

六方亚稳相ReO₃的高压合成和调控

王宁宁 单鹏飞 崔琦 王罡 程金光

Synthesis and High-Pressure Regulation of Hexagonal ReO3

WANG Ningning, SHAN Pengfei, CUI Qi, WANG Gang, CHENG Jinguang

引用本文: 王宁宁,单鹏飞,崔琦,等. 六方亚稳相ReO₃的高压合成和调控[J]. 高压物理学报,2024,38(5):050105. DOI: 10.11858/gywlxb.20240843 WANG Ningning, SHAN Pengfei, CUI Qi, et al. Synthesis and High-Pressure Regulation of Hexagonal ReO₃[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2024, 38(5):050105. DOI: 10.11858/gywlxb.20240843

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11858/gywlxb.20240843

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

四方相FeS超导体的高压调控研究

Pressure Effects on the Tetragonal FeS Superconductor 高压物理学报. 2022, 36(6): 060101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20220677

CuTe2单晶的高温高压合成和物性表征

High-Temperature and High-Pressure Synthesis and Characterization of CuTe₂ Single Crystal

高压物理学报. 2024, 38(2): 020104 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230841

Pb系简单钙钛矿氧化物PbMO3(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=3*d* transition metals)

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

铜基稀土过渡金属钙钛矿 $La_{1x}Nd_{x}CuO_{3}$ (0 $\leq x \leq 1$)的高压合成

High-Pressure Synthesis of Copper-Based Rare-Earth Perovskite $La_{1x}Nd_{x}CuO_{3}$ ($0 \le x \le 1$)

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

压力诱导下CsGeBr₃的结构相变

Pressure-Induced Structural Phase Transition in Halide Perovskite CsGeBr3

高压物理学报. 2024, (): https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230769

高压合成双钙钛矿Y_NilrO6中场冷诱导的巨磁电阻效应

Cooling Fields Induced Giant Magnetoresistance in High-Pressure Synthesized Double Perovskite Y2NiIrO6

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

DOI: 10.11858/gywlxb.20240843

六方亚稳相 ReO₃ 的高压合成和调控

王宁宁^{1,2}, 单鹏飞^{1,2}, 崔 琦^{1,2}, 王 罡^{1,2}, 程金光^{1,2} (1. 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190; 2. 中国科学院大学物理学院, 北京 100049)

摘要:ReO₃具有A位缺失的立方钙钛矿结构,在压力下会经历系列结构相变。近期,通过 高压低温电阻测试,发现其高压 R-I相(空间群为R3c)具有高达17K的超导转变温度。为 探索新型 Re氧化物超导体,采用 ReO₃为前驱体,在10GPa和600℃的高压高温条件下制备了 具有六方对称性(空间群为P6₃22)的亚稳相,并在常压下对其晶体结构、磁性和电输运性质进 行了表征。实验发现,六方亚稳相的电阻在常压下250K附近出现明显异常,温度低至2K时仍 未出现超导现象。高压电阻测试表明:常压下250K附近 ReO₃的电阻异常迅速消失,亚稳相表 现出典型的金属行为;在62GPa的高压条件下,温度低至1.5K时仍未出现超导电性。

关键词:高压高温合成;钙钛矿;ReO3;高压调控;超导

中图分类号:O521.2 文献标志码:A

简单钙钛矿氧化物是以 ABO₃ 为化学通式的氧化物材料,因其元素组成和晶体结构的多样性,这 类材料可以展示出丰富的物理和化学性质。然而,在该类材料中发现的超导体相对较少,超导转变温 度(T_c)在 10 K 以上的超导材料屈指可数。目前,仅在碱金属或 Pb 掺杂的 BaBiO₃和 BaSbO₃体系中实 现了最高 T_c 约 30 K 的超导电性^[1-3]。近期,我们在探索简单钙钛矿氧化物超导材料方面取得了新进 展,即发现 ReO₃ 的高压 R-I 相(空间群为 $R\overline{3}c$)具有最高 $T_c \approx 17$ K 的超导转变^[4]。常压下, ReO₃ 具有 A 位缺失的简单立方钙钛矿结构,由 ReO₆ 八面体通过共享顶点连接而成。前期大量的高压结构研究 显示,由于 A 位离子缺失, ReO₆ 八面体在高压下会出现转动扭曲,呈现出系列结构相变^[5]:常压立方相 (C-I 相,空间群 $Pm\overline{3}m$)首先在 0.5 GPa 下转变为立方 II 相(C-II 相,空间群 $Im\overline{3}$,类似方钴矿型结构),然 后在 3 GPa 时转变为单斜结构的 M 相(空间群 C2/c),在 12 GPa 时转变为三角对称性的 R-I 相(空间群 $R\overline{3}c$)^[6]。该 R-I 相可稳定存在至 38 GPa,此时, Re 原子位于密堆积的氧阴离子层中间。第一性原理计 算结果显示, R-I 相中氧原子的密堆积排布不仅增加了费米面处的电子态密度,而且增强了电-声耦合 强度,从而展现出最高 $T_c \approx 17$ K 的超导电性^[4]。然而,由于 ReO₃ 的 R-I 相只能在高压下产生,因此,很 难对其超导性质进行详细表征,基于上述进展探索常压下的 Re 氧化物超导体是一个非常值得研究的 课题。

高压高温合成装置可以使物质产生多型相变或者发生化学反应进而形成新物质,获得许多常压下 很难制备的新材料体系^[7]。通过在高压高温环境下对材料的高压相进行快速冷却,再卸压到常压环境, 能够截获很多材料的高压亚稳相,使常压下亚稳相的实验研究成为可能,如人造金刚石^[8-9]和立方氮化硼^[8,10]

通信作者:程金光(1982-),男,博士,研究员,主要从事高压极端条件下的新材料和奇异物理现象研究. E-mail:jgcheng@iphy.ac.cn

^{*} 收稿日期: 2024-07-03; 修回日期: 2024-07-12

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFA1406100, 2021YFA1400200); 国家自然科学基金(12025408, 11921004, U23A6003); 国家资助博士后研究人员计划(GZB20230828); 中国博士后科学基金 (2023M743740)

作者简介: 王宁宁(1993-), 男, 博士研究生, 主要从事新型量子材料的合成和奇异物理现象研究. E-mail: nnwang@iphy.ac.cn

的亚稳相截获。Dyuzheva 等^[11] 报道了利用高压高温技术合成六方对称性的 ReO₃ 高压亚稳相, 但并未 对其结构和物性进行详细表征。基于前期 ReO₃ 的 R-I 相研究进展, 本研究致力于通过高压高温合成 技术, 尝试将 ReO₃ 的高压相截获至常压, 并对其开展物性和高压调控研究, 探索可能的超导电性。

1 材料合成和测试方法

1.1 高温高压合成

采用德国沃根瑞特公司生产的川井型 6/8 式二级推进多砧大压机开展高压高温合成实验。使用 ReO₃(Alfa Aesar 公司, 纯度 99.9%)常压相粉末作为合成实验原料。首先,将粉末密封在金筒中,金筒放 置于八面体组件的石墨加热炉的中央位置,在 10 GPa、600 ℃条件下保温 30 min,保温过程中,温度波 动在±5℃范围以内;随后,将加热功率设定为零,样品快速冷却至室温;最后,设定程序缓慢降低压力至 常压,获得样品。

1.2 X射线衍射

采用 Huber-Guinier 衍射仪开展粉末 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)实验, 20 的范围为 10°~90°, 步长为 0.005°。采用 Jade 和 FullProf 软件对采集的数据进行指标化和结构精修, 以获得样品的晶体结构和晶格参数信息。

1.3 常压磁性和电输运性质测试

采用 Quantum Design 公司生产的磁性测试系统(MPMS3)和物性测试系统(PPMS-9T)分别测试样 品在常压下的变温磁化率和电阻率。本研究发现,高压高温制备的 ReO₃ 样品质地较为疏松,无法直接 用于电阻率测试。因此,对获得的样品在最高 10 GPa 的压力环境下进行二次冷压处理,获得较为致密 的块体,再对其进行电阻率和磁化率测试。电阻率测试采用标准四电极法。

1.4 高压电输运性质测试

采用金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)技术开展高压电输运测试,采用 KBr 作为传压介质, 测试的最高压力为 62 GPa。装样品时,在传压介质表面放入几颗红宝石,通过室温条件下红宝石荧光 峰的波长随压强的移动来标定 DAC 内部的压强。当压强高于 50 GPa 时,红宝石的荧光峰会显著减弱 并展宽,拟合的荧光峰位置误差较大,将不再适用于标压。因而,当压强高于 50 GPa 时,采用金刚石的 拉曼峰随压强的位移标定腔体内部的压强^[12]。高压测试时的样品为致密的块体。

2 实验结果与讨论

2.1 晶体结构表征

图 1 显示了 ReO₃ 原料和经过高压高温处理 后粉末的 XRD 谱。可以看出,高压高温处理后, 样品的 XRD 谱发生了显著变化,原料的衍射峰完 全消失,新的衍射峰出现,表明 ReO₃ 经高压高温 处理后发生了明显的结构变化。通过与 Jade 数据 库中的晶体结构衍射谱对比,确定 ReO₃ 原料为立 方结构,空间群为 *Pm*3*m*(No. 221),而高压高温处 理后 ReO₃转化为更密堆积的六方结构,空间群为 *P*6₃22(No. 182),与 Dyuzheva 等^[11]报道的结果一致。

为了进一步获得高压高温处理后 ReO₃ 的晶体结构信息,采用 FullProf 软件对其 XRD 谱进行



图 1 ReO, 在高温高压处理前后的粉末 XRD 谱对比

Fig. 1 Comparison of powder XRD patterns of ReO₃ before and after high-pressure and high-temperature (HPHT) treatment

Rietveld 结构精修。精修结果如图 2(a) 所示,可以看到, P6₃22 结构可以很好地拟合实验测得的 XRD 谱,得到可信赖因子 R_p = 5.40%、R_{wp} = 8.47%,晶格常数 a = 4.83745(4) Å、c = 4.46749(4) Å。以上晶 体参数比文献 [13] 报道的略小,可能与样品中的氧含量不同有关。图 2(b) 和图 2(c) 分别展示了 P6₃22 相的晶体结构和氧原子晶格,可以看到, P6₃22 相由共顶点连结的 ReO₆ 八面体组成,沿着 c 轴看 时,这些 ReO₆ 八面体形成了锯齿形(zigzag)蜂窝状结构,而氧原子形成了畸变的三角网格结构。需要 指出的是, P6₃22 相中氧原子形成的三角网格结构与高压 R-I 相相比,畸变更为显著^[4]。



图 2 (a) 高温高压处理后 ReO₃ 粉末的 XRD 谱和 Rietveld 精修结果, (b) ReO₃ 高压相的晶体结构和 (c) 氧原子晶格结构 Fig. 2 (a) Powder XRD pattern and Rietveld refinement results of ReO₃ after HPHT treatment; (b) crystal structure for the *P*6₃22 phase of ReO₃ and (c) the structure of oxygen atoms

2.2 常压磁性和电输运表征

图 3(a) 显示了 $P6_322$ 相在 0.1 T 磁场下的变温磁化率曲线 $\chi(T)$ 及其倒数 $\chi^{-1}(T)$ 。从 $\chi(T)$ 曲线可以 看出,在 2~300 K 范围内, $P6_322$ 相表现为顺磁性。对 $\chi^{-1}(T)$ 曲线在低温区间进行居里-外斯拟合,得到 居里-外斯温度 $T_{CW} = -2.3$ K,有效磁矩 $\mu_{eff} = 0.18 \,\mu_B$ 。此外,如图 3(b) 所示,在 50 K 以上, $P6_322$ 相随磁场 变化的磁化强度 M(H) 均表现为线性行为, 2.5 K 时的磁化曲线表现出偏离线性的特征,但没有回滞,说 明 ReO₃ 的 $P6_322$ 相不具有铁磁性。另外,可以发现, 2.5 K、7 T 时每个 Re 原子的磁矩仅为 0.003 9 μ_B 。 上述结果均表明 ReO₃ 的 $P6_322$ 相为顺磁性,且 Re 离子之间的磁性相互作用很弱。





Fig. 3 Characterization of magnetic property for the $P6_322$ phase of ReO₃: (a) temperature dependence of magnetic susceptibility $\chi(T)$ and its inverse $\chi^{-1}(T)$, measured in the zero-field-cooling (ZFC) and field cooling (FC) modes under external field of 0.1 T at 2–300 K (The Curie-Weiss (CW) fitting curve is shown by the pink solid lines.); (b) isothermal magnetization M(H) curves measured between -7-7 T at various temperatures 图 4 显示了常压下 $P6_322$ 相的变温电阻率 $\rho(T)$ 曲线。可以看到, $\rho(T)$ 曲线在 250 K 附近发生 显著变化, ReO₃ 从高温区间的半导体行为转变为 金属行为,且在 200 K 以下表现出电阻率不随温 度改变的特征。此外,升温和降温曲线中电阻率 最高值对应的转变温度分别为 245.4 和 247.6 K, 转变温度发生了变化,并且升、降温的电阻率曲 线明显不重合,表明 $P6_322$ 相具有较明显的热回 滞行为,与一级相变的特征类似。近期的研究工 作通过变温 XRD 测试和变温比热测试确认了 ReO₃ 的 $P6_322$ 相在 250 K 附近发生了明显的结构 相变,从 $P6_322$ 结构转变为 $P6_3/mmc$ 结构,从而引 起了电阻的异常^[13]。

2.3 高压电输运演化

上述常压下的晶体结构和物性表征结果表明,本研究获得了ReO₃的一个高压亚稳相,即具有六方对称性的P6₃22相,且其磁性和电输运性质与文献[13]报道的一致,常压下没有出现超导电性。为了探索ReO₃的这个六方亚稳相在压力下是否表现出超导电性,利用DAC技术开展了其在高压下的电输运测试。图5为ReO₃的P6₃22相的ReO₃在高压下的电阻演化曲线,可以看出,在1.0 GPa下,ReO₃表现出金属行为,在250K附近没有表现出任何异常特征。随着压强的进一步增大,ReO₃的电阻均随着温度的升高而不断增大。 当压强达到46 GPa以上时,全温区电阻率随压力的变化很小。在压力温度测试范围(最高压力



Fig. 4 Temperature dependence of resistivity for the *P*6₃22 phase at ambient pressure





62.0 GPa, 最低温度 1.5 K)内, 电阻曲线仍没有表现出超导转变特征。该实验结果与 ReO₃ 的高压 R-I 相中观察到的现象明显不同。未来将继续通过理论计算揭示二者的不同, 从而更深入地理解高压 R-I 相中超导现象的物理机制。此外, 还将通过高压同步辐射衍射实验研究 P6₃22 相在压力下的结构演化, 进一步理解其在压力下的电输运行为。

3 结 论

利用高温高压合成方法,以 ReO₃的常压立方相为原料,在 10 GPa、600 °C 的条件下制备了高压亚 稳相 P6₃22 的多晶样品,表征了其在常压下的结构和电磁性质,并对其开展了高压电输运测试。研究结 果表明:常压下 ReO₃ 的 P6₃22 相表现出顺磁性;电阻率在 250 K 附近出现明显反常,且存在热滞行为, 该现象与结构相变有关。高压电输运结果显示,在不超过 62 GPa、最低温度 1.5 K 的条件下, ReO₃ 的 P6₃22 相不具有超导电性。

参考文献:

[1] HINKS D G, DABROWSKI B, JORGENSEN J D, et al. Synthesis, structure and superconductivity in the $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y}$ system [J]. Nature, 1988, 333(6176): 836–838.

- [2] SLEIGHT A W, GILLSON J L, BIERSTEDT P E. High-temperature superconductivity in the BaPb_{1-x}Bi_xO₃ systems [J]. Solid State Communications, 1975, 17(1): 27–28.
- [3] KIM M, MCNALLY G M, KIM H H, et al. Superconductivity in (Ba, K)SbO₃ [J]. Nature Materials, 2022, 21(6): 627-633.
- [4] SHAN P F, LU T L, JIAO Y Y, et al. Superconductivity up to 17 K in the high-pressure rhombohedral- I phase of ReO₃: a potential oxide analogy of hydride superconductors [J]. arXiv: 2304.09011, 2023. https://arxiv.org/abs/2304.09011.
- [5] AXE J D, FUJII Y, BATLOGG B, et al. Neutron scattering study of the pressure-induced phase transformation in ReO₃ [J]. Physical Review B, 1985, 31(2): 663–667.
- [6] JØRGENSEN J E, STAUN OLSEN J, GERWARD L. Phase transitions in ReO₃ studied by high-pressure X-ray diffraction [J]. Journal of Applied Crystallography, 2000, 33(2): 279–284.
- [7] ZHANG L J, WANG Y C, LV J, et al. Materials discovery at high pressures [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(4): 17005.
- [8] VEPŘEK S. The search for novel, superhard materials [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1999, 17(5): 2401–2420.
- [9] EKIMOV E A, SIDOROV V A, BAUER E D, et al. Superconductivity in diamond [J]. Nature, 2004, 428(6982): 542-545.
- [10] MCMILLAN P F. New materials from high-pressure experiments [J]. Nature Materials, 2002, 1(1): 19-25.
- [11] DYUZHEVA T I, BENDELIANI N A, GLUSHKO A N, et al. Phase diagram of ReO₃ up to 10 GPa [J]. Physica Scripta, 1989, 39(3): 341–342.
- [12] AKAHAMA Y, KAWAMURA H. Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 410 GPa [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2010, 215(1): 012195.
- [13] HAN Y F, CHEN C Q, SUN H L, et al. Signature of topological semimetal in harmonic-honeycomb ReO₃ [J]. Materials Today Physics, 2024, 40: 101309.

Synthesis and High-Pressure Regulation of Hexagonal ReO₃

WANG Ningning^{1,2}, SHAN Pengfei^{1,2}, CUI Qi^{1,2}, WANG Gang^{1,2}, CHENG Jinguang^{1,2}

(1. Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: ReO₃ with A-site-vacant perovskite structure undergoes sequential pressure-driven structural transformations. Recently, we found that its high-pressure rhombohedral R- I phase (space group $R\overline{3}c$) is superconducting with an optimal superconducting transition temperature (T_c) of 17 K via high-pressure resistance measurements. To explore new superconductors among Re oxides, in this work we prepared a metastable hexagonal phase of ReO₃ (space group $P6_322$) by treating the ReO₃ precursor under 10 GPa and 600 °C, and characterized its crystal structure, magnetic and electrical transport properties. The results show that $P6_322$ phase is not a superconductor down to 2 K at ambient pressure, but displays an anomaly around 250 K in resistivity. High-pressure resistance measurements show that the anomaly at about 250 K in ambient pressure disappears quickly upon compression, and $P6_322$ phase shows typical metallic behavior in the whole temperature range without showing any signature of superconductivity down to 1.5 K under pressures up to 62 GPa. In the future, comparative theoretical studies of the hexagonal $P6_322$ phase and the R-I phase of ReO₃ will help to understand the mechanism of superconductivity in this system.

Keywords: high-pressure and high-temperature synthesis; perovskite; ReO₃; high-pressure regulation; superconductivity