DOI: 10.11858/gywlxb.20230784

铜基稀土过渡金属钙钛矿 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）的高压合成

孙 浩[1], 叶鹏达[2], 刘雨微[1], 金美玲[1], 李 翔[1]

（1. 北京理工大学物理学院, 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081;
2. 北京理工大学机电学院, 精工书院, 北京 100081）

摘要: 在高温高压条件下, 利用自主设计加工的 Walker 型高压组件合成新型铜基稀土过渡金属钙钛矿 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）。结构精修结果表明: $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 0.4$）具有菱方结构, 空间群为 $R\bar{3}c$; 当 $0.5\leqslant x\leqslant 0.7$ 时, 该体系表现出 $R\bar{3}c$ 菱方结构与 *Pnma* 正交结构共存的混合相; 进一步增加 Nd 的掺杂比例, 当 $0.8\leqslant x\leqslant 1$ 时样品具有单一的 *Pnma* 正交结构。获得了 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）的完整结构相图, 为深入研究稀土-3*d* 过渡金属氧化物的磁性、金属-绝缘体相变等物性演化规律提供了新的材料选项。

关键词: 高压合成; 铜基稀土-3*d* 过渡金属氧化物; 金属绝缘体相变

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

具有钙钛矿结构的稀土-3*d* 过渡金属氧化物 RMO_3（R 为稀土, M 为 3*d* 过渡金属）因表现出诸如多铁性[1−3]、高温超导[4]、巨磁阻效应[5] 等奇异的物性而一直备受关注。从晶体结构来看, 3*d* 过渡金属阳离子 M 与氧离子形成共角连接的 MO_6 八面体, 稀土阳离子 R 位于 MO_6 八面体的空隙中间。这种结构不仅可以容纳多种不同离子半径的稀土和过渡金属阳离子, 造成 MO_6 八面体的扭转和倾斜, 而且还允许氧离子空位存在有序或无序排列。从电子结构来看, 随着过渡金属阳离子 3*d* 价电子和稀土阳离子 4*f* 价电子的排布变化, 考虑到电子间的强关联库仑相互作用, 系统的轨道序和磁基态将发生显著改变。因此, 稀土-3*d* 过渡金属钙钛矿中存在结构、电荷、轨道和自旋多个量子自由度之间的相互耦合和竞争, 为研究结构与物性的构效关系提供了绝佳平台。

在钙钛矿结构中, 用几何结构容忍因子 $t\equiv d_{\mathrm{R-O}}/\left(\sqrt{2}d_{\mathrm{M-O}}\right)$ 描述结构的晶格畸变, 其中 $d_{\mathrm{R-O}}$ 和 $d_{\mathrm{M-O}}$ 分别表示稀土阳离子和过渡金属阳离子与配位氧离子之间的键长。实验发现, 稀土-3*d* 过渡金属氧化物 RMO_3 的钙钛矿结构通常在 $1-\delta\leqslant t\leqslant 1$ 时保持稳定[6]。在高压作用下, 体系将倾向于对称性更高的结构, 从而减小晶格体积、增大物质密度。一方面, 对于 $t<1-\delta$ 的低对称非钙钛矿结构, 其八面体在高压下扭转或畸变减弱, 将导致晶格对称性提高, 进而转变为钙钛矿结构; 另一方面, 对于 $t>1$ 的类钙钛矿共面变形体, 由于在压力作用下 R−O 键比 M−O 键更易压缩, 使得 *t* 因子在高压下逐渐减小并趋近于 1, 最终成为钙钛矿结构。因此, 高压可极大拓宽钙钛矿结构稳定存在的范围, 在合成新型钙钛矿材料方面具有独特优势。

* **收稿日期:** 2023-11-08; **修回日期:** 2023-12-30

基金项目: 国家自然科学基金（12174025, 11904020）

作者简介: 孙 浩（1995—）, 男, 博士研究生, 主要从事极端高压条件下凝聚态物理研究.
E-mail: haosun@bit.edu.cn

通信作者: 金美玲 (1988—), 女, 博士, 主要从事极端高压条件下凝聚态物理研究.
E-mail: jinml@bit.edu.cn

李 翔（1985—）, 男, 博士, 教授, 主要从事极端高压条件下凝聚态物理研究.
E-mail: xiangli@bit.edu.cn

然而，过去关于稀土-3*d* 过渡金属钙钛矿 RMO_3 的研究主要集中在过渡金属钒基[7−9]、铬基[10−12]、锰基[3, 13−14]、铁基[15−17]、钴基[18−20] 和镍基[21−23] 体系，对铜基稀土钙钛矿 $RCuO_3$ 的探索非常缺乏。其中一个主要原因是，含有反常高价态 Cu^{3+}的钙钛矿 $RCuO_3$ 需要在超高氧压下合成，使得该体系的样品制备异常困难。虽然 $LaCuO_3$ 可在 5.0 GPa 高压下合成[24] 且已被广泛研究，但是随着稀土离子 R 半径的进一步减小，$RCuO_3$ 钙钛矿结构的几何容忍因子 t 变得更小，因此需要更高压力条件才能合成。Zhou 等[25] 在 1 600 ℃、6.5 GPa 的高温高压条件下合成了一系列 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 0.6$）固溶体，并系统研究了该体系的结构和物性演化规律，其中 $LaCuO_3$ 表现出金属性和增强的泡利顺磁性。Chen 等[26] 在 15.0 GPa 高压下合成出正交结构的钙钛矿 $NdCuO_3$ 样品，样品呈现绝缘体行为，但尚未系统研究其物性。以上结果表明，随着 Nd^{3+}的掺杂浓度提高，$La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0.7\leqslant x\leqslant 1$）需要更高的合成压力，同时由于其 σ^*带逐渐变窄，将成为 Cu^{3+}单价钙钛矿体系中研究电子从巡游向局域渡越的关键材料。

为此，本研究将利用自主设计的高压组件，在 Walker 型二级推进压机上探索在最佳压力和温度条件下合成新型铜基稀土钙钛矿 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）样品，并通过精修 X 射线衍射谱图获得详细的结构相图，为进一步研究压力对其晶格结构和电子结构的调控规律提供实验依据。

1　实验技术

1.1　前驱体制备

将 La_2O_3、Nd_2O_3（Macklin 公司，纯度 99.9%）在 900 ℃ 条件下预烧 12 h，去除水分和附着气体；将预烧过的 La_2O_3、Nd_2O_3 和 CuO 粉末（Aladdin 公司，纯度 99.9%）按照 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）的化学计量比混合均匀，研磨 30 min 以上；将混合粉末放入坩埚中，在马弗炉上于 1 000 ℃ 烧结 20 h，获得 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 0.4$）样品的前驱体；将研磨均匀的原料放入球磨机，以 55 Hz 频率高速球磨 12 h，获得 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0.5\leqslant x\leqslant 1$）样品的前驱体。高能球磨可以制造纳米级微观结构，使原料具有更小的粒径和更窄的粒度分布，促进其在非常规条件下发生反应[27−28]，从而降低制备高浓度掺杂 Nd^{3+}样品的反应压力和温度条件。

1.2　高压高温制备

如图 1 所示，本研究通过在高温下分解 $KClO_4$ 产生氧气并封装在密闭金筒中提供高氧压环境[29]，利用 Walker 型二级推进压机在高温高压条件下合成高质量的 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）样品。

首先，自主设计加工了 Walker 型高压组件，通过建立组件尺寸、强度与压力的关系模型，优化其尺寸精度、材料强度和受力结构。通过在压机中对特定的压力标定材料加压，测量其电阻随外部油压的变化曲线[30−34]，获得样品压强与外部油压的对应关系。每套组件由传压介质八面体（主要成分为氧化镁）、铬酸镧、氮化硼、铂筒、金箔、钼片和热电偶组成，其中热电偶放置在样品中心处，用来标定样品中心的反应温度。通过压力和温度校准，该高压组件可实现的最高压强和温度分别达到 25 GPa 和 1 300 ℃。

在此基础上，将样品的前驱体粉末冷压成圆柱体置于金箔筒中，并在样品两端装填近似等量的 $KClO_4$ 粉末，$KClO_4$ 粉末与前驱体粉末的体积比约为 1∶2，保证加热过程中释放过量的氧气与样品充分反应减少氧空位。合成 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）样品所需的优化压力和温度条件见表 1。实验结果表明，随着 Nd^{3+}离子掺杂浓度的提高，$La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0.7\leqslant x\leqslant 1$）需要更高的合成压力。

1.3　样品表征与精修

将合成的样品研磨 30 min，用去离子水清洗 3 遍以上去除 KCl 杂质，利用 Bruker D8 Advance X 射线粉末衍射仪（PXRD，X 射线波长 λ=1.540 56 Å）在衍射角度为 20°～100°、步长为 0.02°条件下测量 PXRD 数据，通过 Fullprof 软件对 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）的 PXRD 谱图进行 Rietveld 精修，获取晶体结构信息[35]。

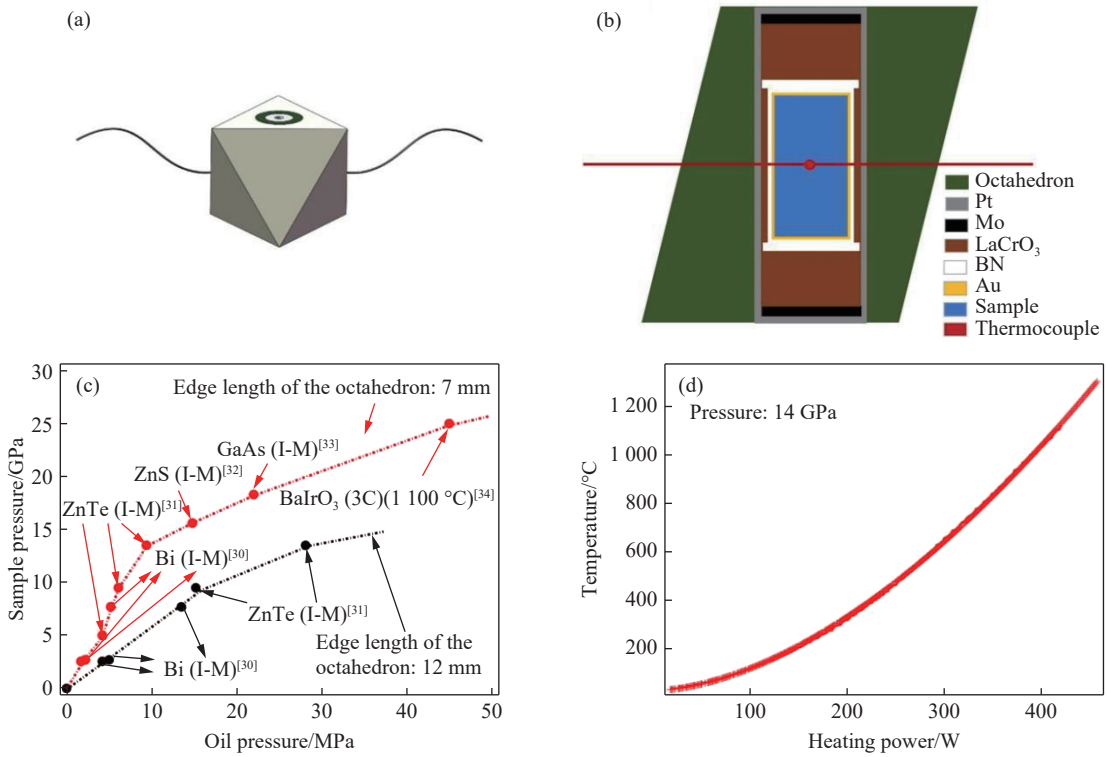


图 1　(a) 高压合成组件侧面图; (b) 高压合成组件剖面图; (c) 高压合成组件的校压曲线; (d) 高压合成组件在 14 GPa 下的标温曲线

Fig. 1　(a) Side view of the high-pressure assembly; (b) sectional drawing of the high-pressure assembly; (c) pressure calibration of high-pressure assembly; (d) temperature calibration of high-pressure assembly under 14 GPa

表 1　$La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）样品合成的压力和温度优化条件

Table 1　Pressure and temperature conditions of synthesizing $La_{1-x}Nd_xCuO_3$ ($0\leqslant x\leqslant 1$)

Sample	Pressure/GPa	Temperature/℃	Time/min
$LaCuO_3$	6	1 000	30
$La_{0.9}Nd_{0.1}CuO_3$	6	1 000	30
$La_{0.8}Nd_{0.2}CuO_3$	6	1 000	30
$La_{0.7}Nd_{0.3}CuO_3$	10	1 000	30
$La_{0.6}Nd_{0.4}CuO_3$	10	1 000	30
$La_{0.5}Nd_{0.5}CuO_3$	10	1 000	30
$La_{0.4}Nd_{0.6}CuO_3$	10	1 000	30
$La_{0.3}Nd_{0.7}CuO_3$	14	1 000	30
$La_{0.2}Nd_{0.8}CuO_3$	14	1 000	30
$La_{0.1}Nd_{0.9}CuO_3$	14	1 000	30
$NdCuO_3$	14	1 000	30

2　实验结果和讨论

图 2 显示了 $LaCuO_3$、$La_{0.5}Nd_{0.5}CuO_3$、$La_{0.2}Nd_{0.8}CuO_3$ 和 $NdCuO_3$ 的 PXRD 数据精修结果，其他更多组分的 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）结构精修结果见表 2，其中：R_P、R_{WP}、Chi2 为精修品质因子。

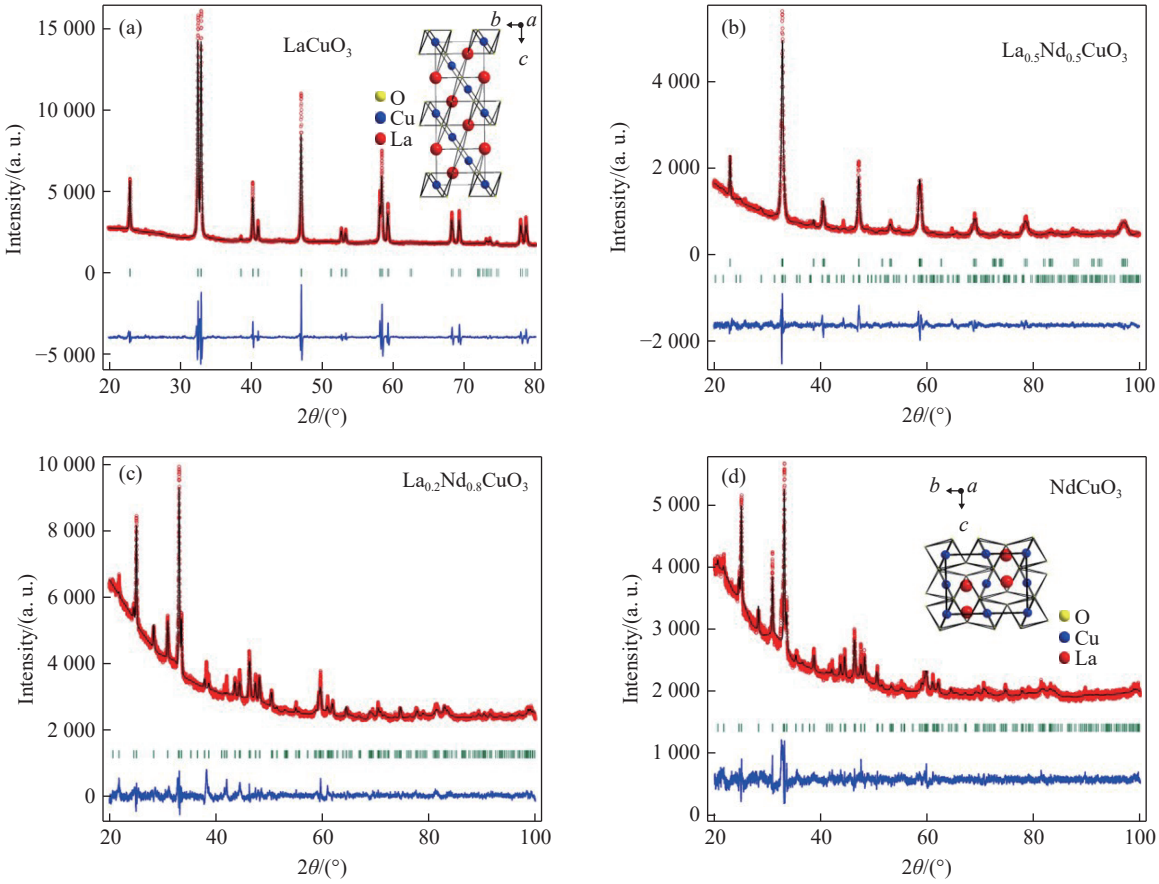


图 2　(a) $LaCuO_3$、(b) $La_{0.5}Nd_{0.5}CuO_3$、(c) $La_{0.2}Nd_{0.8}CuO_3$ 和 (d) $NdCuO_3$ 的 PXRD Rietveld 精修谱图

Fig. 2　Rietveld refinement of PXRD patterns of (a) $LaCuO_3$, (b) $La_{0.5}Nd_{0.5}CuO_3$, (c) $La_{0.2}Nd_{0.8}CuO_3$ and (d) $NdCuO_3$

表 2　$La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）的晶格参数

Table 2　Structural parameters of $La_{1-x}Nd_xCuO_3$ ($0\leqslant x\leqslant 1$)

Sample	Space group	Lattice parameters/Å	R_P/%	R_{WP}/%	Chi2
$LaCuO_3$	$R\bar{3}c$	a=b=5.497 6(6), c=13.206 2(9)	3.05	5.59	7.01
$La_{0.9}Nd_{0.1}CuO_3$	$R\bar{3}c$	a=b=5.497 6(9), c=13.191 7(5)	1.45	1.92	1.10
$La_{0.8}Nd_{0.2}CuO_3$	$R\bar{3}c$	a=b=5.498 8(9), c=13.173 2(7)	1.25	1.68	0.79
$La_{0.7}Nd_{0.3}CuO_3$	$R\bar{3}c$	a=b=5.496 1(1), c=13.162 5(7)	1.91	2.73	2.48
$La_{0.6}Nd_{0.4}CuO_3$	$R\bar{3}c$	a=5.493 3(9), c=13.132 6(6)	2.41	4.14	7.09
$La_{0.5}Nd_{0.5}CuO_3$	Phase 1: $R\bar{3}c$ (36.43%)	a=b=5.462 7(1), c=13.298 8(9)	4.23	5.85	2.42
	Phase 2: *Pnma* (63.57%)	a=6.182 1(1), b=7.359 7(8), c=5.431 8(7)	4.23	5.85	2.42
$La_{0.4}Nd_{0.6}CuO_3$	Phase 1: $R\bar{3}c$ (43.49%)	a=b=5.457 1(7), c=13.298 2(1)	1.25	1.68	0.79
	Phase 2: *Pnma* (56.51%)	a=6.501 5(2), b=7.655 2(6), c=5.335 4(4)	1.25	1.68	0.79
$La_{0.3}Nd_{0.7}CuO_3$	Phase 1: $R\bar{3}c$ (44.42%)	a=b=5.454 2(6), c=13.319 1(9)	3.76	4.81	1.43
	Phase 2: *Pnma* (55.58%)	a=6.318 9(6), b=7.273 6(7), c=5.370 6(8)	3.76	4.81	1.43
$La_{0.2}Nd_{0.8}CuO_3$	*Pnma*	a=6.319 7(8), b=7.240 8(1), c=5.356 1(1)	7.75	9.92	2.20
$La_{0.1}Nd_{0.9}CuO_3$	*Pnma*	a=6.304 5(3), b=7.242 1(7), c=5.346 2(9)	1.54	2.24	1.66
$NdCuO_3$	*Pnma*	a=6.303 9(2), b=7.217 6(2), c=5.333 4(5)	1.72	2.48	1.42

$LaCuO_3$ 具有空间群为$R\bar{3}c$的菱方结构，而 $NdCuO_3$ 具有空间群为 *Pnma* 的正交结构，与之前报道[24, 26]一致。随着 Nd^{3+}掺杂浓度的增加，当 x 为 0.5、0.6、0.7 时，样品中存在$R\bar{3}c$菱方结构与 *Pnma* 正交结构共存的情况。这一结果与之前 Zhou 等[25] 报道的 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 0.6$）保持菱方结构的结论不同，考虑可能与样品合成的压力和温度条件有关。进一步增大固溶体中 Nd^{3+}的掺杂浓度，发现样品在 $x\geqslant 0.8$ 时完全转变为 *Pnma*正交结构，并具有较大的晶胞参数和晶格畸变。

基于以上结果，绘制了 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）体系随 Nd^{3+}掺杂浓度变化的结构相图，如图 3 所示。该体系是 Cu^{3+}的单价钙钛矿，包含一个半填充的 σ^*窄带。$LaCuO_3$ 在低温下表现出金属行为[36]。随着 Nd^{3+}掺杂增加，σ^*的带宽将逐渐变窄，因此可在该材料中系统研究巡游 σ^*电子向局域 *e* 电子的渡越行为。与之类似的镍基 $RNiO_3$ 氧化物体系中，随着稀土离子半径的减小，在 $PrNiO_3$ 与 $NdNiO_3$ 之间发生了从金属到反铁磁绝缘体的一级相变，Ni－O 键长和 Ni－O－Ni 键角的变化与巡游 σ^*电子向局域 *e* 电子的渡越密切相关[37]。之前的报道并未在 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 0.6$）样品中发现金属-绝缘体相变[25]。由于 $NdCuO_3$ 表现出绝缘体行为[26]，后续可在具有更高 Nd^{3+}掺杂浓度的 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0.7\leqslant x\leqslant 1$）样品中探索电子临界行为和磁性转变。

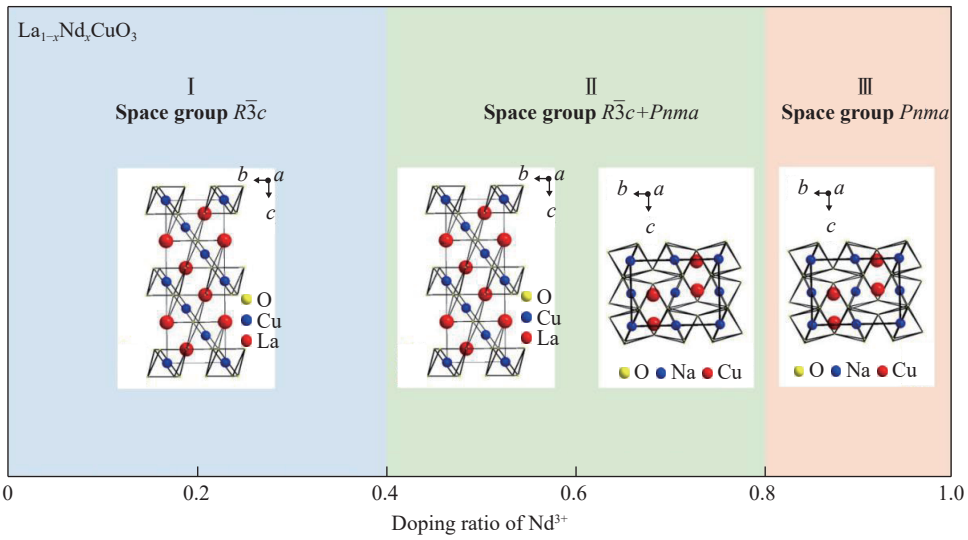


图 3　$La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）的结构相图

Fig. 3　Structural phase diagram of $La_{1-x}Nd_xCuO_3$ ($0\leqslant x\leqslant 1$)

3　结　论

通过自主设计加工的 Walker 型高压组件，实现了 1 300 ℃、25 GPa 的高温高压合成条件。在此基础上，成功合成了 $La_{1-x}Nd_xCuO_3$（$0\leqslant x\leqslant 1$）系列样品，并对其进行了详细的结构研究。实验结果表明：当 x 在 0～0.4 范围内时，样品具有$R\bar{3}c$菱方结构的单相；当 x 为 0.5、0.6、0.7 时，样品具有$R\bar{3}c$菱方结构与 *Pnma* 正交结构共存的混合相；而当 x 在 0.8～1.0 范围内时，样品具有 *Pnma* 正交结构的单相。该体系为深入研究 Cu^{3+}单价钙钛矿的结构和物性演化规律提供了材料基础。

参考文献：

[1] FIEBIG M, LOTTERMOSER T, FRÖHLICH D, et al. Observation of coupled magnetic and electric domains [J]. Nature, 2002, 419(6909): 818–820.

[2] WU J G, WANG J. Multiferroic behavior of $BiFeO_3$–$RTiO_3$ (Mg, Sr, Ca, Ba, and Pb) thin films [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(2): 026101.

[3] DONG S, YU R, YUNOKI S, et al. Double-exchange model study of multiferroic $RMnO_3$ perovskites [J]. The European

Physical Journal B, 2009, 71(3): 339–344.

[4] KHARE N. Handbook of high-temperature superconductor electronics [M]. New York: Marcel Dekker, 2003.

[5] VON HELMOLT R, WECKER J, HOLZAPFEL B, et al. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ ferromagnetic films [J]. Physical Review Letters, 1993, 71(14): 2331–2333.

[6] GOODENOUGH J B, ZHOU J S. Orbital ordering in orthorhombic perovskites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(23): 2394–2405.

[7] MARTÍNEZ-LOPE M J, ALONSO J A, RETUERTO M, et al. Evolution of the crystal structure of RVO_3 (R=La, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) perovskites from neutron powder diffraction data [J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47(7): 2634–2640.

[8] KUMARI S, PAUL S, RAJ S. Electronic structure of RVO_3 (R=La and Y): effect of electron (*U*) and exchange (*J*) correlations [J]. Solid State Communications, 2017, 268: 20–25.

[9] SAGE M H. Orbital, charge and magnetic order of RVO_3 perovskites [D]. Groningen: University of Groningen, 2006.

[10] SINGH K D, PANDIT R, KUMAR R. Effect of rare earth ions on structural and optical properties of specific perovskite orthochromates; $RCrO_3$ (R=La, Nd, Eu, Gd, Dy, and Y) [J]. Solid State Sciences, 2018, 85: 70–75.

[11] ZVEZDIN A K, GAREEVA Z V, CHEN X M. Multiferroic order parameters in rhombic antiferromagnets $RCrO_3$ [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2021, 33(38): 385801.

[12] SIBANDA E T. Structural, magnetic and electronic properties of rare-earth based chromium oxides [D]. Johannesburg: University of Johannesburg, 2023.

[13] ALONSO J A, MARTÍNEZ-LOPE M J, CASAIS M T, et al. Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in $RMnO_3$ perovskites (R=Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): a neutron diffraction study [J]. Inorganic Chemistry, 2000, 39(5): 917–923.

[14] KAJIMOTO R, MOCHIZUKI H, YOSHIZAWA H, et al. R-dependence of spin exchange interactions in $RMnO_3$ (R=rare-earth ions) [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2005, 74(9): 2430–2433.

[15] WARSHI M K, MISHRA V, SAGDEO A, et al. Structural, optical and electronic properties of $RFeO_3$ [J]. Ceramics International, 2018, 44(7): 8344–8349.

[16] NAKHAEI M, KHOSHNOUD D S. Structural, magnetic, and electrical properties of $RFeO_3$ (R=Dy, Ho, Yb & Lu) compounds [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(11): 14286–14300.

[17] SINGH N, RHEE J Y, AULUCK S. Electronic and magneto-optical properties of rare-earth orthoferrites $RFeO_3$ (R= Y, Sm, Eu, Gd and Lu) [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2008, 53(2): 806–811.

[18] ALONSO J A, MARTíNEZ-LOPE M J, DE LA CALLE C, et al. Preparation and structural study from neutron diffraction data of $RCoO_3$ (R=Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) perovskites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(16): 1555–1560.

[19] ITOH M, HASHIMOTO J, YAMAGUCHI S, et al. Spin state and metal-insulator transition in $LaCoO_3$ and $RCoO_3$ (R=Nd, Sm and Eu) [J]. Physica B: Condensed Matter, 2000, 281/282: 510–511.

[20] WANG W R, XU D P, SU W H, et al. Raman active phonons in $RCoO_3$ (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, and Dy) perovskites [J]. Chinese Physics Letters, 2005, 22(9): 2400.

[21] ZHOU J S, GOODENOUGH J B, DABROWSKI B. Exchange interaction in the insulating phase of $RNiO_3$ [J]. Physical Review Letters, 2005, 95(12): 127204.

[22] FERNÁNDEZ-DÍAZ M, ALONSO J A, MARTÍNEZ-LOPE M, et al. Charge disproportionation in $RNiO_3$ perovskites [J]. Physica B: Condensed Matter, 2000, 276/278: 218–221.

[23] FREELAND J W, VAN VEENENDAAL M, CHAKHALIAN J. Evolution of electronic structure across the rare-earth $RNiO_3$ series [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2016, 208: 56–62.

[24] KARPPINEN M, YAMAUCHI H, ITO T, et al. High-pressure synthesis and thermal decomposition of $LaCuO_3$ [J]. Materials Science and Engineering: B, 1996, 41(1): 59–62.

[25] ZHOU J S, ARCHIBALD W, GOODENOUGH J B. Approach to Curie-Weiss paramagnetism in the metallic perovskites $La_{1-x}Nd_xCuO_3$ [J]. Physical Review B, 2000, 61(5): 3196–3199.

[26] CHEN B H, WALKER D, SUARD E, et al. High pressure synthesis of $NdCuO_{3-\delta}$ perovskites ($0\leqslant\delta\leqslant 0.5$) [J]. Inorganic Chemistry, 1995, 34(8): 2077–2083.

[27] YU J B, LI Z H, SU W K. Synthesis of quinolines by N-Deformylation and aromatization via solvent-free, high-speed ball milling [J]. Synthetic Communications, 2013, 43(3): 361–374.

[28] XU W H, LI C Y. Efficient synthesis of cucurbiturils and their derivatives using mechanochemical high-speed ball milling

(HSBM) [J]. High Performance Polymers, 2021, 33(5): 509–518.

[29] HOSSEINI S G, POURMORTAZAVI S M, HAJIMIRSADEGHI S S. Thermal decomposition of pyrotechnic mixtures containing sucrose with either potassium chlorate or potassium perchlorate [J]. Combustion and Flame, 2005, 141(3): 322–326.

[30] HUSBAND R J, O'BANNON E F, LIERMANN H P, et al. Compression-rate dependence of pressure-induced phase transitions in Bi [J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 14859.

[31] SOYKAN C, ÖZDEMIR KART S. Structural, mechanical and electronic properties of ZnTe polymorphs under pressure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 529: 148–157.

[32] CHEN X R, LI X F, CAI L C, et al. Pressure induced phase transition in ZnS [J]. Solid State Communications, 2006, 139(5): 246–249.

[33] SUZUKI T, YAGI T, AKIMOTO S. Precise determination of transition pressure of GaAs [C]//22nd High Pressure Conference. 1981.

[34] CHENG J G, ISHII T, KOJITANI H, et al. High-pressure synthesis of the $BaIrO_3$ perovskite: a Pauli paramagnetic metal with a Fermi liquid ground state [J]. Physical Review B, 2013, 88(20): 205114.

[35] YOUNG R A. The Rietveld method [M]. Oxford: International Union of Crystallography, 1993.

[36] BRINGLEY J F, SCOTT B A, LA PLACA S J, et al. Structure and properties of the $LaCuO_{3-\delta}$ perovskites [J]. Physical Review B, 1993, 47(22): 15269.

[37] ZHOU J S, GOODENOUGH J B, DABROWSKI B. Transition from Curie-Weiss to enhanced Pauli paramagnetism in $RNiO_3$ (R=La, Pr, … Gd) [J]. Physical Review B, 2003, 67(2): 020404.

High-Pressure Synthesis of Copper-Based Rare-Earth Perovskite $La_{1-x}Nd_xCuO_3$ ($0\leqslant x\leqslant 1$)

SUN Hao[1], YE Pengda[2], LIU Yuwei[1], JIN Meiling[1], LI Xiang[1]

（1. *Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement*, *School of Physics*, *Beijing Institute of Technology*, *Beijing* 100081, *China*;
2. *Jing Gong College*, *School of Mechatronical Engineering*, *Beijing Institute of Technology*, *Beijing* 100081, *China*）

Abstract: The copper-based rare-earth perovskites $La_{1-x}Nd_xCuO_3$($0\leqslant x\leqslant 1$) have been synthesized in the two-stage Walker-type high-pressure apparatus. The refined crystal structure results revealed that $La_{1-x}Nd_xCuO_3$ ($0\leqslant x\leqslant 0.4$) adopts a rhombohedral structure with the space group $R\bar{3}c$. When $0.5\leqslant x\leqslant 0.7$, a mixed phase with both $R\bar{3}c$ rhombohedral and *Pnma* orthorhombic structures was observed in the system. With a further increase in Nd^{3+} doping, the system exhibits a single *Pnma* orthorhombic phase when x=0.8, 0.9 and 1. A comprehensive structural phase diagram of $La_{1-x}Nd_xCuO_3$ ($0\leqslant x\leqslant 1$) was established in this study, providing a new material platform for investigating the magnetic properties, metal-insulator transitions, and other physical property evolutions in rare-earth 3*d* transition metal oxides.

Keywords: high-pressure synthesis; copper-based rare-earth 3*d* transition metal oxides; metal-insulator transitions