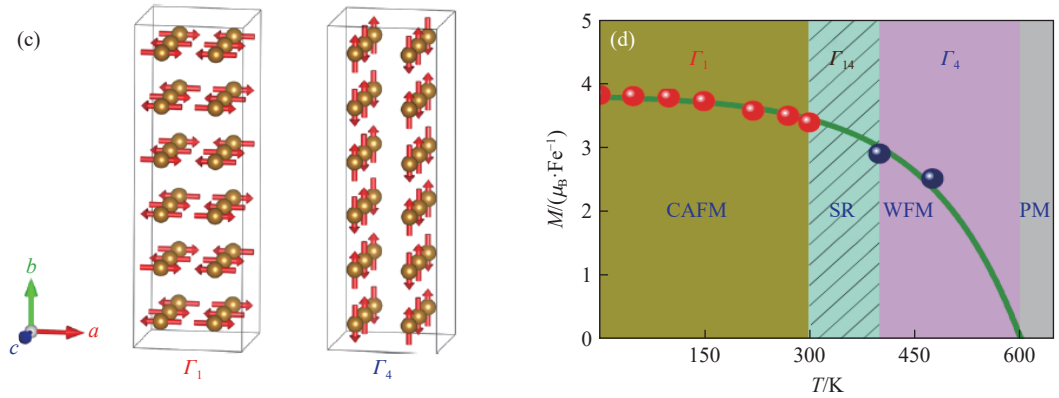


图 11　$PbFeO_3$ 的 (a) 磁化率曲线、(b) 磁滞回线、(c)～(d) 温度诱导的自旋重排[37]

Fig. 11　(a) Magnetic susceptibility, (b) isothermal magnetization loops, (c)−(d) temperature induced spin reorientation of $PbFeO_3$[37]

5　$PbCoO_3$ 的高压制备及物性研究

如果说 $PbFeO_3$ 材料是 $PbMO_3$ 材料研究中的最后一块拼图，那么 $PbCoO_3$ 则是倒数第 2 块拼图。$PbCoO_3$ 材料研究之所以迟迟没有进展，主要是由于其实验条件非常苛刻，需要极高的温度和压力，往往接近实验设备的极限。近期，中国科学院物理研究所的龙有文研究员团队与日本东京工业大学 Azuma 教授团队合作，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及其他物理性质[38]。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。他们对该样品进行了包括单晶 X 射线衍射、中子衍射、电子衍射、X 射线吸收谱、磁化率、磁化强度、电阻、比热容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+}价态分布，而 B 位的 Co 具有 1∶1 盐岩型有序的 Co^{2+}与 Co^{3+}价态分布，并且 Co^{2+}为有磁性的高自旋态（S=3/2），但 Co^{3+}为非磁的低自旋态（S=0）。因此，考虑材料特殊的电荷有序分布，$PbCoO_3$ 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 $Pn\bar{3}$，如图 12(a) 所示。由于 B 位 S=0 的低自旋 Co^{3+}离子与高自旋 Co^{2+}离子的盐岩型有序分布，在磁性上如果只考虑具有 S=3/2 的磁性 Co^{2+}，它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

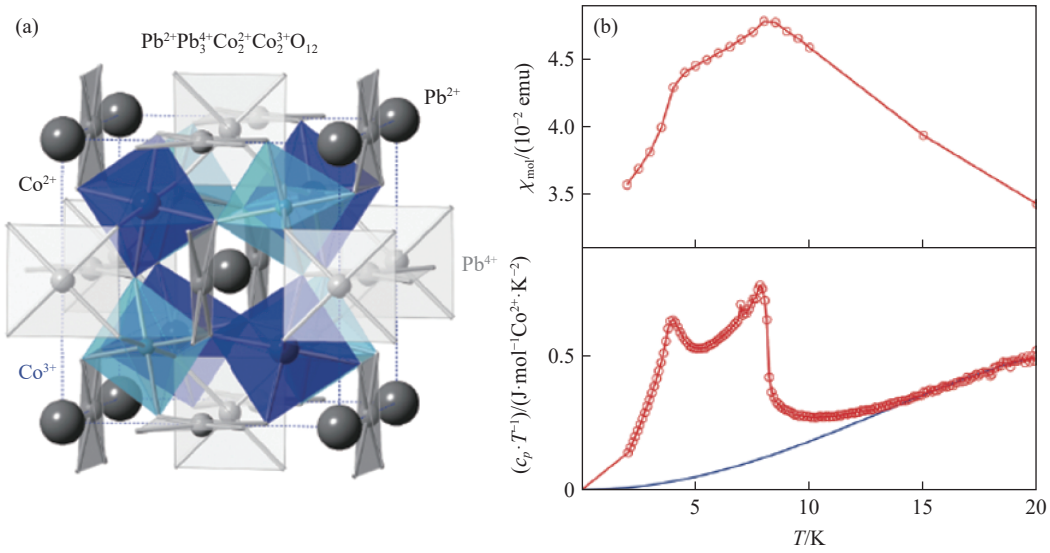


图 12　$PbCoO_3$ 的 (a) 晶体结构、(b) 磁化率和比定压热容（c_p）[38]

Fig. 12　(a) Crystal structure, (b) magnetic susceptibility and constant pressure specific heat capacity (c_p) of $PbCoO_3$[38]

有长程磁有序。然而，有趣的是，$PbCoO_3$（$Pb^{2+}Pb_3^{4+}Co_2^{2+}Co_2^{3+}O_{12}$）在较低温度下展现了 2 个长程反铁磁相变，相变温度大约在 8 和 4 K，这种几何阻挫体系中的反常长程反铁磁有序行为可能与四面体轻微的结构扭曲相关，如图 12(b) 所示。

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相变。基于上述考虑，Liu 等[39] 对该物质开展了原位高压电阻、同步辐射 X 射线衍射、发射光谱、吸收谱以及高压中子等系列测试，发现自旋态与电荷态敏感的压力存在依赖关系。随着压力逐渐增大至 15 GPa，Co^{2+}离子连续由高自旋态转变为低自旋态，如图 13(a) 所示。虽然原位高压往往可以扩展能带宽度、降低电阻，但自旋态的改变使得 $PbCoO_3$ 的电阻随压力增大反常增大。当自旋态转变结束后，低自旋 Co^{2+}离子与反常高价态 Pb^{4+}离子之间发生电荷转移，电荷转移的积累效应导致材料在 20 GPa 附近发生一级晶体结构相变，使材料由原来的立方晶系转变为四方晶系。由于电荷转移破坏了 B 位电荷有序分布，因此当结构相变发生时，材料也伴随着绝缘体-金属化相变。Pb^{4+}-Co^{2+}的电荷转移导致低自旋 Co^{2+}（*S*=1/2）全部转变为绝缘的低自旋 Co^{3+}态（*S*=0），进而在 30 GPa 时引起第 2 次一级晶体结构相变以及再进入的绝缘化行为（金属-绝缘体转变）。这也使得自旋态与电荷转移两种电子相变首次在单相材料中被同时发现，并且导致晶格、电荷、自旋、轨道等多个自由度的急剧改变，如图 13(b) 所示。

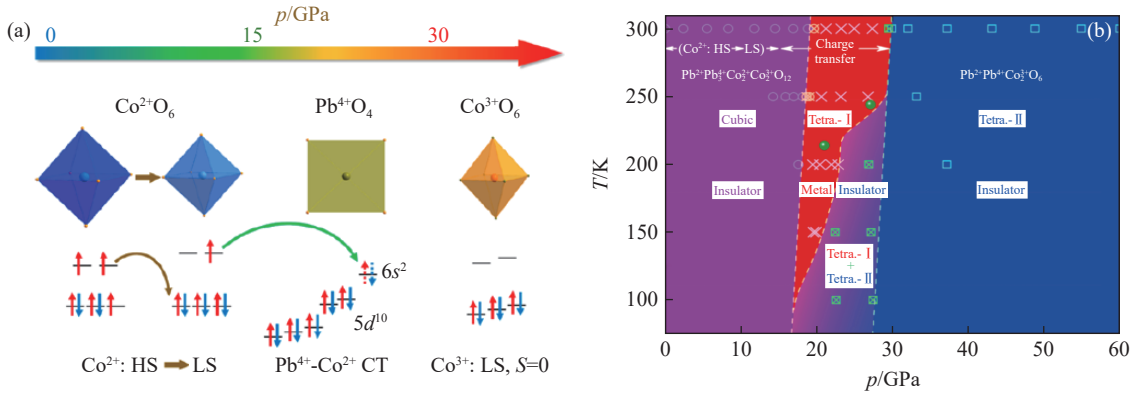


图 13　(a) $PbCoO_3$ 中自旋和价态随压力的演化，(b) $PbCoO_3$ 的压力温度相图[38]

Fig. 13　(a) Schematic view of the origin of pressure induced spin state transition and charge transfer in $PbCoO_3$; (b) pressure and temperature dependent phase diagram of $PbCoO_3$[38]

6　$PbNiO_3$ 的高压制备和物性研究

与前面介绍的几种 Pb 系钙钛矿材料不同，$PbNiO_3$ 的实验制备和结构解析难度并不大。日本学习院大学的 Inaguma 教授利用高温高压实验手段在 3 GPa、1 073 K 条件下制备了具有 *Pnma* 结构的正交钙钛矿 $PbNiO_3$，发现在常压下退火能够使其很快转变为更低对称性的 $LiNbO_3$（*R*3*c*）结构，如图 14 所示。X 射线光电子能谱（XPS）测试发现其电子态为 $Pb^{4+}Ni^{2+}O_3$。磁性测试表明，这 2 种材料都表现为反铁磁性，转变温度分别为 225 和 205 K；电阻测试表明，2 种结构的 $PbNiO_3$ 均表现为半导体行为。从 $PbNiO_3$ 的研究可以发现，由于 Pb^{4+}相对 Ni^{2+}的离子半径较小，导致其容忍因子已接近钙钛矿成相的下限，因此，在常压条件下退火就能转变为对称性更低的铌酸锂结构[40]。

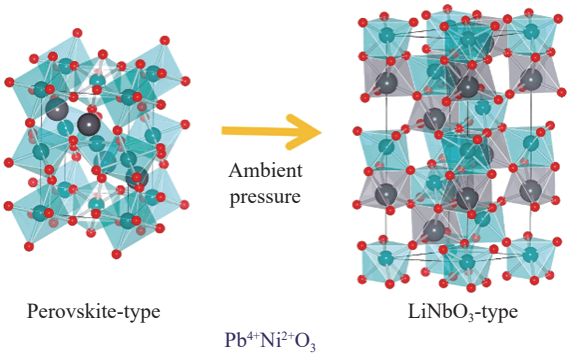


图 14　$PbNiO_3$ 的晶体结构及其温度诱导的结构相变[40]

Fig. 14　Crystal structure and temperature induced structure phase transition of $PbNiO_3$[40]

7　结　论

$PbMO_3$（M=3*d* 过渡族金属）随着 M 元素原子序数、*d* 轨道能级深度的逐渐增加，其晶体结构、电子态、磁性和电输运性质表现出一系列演化行为，同时这些行为在高压调制下还出现了结构相变、电荷转移和绝缘体-金属相变等诸多奇异的性质，如图 15 所示。此外，由于 3*d* 元素关联特性较强，可以将其界定为一种较为典型的关联材料研究体系，用以验证与关联体系相关的计算方法。目前，该材料体系中还有 2 种元素（Zn 和 Cu）的钙钛矿或衍生结构没有通过实验合成出来。笔者曾经尝试合成含 Zn 的铅系过渡族金属氧化物，但只在 6 GPa 压力条件下得到铌酸锂结构的 $ZnPbO_3$[41]，同时高压衍射实验发现在高压下 $ZnPbO_3$ 可以转化为正交钙钛矿结构，因此能否在更高压力下直接利用高温高压技术合成钙钛矿结构尚需进一步证实。尝试合成 $PbCuO_3$ 的探索过程中发现，在现有实验范围内只能得到一个阳离子反占位极为严重的烧绿石晶体结构，并且在 15 GPa 左右条件下还没有出现新的结构。从 $PbCoO_3$ 的研究经验看，在较低压力下可以合成 A/B 位反占位严重的烧绿石结构[42]，在更高压力温度下才转变成钙钛矿结构，因此，在更高压力下合成 $PbCuO_3$ 钙钛矿结构还是极有希望的，这也是该体系研究中接下来需要努力的方向。

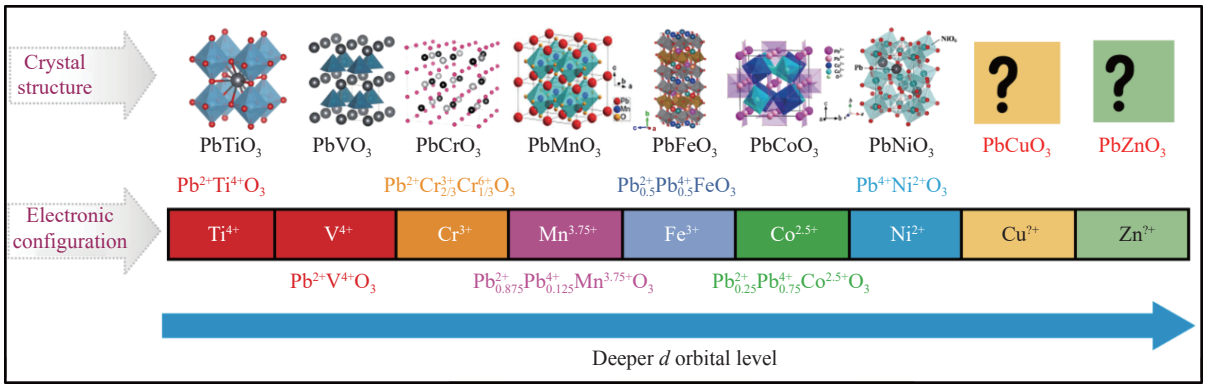


图 15　$PbMO_3$ 系列钙钛矿材料的晶体结构和电子态的演化示意图

Fig. 15　Schematic diagram of crystal and electronic configuration of $PbMO_3$ series compounds

感谢中国科学院物理研究所赵建发、刘哲宏、叶旭斌、龙有文和靳常青研究员以及北京理工大学李翔教授等在本文写作中给予的大力支持和帮助。

参考文献：

[1] HIKAMI S, MATSUDA Y. High T_C superconductors of the perovskite structure oxides [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1987, 26(Suppl 3-2): 1027.

[2] ZHENG T, WU J G, XIAO D Q, et al. Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials [J]. Progress in Materials Science, 2018, 98: 552–624.

[3] ITOH M, HAMASAKI Y, TAKASHIMA H, et al. Chemical design of a new displacive type ferroelectric [J]. Dalton Transactions, 2022, 51(7): 2610–2630.

[4] WU J, LYNN J W, GLINKA C J, et al. Intergranular giant magnetoresistance in a spontaneously phase separated perovskite oxide [J]. Physical Review Letters, 2005, 94(3): 037201.

[5] FU Q X, TANG X L, HUANG B, et al. Recent progress on the long-term stability of perovskite solar cells [J]. Advanced Science, 2018, 5(5): 1700387.

[6] HASE I, YANAGISAWA T. Electronic states of valence-skipping compounds [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2008, 108: 012011.

[7] MATSUURA H, MUKUDA H, MIYAKE K. Valence skipping phenomena, charge Kondo effect, and superconductivity [J].

AAPPS Bulletin, 2022, 32(1): 30.

[8] AZUMA M, HOJO H, OKA K, et al. Functional transition metal perovskite oxides with $6s^2$ lone pair activity stabilized by high-pressure synthesis [J]. Annual Review of Materials Research, 2021, 51: 329–349.

[9] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(5): 751–767.

[10] SHPANCHENKO R V, CHERNAYA V V, TSIRLIN A A, et al. Synthesis, structure, and properties of new perovskite $PbVO_3$ [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(17): 3267–3273.

[11] BELIK A, AZUMA M, SAITO T, et al. Crystallographic features and tetragonal phase stability of $PbVO_3$, a new member of $PbTiO_3$ family [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(2): 269–273.

[12] LEIST T, GRANZOW T, JO W, et al. Effect of tetragonal distortion on ferroelectric domain switching: a case study on La-doped $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(1): 014103.

[13] OKA K, YAMADA I, AZUMA M, et al. Magnetic ground-state of perovskite $PbVO_3$ with large tetragonal distortion [J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47(16): 7355–7359.

[14] PAN Z, NISHIKUBO T, SAKAI Y, et al. Observation of stabilized monoclinic phase as a “bridge” at the morphotropic phase boundary between tetragonal perovskite $PbVO_3$ and rhombohedral $BiFeO_3$ [J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(8): 3615–3620.

[15] YAMAMOTO H, IMAI T, SAKAI Y, et al. Colossal negative thermal expansion in electron-doped $PbVO_3$ perovskites [J]. Angewandte Chemie International Edition 2018, 57(27): 8170−8173.

[16] ROTH W L, DEVRIES R C. Crystal and magnetic structure of $PbCrO_3$ [J]. Journal of Applied Physics, 1967, 38(3): 951–952.

[17] CHAMBERLAND B L, MOELLER C W. A study on the $PbCrO_3$ perovskite [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1972, 5(1): 39–41.

[18] DEVRIES R C, ROTH W L. High-pressure synthesis of $PbCrO_3$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1968, 51(2): 72–75.

[19] XIAO W S, TAN D Y, XIONG X L, et al. Large volume collapse observed in the phase transition in cubic $PbCrO_3$ perovskite [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences the United States of America, 2010, 107(32): 14026–14029.

[20] AREVALO-LOPEZ Á M, ALARIO-FRANCO M Á. On the structure and microstructure of “$PbCrO_3$” [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(11): 3271–3279.

[21] WU M, ZHENG L R, CHU S Q, et al. Pressure-induced valence change and semiconductor-metal transition in $PbCrO_3$ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(40): 23274–23278.

[22] YU R Z, HOJO H, WATANUKI M, et al. Melting of Pb charge glass and simultaneous Pb-Cr charge transfer in $PbCrO_3$ as the origin of volume collapse [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(39): 12719–12728.

[23] CHENG J G, KWEON K E, LARREGOLA S A, et al. Charge disproportionation and the pressure-induced insulator-metal transition in cubic perovskite $PbCrO_3$ [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2015, 112(6): 1670–1674.

[24] ZHAO J F, HAW S C, WANG X, et al. Stability of the Pb divalent state in insulating and metallic $PbCrO_3$ [J]. Physical Review B, 2023, 107(2): 024107.

[25] WANG S M, ZHU J L, ZHANG Y, et al. Unusual Mott transition in multiferroic $PbCrO_3$ [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2015, 112(50): 15320–15325.

[26] WANG S M, CHEN J, WU L S, et al. Giant viscoelasticity near Mott criticality in $PbCrO_3$ with large lattice anomalies [J]. Physical Review Letters, 2022, 128(9): 095702.

[27] HAN Y X, WANG S M, LIU Y J, et al. Synthesis of single-crystal perovskite $PbCrO_3$ through a new reaction route at high pressure [J]. High Pressure Research, 2018, 38(2): 136–144.

[28] BOUGEROL C, GORIUS M F, GREY I E. $PbMnO_{2.75}$—a high-pressure phase having a new type of crystallographic shear structure derived from perovskite [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 169(1): 131–138.

[29] OKA K, AZUMA M, HIRAI S, et al. Pressure-induced transformation of 6H hexagonal to 3C perovskite structure in $PbMnO_3$ [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(5): 2285–2288.

[30] CHMAISSEM O, DABROWSKI B, KOLESNIK S, et al. Relationship between structural parameters and the Néel temperature in $Sr_{1-x}Ca_xMnO_3$($0<\sim x<\sim 1$) and $Sr_{1-y}Ba_yMnO_3$ ($y<\sim 0.2$) [J]. Physical Review B, 2001, 64(13): 134412.

[31] WOLLAN E O, KOFHLER W C. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type

compounds [(1–*x*)La, *x*Ca]MnO_3 [J]. Physical Review Journals Archive, 1955, 100(2): 545.

[32] LI X, HU Z W, CHO Y, et al. Charge disproportionation and complex magnetism in a $PbMnO_3$ perovskite synthesized under high pressure [J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(1): 92–101.

[33] TSUCHIYA T, SAITO S, YOSHIDA M, et al. High-pressure synthesis of a novel $PbFeO_3$ [J]. MRS Online Proceedings Library, 2006, 988: 9880916.

[34] WHITE R L. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites [J]. Journal of Applied Physics, 1969, 40(3): 1061–1069.

[35] LI E Y, FENG Z J, KANG B J, et al. Spin switching in single crystal $PrFeO_3$ and spin configuration diagram of rare earth orthoferrites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 811: 152043.

[36] ZHAO H J, ÍÑIGUEZ J, CHEN X M, et al. Origin of the magnetization and compensation temperature in rare-earth orthoferrites and orthochromates [J]. Physical Review B, 2016, 93(1): 014417.

[37] YE X B, ZHAO J F, DAS S, et al. Observation of novel charge ordering and spin reorientation in perovskite oxide $PbFeO_3$ [J]. Nature Communications, 2021, 12: 1917.

[38] SAKAI Y, YANG J Y, YIN Y Z, et al. A-site and B-site charge orderings in an *s*-*d* level controlled perovskite oxide $PbCoO_3$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(12): 4574–4581.

[39] LIU Z H, SAKAI Y, YANG J Y, et al. Sequential spin state transition and intermetallic charge transfer in $PbCoO_3$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(12): 5731–5741.

[40] INAGUMA Y, TANAKA K, TSUCHIYA T, et al. Synthesis, structural transformation, thermal stability, valence state, and magnetic and electronic properties of $PbNiO_3$ with perovskite- and $LiNbO_3$-Type Structures [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(42): 16920–16929.

[41] YU R Z, HOJO H, MOZOGUCHI T, et al. A new $LiNbO_3$-type polar oxide with closed-shell cations: $ZnPbO_3$ [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118: 094103.

[42] YANG J Y, DAI J H, LIU ZH, et al. High-pressure synthesis of the cobalt pyrochlore oxide $Pb_2Co_2O_7$ with large cation mixed occupancy [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(19): 11676–11680.

High Pressure Synthesis and Physical Properties Investigation of Pb-Based Simple Perovskite Oxides $PbMO_3$ (M=3*d* transition metals)

YU Runze

（*Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research*, *Beijing* 100193, *China*）

Abstract: In this paper, we reviewed the recent progress on the high-pressure synthesis of Pb-based simple perovskite compounds $PbMO_3$ (M=3*d* transition metals) and the investigation on their physical properties, mainly focusing on the M dependent crystal structure, electronic configuration, magnetism, transport properties, pressure induced structure phase transition, charge transfer and insulator to metal transitions. We also gave a comment on the unresolve problems in this system.

Keywords: Pb-based perovskite; high pressure high temperature; 3*d* transition metal oxides