

# 高压物理学报

钙钛矿氧化物 $BaMO_3$ (M为过渡金属)的晶体结构和物理性质

赵景庚

Crystal Structure and Physical Properties of Perovskite Oxide  $BaMO_3$  (M Being Transition Metal)

ZHAO Jinggeng

引用本文:

赵景庚. 钙钛矿氧化物 $BaMO_3$ (M为过渡金属)的晶体结构和物理性质[J]. 高压物理学报, 2024, 38(5):050103. DOI: 10.11858/gywlb.20240753

ZHAO Jinggeng. Crystal Structure and Physical Properties of Perovskite Oxide  $BaMO_3$  (M Being Transition Metal)[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2024, 38(5):050103. DOI: 10.11858/gywlb.20240753

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20240753>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

A位有序四重钙钛矿氧化物: 结构、物性和展望

A-Site Ordered Quadruple Perovskite Oxides: Structures, Properties and Prospects

高压物理学报. 2024, 38(1): 010101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230785>

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

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

高压物理学报. 2024, 38(1): 010102 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230786>

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

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

高压物理学报. 2024, 38(1): 010104 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230784>

双钙钛矿反铁磁体 $Mn_2FeOsO_6$ 的合成条件和磁性性质的理论预测

Prediction of Synthesis Condition and Magnetic Property of Screened Metallic Double-Perovskite Antiferromagnet  $Mn_2FeOsO_6$

高压物理学报. 2024, 38(1): 010105 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230783>

高压合成双钙钛矿 $Y_2NiIrO_6$ 中场冷诱导的巨磁电阻效应

Cooling Fields Induced Giant Magnetoresistance in High-Pressure Synthesized Double Perovskite  $Y_2NiIrO_6$

高压物理学报. 2024, 38(1): 010103 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230781>

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

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

高压物理学报. 2024, 38(1): 010102 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230786>

# 钙钛矿氧化物 $BaMO_3$ (M 为过渡金属) 的 晶体结构和物理性质

赵景庚

(哈尔滨工业大学物理学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘要:** 钙钛矿氧化物  $BaMO_3$  (M 为过渡族金属) 具有复杂的晶体结构和物理性质, 本文系统地总结了  $BaMO_3$  的研究进展, 重点关注在 M 元素变化过程中晶体结构和物理性质的演化, 以及高压调控下的结构相变、电输运性质和磁学性质的变化, 讨论了 M 离子半径及合成压力对六方钙钛矿到钙钛矿演化过程的影响, 同时对该领域中一些问题做了展望, 探讨了这一体系可能出现的新的原子组合和结构, 相应材料可能具有的新特性和科学意义。

**关键词:** 高温高压合成; 过渡金属氧化物; 晶体结构; 物理性质; 钙钛矿氧化物

**中图分类号:** O521.2

**文献标志码:** A

钙钛矿或钙钛矿结构化合物中存在自旋-自旋和自旋-轨道间的相互作用, 展示出丰富的物理行为, 引发了大量关注。钙钛矿是一种常见的晶体结构, 普遍的表达式为  $ABX_3$  ( $ABX_3$  型物质不一定都形成钙钛矿), 其中: A 位是半径较大的阳离子, 如碱土金属或者稀土元素离子, 配位数为 9~12; B 位是半径较小的阳离子, 如过渡族金属离子, 配位数为 6; X 位是半径较大的阴离子, 如氧、氟离子等。B 和 X 离子构成  $BX_6$  八面体, 相邻八面体之间以顶点的 X 离子连接, 形成三维结构。理想情况下, 钙钛矿结晶为立方晶系 (空间群:  $Pm\bar{3}m$ ), 图 1(a) 显示了其晶体结构。

实际材料中, 立方钙钛矿可以畸变为其他形式。Goldschmidt<sup>[1]</sup> 引入容忍因子  $t$ , 用于定义晶体结构偏离立方钙钛矿的畸变程度

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

式中:  $r_A$ 、 $r_B$  和  $r_X$  分别为 A、B 和 X 离子的半径。对于钙钛矿材料, 分为 3 种情况: (1) 当  $0.9 < t \leq 1.0$  时, 材料为立方结构; (2) 当  $0.8 < t \leq 0.9$  时, 晶格发生扭曲畸变,  $BX_6$  八面体绕某一方向旋转, 材料为低对称性结构; (3) 当  $t > 1.0$  时, 材料可能形成六方、三方或单斜等层状结构。

第 1 种情况对应的是未发生畸变的立方钙钛矿, 如图 1(a) 所示。在第 2 种情况下, 全部  $BX_6$  八面体通过顶点的 X 离子连接, 与立方钙钛矿中的连接方式一致。  $BX_6$  八面体具有多种旋转方式<sup>[2]</sup>, 可以形成不同类型的畸变钙钛矿, 如四方、正交或单斜结构。空间群为  $Pnma$  的正交钙钛矿是一种常见的畸变钙钛矿, 其晶体结构如图 1(b) 所示。

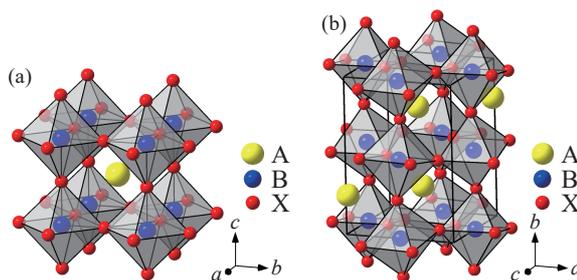


图 1 (a) 立方和 (b) 正交钙钛矿的晶体结构示意图  
Fig. 1 Schematic views of the crystallographic forms of (a) cubic and (b) orthorhombic perovskite

\* 收稿日期: 2024-03-15; 修回日期: 2024-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(12074093)

作者简介: 赵景庚(1980-), 男, 博士, 副教授, 主要从事高压凝聚态物理研究. E-mail: zhaojg@hit.edu.cn

对于第 3 种情况, A 离子与 X 离子半径接近, 它们在垂直于  $c$  轴的平面上以 1 : 3 的比例密堆排列, B 离子填充在近邻平面所形成的八面体空隙中, 部分或全部  $BX_6$  八面体以  $X_3$  平面连接, 形成六方(如 2H、4H、6H)、三方(如 3R、9R、12R)或单斜(如 9M、5M、6M)等层状结构。这类含有  $BX_6$  八面体共面连接的  $ABX_3$  型化合物一般称为六方钙钛矿。晶体结构可采用数字组合字母的方式表示, 其中, 数字表示一个晶胞内含有  $AX_3$  平面的个数(三方结构采用六方晶胞时,  $AX_3$  平面个数是实际的 3 倍; 单斜结构的数字根据与之相似的六方或三方结构而来), 字母表示结构类型(H、R 和 M 分别代表六方、三方和单斜结构)。当  $BX_6$  八面体共面连接时, A 的配位数仍为 12, 但配体 X 的排列方式与八面体共顶点连接时的情况不同, 如图 2 所示。对于第 1 和第 2 种情况的钙钛矿, 立方、四方、正交和单斜等结构均表示为 3C。

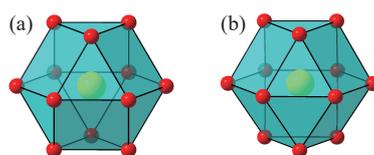


图 2  $BX_6$  八面体 (a) 共顶点连接和 (b) 共面连接时 A-X 配位示意图

Fig. 2 Schematic views of A-X coordinations while  $BX_6$  octahedrons are connected by (a) vertex and (b) plane

在高温高压环境下, 当 A 离子半径较大时,  $ABX_3$  易形成不同类型的六方钙钛矿。六方钙钛矿中多个  $BX_6$  八面体共面连接可形成  $B_2X_9$ 、 $B_3X_{12}$ 、 $B_4X_{15}$  等多聚体。在多聚体内部, 相邻的 B 离子距离较近, B 离子之间的相互作用比钙钛矿更复杂, 从而呈现出一些与钙钛矿不同的物理性质。在足够高的合成压力下或 B 离子半径增大时, 六方钙钛矿可以转变为钙钛矿。下文中  $ABX_3$  型化合物的多层堆积变体包括六方钙钛矿和钙钛矿。

$Ba^{2+}$  具有较大的半径<sup>[3]</sup>, 可以与  $O^{2-}$  形成密堆积。当 B 为过渡金属离子 M 时,  $BaMO_3$  易形成六方钙钛矿。当改变合成条件时, 它们可以形成不同类型的六方钙钛矿, 也可能形成钙钛矿。六方钙钛矿中, 共面连接八面体的存在可能会对这类化合物的电学和磁学性能产生巨大影响, 是材料物理学中许多量子材料定向研究的主题<sup>[4]</sup>。因其潜在的低磁矩或轨道占有率排序的几何挫折,  $BaMO_3$  六方钙钛矿是低温下量子自旋液体的候选者, 在低温下可能存在量子临界点。在  $BaMO_3$  中, 随着合成压力的增加,  $2H \rightarrow 9R \rightarrow 4H \rightarrow 6H \rightarrow 3C$  是常见的演化顺序,  $MO_6$  八面体共顶点连接的比例逐渐增加, 由于共顶点连接的八面体中 M 离子的间距大于多聚体内 M 离子的间距, 上述转变被认为是 M 离子在压力下重新分布以减少静电排斥。此外, 对于同一 M,  $BaMO_3$  钙钛矿可能表现出与六方钙钛矿不同的物理性质, 如  $BaRuO_3$  钙钛矿具有与六方钙钛矿不同的巡游铁磁性。因此, 本文主要讨论  $BaMO_3$  多层堆积变体所展示的复杂晶体结构和物理性质, 并探索结构和物性随 M 离子半径及合成压力变化的演化规律。

## 1 M 为 3d 过渡金属离子的 $BaMO_3$ 多层堆积变体

### 1.1 $BaTiO_3$ 的晶体结构

常压下合成的  $BaTiO_3$  为六方钙钛矿<sup>[5]</sup>, 属于六方晶系, 空间群为  $P6_3/mmc$ 。由于一个晶胞内沿  $c$  轴方向有 6 个  $BaO_3$  层, 该结构表示为 6H 相, 晶体结构见图 3(a)。在  $ABX_3$  材料的多层堆积变体中, 分别用  $c$  和  $h$  代表立方和六方堆积, 其中,  $c$  表示上下 2 层  $BaO_3$  平面的原子排列方式不同(见图 2(a)),  $h$  表示上下 2 层  $BaO_3$  平面的原子排列方式相同(见图 2(b))。在 6H 相中,  $MO_6$  八面体和  $M_2O_9$  二聚体共顶点连接, 沿  $c$  轴方向交替排列, 所以  $BaO_3$  层的堆积序列为  $(hcc)_2$ 。图 3(b) 显示了  $BaTiO_3$  的温度-压力 ( $T-p$ ) 相图<sup>[6]</sup>, 在不同的条件下,  $BaTiO_3$  可以形成多种钙钛矿, 包括立方、四方、三方、正交相等。例如, 在 3.2 GPa 的压力下,  $BaTiO_3$  在 298 K 即可转变为立方钙钛矿。

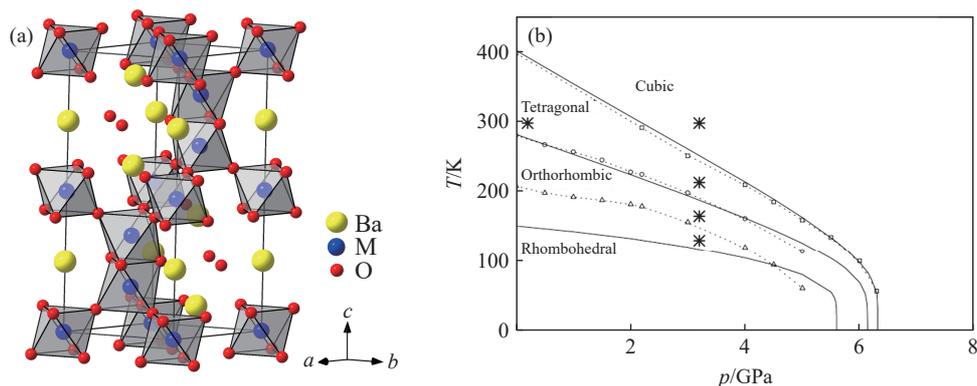


图 3 (a) 6H-BaMO<sub>3</sub> 的晶体结构示意图, (b) BaTiO<sub>3</sub> 的温度-压力相图<sup>[6]</sup>

Fig. 3 (a) Schematic views of crystal structure of 6H-BaMO<sub>3</sub>; (b) temperature-pressure phase diagram of BaTiO<sub>3</sub><sup>[6]</sup>

### 1.2 BaVO<sub>3</sub> 的晶体结构和物理性质

在常压下合成的 BaVO<sub>3</sub> 为 5H 结构<sup>[7]</sup>, 属于三方晶系, 空间群为  $P\bar{3}m1$ 。BaVO<sub>3</sub> 在 15 GPa、1350 °C 的合成条件下形成立方钙钛矿(见图 1(a))<sup>[8]</sup>。利用复杂的化学方法或者高温高压方法(6.0~6.5 GPa、1200 °C), BaVO<sub>3</sub> 可以形成 14H 相(六方结构, 空间群  $P6_3/mmc$ )<sup>[9]</sup>。5H 和 14H 相的晶体结构如图 4 所示。在 5H 相中, 1 个 M<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 三聚体与 2 个 MO<sub>6</sub> 八面体共顶点连接, 沿 c 轴交替排列; 在 14H 相中, 3 个 M<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 二聚体共顶点连接, 然后与 1 个 MO<sub>6</sub> 八面体共顶点连接, 沿 c 轴交替排列。因此, 在 5H 和 14H 相中, BaO<sub>3</sub> 平面的堆积序列分别为 chhcc 和 (hchchcc)<sub>2</sub>。

如图 5<sup>[7]</sup> 所示, 5H-BaVO<sub>3</sub> 的电阻率-温度( $\rho$ -T) 曲线在 25 K 附近存在转折点, 即发生了金属-半导体转变。5H-BaVO<sub>3</sub> 具有顺磁性, 其低温磁化率-温度( $\chi$ -T) 曲线满足

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0 \quad (2)$$

式中: C、 $\theta$  和  $\chi_0$  分别为居里常数、外斯温度和与温度无关的顺磁磁化率。通过对  $\chi$ -T 曲线进行拟合,

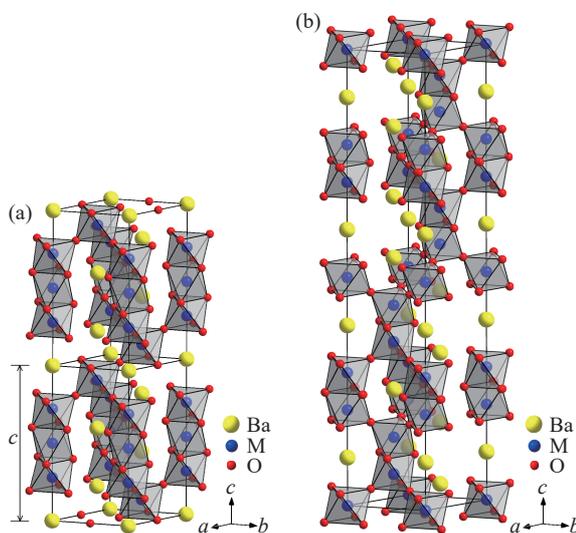


图 4 (a) 5H-BaMO<sub>3</sub> 和 (b) 14H-BaMO<sub>3</sub> 的晶体结构示意图

Fig. 4 Schematic views of crystal structure of (a) 5H-BaMO<sub>3</sub> and (b) 14H-BaMO<sub>3</sub>

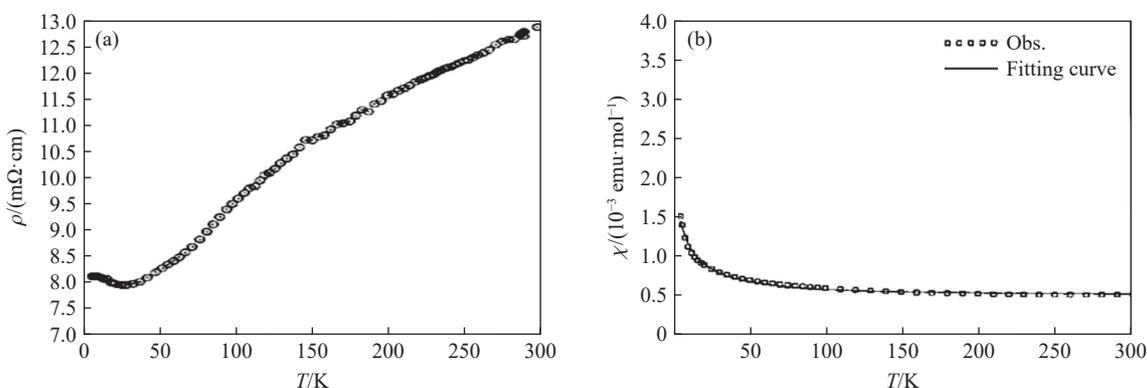


图 5 5H-BaVO<sub>3</sub> 的 (a)  $\rho$ -T 曲线和 (b)  $\chi$ -T 曲线<sup>[7]</sup>

Fig. 5 (a)  $\rho$ -T and (b)  $\chi$ -T curves of the 5H-BaVO<sub>3</sub><sup>[7]</sup>

得到  $\chi_0 = 0$ ; 顺磁有效磁矩  $\mu_{\text{eff}}$  为  $0.305\mu_B$  ( $\mu_B$  为波尔磁子), 比  $V^{4+}$  的理论值  $1.73\mu_B$  小得多; 外斯温度  $\theta$  为  $-6.9$  K, 说明  $V^{4+}$  离子之间的反铁磁相互作用占主导地位。

图 6 表明 3C-BaVO<sub>3</sub> 是顺磁性金属<sup>[8]</sup>, 电阻率较大。低温时,  $\rho$  与  $T$  的关系满足

$$\rho = \rho_0 + AT^n \quad (3)$$

式中:  $\rho_0$  为剩余电阻率,  $A$  为特征常数,  $n$  为电阻指数。由图 6 可得:  $\rho_0 = 4.07 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $n = 2$ , 说明 3C-BaVO<sub>3</sub> 属于费米液体金属。

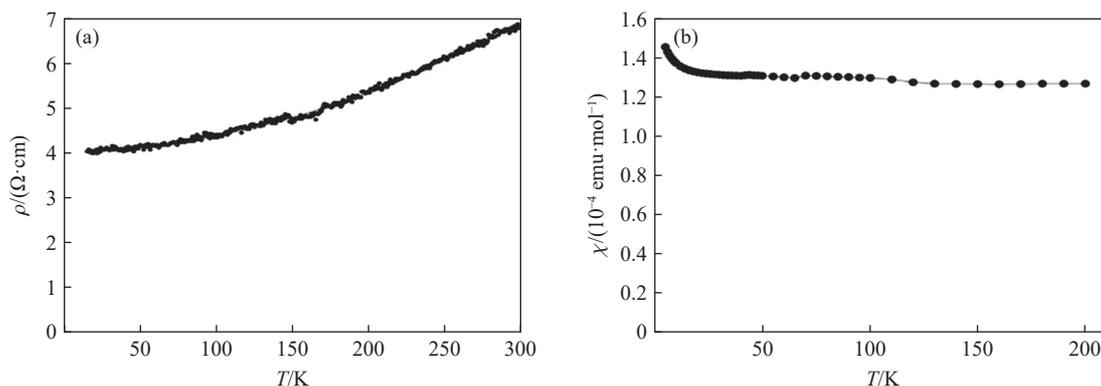


图 6 3C-BaVO<sub>3</sub> 的 (a)  $\rho$ - $T$  和 (b)  $\chi$ - $T$  曲线<sup>[8]</sup>

Fig. 6 (a)  $\rho$ - $T$  and (b)  $\chi$ - $T$  curves of the 3C-BaVO<sub>3</sub><sup>[8]</sup>

### 1.3 BaCrO<sub>3</sub> 的晶体结构和物理性质

图 7 显示了 BaCrO<sub>3</sub> 的压力-温度相图<sup>[10]</sup>。在高温高压合成条件下, BaCrO<sub>3</sub> 形成了 5H (图 4(a))、4H、6H (图 3(a)) 和 3C (图 1(a)) 等多层堆积变体<sup>[10-12]</sup>。4H 相属于六方晶系, 空间群为  $P6_3/mmc$ , 图 8(a) 显示了它的晶体结构, 其中, 2 个  $\text{MO}_6$  八面体共面连接, 形成  $\text{M}_2\text{O}_9$  二聚体, 相邻的  $\text{M}_2\text{O}_9$  二聚体共顶点连接, 沿  $c$  轴方向交替排列, 因此,  $\text{BaO}_3$  层的堆积序列为  $(\text{hc})_2$ 。

当压强在 6.0~6.5 GPa 区间, 合成温度在 1200~1300 °C 区间时, BaCrO<sub>3</sub> 可形成 14H (图 4(b))、12R、27R 等多层堆积变体<sup>[13-15]</sup>。图 8(b) 和图 8(c) 分别显示了 12R 和 27R 的晶体结构。在 12R 相

(三方结构, 空间群为  $R\bar{3}m$ ) 中, 1 个  $\text{M}_3\text{O}_{12}$  三聚体与 1 个  $\text{MO}_6$  八面体共顶点连接, 沿  $c$  轴交替排列; 在 27R 相(三方结构, 空间群为  $R\bar{3}m$ ) 中, 4 个  $\text{M}_2\text{O}_9$  二聚体共顶点连接, 然后与 1 个  $\text{MO}_6$  八面体共顶点连接, 沿  $c$  轴交替排列。因此, 在 12R 和 27R 相中,  $\text{BaO}_3$  平面的堆积序列分别为  $(\text{hhcc})_3$  和  $(\text{hchchccc})_3$ 。

Cr 离子的巡游性较差, 所以 BaCrO<sub>3</sub> 为电阻率很大的绝缘体, 文献 [10] 对 BaCrO<sub>3</sub> 物理性质的研究主要集中在磁学性质方面。如图 9 所示, 5H-BaCrO<sub>2.8</sub> 具有反铁磁性, 其奈尔温度  $T_N$  为 250 K<sup>[10]</sup>, 48 K 下零场冷 (zero field cooling, ZFC) 和场冷 (field cooling, FC) 曲线的分离是由样品中的 BaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 杂相所致。利用式 (2) 对 260~300 K 之间的数据进行拟合, 得到  $\mu_{\text{eff}}$  为  $3.4\mu_B$ , 介于  $\text{Cr}^{4+}$  的理论值  $2.83\mu_B$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的理论值  $3.87\mu_B$  之间;  $\theta$  为  $-684$  K, 说明 Cr 离子之间的反铁磁自旋相互作用占主导地位。

图 10(a) 显示 6H-BaCrO<sub>3</sub> 具有亚铁磁性, 其居里温度  $T_C$  为 192 K<sup>[16]</sup>, 利用式 (2) 对 275~300 K 之间的数据进行拟合, 得到  $\mu_{\text{eff}}$  为  $2.51\mu_B$ , 接近  $\text{Cr}^{4+}$  的理论值  $2.83\mu_B$ ;  $\theta$  为  $-316$  K, 说明 Cr 离子之间的反铁磁相互作用占主导地位。图 10(b) 中, 2 K 下的磁滞回线说明 6H-BaCrO<sub>3</sub> 在低温下的每个  $\text{Cr}^{4+}$  的饱和磁矩为

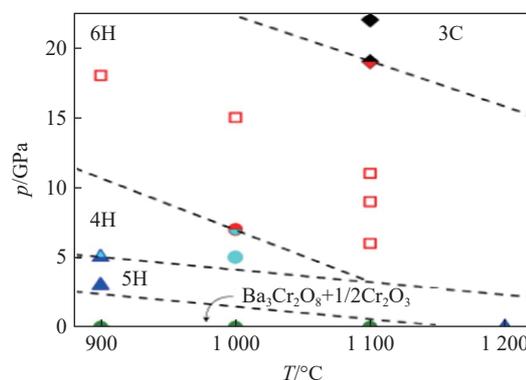


图 7 BaCrO<sub>3</sub> 的压力-温度相图<sup>[10]</sup>

Fig. 7 Pressure-temperature phase diagram of BaCrO<sub>3</sub><sup>[10]</sup>

0.09μ<sub>B</sub>, 与低温中子衍射结果一致。图 10(c) 显示了 6H-BaCrO<sub>3</sub> 在低温下的磁结构, Cr<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 二聚体中 Cr 离子的磁矩平行排列, CrO<sub>6</sub> 八面体与 Cr<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 二聚体中的 Cr 离子通过 O 离子连接, 其中, Cr 离子的磁矩反平行排列, 所以, 6H-BaCrO<sub>3</sub> 整体上显示出亚铁磁性。

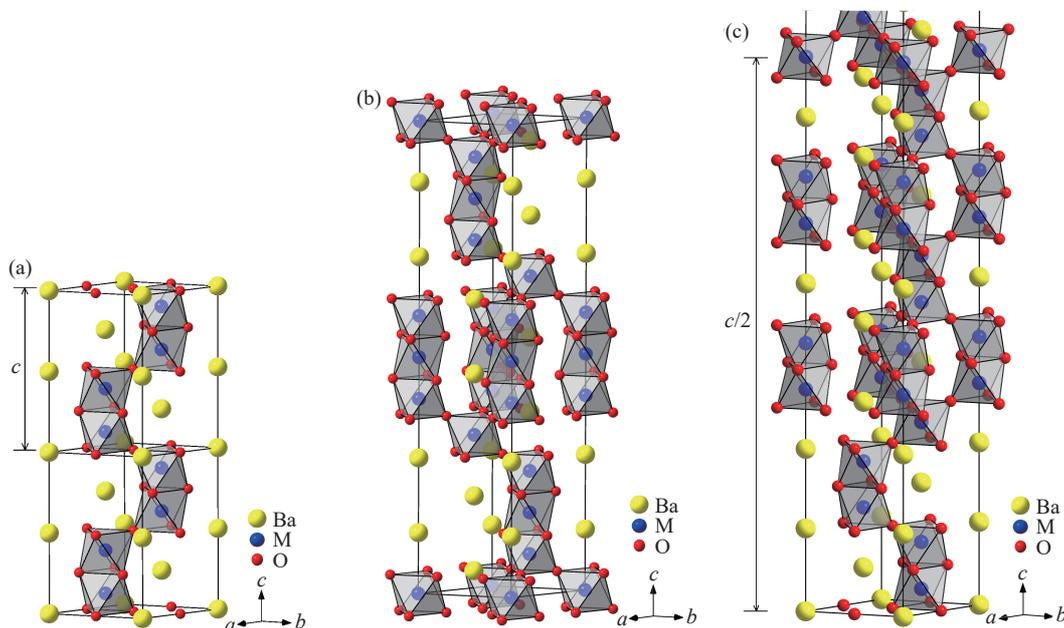


图 8 (a) 4H-BaMO<sub>3</sub>、(b) 12R-BaMO<sub>3</sub> 和 (c) 27R-BaMO<sub>3</sub> 的晶体结构示意图

Fig. 8 Schematic diagram of crystal structure of (a) 4H-BaMO<sub>3</sub>, (b) 12R-BaMO<sub>3</sub>, and (c) 27R-BaMO<sub>3</sub>

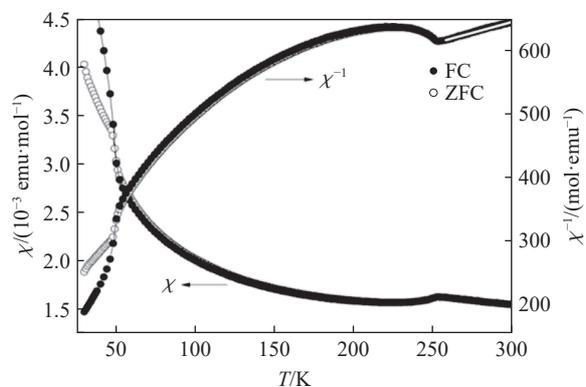


图 9 5H-BaCrO<sub>2.8</sub> 的 χ-T 曲线<sup>[10]</sup>

Fig. 9 χ-T curve of the 5H-BaCrO<sub>2.8</sub><sup>[10]</sup>

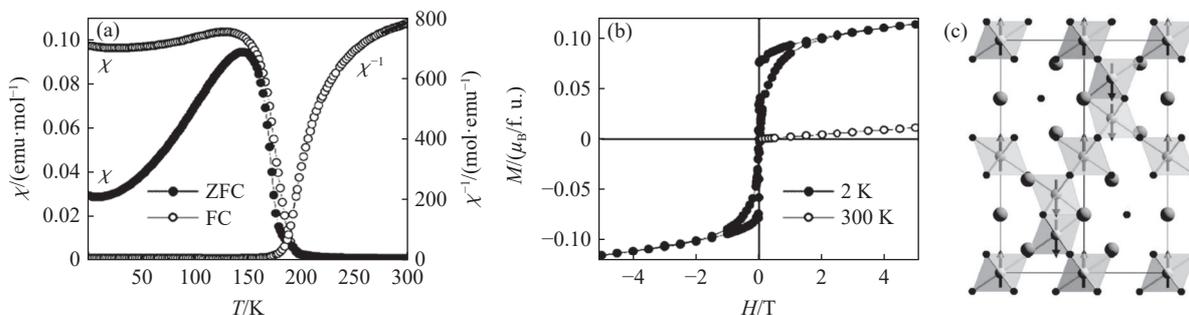


图 10 6H-BaCrO<sub>3</sub> 的 (a) χ-T 曲线、(b) 磁滞回线和 (c) 磁结构<sup>[16]</sup>

Fig. 10 (a) χ-T curves, (b) magnetic hysteresis loops and (c) magnetic structure of the 6H-BaCrO<sub>3</sub><sup>[16]</sup>

### 1.4 BaMnO<sub>3</sub> 的晶体结构和物理性质

在常压、1100 °C 的合成条件下, BaMnO<sub>3</sub> 形成六方层状结构(2H 相, 空间群为  $P6_3/mmc$ )<sup>[17-18]</sup>, 图 11(a) 显示了 2H-BaMnO<sub>3</sub> 的晶体结构, 在  $c$  轴方向上展现了 2 个晶胞, 其中, 八面体全部共面连接, 沿着  $c$  轴方向呈链状排布。在高温高压合成条件下, BaMnO<sub>3</sub> 形成了 9R、4H(图 8(a)) 和 6H(图 3(a)) 等六方钙钛矿结构<sup>[18-21]</sup>。在其他的常压高温合成条件下, BaMnO<sub>3</sub> 形成了 6H'(与 6H 相不同的另外一种六层结构)、8H、10H、15R、21R、27R'(与 27R 相不同) 和 33R 等六方钙钛矿结构<sup>[22-28]</sup>。图 11(b)~图 11(g)

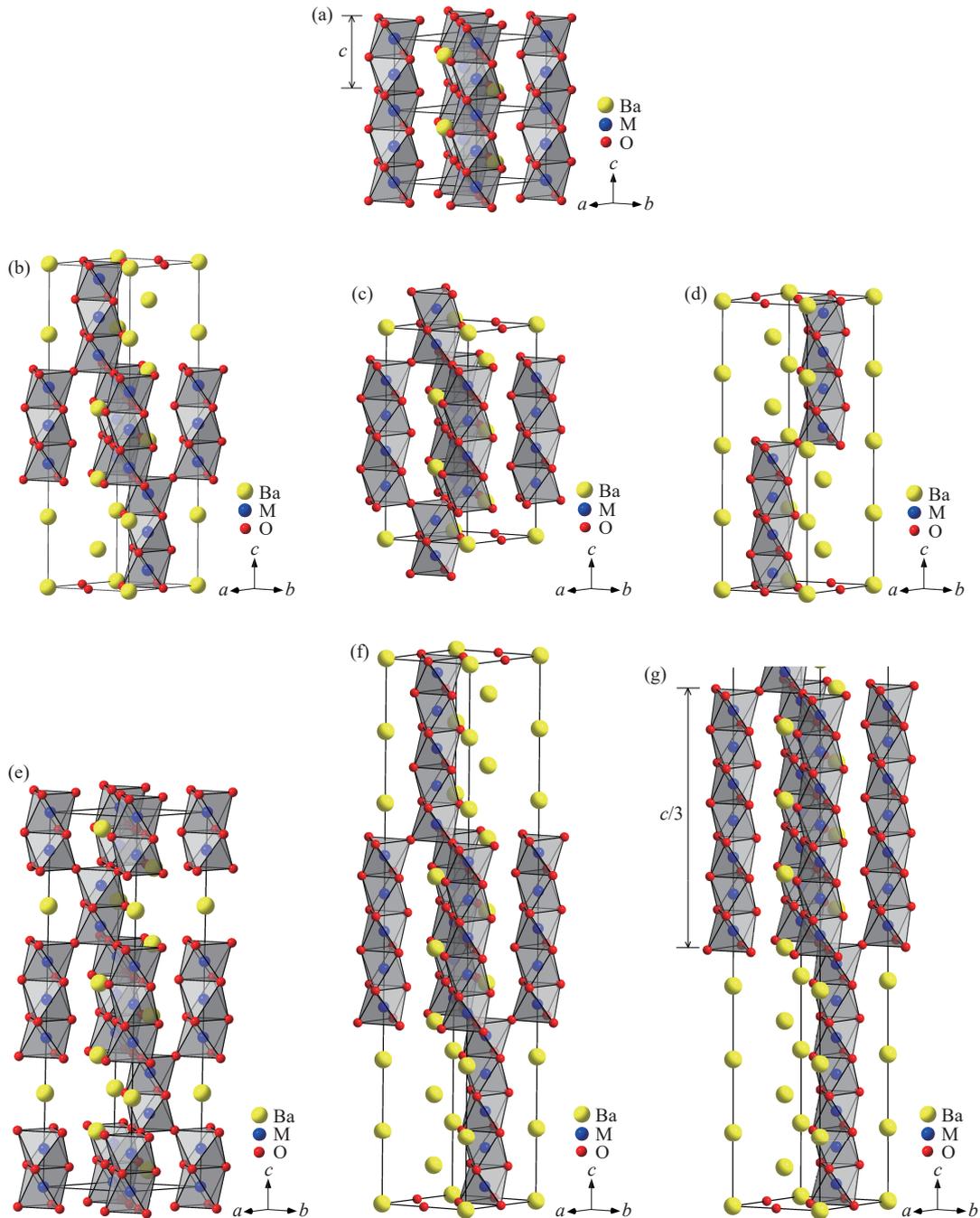


图 11 (a) 2H-BaMO<sub>3</sub>、(b) 9R-BaMO<sub>3</sub>、(c) 6H'-BaMO<sub>3</sub>、(d) 8H-BaMO<sub>3</sub>、(e) 10H-BaMO<sub>3</sub>、(f) 15R-BaMO<sub>3</sub> 和 (g) 21R-BaMO<sub>3</sub> 的晶体结构示意图

Fig. 11 Schematic diagrams of crystal structures of (a) 2H-BaMO<sub>3</sub>, (b) 9R-BaMO<sub>3</sub>, (c) 6H'-BaMO<sub>3</sub>, (d) 8H-BaMO<sub>3</sub>, (e) 10H-BaMO<sub>3</sub>, (f) 15R-BaMO<sub>3</sub>, and (g) 21R-BaMO<sub>3</sub>

显示了 9R、6H'、8H、10H、15R 和 21R 相的晶体结构。

在 6H'相(六方结构,空间群为  $P\bar{6}m2$ )中,1 个  $M_2O_9$  二聚体与 1 个  $M_4O_{15}$  四聚体共顶点连接,沿  $c$  轴交替排列;在 8H 相(六方结构,空间群为  $P6_3/mmc$ )中,相邻的  $M_4O_{15}$  四聚体共顶点连接,沿  $c$  轴交替排列;在 10H 相(六方结构,空间群为  $P6_3/mmc$ )中, $M_2O_9$  二聚体和  $M_3O_{12}$  三聚体共顶点连接,沿  $c$  轴交替排列。9R、15R、21R、27R'和 33R 相均为三方结构,所属空间群为  $R\bar{3}m$ ,结构中分别形成  $M_3O_{12}$  三聚体、 $M_5O_{18}$  五聚体、 $M_7O_{24}$  七聚体、 $M_9O_{30}$  九聚体和  $M_{11}O_{36}$  十一聚体,这些多聚体共顶点连接,沿  $c$  轴交替排列。因此,在 6H'、8H、10H、9R、15R、21R、27R'和 33R 相中, $BaO_3$  平面的堆积序列分别为 hchhhc、(hhhc)<sub>2</sub>、(hhhc)<sub>2</sub>、(hhc)<sub>3</sub>、(hhhhc)<sub>3</sub>、(hhhhhc)<sub>3</sub>、(hhhhhhhc)<sub>3</sub> 和 (hhhhhhhhhc)<sub>3</sub>。

与  $BaCrO_3$  类似, $BaMnO_3$  也是电阻率很大的绝缘体。图 12(a) 显示了 2H- $BaMnO_3$  的  $\chi$ - $T$  曲线<sup>[17]</sup>。2H- $BaMnO_3$  在低温下表现出反铁磁性,每一个链中近邻自旋均为反平行排列,其  $T_N = 59$  K,在 1.7 K 时,每个  $Mn^{4+}$  的磁矩为  $1.31\mu_B$ 。图 12(b) 和图 12(c)<sup>[22]</sup> 显示,4H- $BaMnO_3$  和 6H- $BaMnO_3$  在低温下均表现出反铁磁性, $T_N$  分别为 263 和 220 K,6H 相在低温下还出现一个反铁磁转变,低温相为倾斜反铁磁有序,对应的奈尔温度  $T_N = 25$  K。6H 相的  $\mu_{eff}$  为  $3.84\mu_B$ ,接近  $Mn^{4+}$  的理论值  $3.87\mu_B$ ;  $\theta$  为  $-219$  K,说明 Mn 离子之间的反铁磁相互作用占主导地位。图 12(d) 显示了 15R- $BaMnO_3$  的  $M$ - $T$  曲线<sup>[26]</sup>,其中,奈尔温度  $T_N = 230$  K。在短程有序温度  $T_s = 330$  K 下,15R- $BaMnO_3$  表现出短程磁有序。局域晶格畸变温度  $T_D = 280$  K 对应于拉曼频率随温度的突变。文献 [26-27] 均未讨论 15R 相在 40 K 下的磁学性质。

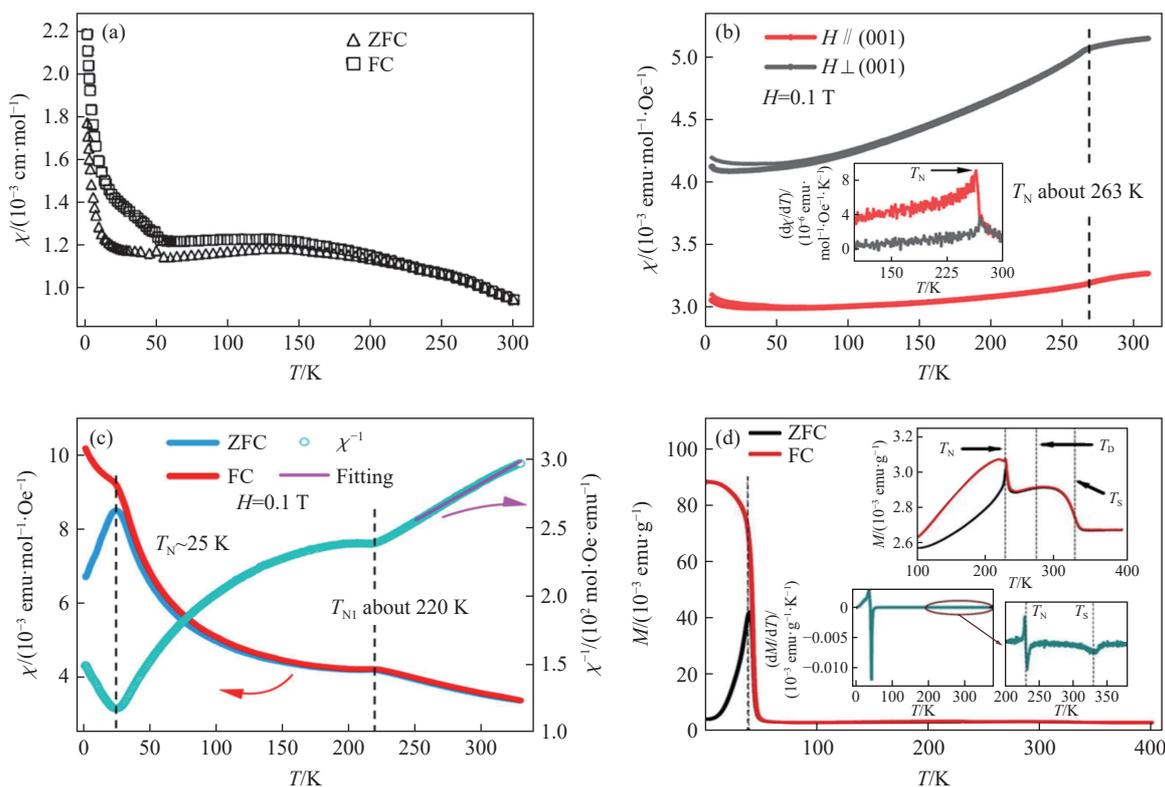


图 12 (a) 2H- $BaMnO_3$ <sup>[17]</sup>、(b) 4H- $BaMnO_3$ <sup>[22]</sup>、(c) 6H- $BaMnO_3$ <sup>[22]</sup> 和 (d) 15R- $BaMnO_3$ <sup>[26]</sup> 的  $\chi$ - $T$  曲线  
Fig. 12  $\chi$ - $T$  curves of (a) 2H- $BaMnO_3$ <sup>[17]</sup>, (b) 4H- $BaMnO_3$ <sup>[22]</sup>, (c) 6H- $BaMnO_3$ <sup>[22]</sup>, and (d) 15R- $BaMnO_3$ <sup>[26]</sup>

## 1.5 BaFeO<sub>3</sub> 的晶体结构和物理性质

在常压下合成的  $BaFeO_{2.5}$  中,Fe-O 多面体都以顶点上的 O 离子连接<sup>[29]</sup>。 $BaFeO_{2.5}$  经大于  $600^\circ\text{C}$  的高温氧化处理可得 6H 相(图 3(a))<sup>[30-31]</sup>。 $BaFe[(CN)_5NO] \cdot 3H_2O$  经氧化热解可得 10H 相(图 11(e))<sup>[32]</sup>。在高温高压合成条件下, $BaFeO_3$  可以形成 12 层结构(“12R”)<sup>[33]</sup>,其空间群为  $R3m$ ,如图 13(a) 所示。但最近的研究表明, $BaFeO_3$  在高温高压下应形成单斜畸变的 12 层结构(12M)<sup>[34]</sup>,属于单斜晶系,空间群

为  $C2/m$ , 如图 13(b) 所示。图 13(b) 中, 紫色边框为晶胞边界, 绿色边框为从中划出 12R 结构的“晶胞边界”。在高温下 (570 K), 12M-BaFeO<sub>3</sub> 形成 12R 结构 (图 8(b))<sup>[34]</sup>。BaFeO<sub>2.5</sub> 在较低温度 (200 °C) 下经氧化处理可得 3C 相 (图 1(a))<sup>[35-37]</sup>。

图 14(a) 显示了 6H-BaFeO<sub>3</sub> 的  $\chi$ - $T$  曲线<sup>[31]</sup>。6H-BaFeO<sub>3</sub> 在低温下具有反铁磁性, 其  $T_N$  约为 170 K。在高温下, 6H-BaFeO<sub>3</sub> 的  $\chi$ - $T$  曲线满足居里-外斯定律, 然而, 在 170~230 K 区间,  $\chi^{-1}$ - $T$  曲线偏离了线性关系 (见图 14(a) 中的插图)。由图 14(a) 中的插图可以得到,  $\mu_{\text{eff}}$  约为  $2.39\mu_B$ 。如图 14(b) 所示, 在升温的过程中, 12M-BaFeO<sub>3</sub> 在 280 K 处经历了从顺磁到反铁磁性的转变<sup>[33]</sup>。通过变温中子衍射数据计算各个位置上 Fe 离子的磁矩后发现, 在 500 K 处, 高温下部分 Fe<sup>4+</sup> 转变为 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>5+</sup>, 即电荷发生了转移, 对应于 12R 相 (空间群为  $R\bar{3}m$ ) 转变为 12M 相 (空间群为  $C2/m$ )。在 280 K 处, Fe 离子也发生了电荷转移, 对应于反铁磁转变。在 50 K 处, 发生了不同位置的 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>5+</sup> 之间的转换, 对应  $\chi$ - $T$  曲线在 50 K 下的转变。图 14(c) 显示了 12M-BaFeO<sub>3</sub> 在 280~100 K 区间和 100 K 下的磁结构<sup>[34]</sup>, 其中, Fe 离子的磁矩基本上反平行排列。

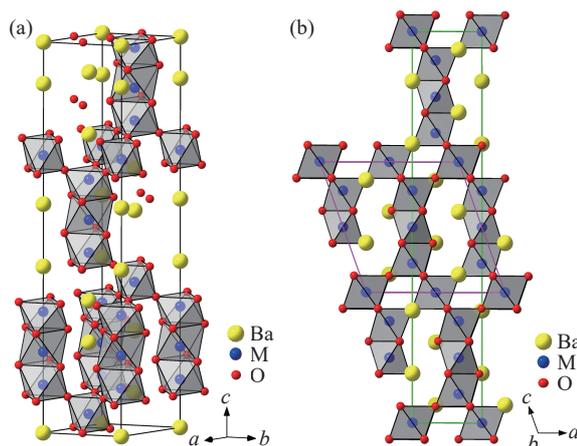


图 13 (a) “12R”-BaMO<sub>3</sub> 和 (b) 12M-BaMO<sub>3</sub> 的晶体结构示意图

Fig. 13 Schematic diagram of crystal structure of (a) “12R”-BaMO<sub>3</sub> and (b) 12M-BaMO<sub>3</sub>

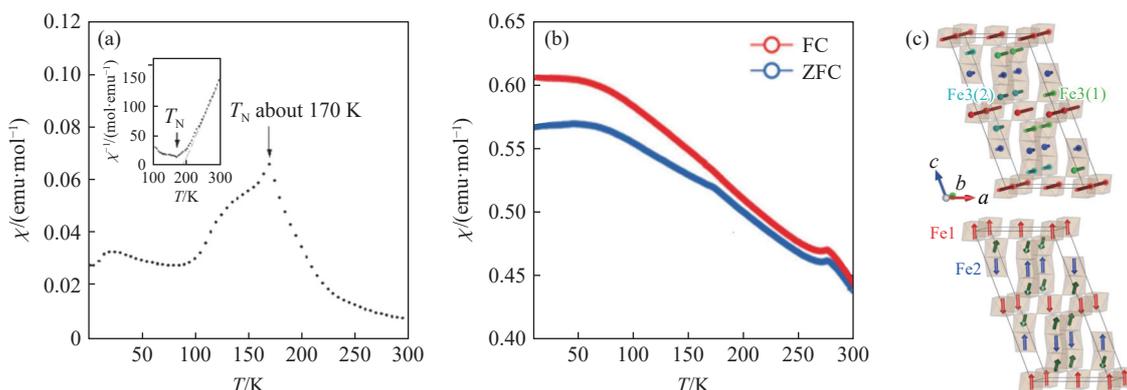
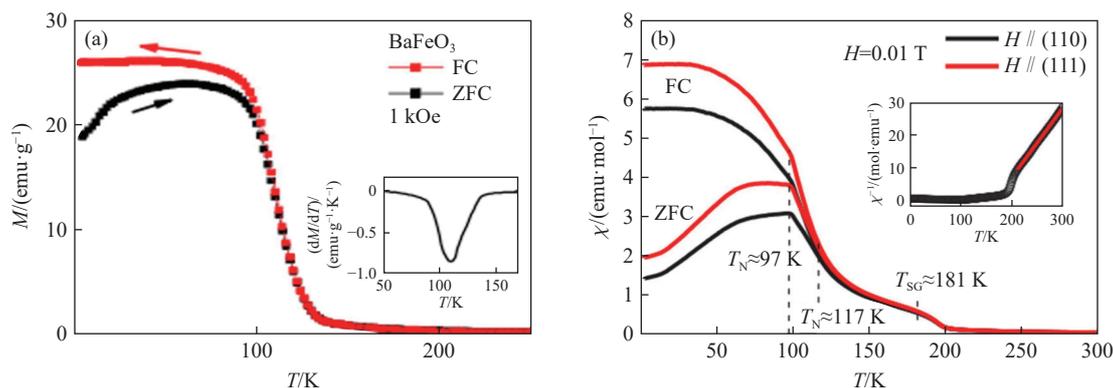


图 14 (a) 6H-BaFeO<sub>3</sub><sup>[31]</sup> 和 (b) 12M-BaFeO<sub>3</sub><sup>[34]</sup> 的  $\chi$ - $T$  曲线, (c) 12M-BaFeO<sub>3</sub> 的磁结构<sup>[34]</sup>

Fig. 14  $\chi$ - $T$  curves of (a) 6H-BaFeO<sub>3</sub><sup>[31]</sup> and (b) 12M-BaFeO<sub>3</sub><sup>[34]</sup>, (c) magnetic structure of the 12M-BaFeO<sub>3</sub><sup>[34]</sup>

如图 15(a) 所示, 3C-BaFeO<sub>3</sub> 多晶体在低温下具有铁磁性<sup>[36]</sup>, 其  $T_c$  为 110 K, 在此温度下, ZFC 和 FC 曲线发生分离。利用式 (2) 拟合 250~300 K 区间的  $\chi$ - $T$  曲线, 得到  $\mu_{\text{eff}}$  为  $5.5\mu_B$ , 介于 Fe<sup>3+</sup> 的理论值  $5.916\mu_B$  和 Fe<sup>4+</sup> 的理论值  $4.899\mu_B$  之间。拟合得到的  $\theta$  为 163 K, 说明近邻 Fe 离子的自旋是平行排列的。图 15(b) 显示了 3C-BaFeO<sub>3</sub> 单晶体的  $\chi$ - $T$  曲线, 外加磁场分别平行于 (110) 面和 (111) 面。与多晶材料相比, 单晶体的磁性更为复杂<sup>[37]</sup>, 在 181 K 处, 3C-BaFeO<sub>3</sub> 单晶体经历了自旋玻璃转变, 在低温下经历了 2 个反铁磁性转变,  $T_N$  分别为 117 和 97 K。利用式 (2) 拟合 210~300 K 区间的  $\chi$ - $T$  曲线, 得到  $\mu_{\text{eff}}$  为  $6.15\mu_B$ , 更接近于 Fe<sup>3+</sup> 的理论值。拟合得到的  $\theta$  为 165.5 K, 说明近邻 Fe 离子之间的铁磁相互作用占主导地位。Liu 等<sup>[37]</sup> 认为, 正的外斯温度对应于 3C-BaFeO<sub>3</sub> 中旋转的铁磁平面内近邻 Fe 离子之间的相互作用, 但整个晶体的自旋结构是反铁磁的。

图 15 (a) 多晶<sup>[36]</sup>和 (b) 单晶<sup>[37]</sup>3C-BaFeO<sub>3</sub> 的  $\chi$ - $T$  曲线Fig. 15  $\chi$ - $T$  curves of (a) polycrystalline<sup>[36]</sup> and (b) monocrystalline<sup>[37]</sup> 3C-BaFeO<sub>3</sub>

## 1.6 BaCoO<sub>3</sub> 的晶体结构和物理性质

在高氧压环境下合成的 BaCoO<sub>3</sub> 为 2H 相(图 11(a))<sup>[38-42]</sup>。Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 在高温下反应, 也可得到 2H-BaCoO<sub>3</sub> 多晶体<sup>[43]</sup>。利用高温高压方法(1200 °C、6.0 GPa)合成的 BaCoO<sub>2.37</sub> 基本上也是 2H 结构<sup>[44]</sup>, 但 Ba 离子的位置不同, 如图 16(a) 所示, Ba 占据 2 个不同位置, 占据率分别为 0.802 和 0.099。这一结构可称为 2H' 相, 其  $c$  轴较短, 导致近邻的 Co-Co 距离仅为 2.07 Å, 小于 2H 相中的 Co-Co 距离 2.38 Å。将 BaCO<sub>3</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在 904 °C 下烧结可得 12H 结构的 BaCoO<sub>2.6</sub><sup>[45]</sup>, 该结构为六方结构, 空间群为  $P6_3/mmc$ 。图 16(b) 显示了它的晶体结构, 其中, M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 四聚体与 MO<sub>4</sub> 四面体以顶点上的 O 离子连接, 但 MO<sub>4</sub> 四面体之间不连接。将 BaCO<sub>3</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在 1000 °C 下烧结可以得到 5H 结构的 BaCoO<sub>2.74</sub> (图 4(a))<sup>[46]</sup>。BaF<sub>2</sub>、BaCO<sub>3</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在氩气流和高温下可得 BaCoO<sub>2.22</sub> 单晶体<sup>[47]</sup>, 其晶体结构见图 16(c)。BaCoO<sub>2.22</sub> 单晶体为立方钙钛矿, 但与标准结构略有区别, 称为 3C' 相。Co 离子不在 CoO<sub>6</sub> 八面体的中心位置, Co 离子的占据率为 1/8, Co-O 距离不等, O-Co-O 夹角不等于 180°。将 BaO<sub>2</sub>、CoO 和 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温下烧结, 可得 3C'-BaCoO<sub>2.22</sub> 多晶体, 并伴随少量 CoO 杂质<sup>[47]</sup>。

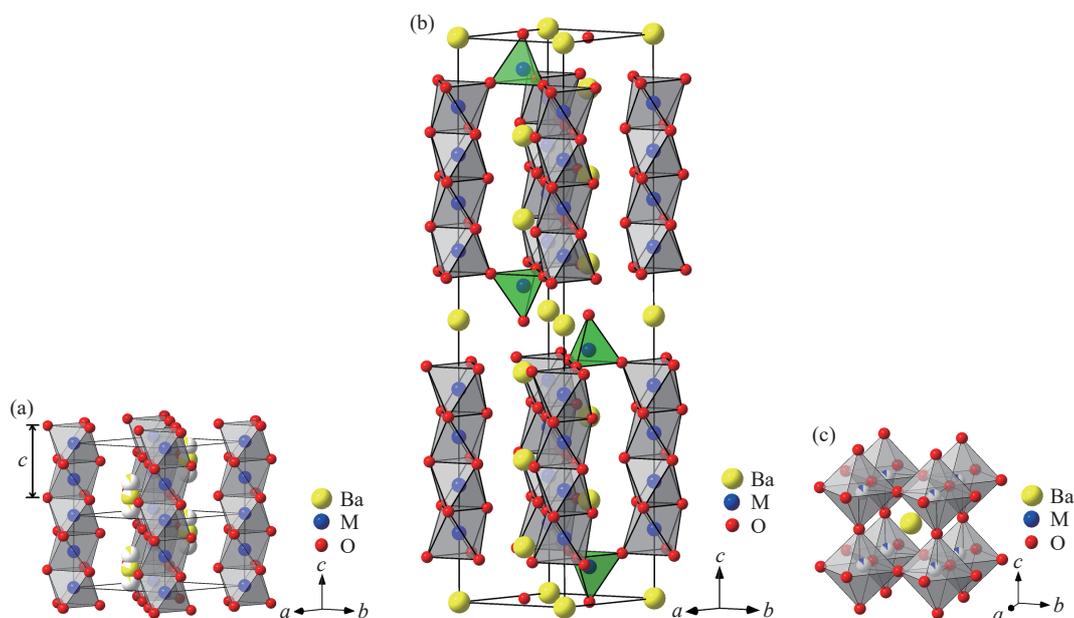
图 16 (a) 2H'-BaMO<sub>3</sub>、(b) 12H-BaMO<sub>3</sub> 和 (c) 3C'-BaMO<sub>3</sub> 的晶体结构示意图Fig. 16 Schematic diagram of crystal structure of (a) 2H'-BaMO<sub>3</sub>, (b) 12H-BaMO<sub>3</sub>, and (c) 3C'-BaMO<sub>3</sub>

图 17(a) 显示了 2H-BaCoO<sub>3</sub> 的多晶体和单晶体的  $\rho$ - $T$  曲线<sup>[40]</sup>, 单晶体和多晶体均为半导体, 但其电输运性质有明显差别。图 17(a) 中的插图显示了单晶体在 160 K 以上的电阻率  $\rho$  随着温度的变化, 拟合得能隙  $E_g$  为 0.061 eV。图 17(b) 显示了 2H-BaCoO<sub>3</sub> 单晶体在低温下的  $\chi$ - $T$  曲线(下标  $c$  和  $ab$  分别代表外磁场  $H$  平行  $c$  轴和  $ab$  平面), 2H-BaCoO<sub>3</sub> 单晶体在低温下具有二维反铁磁性,  $T_N$  为 15 K, 与多晶体的结果<sup>[41-42]</sup> 相似。通过拟合 150 K 以上的  $\chi$ - $T$  数据, 得到  $\mu_{\text{eff}}$  为  $1.76\mu_B$ , 与低自旋态 Co<sup>4+</sup> 的理论值  $1.73\mu_B$  基本一致。 $\theta$  为 -25 K, 表明近邻的 Co 离子之间的反铁磁相互作用占主导地位。

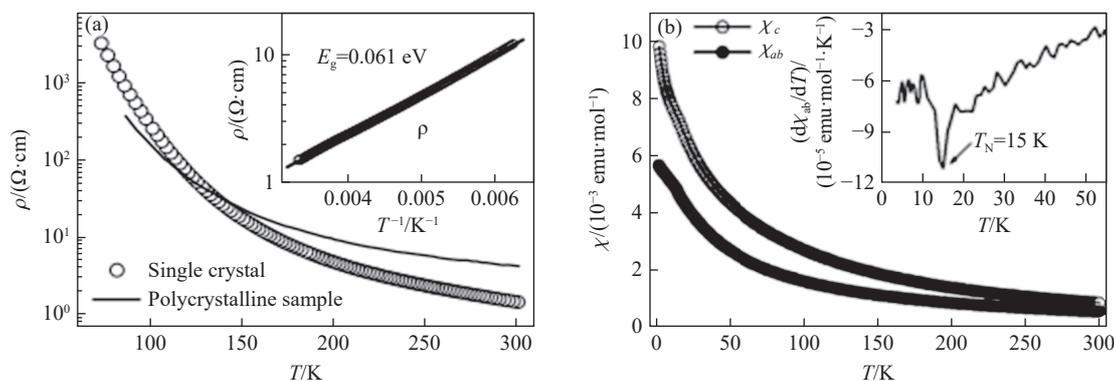


图 17 2H-BaCoO<sub>3</sub> 单晶体的 (a)  $\rho$ - $T$  曲线和 (b)  $\chi$ - $T$  曲线<sup>[40]</sup>

Fig. 17 (a)  $\rho$ - $T$  and (b)  $\chi$ - $T$  curves of the 2H-BaCoO<sub>3</sub> single crystal<sup>[40]</sup>

## 1.7 其他

在高氧压环境下合成的 BaNiO<sub>3</sub> 为 2H 相(图 11(a))<sup>[48]</sup>。在低自旋态的 Ni<sup>4+</sup> 中没有未成对的单电子<sup>[49]</sup>, 因此, 2H-BaNiO<sub>3</sub> 在低温下具有抗磁性。当 M 为 Sc、Cu 和 Zn 时, 未形成 BaMO<sub>3</sub> 型化合物。

## 2 M 为 4d 或 5d 过渡金属离子的 BaMO<sub>3</sub> 多层堆积变体

### 2.1 BaRuO<sub>3</sub> 的晶体结构和物理性质

在常压、1100 °C 的合成条件下, BaRuO<sub>3</sub> 形成 9R 相<sup>[50-51]</sup>; 在高温高压合成条件下, BaRuO<sub>3</sub> 形成 4H、6H 或 3C 相<sup>[52-55]</sup>; 在 150 MPa、650 °C 的合成条件下, 获得了 BaRuO<sub>3</sub> 的 10H 相单晶<sup>[56]</sup>。9R、4H、6H、3C 和 10H 相的晶体结构见图 11(b)、图 8(a)、图 3(a)、图 1(a) 和图 11(e)。

如图 18(a)<sup>[54]</sup> 所示, 9R-BaRuO<sub>3</sub> 在较高温度下为金属, 在低温下变为绝缘体, 其金属-绝缘体转变温度  $T_{\text{MI}}$  约为 118 K。4H-BaRuO<sub>3</sub> 和 6H-BaRuO<sub>3</sub> 在实验温度范围内均为金属, 在较高温区,  $\rho$  和  $T$  均不满足布洛赫线性关系, 说明它们属于坏金属。如图 18(a) 中的插图所示, 4H-BaRuO<sub>3</sub> 在低温下的  $\rho$ - $T$  关系满足式 (3), 其中  $n = 2$ 。所以, 4H-BaRuO<sub>3</sub> 属于费米液体金属<sup>[54]</sup>,  $\rho_0 = 0.153 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ , 剩余电阻比率 ( $r_{\text{RRR}} = \rho_{300\text{K}}/\rho_{T \rightarrow 0}$ ) 等于 8.11。6H-BaRuO<sub>3</sub> 在低温下的  $\rho$ - $T$  关系满足式 (3), 其中  $n = 3/2$ , 表明 6H-BaRuO<sub>3</sub> 在低温下具有非费米液体行为<sup>[54]</sup>,  $\rho_0 = 0.374 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $r_{\text{RRR}} = 7.24$ , 所以 6H 相的  $\rho_0$  比 4H 相的大, 6H 相的  $r_{\text{RRR}}$  比 4H 相的小, 说明 6H 相的金属性比 4H 相弱。6H 相中, Ru 与 Ru 之间通过八面体顶点 O 连接的比例更大, Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 二聚体中 Ru-Ru 之间的距离更长, 这可能是其金属性比 4H 相弱的原因。

图 18(b) 显示了 BaRuO<sub>3</sub> 的 9R、4H 和 6H 相的磁化率随温度的变化关系, 由于 ZFC 和 FC 曲线一致, 所以图中只显示 ZFC 结果。9R-BaRuO<sub>3</sub> 在高温下具有短程反铁磁性,  $T_N$  约为 440 K, 在低温下具有顺磁性<sup>[53]</sup>。4H-BaRuO<sub>3</sub> 和 6H-BaRuO<sub>3</sub> 为电子交换增强的泡利顺磁体, 这是由于晶胞中 RuO<sub>6</sub> 八面体共顶点连接比例增加, 导致温度敏感性降低, 但磁化率却大大提高<sup>[53-54]</sup>。它们的低温  $\chi$ - $T$  曲线满足

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0(1 - AT^2) \quad (4)$$

式中:  $A = (\pi^2 k_B^2/6)[(N'(E_F)/N(E_F))^2 - (N''(E_F)/N(E_F))]$ ,  $N(E_F)$  为费米面  $E_F$  处每个原子的态密度,  $N'(E_F)$  和

$N''(E_F)$  分别为  $N(E_F)$  对能量的一级和二级导数。4H-BaRuO<sub>3</sub> 和 6H-BaRuO<sub>3</sub> 的  $\theta$  分别为  $-6.7$  和  $-17.5$  K,  $\mu_{\text{eff}}$  分别为  $0.157\mu_B$  和  $0.259\mu_B$ , 均比  $\text{Ru}^{4+}$  的理论值  $2.83\mu_B$  小得多, 说明 Ru 离子缺失了部分局域磁矩, 可能与  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  二聚体中 Ru-Ru 的直接相互作用以及强自旋-轨道耦合作用有关。10H-BaRuO<sub>3</sub> 属于顺磁性半导体<sup>[56]</sup>, 其  $\chi$ - $T$  曲线与 4H-BaRuO<sub>3</sub> 的相似, 拟合实验数据得到的居里常数很小, 说明 10H-BaRuO<sub>3</sub> 的顺磁有效磁矩很小, 与 4H-BaRuO<sub>3</sub> 和 6H-BaRuO<sub>3</sub> 的结果相近。

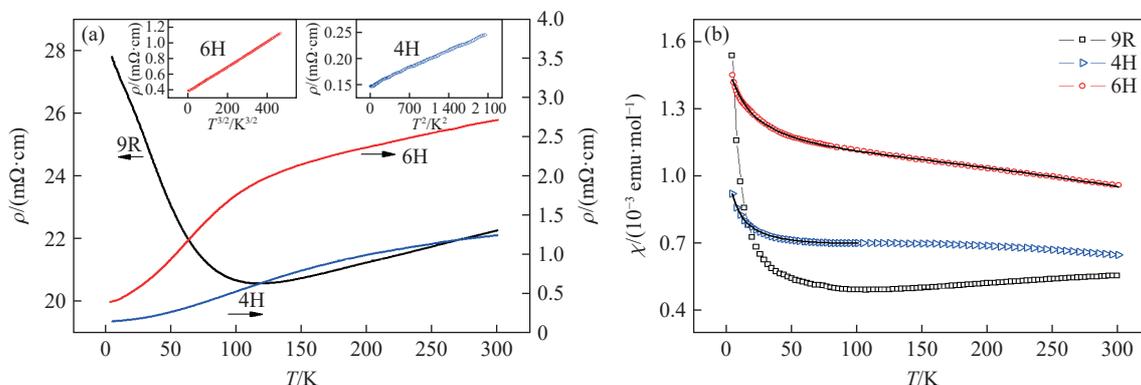


图 18 9R-BaRuO<sub>3</sub>、4H-BaRuO<sub>3</sub> 和 6H-BaRuO<sub>3</sub> 的 (a)  $\rho$ - $T$  曲线和 (b)  $\chi$ - $T$  曲线 (b) 中的黑实线是利用式 (4) 拟合的结果<sup>[54]</sup>

Fig. 18 (a)  $\rho$ - $T$  and (b)  $\chi$ - $T$  curves of the 9R-BaRuO<sub>3</sub>, 4H-BaRuO<sub>3</sub>, and 6H-BaRuO<sub>3</sub>

(The solid lines in (b) are the fit to data using Eq. (4).)<sup>[54]</sup>

图 19 显示了 3C-BaRuO<sub>3</sub> 的  $\rho$ - $T$  曲线和  $\chi$ - $T$  曲线。3C-BaRuO<sub>3</sub> 属于弱的巡游铁磁性金属,  $T_C$  约为 60 K<sup>[55]</sup>。电阻率随温度变化曲线具有一个明显的转折点, 对应居里温度。低温下, 3C 相的  $\rho$  与  $T$  的关系满足式 (3), 其中  $n \approx 2$ , 说明它属于费米液体金属。3C 相的  $\rho_0 = 48.1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $r_{\text{RRR}} = 2.82$ , 与正交相的 SrRuO<sub>3</sub>、CaRuO<sub>3</sub> 相比, 3C-BaRuO<sub>3</sub> 的金属性较弱, 这是由于 3C-BaRuO<sub>3</sub> 中 Ru-O 距离 (2.003 Å) 较长, 导致近邻 Ru 离子之间的电子波函数交叠较少。利用居里-外斯定律对顺磁区间的  $\chi$ - $T$  曲线进行拟合, 得到  $\mu_{\text{eff}} = 2.509\mu_B$ , 与  $\text{Ru}^{4+}$  的理论值  $2.83\mu_B$  接近;  $\theta = 64$  K, 略高于  $T_C$ 。尽管 3C-BaRuO<sub>3</sub> 中 Ru-O-Ru 夹角为 180°, 但较大的 Ru-O 距离使  $\text{Ru}^{4+}$  的巡游性比正交相 SrRuO<sub>3</sub> 的巡游性更弱。

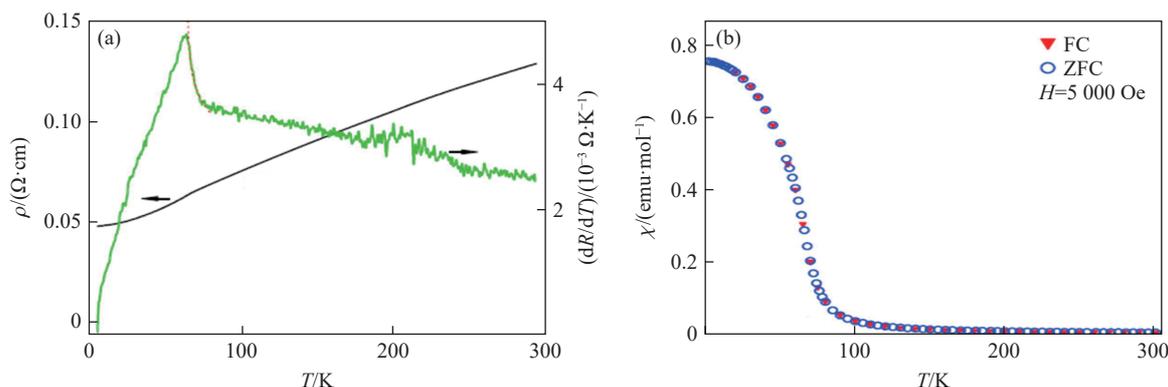


图 19 3C-BaRuO<sub>3</sub> 的 (a)  $\rho$ - $T$  曲线和 (b)  $\chi$ - $T$  曲线<sup>[55]</sup>

Fig. 19 (a)  $\rho$ - $T$  and (b)  $\chi$ - $T$  curves of the 3C-BaRuO<sub>3</sub><sup>[55]</sup>

测量 3C-BaRuO<sub>3</sub> 在不同压力下的  $\rho$ - $T$  曲线, 通过计算  $d\rho/dT$  得到  $T_C$  随压力的变化<sup>[57]</sup>。如图 20 所示, 3C-BaRuO<sub>3</sub> 的  $T_C$  随压力的增加而降低, 从常压下的约 60 K 降低到 4 GPa 下的约 40 K。当压力超过 4 GPa,  $T_C$  随压力增加基本不变, 对应于铁磁性坍塌<sup>[57]</sup>。 $\partial T_C/\partial p$  约为  $7.0 \text{ K/GPa}$ <sup>[55, 57]</sup>。对于 3C-SrRuO<sub>3</sub> (常压下的  $T_C$  约为 165 K), 利用低温电性和磁性数据得到的  $\partial T_C/\partial p$  分别为  $-6.2$  和  $-5.7 \text{ K/GPa}$ <sup>[58]</sup>,  $\partial \ln T_C/\partial p = -3.5\% \text{ GPa}^{-1}$ , 与 BaRuO<sub>3</sub> 的结果接近,  $\partial \ln T_C/\partial p$  的值说明 3C-SrRuO<sub>3</sub> 和 3C-BaRuO<sub>3</sub> 属于弱的巡游铁磁体。对于 3C-BaRuO<sub>3</sub>, 利用式 (3) 拟合低温下的  $\rho$ - $T$  曲线, 指数  $n$  随压力的增加而减小, 从常压下

的 1.85 降低到铁磁性坍塌压力下的 1.40, 说明压力导致 3C-BaRuO<sub>3</sub> 从费米液体相转变为非费米液体相<sup>[57]</sup>。

## 2.2 BaIrO<sub>3</sub> 的晶体结构和物理性质

在常压、1100 °C 的合成条件下, BaIrO<sub>3</sub> 形成畸变的单斜结构(空间群为  $C2/m$ )<sup>[59]</sup>, 一个晶胞包括 12 个 BaIrO<sub>3</sub> 化学式, 沿  $c$  轴方向有 6 个 BaO<sub>3</sub> 层。由于离子的空间排列与 9R 结构类似, 这个结构称为 9M 相。在高温高压合成条件下, BaIrO<sub>3</sub> 形成另外 2 种畸变的单斜结构, 称为 5M 和 6M 相, 所属空间群分别为  $C2/m$  和  $C2/c$ , 每个晶胞内分别包含 10 和 12 个 BaIrO<sub>3</sub> 化学式, 合成压力分别为 3.3 和 5.0 GPa<sup>[60-62]</sup>。6M 相中离子的空间排列与 6H 相的类似, 但 5M 相中离子的空间排列与 5H 相的并不类似。从离子的空间排列方面看, 5M 相介于 4H 与 6H 相之间。在 25.0 GPa 的合成压力下, BaIrO<sub>3</sub> 形成四方钙钛矿 (3C, 空间群为  $I4/mcm$ )<sup>[63]</sup>, 离子的空间排列非常接近立方钙钛矿, IrO<sub>6</sub> 八面体均共顶点连接。图 21 显示了 BaIrO<sub>3</sub> 各相的晶体结构。5M 相中, 2 个 M<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 二聚体共顶点连接, 再与 1 个 MO<sub>6</sub> 八面体共顶点连接, 二聚体与八面体沿  $c$  轴交替排列, BaO<sub>3</sub> 平面的堆积序列为 hchcc。

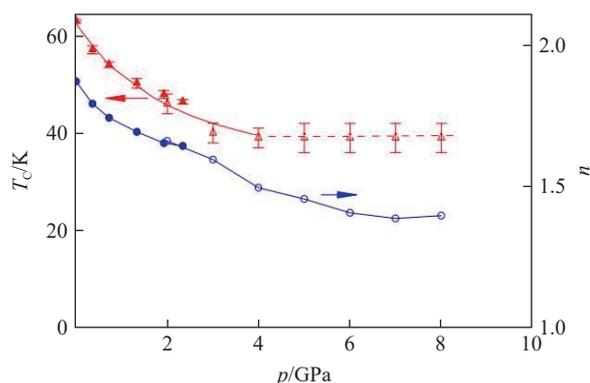


图 20 3C-BaRuO<sub>3</sub> 的  $T_c$  和  $n$  随压力的变化关系<sup>[57]</sup>

Fig. 20 Relations of  $T_c$  and  $n$  versus pressure of 3C-BaRuO<sub>3</sub><sup>[57]</sup>

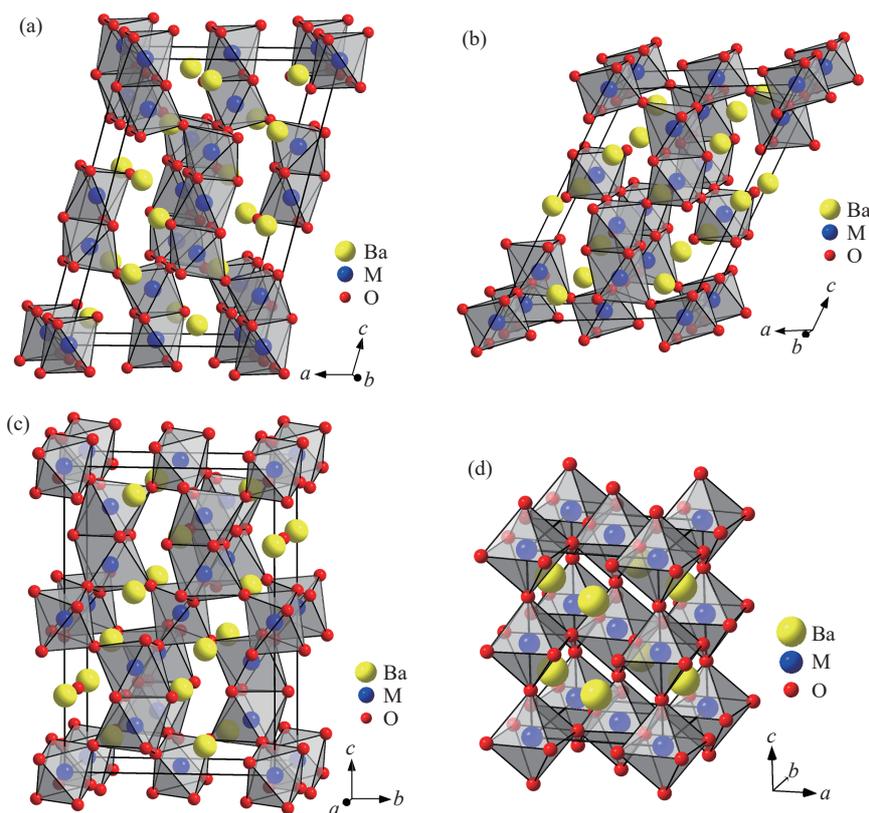


图 21 (a) 9M-BaMO<sub>3</sub>、(b) 5M-BaMO<sub>3</sub>、(c) 6M-BaMO<sub>3</sub> 和 (d) 四方钙钛矿 BaMO<sub>3</sub> 的晶体结构示意图

Fig. 21 Schematic views of the crystal structure of (a) 9M-BaMO<sub>3</sub>, (b) 5M-BaMO<sub>3</sub>, (c) 6M-BaMO<sub>3</sub>, and (d) tetragonal perovskite BaMO<sub>3</sub>

如图 22(a)<sup>[64]</sup> 所示, 9M-BaIrO<sub>3</sub> 具有绝缘体性质,  $\rho$ - $T$  曲线在  $T_c$  附近有一个明显的转折点, 在小于  $T_c$  的区间, 电阻率随温度的降低而迅速增加, 说明其绝缘体特性随温度的降低更加显著。5M-BaIrO<sub>3</sub>

和 6M-BaIrO<sub>3</sub> 在实验温度范围内均为金属, 在较高的温度下  $\rho$  与  $T$  之间不是线性关系。5M-BaIrO<sub>3</sub> 和 6M-BaIrO<sub>3</sub> 在低温下的  $\rho$ - $T$  曲线满足式 (3), 分别拟合 50 和 63 K 之下的  $\rho$ - $T$  曲线, 得到它们的  $\rho_0$  分别为 3.218 和 1.588 m $\Omega$ ·cm,  $r_{\text{RRR}}$  分别为 2.147 和 2.519, 说明 6M 相的导电性略好一些。5M-BaIrO<sub>3</sub> 和 6M-BaIrO<sub>3</sub> 的  $n$  分别为 2 和 5/3 (图 23(a) 中插图), 表明 5M 相是费米液体金属, 而 6M 相在低温下具有非费米液体行为, 可能处于量子临界点<sup>[63]</sup>。

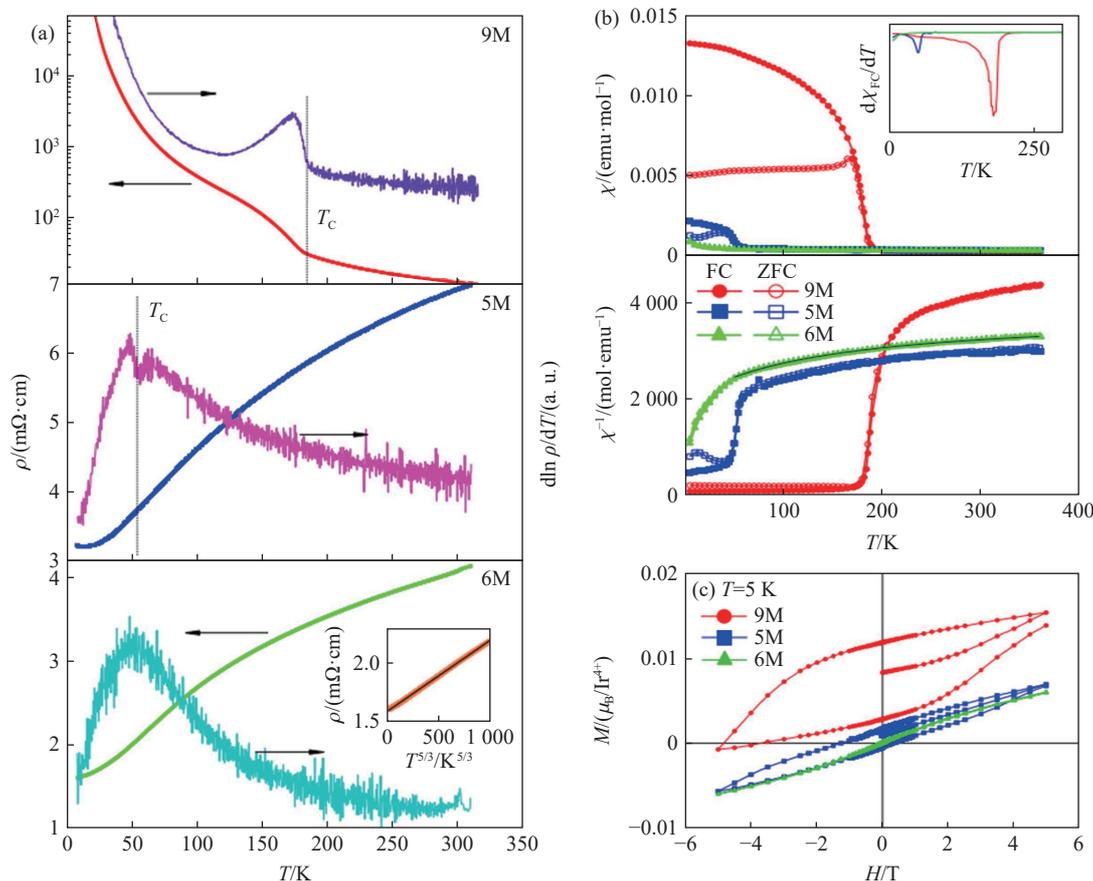


图 22 9M-BaIrO<sub>3</sub>、5M-BaIrO<sub>3</sub> 和 6M-BaIrO<sub>3</sub> 的 (a)  $\rho$ - $T$  曲线、(b)  $\chi$ - $T$  曲线和 (c) 磁滞回线<sup>[64]</sup>

Fig. 22 (a)  $\rho$ - $T$  curves, (b)  $\chi$ - $T$  curves and (c) magnetic hysteresis loops of 9M-BaIrO<sub>3</sub>, 5M-BaIrO<sub>3</sub>, and 6M-BaIrO<sub>3</sub><sup>[64]</sup>

如图 22(b) 所示, 9M-BaIrO<sub>3</sub> 表现出较弱的铁磁性,  $T_c$  约为 180 K, 该磁现象是由 Ir 离子的自旋极化造成的<sup>[65]</sup>, 在小于  $T_c$  的区间, ZFC 和 FC 曲线的分离与快速零场冷却有关<sup>[66]</sup>。如图 22(c) 所示, 9M-BaIrO<sub>3</sub> 在 5 K 时具有较大的磁滞回线 (图 22(c) 中回线向上进行了平移)。5M-BaIrO<sub>3</sub> 具有弱铁磁性,  $T_c$  约为 50 K, 它在 5 K 时具有磁滞回线, 但磁化强度很小并且很难达到饱和。6M-BaIrO<sub>3</sub> 具有顺磁性, 磁化率在 100~300 K 范围内表现出微弱的温度依赖性, 在较低温度下表现出轻微的增强, 在 5 K 时无磁滞回线, 磁化强度很小, 但磁化强度与磁场之间并不是线性关系。9M-BaIrO<sub>3</sub>、5M-BaIrO<sub>3</sub> 和 6M-BaIrO<sub>3</sub> 的  $\mu_{\text{eff}}$  分别为  $0.186\mu_B$ 、 $0.346\mu_B$  和  $0.364\mu_B$ , 均比 Ir<sup>4+</sup> 的理论值  $1.73\mu_B$  小得多, 这说明 Ir 离子缺失了部分局域磁矩, 可能与 Ir<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 三聚体或 Ir<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 二聚体中 Ir-Ir 的直接相互作用以及强的自旋-轨道耦合作用有关。9M-BaIrO<sub>3</sub>、5M-BaIrO<sub>3</sub> 和 6M-BaIrO<sub>3</sub> 的  $\theta$  分别为 162.9、-22.3 和 -64.9 K<sup>[64]</sup>。

图 23 显示了 9M-BaIrO<sub>3</sub> 在不同压力下的  $\rho$ - $T$  曲线<sup>[67]</sup> 和  $\chi$ - $T$  曲线<sup>[68]</sup>, 在实验温度范围内, 其电阻率随压力的增加而增大, 磁化率随压力的增加而减小。图 23(a) 和图 23(b) 中的插图分别显示了通过  $\rho$ - $T$  曲线和  $\chi$ - $T$  曲线得到的  $T_c$  随压力的变化关系。随着压力增加, 9M-BaIrO<sub>3</sub> 的  $T_c$  逐渐减小, 在实验压力范围内,  $T_c$  与  $p$  基本为线性关系。利用低温电性和磁性数据得到的  $dT_c/dp$  分别为 -6.1 和 -17 K/GPa, 两者存在较大的差别, 可能与不同的实验条件、 $T_c$  的定义等因素有关。

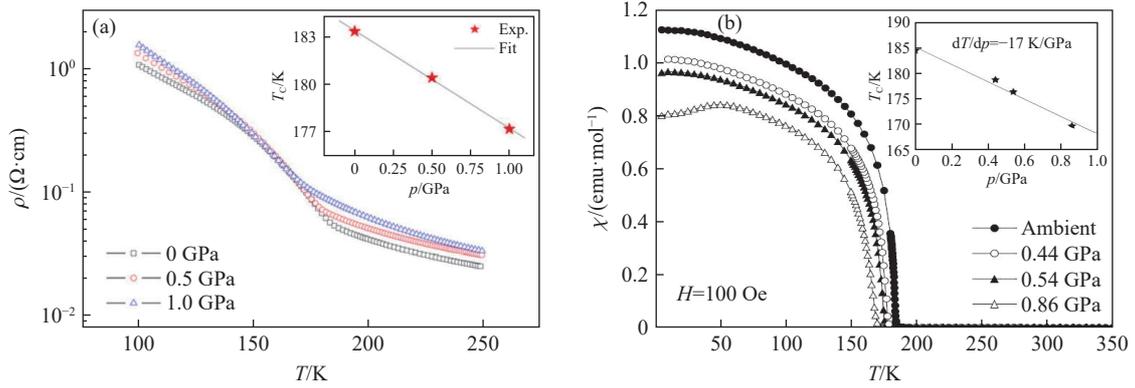


图 23 9M-BaIrO<sub>3</sub> 在不同压力下的 (a)  $\rho$ - $T$  曲线<sup>[67]</sup> 和 (b)  $\chi$ - $T$  曲线<sup>[68]</sup>

Fig. 23 (a)  $\rho$ - $T$ <sup>[67]</sup> and (b)  $\chi$ - $T$ <sup>[68]</sup> curves of 9M-BaIrO<sub>3</sub> under different pressures

图 24 显示了 3C-BaIrO<sub>3</sub> 的  $\rho$ - $T$  曲线和  $\chi$ - $T$  曲线<sup>[63]</sup>。3C-BaIrO<sub>3</sub> 在低温时  $\rho$ - $T$  关系满足式 (3),  $\rho_0 = 58.37 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $r_{\text{RRR}}$  约为 1.147;  $n = 2$ , 表明它是费米液体金属。3C-BaIrO<sub>3</sub> 在较高温度下表现出与温度几乎无关的泡利顺磁性,  $\chi$ - $T$  曲线在 85 K 时出现最小值, 这一温度对应于  $\rho$ - $T$  曲线中斜率的变化。

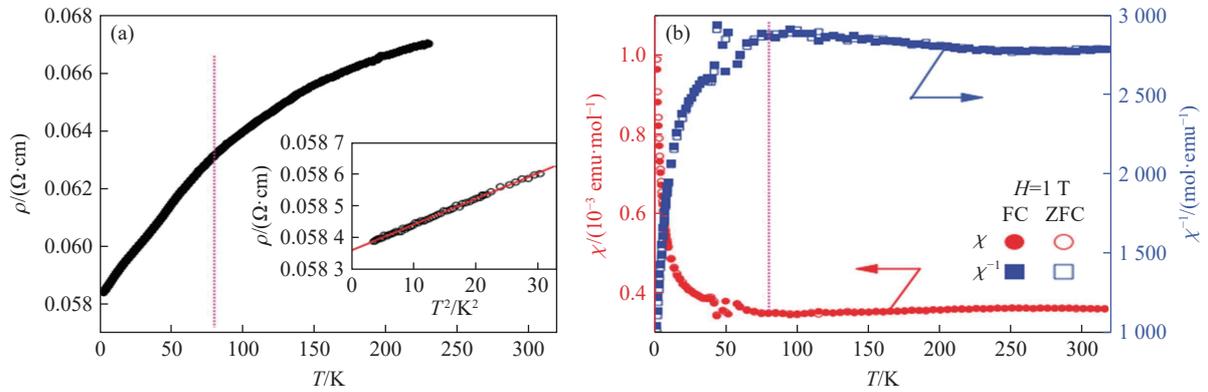


图 24 3C-BaIrO<sub>3</sub> 的 (a)  $\rho$ - $T$  曲线和 (b)  $\chi$ - $T$  曲线<sup>[63]</sup>

Fig. 24 (a)  $\rho$ - $T$  and (b)  $\chi$ - $T$  curves of 3C-BaIrO<sub>3</sub><sup>[63]</sup>

### 2.3 BaRhO<sub>3</sub> 的晶体结构和物理性质

在常压下合成的 BaRh<sub>0.92</sub>O<sub>3</sub> 为 9M 结构(图 21(a))<sup>[69]</sup>。BaO<sub>2</sub> 和 RhO<sub>2</sub> 混合物在 6.0~6.5 GPa、1175 °C 条件下形成了 4H 结构(图 8(a))的 BaRhO<sub>3</sub><sup>[70]</sup>。在 14.0~22.0 GPa 的合成条件下, BaRhO<sub>3</sub> 形成 6M 结构(图 21(c))<sup>[71]</sup>。

如图 25(a) 所示, 4H-BaRhO<sub>3</sub> 和 6M-BaRhO<sub>3</sub> 在低温下均具有交换增强的泡利顺磁性<sup>[71]</sup>, 其  $\chi$ - $T$  曲线

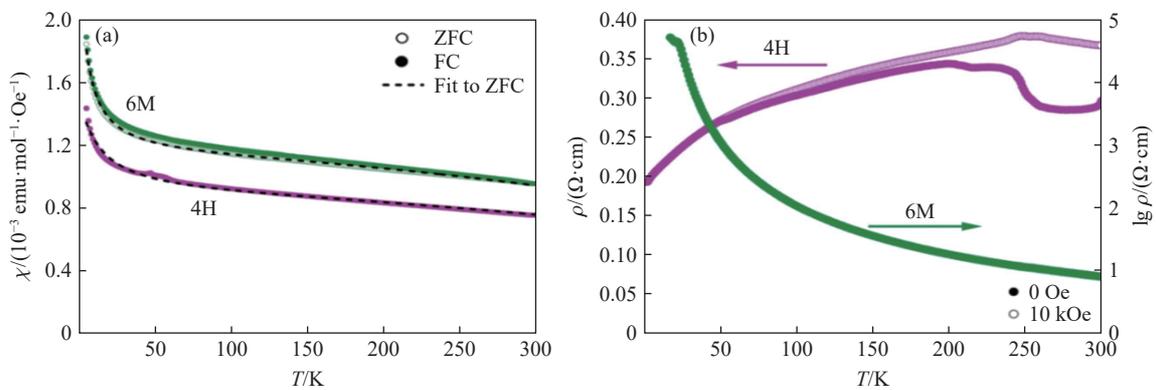


图 25 4H-BaRhO<sub>3</sub> 和 6M-BaRhO<sub>3</sub> 的 (a)  $\chi$ - $T$  曲线和 (b)  $\rho$ - $T$  曲线<sup>[71]</sup>

Fig. 25 (a)  $\chi$ - $T$  and (b)  $\rho$ - $T$  curves of the 4H-BaRhO<sub>3</sub> and 6M-BaRhO<sub>3</sub><sup>[71]</sup>

符合式(4)。通过拟合实验数据,得到它们的 $\theta$ 分别为 $-13.5$ 和 $-4.3$  K,  $\mu_{\text{eff}}$ 分别为 $0.271\mu_{\text{B}}$ 和 $0.229\mu_{\text{B}}$ ,均比 $\text{Rh}^{4+}$ 的理论值 $1.73\mu_{\text{B}}$ 小很多,说明Rh离子缺失了部分局域磁矩。图25(b)显示了4H-BaRhO<sub>3</sub>和6M-BaRhO<sub>3</sub>在低温下的 $\rho$ - $T$ 曲线<sup>[71]</sup>,4H相具有金属性,而6H相属于半导体。

## 2.4 其他

在常压下合成的BaZrO<sub>3</sub>、BaNbO<sub>3</sub>、BaMoO<sub>3</sub>和BaHfO<sub>3</sub>均为立方钙钛矿<sup>[72-76]</sup>,BaNbO<sub>3</sub>和BaMoO<sub>3</sub>为顺磁性金属<sup>[73-75]</sup>,BaNbO<sub>3</sub>的 $\mu_{\text{eff}}$ 为 $0.12\mu_{\text{B}}$ , $\theta$ 为 $-2$  K。在常压下合成的BaTcO<sub>3</sub>形成6H相(图3(a))<sup>[77]</sup>。在常压合成条件下,BaOsO<sub>3</sub>形成KSbO<sub>3</sub>型体心立方结构(bcc)<sup>[78]</sup>;在约6 GPa的合成压力下,BaOsO<sub>3</sub>形成6H相<sup>[79-80]</sup>(未给出具体的原子位置信息)。在17 GPa、1600 °C下,BaOsO<sub>3</sub>形成立方钙钛矿<sup>[80]</sup>,为顺磁性材料,利用式(2)拟合 $\chi$ - $T$ 曲线,得到 $\mu_{\text{eff}} = 0.403\mu_{\text{B}}$ , $\theta = 0$  K。3C-BaOsO<sub>3</sub>在60 K经历了金属-半导体转变,利用式(3)拟金属区域的 $\rho$ - $T$ 曲线,得到 $n = 2$ , $\rho_0 = 17.43$  m $\Omega$ ·cm。在高氧压合成条件下,BaPtO<sub>3</sub>形成12层堆垛结构<sup>[81]</sup>(未给出具体的原子位置信息)。在有催化剂的条件下,BaPtO<sub>3</sub>能形成立方钙钛矿<sup>[82]</sup>。当M为其他4d或5d过渡金属时,未形成BaMO<sub>3</sub>型化合物。

## 3 讨论

### 3.1 BaMO<sub>3</sub>形成的多层堆积变体概述

图26总结了BaMO<sub>3</sub>(M为过渡金属离子)所形成的多层堆积变体情况,其中红色为可以利用高温高压方法合成的材料,小括号显示了过渡金属离子六配位、+4价的离子半径<sup>[3]</sup>。在图26的灰色梯形区域,BaMO<sub>3</sub>易于形成六方钙钛矿。3d过渡金属离子半径较小,一般具有较多的价态,当M离子的平均价态小于+4时,造成O离子的含量少于3,可能形成BaMO<sub>3- $\delta$</sub> 。图26中的中括号表示所形成化合物的 $\delta > 0.2$ 。M以3d→4d→5d过渡金属离子顺序改变时,BaMO<sub>3</sub>形成六方钙钛矿时,M的数目逐渐减少,这是由于M离子的半径逐渐增大,容忍因子 $t$ 发生变化。BaMO<sub>3</sub>能否形成六方钙钛矿或钙钛矿与M位离子的半径和价态密切相关。Ba<sup>2+</sup>(十二配位)和O<sup>2-</sup>(六配位)的离子半径分别为1.61和1.40 Å。依据式(1),当M离子的半径小于0.729 Å时,BaMO<sub>3</sub>的 $t$ 大于1,可以形成六方钙钛矿。当M离子的半径大于0.579 Å时,M和O离子能够形成MO<sub>6</sub>八面体。第I、II和III副族元素的离子半径较大、价态较小,

Sc	Ti (0.605 Å)	V (0.580 Å)	Cr (0.550 Å)	Mn (0.530 Å)	Fe (0.585 Å)	Co (0.530 Å)	Ni (0.480 Å)	Cu	Zn
	6H 3C	5H 3C 14H	5H 4H 6H 3C 12R 14H 27R	2H 9R 4H 6H 6H' 8H 10H 15R 21R 27R' 33R	6H [10H] 12M 12R 3C	2H [2H] [12H] [5H] [3C]	2H		
Y	Zr (0.720 Å)	Nb (0.680 Å)	Mo (0.650 Å)	Tc (0.645 Å)	Ru (0.620 Å)	Rh (0.600 Å)	Pd (0.615 Å)	Ag	Cd
	3C	3C	3C	6H	9R 4H 6H 3C 10H	9M 4H 6M			
La	Hf (0.710 Å)	Ta (0.680 Å)	W (0.660 Å)	Re (0.630 Å)	Os (0.630 Å)	Ir (0.625 Å)	Pt (0.625 Å)	Au	Hg
	3C				6H 3C	9M 5M 6M 3C	12H 3C		

图 26 BaMO<sub>3</sub>(M 为过渡金属离子)的多层堆积变体

Fig. 26 Multi-layer stacked variants of BaMO<sub>3</sub> (M is a transition metal)

所以未形成  $\text{BaMO}_3$  型化合物。一些  $4d$  和  $5d$  过渡金属四价离子的半径介于  $0.579$  与  $0.729 \text{ \AA}$  之间, 但其  $\text{BaMO}_3$  未形成六方钙钛矿结构, 可能还与其他因素(合成条件、杂质含量等)有关。

### 3.2 合成压力对 $\text{BaMO}_3$ 多层堆积变体的影响

在不同的合成压力范围内,  $\text{BaMO}_3$  可以形成不同的多层堆积变体。图 27 总结了  $\text{BaMO}_3$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) 多层堆积变体的合成压力范围, 合成温度约在  $850 \sim 1350 \text{ }^\circ\text{C}$  区间, 所标注的合成压力为近似值。 $\text{BaVO}_3$  在  $0 \sim 15 \text{ GPa}$  的合成压力范围内除 5H 相外没有形成其他结构, 而  $\text{BaCrO}_3$  在转变为钙钛矿之前可以形成 4H 相和 6H 相。当在 O 位掺入 H 时,  $\text{BaVO}_{3-x}\text{H}_x$  ( $0.3 \leq x \leq 0.8$ ) 在高温高压条件下 ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 和 7 GPa) 形成 6H 相,  $\text{BaVO}_{2.1}\text{H}_{0.9}$  在高温高压下形成了立方钙钛矿<sup>[83]</sup>。由图 7 可知, 当合成温度超过  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{BaCrO}_3$  在高温高压下不形成 4H 相。因此,  $\text{BaVO}_3$  和  $\text{BaCrO}_3$  主要的高压合成序列为  $5\text{H} \rightarrow 6\text{H} \rightarrow 3\text{C}$ 。目前的实验结果表明,  $\text{BaMnO}_3$  的高压合成序列为  $2\text{H} \rightarrow 9\text{R} \rightarrow 4\text{H} \rightarrow 6\text{H}$ ,  $\text{BaRuO}_3$  的高压合成序列为  $9\text{R} \rightarrow 4\text{H} \rightarrow 6\text{H} \rightarrow 3\text{C}$ , 考虑两者在结构上的相似性, 它们的高压合成序列可归并为  $2\text{H} \rightarrow 9\text{R} \rightarrow 4\text{H} \rightarrow 6\text{H} \rightarrow 3\text{C}$ 。因此, 当合成压力足够高时,  $\text{BaMnO}_3$  也可以形成 3C 相。在较低的合成压力下,  $\text{BaOsO}_3$  的结构比较复杂,  $\text{BaOsO}_3$  在更高的合成压力下形成 6H 相和 3C 相。 $\text{BaMO}_3$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) 的高压相变序列与  $\text{BaRuO}_3$  类似, 其高压相中包含畸变的六方钙钛矿,  $\text{BaRhO}_3$  在足够高的合成压力下也可能形成与  $\text{BaIrO}_3$  类似的 3C 相。

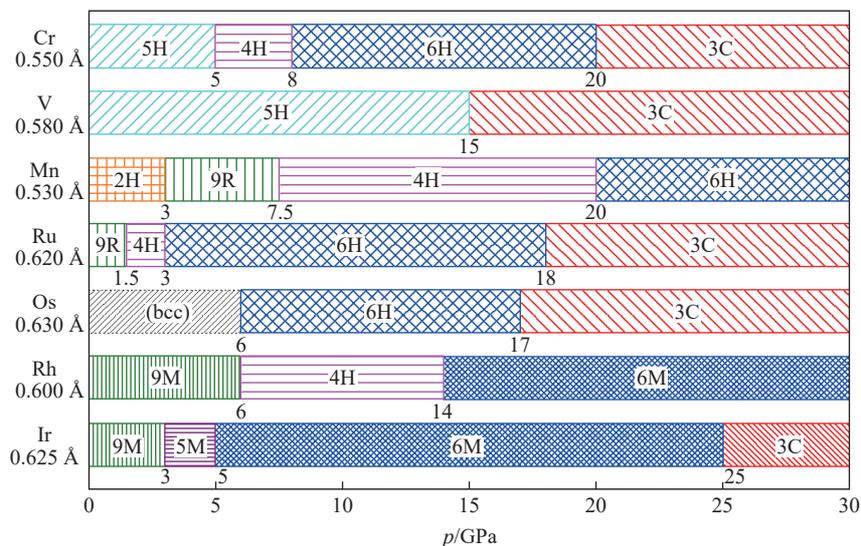
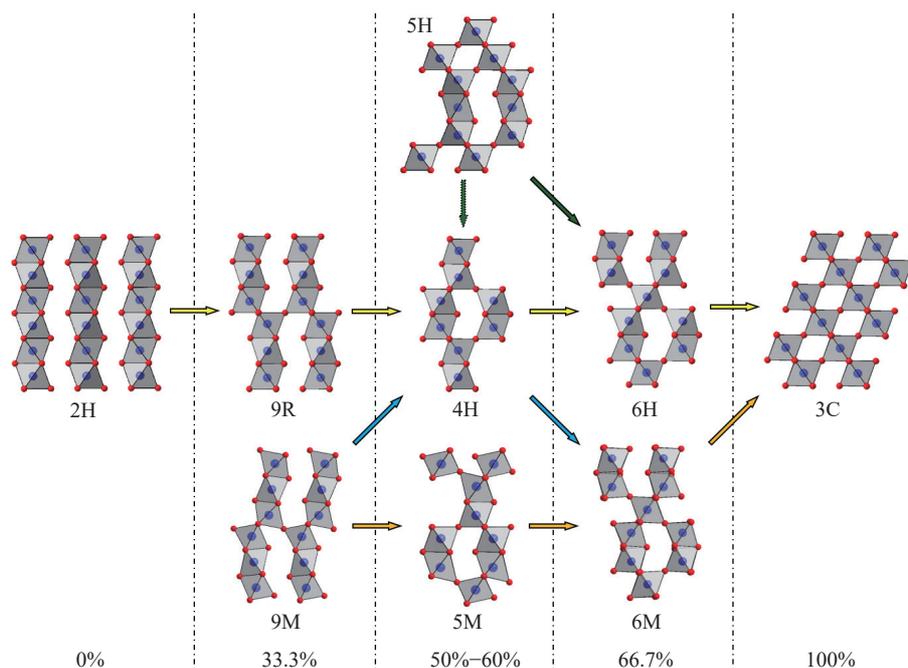


图 27  $\text{BaMO}_3$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) 在不同合成压力范围内的多层堆积变体

Fig. 27 Multi-layer stacked variants of  $\text{BaMO}_3$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) in different synthetic pressures

根据前述结果, 图 28 总结了  $\text{BaMO}_3$  中  $\text{MO}_6$  八面体的连接情况随合成压力的演化, 其中: 箭头代表合成压力增加的方向, 底部的数字代表  $\text{MO}_6$  八面体共顶点连接所占的比例。在这类材料中, 最典型的高压合成序列是  $2\text{H} \rightarrow 9\text{R} \rightarrow 4\text{H} \rightarrow 6\text{H} \rightarrow 3\text{C}$ 。2H、9R、4H、6H 和 3C 相为最简单的多层堆积变体: 2H 相中  $\text{MO}_6$  八面体均为共面连接, 9R 相中  $\text{M}_3\text{O}_{12}$  三聚体共顶点连接, 4H 相中  $\text{M}_2\text{O}_9$  二聚体共顶点连接, 6H 相中  $\text{M}_2\text{O}_9$  二聚体和  $\text{MO}_6$  八面体共顶点连接, 3C 相中  $\text{MO}_6$  八面体均为共顶点连接。随着合成压力的增加,  $\text{MO}_6$  八面体共顶点连接的比例逐渐增加。9R 与 9M 相中离子的空间排列相近,  $\text{MO}_6$  八面体共顶点连接的比例相同。因此, 从离子的空间排列上, 本文将 9R 相和 9M 相近似看成一种结构, 同样将 6H 和 6M 相近似看成一种结构。 $\text{MO}_6$  八面体共顶点连接的比例在 4H、5H 和 5M 相中分别为 50%、60% 和 60%, 介于 9R/9M 相的 33.3% 与 6H/6M 相的 66.7% 之间。一些钙钛矿材料, 如在常压下合成的  $3\text{C}-\text{BaTiO}_3$ 、 $3\text{C}-\text{BaFeO}_3$  等, 相比于它们的六方钙钛矿, 其  $\text{MO}_6$  八面体均为共顶点连接, 相当于共顶点连接的比例更大(100%)。由于合成压力增加和  $\text{MO}_6$  八面体共顶点连接比例增大均可使  $\text{BaMO}_3$  趋于形成类似的晶体结构, 为了便于讨论问题, 下文中对于同一 M, 将两者统称为合成压力增加。

图 28 BaMO<sub>3</sub> 中 MO<sub>6</sub> 八面体连接情况随合成压力的演化Fig. 28 Evolution of MO<sub>6</sub> octahedron's connectivity in BaMO<sub>3</sub> with synthetic pressure

### 3.3 BaMO<sub>3</sub> 的晶体结构参数随 M 离子半径及合成压力的变化

图 29(a) 总结了 BaMO<sub>3</sub> 的单位晶胞体积  $V/Z$ , 其中:  $Z$  为一个晶胞内包含的 BaMO<sub>3</sub> 化学式个数, 9M、5M 和 6M 相的  $Z$  分别为 12、10 和 12; 粗实线是按立方钙钛矿计算的理想值  $V/Z = [2(r_{M^{2+}} + r_{O^{2-}})]^3$ ,  $r_{O^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$ , 六方钙钛矿的  $V/Z$  基本上均比理想值大。除 BaCrO<sub>3</sub> 外, 3C 相的实验  $V/Z$  均比理想值小。3C-BaCrO<sub>3</sub> 中 O 离子可能存在空位<sup>[10]</sup>, Cr 离子价态降低, 晶胞体积比无空位时大, 造成实验  $V/Z$  比理想值大<sup>[10]</sup>。对于同一结构,  $V/Z$  基本上随 M 离子半径的增加而增大。对于同一 M,  $V/Z$  基本上随合成压力的增加而减小, 说明合成压力的增加导致晶体结构中的空隙减小。

在 2 个近邻的 M-O 多聚体之间, M 离子与 M 离子之间通过 O 离子相连。对于 9M、5M 和 6M 相, M-O-M 夹角在  $160^\circ \sim 170^\circ$  之间; 对于其他结构, M-O-M 夹角基本上等于  $180^\circ$ 。图 29(b) 总结了 BaMO<sub>3</sub> 中近邻多聚体间 M-M 的距离  $d_{M-M}$ , 其中, 粗实线是按立方钙钛矿计算获得的理想值  $d_{M-M} = 2(r_{M^{2+}} + r_{O^{2-}})$ 。对于同一结构,  $d_{M-M}$  基本上随 M 离子半径的增加而增大。对于同一 M,  $d_{M-M}$  基本上随合成压力的增加而增大。

对于六方或三方晶系, 轴比率  $c/a$  是一个重要的结构参数。为了便于比较, 图 29(c) 总结了 BaMO<sub>3</sub> 六方钙钛矿的轴比率  $(c/a)/N$ , 其中,  $N$  为晶胞内  $c$  轴方向 BaO<sub>3</sub> 层的个数。图中粗实线是基于 2 个正八面体共面连接计算的理想值  $(c/a)/N = 1/\sqrt{6} = 0.4082$ 。如图 29(c) 中的插图所示, 9M、5M 和 6M 相为畸变的单斜结构(紫色边框), 可以在其中划出一个类似六方结构的晶胞(绿色边框)。本文中将它们的晶胞参数用  $a_H = b_H = \sqrt{a_M^2 + b_M^2}/2$  和  $c_H = c_M \sin \beta_M$  (其中,  $a_M$ 、 $b_M$ 、 $c_M$  和  $\beta_M$  为单斜结构的晶胞参数)代替, 9M、5M 和 6M 相的  $N$  分别为 6、5 和 6。6H 相的  $(c/a)/N$  接近于理想值, 其他相的  $(c/a)/N$  基本上均比理想值大。对于同一 M,  $(c/a)/N$  基本上随着合成压力的增加而减小, 说明合成压力的增加使 BaMO<sub>3</sub> 逐渐转变为钙钛矿。

在六方钙钛矿的 M-O 多聚体中, M 离子与 M 离子之间的距离较近。图 29(d) 总结了 BaMO<sub>3</sub> 六方钙钛矿多聚体内的 M-M 之间的距离  $d'_{M-M}$ , 其中, 粗实线是基于 2 个正八面体共面连接且 M 占据八面体中心计算的理想值  $d'_{M-M} = 2(r_{M^{2+}} + r_{O^{2-}})/\sqrt{3}$ 。对于 BaMO<sub>3</sub> 六方钙钛矿, 多聚体内的  $d'_{M-M}$  均大于理想值。一方面, 它们的  $(c/a)/N$  基本上比理想值大, 说明  $c$  轴相对更长; 另一方面, 在多聚体内, M 离子与 M 离

子之间存在库仑排斥作用, 导致  $d'_{\text{M-M}}$  更大。对于同一 M,  $d'_{\text{M-M}}$  基本上随着合成压力的增加而增大, 说明 M 离子和 M 离子之间的库仑排斥作用增强。

图 29(e) 和图 29(f) 显示了  $\text{BaMO}_3$  中 Ba-O 之间的平均距离  $\bar{d}_{\text{Ba-O}}$  和 M-O 之间的平均距离  $\bar{d}_{\text{M-O}}$ , 粗实线分别为理想值  $\bar{d}_{\text{Ba-O}} = r_{\text{Ba}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}}$  和  $\bar{d}_{\text{M-O}} = r_{\text{M}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}}$ 。对于同一结构, 实验得到的  $\bar{d}_{\text{Ba-O}}$  和  $\bar{d}_{\text{M-O}}$  基本上随 M 离子半径的增加而增大。对于同一 M,  $\bar{d}_{\text{Ba-O}}$  基本上随合成压力的增加而减小, 而  $\bar{d}_{\text{M-O}}$  基本上随合成压力的增加而增大。

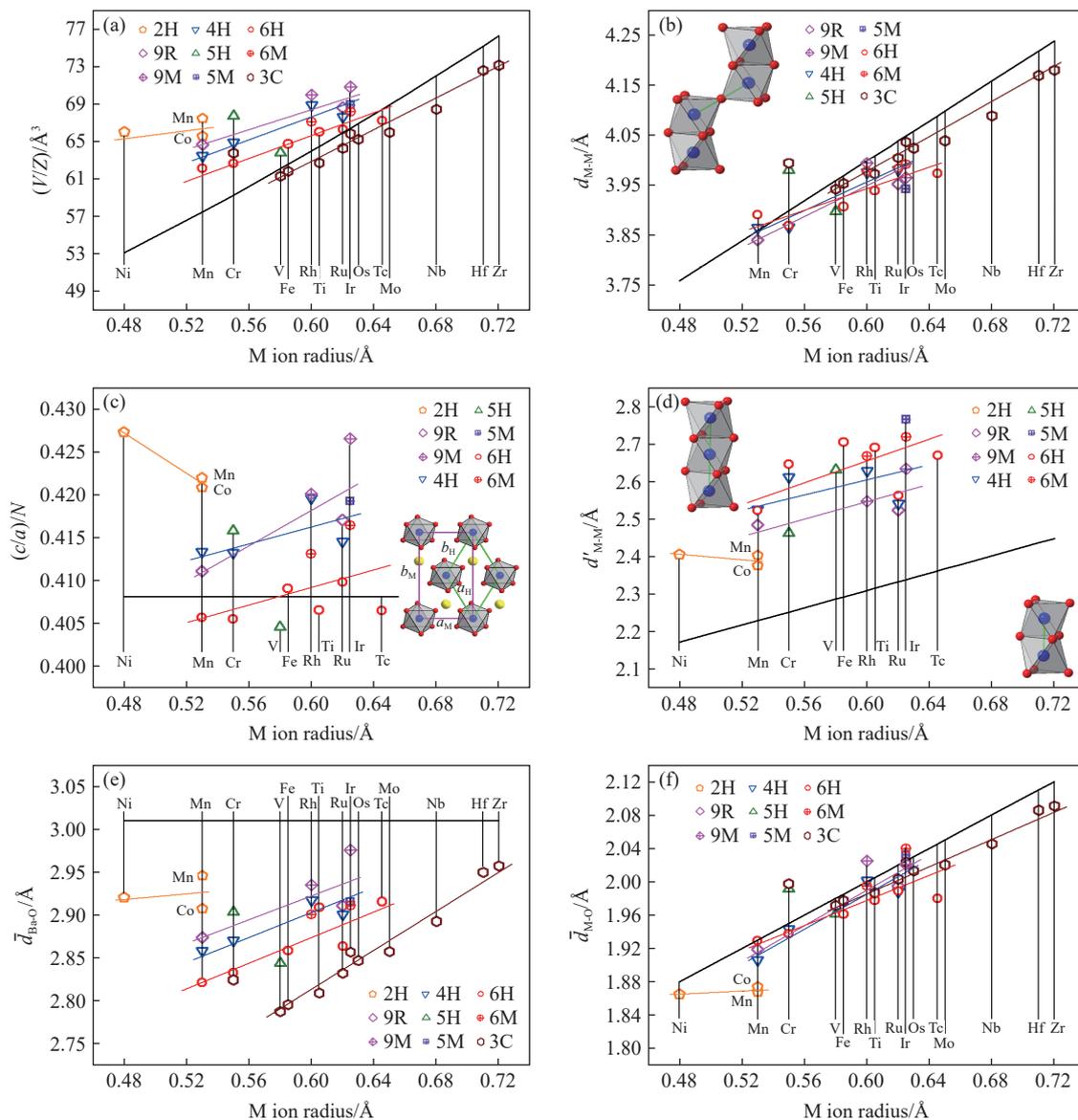


图 29  $\text{BaMO}_3$  的 (a) 每个化学式的晶胞体积  $V/Z$ 、(b) 近邻多聚体之间的 M-M 距离  $d_{\text{M-M}}$ 、(c) 轴比率  $(c/a)/N$ 、(d) 多聚体内 M-M 之间的距离  $d'_{\text{M-M}}$ 、(e) Ba-O 之间的平均距离  $\bar{d}_{\text{Ba-O}}$  和 (f) M-O 之间的平均距离  $\bar{d}_{\text{M-O}}$  随 M 离子半径的变化关系

Fig. 29 Relations of (a) volume per chemical formula  $V/Z$ , (b) M-M distance between neighbour polymers  $d_{\text{M-M}}$ , (c) axis ratio  $(c/a)/N$ , (d) M-M distance in one polymer  $d'_{\text{M-M}}$ ; (e) average distance of Ba-O  $\bar{d}_{\text{Ba-O}}$ ; (f) average distance of M-O  $\bar{d}_{\text{M-O}}$  versus M ion radius of  $\text{BaMO}_3$

### 3.4 $\text{BaMO}_3$ 的结构演化与容忍因子的关系

从图 26 中可以看出, 在常压下利用固态反应方法合成的  $\text{BaMO}_3$  多层堆积变体的结构与 M 离子 (六配位、+4 价) 的半径密切相关: 对于 3d 过渡金属,  $\text{BaMO}_3$  多层堆积变体的相序列为 2H 相 (M = Ni,

Co, Mn;  $r_M$  为  $0.48 \sim 0.53 \text{ \AA}$ )  $\rightarrow$  5H 相 ( $M = \text{V, Cr}$ ;  $r_M$  为  $0.48 \sim 0.53 \text{ \AA}$ )  $\rightarrow$  6H 相 ( $M = \text{Fe, Ti}$ ;  $r_M$  为  $0.585 \sim 0.605 \text{ \AA}$ ); 对于 4d 和 5d 过渡金属, 随着 M 离子半径的增加, BaMO<sub>3</sub> 多层堆积变体的相序列为 9R/9M 相 ( $M = \text{Rh, Ru, Ir}$ ;  $r_M$  为  $0.6 \sim 0.625 \text{ \AA}$ )  $\rightarrow$  6H 相 ( $M = \text{Tc}$ ;  $r_M$  为  $0.645 \text{ \AA}$ )  $\rightarrow$  3C 相 ( $M = \text{Mo, Nb, Hf, Zr}$ ;  $r_M$  为  $0.65 \sim 0.72 \text{ \AA}$ )。因此, 当 M 离子半径增大时, 常压下合成的 BaMO<sub>3</sub> 趋于高压高温相。

依据式 (1), B 位离子半径增大导致容忍因子  $t$  减小。如前所述, 合成压力增大导致六方钙钛矿转变为钙钛矿, 六方钙钛矿的  $t > 1$ , 钙钛矿的  $t \approx 1$ , 即合成压力增大导致  $t$  减小。所以, 从  $t$  的变化趋势上看, M 离子半径增加与合成压力增大的作用相似。这与图 27 的结果相似, M 离子半径增加与合成压力增大使 BaMO<sub>3</sub> 趋于形成类似的结构。当 B 为主族元素时, 也有类似的情况, 例如: BaSiO<sub>3</sub> 在较高的合成压力下可以形成 9R、6H 和 3C 相, 合成压力分别为 27.9、48.5 和 141 GPa<sup>[84-85]</sup>; BaGeO<sub>3</sub> 在较低的压力下便可以形成 9R、4H 和 6H 相, 合成压力分别为 9.5、12 和 17.4 GPa<sup>[86]</sup>; BaSnO<sub>3</sub> 在常压条件下形成 3C 相<sup>[87]</sup>。当合成压力相同, 如 20 GPa, 随着 B 离子半径增大 (B 为六配位时, Si<sup>4+</sup>、Ge<sup>4+</sup> 和 Sn<sup>4+</sup> 的半径分别为 0.40、0.53 和 0.69 Å), BaSiO<sub>3</sub>、BaGeO<sub>3</sub> 和 BaSnO<sub>3</sub> 分别形成 9R、6H 和 3C 相。对于 ABX<sub>3</sub> 多层堆积变体, A 离子半径减小导致  $t$  减小, 与合成压力增大的作用相似, 例如: 对于 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>, 当 Sr 含量增多 (Sr 为十二配位时, Sr<sup>2+</sup> 半径为 1.44 Å) 或合成压力增大, 都从六方钙钛矿转变为钙钛矿<sup>[88]</sup>。所以, A 离子半径减小与 B 离子半径增大所起到的作用类似, 均使 ABX<sub>3</sub> 转变为合成压力增加时的晶体结构。

对于同一 M, 在不同的合成条件下, BaMO<sub>3</sub> 可形成不同的晶体结构, 如果只按离子半径计算容忍因子  $t$  则无法反映出这些相之间的差异。因此, 采用实验的晶体结构数据得到的  $\bar{d}_{\text{Ba-O}}$  和  $\bar{d}_{\text{M-O}}$  (图 29(e) 和图 29(f)) 计算了 BaMO<sub>3</sub> 各相的“容忍因子”, 即

$$t' = \frac{\bar{d}_{\text{Ba-O}}}{\sqrt{2}\bar{d}_{\text{M-O}}} \quad (5)$$

图 30 显示了  $t'$  随 M 离子半径的变化关系, 其中, 粗实线为根据式 (1) 和离子半径计算获得的  $t$ 。对于 BaMO<sub>3</sub> 六方钙钛矿, 实验得到的  $t'$  基本上都小于  $t$ , 并且都大于 1。对于同一结构, 随着 M 离子半径的增大,  $t'$  基本上逐渐减小。对于同一 M, 随着合成压力增加,  $t'$  基本上逐渐减小。因此, 对于  $t'$ , M 离子半径增大与合成压力增加起到了类似的作用。

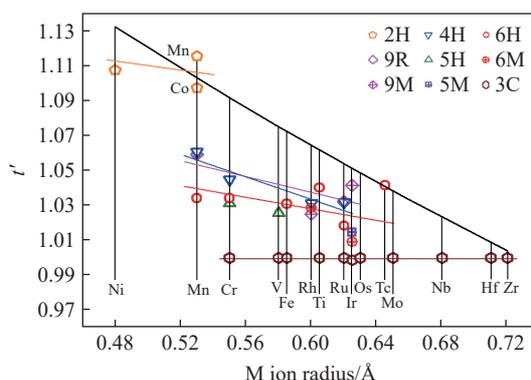


图 30 BaMO<sub>3</sub> 的“容忍因子” $t'$ 随 M 离子半径的变化关系

Fig. 30 Relationship of “tolerance factor”  $t'$  versus M ion radius of BaMO<sub>3</sub>

### 3.5 BaMO<sub>3</sub> 的电输运性质

当 M 为 3d 过渡金属离子时, 除 BaVO<sub>3</sub> 外, BaMO<sub>3</sub> 多为半导体或绝缘体, 这是由于 3d 电子的局域性较强, 导致 BaMO<sub>3</sub> 的导电性较差。当 M 为 4d 或 5d 过渡金属离子时, 电子的巡游性较强, BaMO<sub>3</sub> 多为金属; 当材料中存在 M<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 三聚体时, BaMO<sub>3</sub> 的导电性较差, 如 9R-BaRuO<sub>3</sub>、10H-BaRuO<sub>3</sub>、9M-BaIrO<sub>3</sub> 等。图 31 总结了 BaMO<sub>3</sub> (M = V, Rh, Ru, Ir, Os) 的剩余电阻率  $\rho_0$  和剩余电阻比率  $r_{\text{RRR}}$ 。对于同一 M, 随着合成压力增加,  $\rho_0$  基本上逐渐增大, 而  $r_{\text{RRR}}$  基本上逐渐减小, 说明含有 M<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 二聚体的六方钙钛矿的

低温电阻率比钙钛矿的小,即前者的导电性比后者的好。而且, M<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 二聚体中 M-M 之间的距离(图 29(d))比相应金属单质中的更小。因此,对于 4d 或 5d 过渡金属离子, M<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 二聚体中 M 离子与 M 离子间的直接相互作用更有利于电输运。

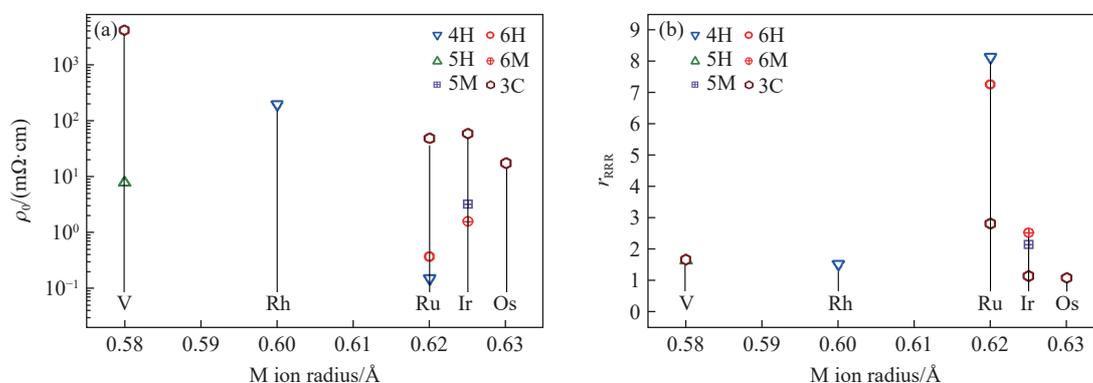


图 31 BaMO<sub>3</sub> 的 (a) 剩余电阻率  $\rho_0$  和 (b) 剩余电阻比率  $r_{RRR}$   
Fig. 31 (a) Residual resistivity  $\rho_0$  and (b) residual resistivity ratio  $r_{RRR}$  of BaMO<sub>3</sub>

### 3.6 BaMO<sub>3</sub> 的磁学性质

对于 BaMO<sub>3</sub> 钙钛矿, M 离子之间通过八面体顶点的 O 离子产生交换作用, M—O—M 夹角基本上等于 180°。除 3C-BaRuO<sub>3</sub> 和 3C-BaFeO<sub>3</sub> 外, BaMO<sub>3</sub> 钙钛矿均具有弱磁性。在六方钙钛矿中, M 离子之间有 2 种连接方式: (1) 近邻多聚体中 M 离子通过八面体顶点的 O 离子相连, M—O—M 夹角基本等于 180°(六方和三方结构)或 160°~170°(单斜结构); (2) 多聚体内 M 离子之间距离较近, M—O—M 夹角小于 90°。多聚体内 M 离子的自旋为平行或反平行排列, 而多聚体间的 M 离子自旋一般反平行排列, 所以材料在低温下多为反铁磁性或弱铁磁性。图 32(a) 总结了 BaMO<sub>3</sub> 的磁有序温度, 包括奈尔温度  $T_N$  和居里温度  $T_C$ 。对于同一结构, 磁有序温度基本上随着 M 离子半径的增加而减小。对于同一 M, 除了 2H 相外, 磁有序温度基本上随着合成压力的增加而减小。因此, 对于改变磁有序温度, M 离子半径增大与合成压力增加起到了类似的作用。由前面的结果可知, 这类材料的磁有序温度随压力的增加而减小, 如 3C-BaRuO<sub>3</sub>、3C-SrRuO<sub>3</sub>、9M-BaIrO<sub>3</sub> 等<sup>[57-58, 67-68]</sup>。

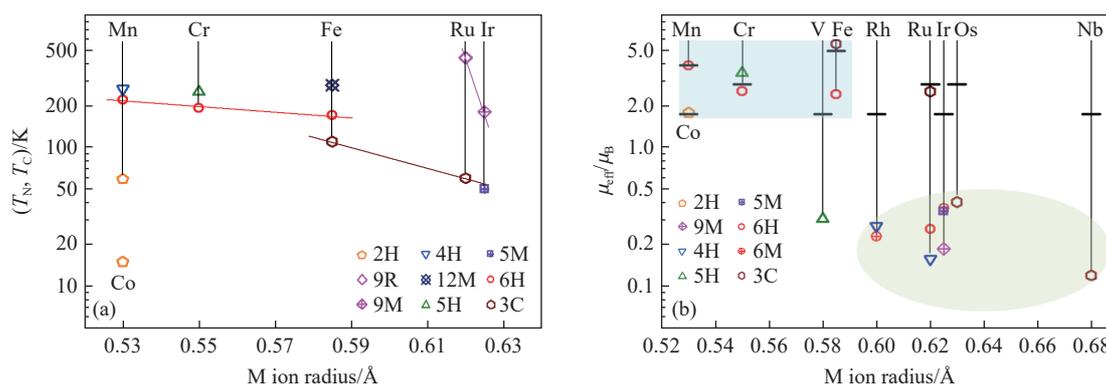


图 32 BaMO<sub>3</sub> 的 (a) 磁有序温度 ( $T_N, T_C$ ) 和 (b) 顺磁有效磁矩 ( $\mu_{eff}$ )  
Fig. 32 (a) Magnetic order temperature ( $T_N, T_C$ ) and (b) paramagnetic effective magnetic moment ( $\mu_{eff}$ ) of BaMO<sub>3</sub>

图 32(b) 总结了 BaMO<sub>3</sub> 的顺磁有效磁矩  $\mu_{eff}$ , 其中粗实线是理论值  $\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}$  ( $S$  为总自旋量子数)。Fe<sup>4+</sup> 离子处于高自旋态。当 M 为 3d 过渡金属离子, 实验得到的  $\mu_{eff}$  与理论值基本接近(图 32(b) 中左上部阴影区), 仅 5H-BaVO<sub>3</sub> 的  $\mu_{eff}$  比理论值小得多。当 M 为 4d 和 5d 过渡金属离子, 实验得到的  $\mu_{eff}$  比理论值小得多(图 32(b) 中右下部阴影区), 仅 3C-BaRuO<sub>3</sub> 的  $\mu_{eff}$  与理论值基本接近, 原因可能是 M 离子内的自旋-轨道耦合和多聚体中 M 离子之间的反铁磁交换作用导致电子巡游性增强。类

似的现象存在于 3C-SrIrO<sub>3</sub> 和 Ruddlesden-Popper 结构的 Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>、Sr<sub>3</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 等材料中, 其  $\mu_{\text{eff}}$  分别为  $1.17\mu_{\text{B}}$ 、 $0.05\mu_{\text{B}}$  和  $0.69\mu_{\text{B}}$ <sup>[88-90]</sup>。电子的巡游性增强可以提高材料的电输运性质, 所以这些  $\mu_{\text{eff}}$  比较小的材料的导电性(见图 31)较好。

综合前述 BaMO<sub>3</sub> 晶体结构参数的演化情况, 对于同一 M, 当合成压力增加时, 单位晶胞体积  $V/Z$  逐渐减小, 说明结构中的空隙逐渐减少; Ba-O 之间的平均距离  $\bar{d}_{\text{Ba-O}}$  逐渐减小, M-O 之间的平均距离  $\bar{d}_{\text{M-O}}$  逐渐增大, 说明原子的空间位置分布发生了改变。如果 BaMO<sub>3</sub> 中 MO<sub>6</sub> 八面体都是正八面体且 M 离子位于八面体中心, 则同一 M 的多层堆积变体应具有相同的  $V/Z$ 、 $\bar{d}_{\text{Ba-O}}$  和  $\bar{d}_{\text{M-O}}$ , 但六方钙钛矿为畸变的 MO<sub>6</sub> 八面体, M-O 多聚体中 M 离子之间的库仑排斥作用使 M 离子偏离八面体中心, 导致 M 离子之间出现较大空隙。高压导致六方钙钛矿中的畸变程度降低、空隙减小, 六方钙钛矿逐渐转变为立方钙钛矿。对于同一结构, “容忍因子” $t$  和磁有序温度 ( $T_{\text{N}}$ 、 $T_{\text{C}}$ ) 随 M 离子半径的增加而减小, 可以看出, M 离子半径的增加与合成压力的增大产生了相似的效果。

## 4 结 论

本文对钙钛矿氧化物 BaMO<sub>3</sub>(M 为过渡金属离子)的高压合成、晶体结构和物理性质方面的研究工作进行了系统的总结, 对相应的实验结果展开了详细讨论。对于钙钛矿和简单结构的六方钙钛矿, 通过已有的实验数据计算了它们的晶胞参数和原子间距, 获得了晶体结构和物理性质随 M 离子半径或合成压力的演化规律。基于实验获得的平均原子间距计算了“容忍因子” $t$ , 给出了  $t$  随合成压力增加的大致变化情况, 探讨了六方钙钛矿变为钙钛矿的可能过程。最后, 总结了 BaMO<sub>3</sub> 的物性参数(包括剩余电阻率、剩余电阻比率、磁有序温度、顺磁有效磁矩等), 得到了它们随 M 离子半径或合成压力的演化情况。

目前, 尚未通过实验得到 BaMO<sub>3</sub>(M = Pd, Ta, W, Re)的钙钛矿结构, 可以通过改变实验条件(温度、压力等)获取这些材料并研究其物理性质。BaMnO<sub>3</sub>、BaTcO<sub>3</sub> 和 BaRhO<sub>3</sub> 具有六方钙钛矿结构, 但目前尚未获得它们的钙钛矿相, 根据实验规律, 可以推测出它们大致的合成压力、晶体结构参数和磁有序温度。此外, 人们研究了 6H-BaOsO<sub>3</sub> 和 12H-BaPtO<sub>3</sub>, 但还未获得其具体的结构信息和物理性质, 需要开展进一步的实验工作。M 为 4d 和 5d 过渡金属离子时, BaMO<sub>3</sub> 的顺磁有效磁矩比理论值小得多, 对该现象尚未给出合理的物理机制。未来, 对上述内容的研究可以完善这一体系的实验结果, 支撑和发展本文所获得的结构和物性演化规律, 为继续拓展钙钛矿氧化物的相关研究提供有效的实验数据。

## 参考文献:

- [1] GOLDSCHMIDT V M. Die gesetze der kristallochemie [J]. *Naturwissenschaften*, 1926, 14(21): 477-485.
- [2] GLAZER A M. The classification of tilted octahedra in perovskites [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1972, 28(11): 3384-3392.
- [3] 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.
- [4] NGUYEN L T, CAVA R J. Hexagonal perovskites as quantum materials [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(5): 2935-2965.
- [5] AKIMOTO J, GOTOH Y, OSAWA Y. Refinement of hexagonal BaTiO<sub>3</sub> [J]. *Acta Crystallographica Section C*, 1994, 50(2): 160-161.
- [6] HAYWARD S A, REDFERN S A T, STONE H J, et al. Phase transitions in BaTiO<sub>3</sub>: a high-pressure neutron diffraction study [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2005, 220(8): 735-739.
- [7] LIU G, GREEDAN J E. Syntheses, structures, and characterization of 5-layer BaVO<sub>3-x</sub> (x = 0.2, 0.1, 0.0) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 110(2): 274-289.
- [8] NISHIMURA K, YAMADA I, OKA K, et al. High-pressure synthesis of BaVO<sub>3</sub>: a new cubic perovskite [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, 75(6): 710-712.

- [9] CHAMBERLAND B L, DANIELSON P S. Alkaline-earth vanadium (IV) oxides having the AVO<sub>3</sub> composition [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1971, 3(2): 243–247.
- [10] ARÉVALO-LÓPEZ A M, ATTFIELD J P. High-pressure BaCrO<sub>3</sub> polytypes and the 5H-BaCrO<sub>2.8</sub> phase [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 232: 236–240.
- [11] CHAMBERLAND B L. Crystal structure of the 4H BaCrO<sub>3</sub> polytype [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, 43(3): 309–313.
- [12] CHAMBERLAND B L. Crystal structure of the 6H BaCrO<sub>3</sub> polytype [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1983, 48(3): 318–322.
- [13] CHAMBERLAND B L. Preparation and crystallographic properties of barium chromate (IV) polytypes [J]. *Inorganic Chemistry*, 1969, 8(2): 286–290.
- [14] CHAMBERLAND B L, KATZ L. The structure of the fourteen-layer polytype of barium chromium trioxide, BaCrO<sub>3</sub> [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1982, 38(1): 54–57.
- [15] HARADEM P S, CHAMBERLAND B L, KATZ L. The structure of the 27-layer polytype of BaCrO<sub>3</sub> [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1980, 34(1): 59–64.
- [16] ARÉVALO-LÓPEZ A M, REEVES S J, ATTFIELD J P. Ferrimagnetism in the high pressure 6H-perovskite BaCrO<sub>3</sub> [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2014, 640(14): 2727–2729.
- [17] CUSSEN E J, BATTLE P D. Crystal and magnetic structures of 2H BaMnO<sub>3</sub> [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(3): 831–838.
- [18] SYONO Y, AKIMOTO S I, KOHN K. Structure relations of hexagonal perovskite-like compounds ABX<sub>3</sub> at high pressure [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1969, 26(4): 993–999.
- [19] CHRISTENSEN A N, OLLIVIER G. Hydrothermal and high-pressure preparation of some BaMnO<sub>3</sub> modifications and low-temperature magnetic properties of BaMnO<sub>3</sub>(2H) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1972, 4(1): 131–137.
- [20] BOULLAY P, HERVIEU M, LABBÉ P, et al. Single crystal and HREM study of the “Bi-Sr” stabilized BaMnO<sub>3</sub> 9R polytype [J]. *Materials Research Bulletin*, 1997, 32(1): 35–42.
- [21] HARDY A. Structures cristallines de deux variétés allotropiques de manganite de baryum. Nouvelle structure ABO<sub>3</sub> [J]. *Acta Crystallographica*, 1962, 15(3): 179–181.
- [22] QIN S J, CHIN Y Y, ZHOU B W, et al. High-pressure synthesis and magnetism of the 4H-BaMnO<sub>3</sub> single crystal and its 6H-type polymorph [J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(21): 16308–16315.
- [23] ADKIN J J, HAYWARD M A. BaMnO<sub>3-x</sub> revisited: a structural and magnetic study [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(4): 755–762.
- [24] POTOFF A D, CHAMBERLAND B L, KATZ L. A single crystal study of eight-layer barium manganese oxide, BaMnO<sub>3</sub> [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1973, 8(3): 234–237.
- [25] PARRAS M, GONZÁLEZ-CALBET J M, ALONSO J, et al. Microstructural characterization of BaMnO<sub>3-y</sub> (0.08 ≤ y ≤ 0.12): evidence for a new polytype (21R) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 113(1): 78–87.
- [26] POOJITHA B, RATHORE A, KUMAR A, et al. Signatures of magnetostriction and spin-phonon coupling in magnetoelectric hexagonal 15R-BaMnO<sub>3</sub> [J]. *Physical Review B*, 2020, 102(13): 134436.
- [27] KORNETA O B, QI T F, GE M, et al. Correlated giant dielectric peaks and antiferromagnetic transitions near room temperature in pure and alkali-doped BaMnO<sub>3-δ</sub> [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, 23(43): 435901.
- [28] GONZÁLEZ-CALBET J M, PARRAS M, ALONSO J, et al. Prediction of novel BaMnO<sub>3-y</sub> (0 < y < 0.1) perovskite related phases [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 111(1): 202–207.
- [29] PARRAS M, VALLET-REGI M, GONZALEZ-CALBET J M, et al. A reassessment of Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [J]. *Materials Research Bulletin*, 1987, 22(10): 1413–1419.
- [30] MORI K, KAMIYAMA T, KOBAYASHI H, et al. Structural evidence for the charge disproportionation of Fe<sup>4+</sup> in BaFeO<sub>3-δ</sub> [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2003, 72(8): 2024–2028.
- [31] MORI K, KAMIYAMA T, KOBAYASHI H, et al. Mixed magnetic phase in 6H-type BaFeO<sub>3-δ</sub> [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2007, 40(Suppl 1): s501–s505.
- [32] GÓMEZ M I, LUCOTTI G, DE MORÁN J A, et al. *Ab initio* structure solution of BaFeO<sub>2.8-δ</sub>, a new polytype in the system BaFeO<sub>y</sub> (2.5 ≤ y ≤ 3.0) prepared from the oxidative thermal decomposition of BaFe[(CN)<sub>5</sub>NO]·3H<sub>2</sub>O [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 160(1): 17–24.

- [33] PARRAS M, VALLETREGI M, GONZALEZCALBET J M, et al. A structural study of 12H-BaFeO<sub>2.93</sub> [J]. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1989, 26(3): 299–312.
- [34] TAN Z H, ROMERO F D, SAITO T, et al. Charge disproportionation and interchange transitions in twelve-layer BaFeO<sub>3</sub> [J]. *Physical Review B*, 2020, 102(5): 054404.
- [35] HAYASHI N, YAMAMOTO T, KAGEYAMA H, et al. BaFeO<sub>3</sub>: a ferromagnetic iron oxide [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(52): 12547–12550.
- [36] MIZUMAKI M, YOSHII K, HAYASHI N, et al. Magnetocaloric effect of field-induced ferromagnet BaFeO<sub>3</sub> [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(7): 073901.
- [37] LIU Y X, LIU Z H, LI Z, et al. Multiple magnetic transitions and electrical transport transformation of a BaFeO<sub>3</sub> cubic perovskite single crystal [J]. *Physical Review B*, 2020, 101(14): 144421.
- [38] STRAUSS S W, FANKUCHEN I, WARD R. Barium cobalt oxide of the perovskite type [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(11): 5084–5086.
- [39] TAGUCHI H, TAKEDA Y, KANAMARU F, et al. Cobalt trioxide [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1977, 33(4): 1298–1299.
- [40] WANG H D, YANG J H, DONG C H, et al. Crystal growth and characterization of the quasi-one-dimensional compound BaCoO<sub>3</sub> [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 430: 52–54.
- [41] SUGIYAMA J, NOZAKI H, BREWER J H, et al. Appearance of a two-dimensional antiferromagnetic order in quasi-one-dimensional cobalt oxides [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(6): 064418.
- [42] NOZAKI H, JANOSCHEK M, ROESSLI B, et al. Neutron diffraction and  $\mu$ SR study on the antiferromagnet BaCoO<sub>3</sub> [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(1): 014402.
- [43] BOTTA P M, PARDO V, BALDOMIR D, et al. Dynamic magnetic behavior of BaCoO<sub>3</sub> quasi-one-dimensional perovskite [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(21): 214415.
- [44] WANG H Z, XU X H, NI D R, et al. Impersonating a superconductor: high-pressure BaCoO<sub>3</sub>, an insulating ferromagnet [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(39): 21203–21206.
- [45] JACOBSON A J, HUTCHISON J L. An investigation of the structure of 12H BaCoO<sub>2.6</sub> by electron microscopy and powder neutron diffraction [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1980, 35(3): 334–340.
- [46] PARRAS M, VARELA A, SEEHOFER H, et al. HREM study of the BaCoO<sub>3-y</sub> system: evidence for a new 5H phase [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 120(2): 327–331.
- [47] MENTRÉ O, IORGULESCU M, HUVÉ M, et al. BaCoO<sub>2.22</sub>: the most oxygen-deficient certified cubic perovskite [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(23): 10728–10737.
- [48] LANDER J J. The crystal structures of NiO·BaO<sub>3</sub>, NiO·BaO, BaNiO<sub>3</sub> and intermediate phases with composition near Ba<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, with a note on NiO [J]. *Acta Crystallographica*, 1951, 4(2): 148–156.
- [49] TAKEDA Y, SHIMADA M, KANAMARU F, et al. Preparation and magnetic property of BaNiO<sub>3</sub> single crystals [J]. *Chemistry Letters*, 1974, 3(2): 107–108.
- [50] DONOHUE P C, KATZ L, WARD R. The crystal structure of barium ruthenium oxide and related compounds [J]. *Inorganic Chemistry*, 1965, 4(3): 306–310.
- [51] RAO M V R, SATHE V G, SORNADURAI D, et al. Electronic structure of ARuO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr and Ba) compounds [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2001, 62(4): 797–806.
- [52] HONG S T, SLEIGHT A W. Crystal structure of 4H BaRuO<sub>3</sub>: high pressure phase prepared at ambient pressure [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 128(2): 251–255.
- [53] RIJSSENBEK J T, JIN R, ZADOROZHNY Y, et al. Electrical and magnetic properties of the two crystallographic forms of BaRuO<sub>3</sub> [J]. *Physical Review B*, 1999, 59(7): 4561–4564.
- [54] ZHAO J G, YANG L X, YU Y, et al. Structural and physical properties of the 6H BaRuO<sub>3</sub> polymorph synthesized under high pressure [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180(10): 2816–2823.
- [55] JIN C Q, ZHOU J S, GOODENOUGH J B, et al. High-pressure synthesis of the cubic perovskite BaRuO<sub>3</sub> and evolution of ferromagnetism in ARuO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba) ruthenates [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(20): 7115–7119.
- [56] OGAWA T, SATO H. New ternary barium ruthenates: 10H-type BaRuO<sub>3</sub> and Ba<sub>2</sub>Ru<sub>7</sub>O<sub>18</sub> [J]. *Journal of Alloys and Compounds*,

- 2004, 383(1/2): 313–318.
- [57] ZHOU J S, MATSUBAYASHI K, UWATOKO Y, et al. Critical behavior of the ferromagnetic perovskite BaRuO<sub>3</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(7): 077206.
- [58] NEUMEIER J J, CORNELIUS A L, SCHILLING J S. Influence of pressure on the ferromagnetic transition temperature of SrRuO<sub>3</sub> [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1994, 198(4): 324–328.
- [59] SIEGRIST T, CHAMBERLAND B L. The crystal structure of BaIrO<sub>3</sub> [J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1991, 170(1): 93–99.
- [60] CHENG J G, ALONSO J A, SUARD E, et al. A new perovskite polytype in the high-pressure sequence of BaIrO<sub>3</sub> [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(21): 7461–7469.
- [61] ZHAO J G, YANG L X, YU Y, et al. Physical properties of the 5M BaIrO<sub>3</sub>: a new weak ferromagnetic iridate synthesized under high pressure [J]. *Solid State Communications*, 2010, 150(1): 36–39.
- [62] ZHAO J G, YANG L X, YU Y, et al. Structural and physical properties of the 6M BaIrO<sub>3</sub>: a new metallic iridate synthesized under high pressure [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(10): 4290–4294.
- [63] CHENG J G, ISHII T, KOJITANI H, et al. High-pressure synthesis of the BaIrO<sub>3</sub> perovskite: a Pauli paramagnetic metal with a Fermi liquid ground state [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(20): 205114.
- [64] CHENG J G, ZHOU J S, ALONSO J A, et al. Transition from a weak ferromagnetic insulator to an exchange-enhanced paramagnetic metal in the BaIrO<sub>3</sub> polytypes [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(10): 104430.
- [65] CAO G, CROW J E, GUERTIN R P, et al. Charge density wave formation accompanying ferromagnetic ordering in quasi-one-dimensional BaIrO<sub>3</sub> [J]. *Solid State Communications*, 2000, 113(11): 657–662.
- [66] POWELL A V, BATTLE P D. The electronic properties of non-stoichiometric barium iridate, BaIrO<sub>3-δ</sub> [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, 191(2): 313–318.
- [67] ZHAO J G, YANG L X, MYDEEN K, et al. Effects of pressure on electrical property of BaIrO<sub>3</sub> [J]. *Solid State Communications*, 2008, 148(9/10): 361–364.
- [68] KIDA T, SENDA A, YOSHII S, et al. Pressure effect on magnetic properties of a weak ferromagnet BaIrO<sub>3</sub> [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 200(1): 012084.
- [69] SIEGRIST T, LARSON E M, CHAMBERLAND B L. Structural studies of high-pressure Ba-Rh-O phases [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1994, 210(1/2): 13–17.
- [70] CHAMBERLAND B L, ANDERSON J B. The preparation and crystal structure of a BaRhO<sub>3</sub> polytype [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1981, 39(1): 114–119.
- [71] INJAC S D A, XU Y H, ROMERO F D, et al. Pauli-paramagnetic and metallic properties of high pressure polymorphs of BaRhO<sub>3</sub> oxides containing Rh<sub>2</sub>O<sub>6</sub> dimers [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(13): 4673–4679.
- [72] MEGAW H D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type [J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1946, 58(2): 133–152.
- [73] KOPNIN E M, ISTOMIN S Y, D'YACHENKO O G, et al. Synthesis, structure, and resistivity properties of K<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> (0.2 ≤ x ≤ 0.5) and K<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> [J]. *Materials Research Bulletin*, 1995, 30(11): 1379–1386.
- [74] CASAIS M T, ALONSO J A, RASINES I, et al. Preparation, neutron structural study and characterization of BaNbO<sub>3</sub>: a Pauli-like metallic perovskite [J]. *Materials Research Bulletin*, 1995, 30(2): 201–208.
- [75] BRIXNER L H. X-ray study and electrical properties of system Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>MoO<sub>3</sub> [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1960, 14(3/4): 225–230.
- [76] SCHOLDER R, RÄDE D, SCHWARZ H. Über zirkonate, hafnate und thorate von barium, strontium, lithium und natrium [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1968, 362(3/4): 149–168.
- [77] MULLER O, WHITE W B, ROY R. Crystal chemistry of some technetium-containing oxides [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1964, 26(12): 2075–2086.
- [78] SARKOZY R F, CHAMBERLAND B L. The preparation of several new ternary oxides of osmium [J]. *Materials Research Bulletin*, 1973, 8(12): 1351–1359.
- [79] CHAMBERLAND B L. Solid state preparations and reactions of ternary alkaline-earth osmium oxides [J]. *Materials Research Bulletin*, 1978, 13(12): 1273–1280.
- [80] SHI Y G, GUO Y F, SHIRAKO Y, et al. High-pressure synthesis of 5d cubic perovskite BaOsO<sub>3</sub> at 17 GPa: ferromagnetic

- evolution over  $3d$  to  $5d$  series [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(44): 16507–16516.
- [81] GALLAGHER P K, JOHNSON JR D W, VOGEL E M, et al. Synthesis and structure of BaPtO<sub>3</sub> [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1977, 21(4): 277–282.
- [82] CASAPU M, GRUNWALDT J D, MACIEJEWSKI M, et al. Enhancement of activity and self-reactivation of NSR-catalysts by temporary formation of BaPtO<sub>3</sub>-perovskite [J]. *Catalysis Letters*, 2008, 120(1/2): 1–7.
- [83] YAMAMOTO T, SHITARA K, KITAGAWA S, et al. Selective hydride occupation in BaVO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> ( $0.3 \leq x \leq 0.8$ ) with face and corner-shared octahedra [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(5): 1566–1574.
- [84] YUSA H, SATA N, OHISHI Y. Rhombohedral (9R) and hexagonal (6H) perovskites in barium silicates under high pressure [J]. *American Mineralogist*, 2007, 92(4): 648–654.
- [85] HIRAMATSU H, YUSA H, IGARASHI R, et al. An exceptionally narrow band-gap (~4 eV) silicate predicted in the cubic perovskite structure: BaSiO<sub>3</sub> [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(17): 10535–10542.
- [86] 谢亚飞, 姜昌国, 罗兴丽, 等. 6H型六方钙钛矿相 BaGeO<sub>3</sub> 的高温高压合成 [J]. *高压物理学报*, 2021, 35(5): 051201.  
XIE Y F, JIANG C G, LUO X L, et al. Synthesis of 6H-type hexagonal perovskite phase of BaGeO<sub>3</sub> at high temperature and high pressure [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2021, 35(5): 051201.
- [87] LONGO J M, KAFALAS J A. Pressure-induced structural changes in the system Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> [J]. *Materials Research Bulletin*, 1968, 3(8): 687–692.
- [88] ZHAO J G, YANG L X, YU Y, et al. High-pressure synthesis of orthorhombic SrIrO<sub>3</sub> perovskite and its positive magnetoresistance [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(10): 103706.
- [89] CAO G, BOLIVAR J, MCCALL S, et al. Weak ferromagnetism, metal-to-nonmetal transition, and negative differential resistivity in single-crystal Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> [J]. *Physical Review B*, 1998, 57(18): R11039–R11042.
- [90] CAO G, XIN Y, ALEXANDER C S, et al. Anomalous magnetic and transport behavior in the magnetic insulator Sr<sub>3</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [J]. *Physical Review B*, 2002, 66(21): 214412.

## Crystal Structure and Physical Properties of Perovskite Oxide BaMO<sub>3</sub> (M Being Transition Metal)

ZHAO Jingeng

(*Science of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, Heilongjiang, China*)

**Abstract:** The perovskite oxide BaMO<sub>3</sub> (M being transition metal) has a complex crystal structure and physical properties. This article systematically summarizes the research progress, focusing on the evolution of crystal structure and physical properties during the M element change process, as well as the structural phase transition, electrical transport properties, and magnetic properties regulation under high-pressure. The influence of M ion radius and synthesis pressure on the evolution process from hexagonal perovskite to perovskite is discussed, and some issues in this field are also discussed. The possible new atomic combinations and structures in this system, as well as the new characteristics and scientific significance of these corresponding materials, are discussed.

**Keywords:** high temperature and high pressure synthesis; transition metal oxides; crystal structure; physical properties; perovskite oxide