

压力诱发的反常有序-无序相变研究获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/9686.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

高压是研制具备特殊性能新材料的重要手段，高压能够合成许多在常规条件无法形成的新结构，并在常压下以亚稳相存在。高压在自然界广泛存在，比如天体内部就处于高压状态，研究压力有关的物质态是认识自然界实体物质的重要前提。钙钛矿结构是功能材料的重要结构载体，也是地球内部占比最大的地幔物质的主要结构形态，对高压科学具有特殊意义。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实验室靳常青团队长期开展类钙钛矿新材料的高压研制，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), *PNAS* 105, 7115(2008), *PNAS* 116, 12156 (2019))。

有序-无序转变一直是材料科学的前沿和难点，材料中原子有序度可以直接决定晶体结构、稳定性、磁性、热导、电导、弹性模量等性能参量，对材料性能有着极为重要的影响。人们通常利用温度和组分调控材料的有序度，作为独立于温度、组分的热力学变量，压力对材料有序-无序转变的作用同样显著。

近期，靳常青团队在高压合成的B位双钙钛矿结构功能材料研究上取得新进展。对于已知的大部分材料，压力将

增加结构配位数，并且趋向于使

材料有序化。B位双钙钛矿 (A_2BBO_6

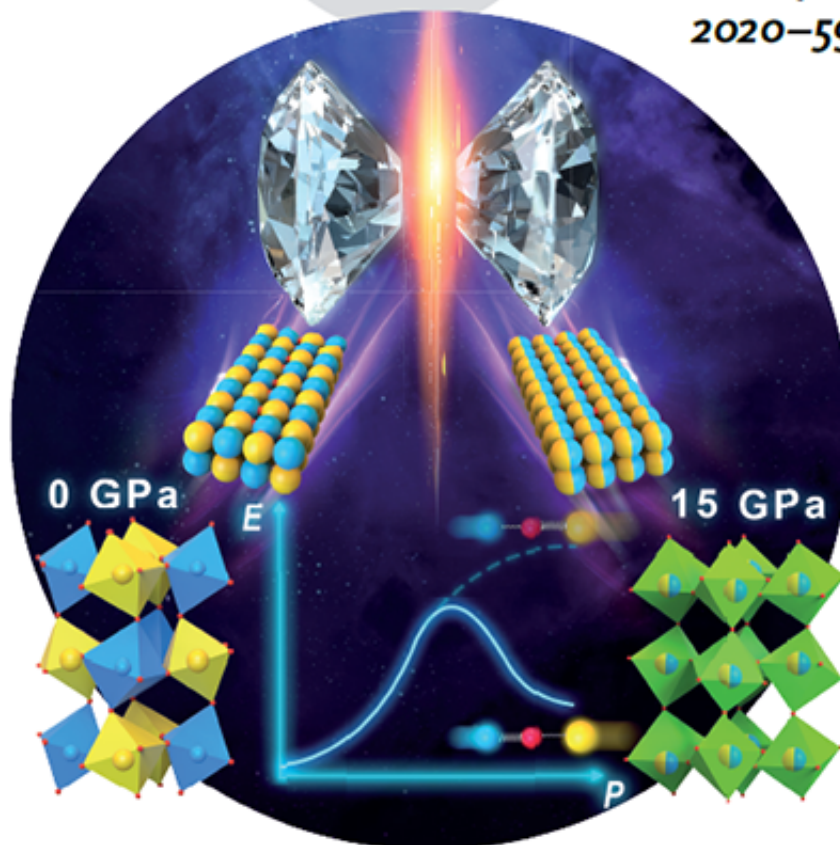
) 中B位由同比例的两种离子 (BB) 填充，前人在双钙钛矿材料中仅有压力增加B位有序度的报道，对于此现象的解释是B位的无序化会增加晶胞体积，使得无序结构在高压下无法稳定存在。

靳常青团队副研究员邓正与博士李文敏、赵建发运用高压技术成功研制了B位有序双钙钛矿新材料 Y_2CoIrO_6

，首次发现合成压力导致的B位无序化相变。通过尝试不同合成压力条件，他们发现随着合成压力上升，双钙钛矿新材料 Y_2CoIrO_6 的B位离子表现为低压有序、中压部分有序、直至15GPa(1GPa~1万大气压)完全无序。出现无序的压力恰好相当于上地幔和下地幔的边界，这个边界是地幔形成钙钛矿结构的分水岭，下地幔充满钙钛矿结构的矿物。同时，有序向无序转变引发了材料的磁性由长程亚铁磁性演化为短程类自旋玻璃态。他们发现，这种反常的压力诱导无序化现象的主要原因是：B位两种离子化学键强度（即轨道杂化的程度）在高压条件形成独特组合形态，导致无序结构拥有较小的晶胞体积。这一结论得到了热力学模型和理论计算的支持。

相关研究成果发表在近期的《德国应用化学》上 (*Angewandte Chemie-International* 59, 8240(2020))，入选热点和封面论文，封面亮点导读强调“这种与化学直觉相反的现象促使人们重新认识固态科学中的压力效应”。该研究工作获得美国Rutgers大学教授Greenblatt、Kotliar、物理所研究员禹日成等多个团队的密切合作。该工作得到科技部(2018YFA03057001, 2017YFB0405703)、国家自然科学基金委(11921004, 11820101003, 11974407)和中科院青促会(2020007)等的支持。

A Journal of the German Chemical Society
Angewandte
GDCh
International Edition **Chemie**
www.angewandte.org
2020–59/21



Chemical intuition ...

... tells us that pressure increases ordering in most known materials. The discovery of pressure-induced disorder in the double perovskites Y_2CoIrO_6 and Y_2CoRuO_6 , which is reported by Z. Deng, C.-J. Kang, C. Jin, M. Greenblatt, and co-workers in their Research Article on page 8240, is in contrast to traditional theories of order–disorder mechanisms and calls for reconsideration of pressure effects in solid state sciences.

WILEY-VCH

图1 本工作被选为 *Angewandte Chemie* 封面文章

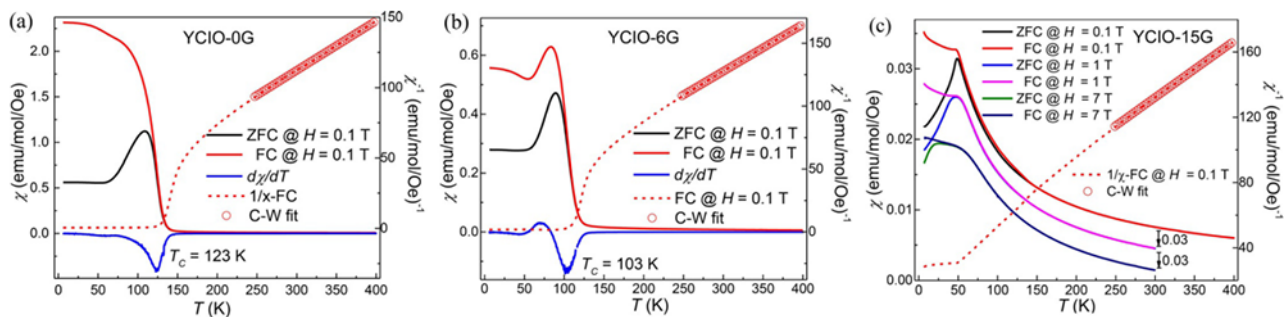


图2 不同压力合成的 Y_2CoIrO_6 钙钛矿结构，由于B位离子有序度的显著差别，诱发了迥异的磁性

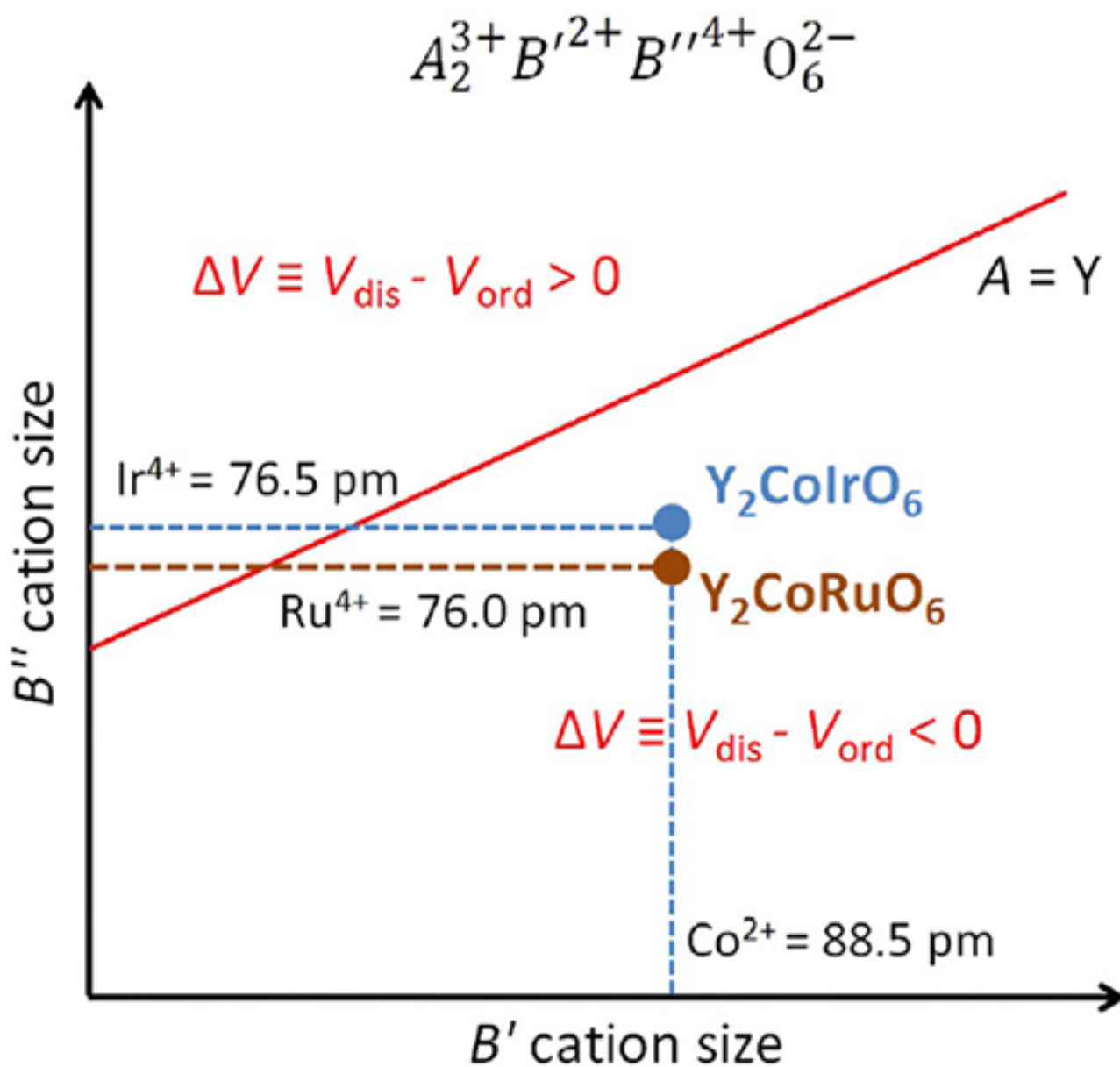


图3 双钙钛矿的有序-无序相图， Y_2CoIrO_6 位于压力诱导无序的区域中

研究团队单位：物理研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发