

新型带宽调制型 Mott 化合物的高压合成及其金属化相变*

龙有文¹ 杨留响¹ 靳常青^{1,†} 周建十² J B Goodenough²

(1 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

(2 Texas Materials Institute, University of Texas at Austin, USA)

摘要 利用高温高压条件,制备了(SrCa)_xCrO₃系列带宽可调型的钙钛矿 Mott 化合物。在 10 GPa 的外加压力下,观察到 SrCrO₃ 的绝缘体-金属化相变。原位高压 X 射线衍射实验表明, Sr/CaCrO₃ 晶体结构在 0-9 GPa 压力范围内保持稳定。但 SrCrO₃ 在 4 GPa 时存在着电子结构变化所引起的等结构相变,表现为体弹性模量的反常软化。此外,由于电子关联效应,磁性和热输运性质的测试结果表明了材料的奇异电子态特征。

关键词 带宽调控型 Mott 化合物,高压合成,高压金属化相变

High-pressure synthesis and metallization of a new type of bandwidth-controlled Mott compounds

LONG You-Wen¹ YANG Liu-Xiang¹ JIN Chang-Qing^{1,†} ZHOU Jian-Shi² J B Goodenough²

(1 Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(2 Texas Materials Institute, University of Texas at Austin, USA)

Abstract A series of bandwidth-controlled (SrCa)_xCrO₃ Mott compounds with perovskite crystal structure were synthesized by using high pressure and high temperature conditions. An insulator-to-metal transition was observed in SrCrO₃ at 10 GPa. In situ high-pressure X-ray diffraction shows that the crystal structures of Sr/CaCrO₃ remain stable in the same pressure range, but there exists an isostructural phase transition as a result of the change of electronic structure in SrCrO₃ at 4 GPa, accompanied by an unusual softening of bulk modulus. In addition, the magnetic and thermal transport properties indicate a strange electronic state, due to the strong correlated electron effects in these materials.

Keywords bandwidth-controlled-type Mott compound, high-pressure synthesis, pressure-induced metallization

绝缘体-金属化相变是凝聚态物理的重要研究内容^[1-8],在 Mott 型氧化物体系中尤为复杂和引人入胜,产生了诸如高温超导^[2]、巨磁电耦合^[3,4]等丰富的强关联物理现象。对于一个由电子关联形成的 Mott 型非导电体系,通常利用化学掺杂引入载流子的方法来实现金属化相变。压力是影响物质状态的重要参数之一,利用外部高压可以连续展宽 d 电子的能带宽度,足够高的压力可以促使带隙闭合从而实现材料的金属化相变。特别是由于压力诱导的金

属化相变不引入其他元素,一般不出现化学掺杂引起的相分离。从这种意义上来说,它对应于一种“纯的”本征物理特性的变化。而带隙相对较小的带宽调制型 Mott 体系,其化学键合往往偏离稳定的离子键,常规条件下是很难制备的。最近,我们在高

* 国家自然科学基金(批准号:10674160,50328102,50332020)资助项目

2007-03-26 收到初稿,2007-06-08 收到修改稿

† 通讯联系人, Email: Jin@aphy.iphy.ac.cn

压、高温实验条件下成功地研制出单相性良好的 (SrCa)CrO₃ 钙钛矿系列固溶体化合物, 它们的导电性刚好处于导体和非导体之间。研究表明, (SrCa)CrO₃ 具有和其他已知的 Mott 化合物不同的物理特性, 表现出严重偏离 Curie-Weiss、Pauli 型的顺磁态, 反常的热电势和奇异的热导行为等。而更为有趣的是, 我们在 Sr/CaCrO₃ 中, 已经观察到压力驱使的金属化相变。而且高压下 X 射线衍射结果表明, Sr/CaCrO₃ 的压致金属化转变是由一个等结构相变所引起的。这项工作为研究带宽调制型 Mott 体系寻找到了一个新的材料体系, 对 3d 电子关联效应随原子间距的连续改变而导致的金属化相变提供了一个直接的例证。

通过大量的尝试, 我们在 6 GPa 及 800—1200°C 的实验条件下成功地制备了单相性良好的 (SrCa)CrO₃ 系列钙钛矿化合物。Rietveld 结构精修表明, 随着 Ca 含量的逐渐增加, 样品晶体结构依次从立方 Pm3m 转变为四方 I4/mcm, 再转变为正交 Pbnm。图 1 显示了 SrCrO₃ 和 CaCrO₃ 的结构精修结果。对立方结构的 SrCrO₃, 通过晶体结构精修, 晶格参数 $a = 3.8169(7) \text{ \AA}$, 而正交晶系 CaCrO₃ 的晶格参数 $a = 5.285(2) \text{ \AA}$, $b = 5.319(2) \text{ \AA}$, $c = 7.488(2) \text{ \AA}$ 。在钙钛矿材料中, 电子带宽 $W \propto \cos[(180^\circ - \Phi)/2]$, 式中 Φ 代表 CrO_{6/2} 八面体的 Cr-O-Cr 键角^[6]。因立方相中, $\Phi = 180^\circ$, 故它具有最大的带宽。

为了研究压力对带宽的影响和观察可能的金属化相变, 我们首先选用了带隙最小的 SrCrO₃ 进行高压下的电阻测试。如图 2 所示, 在 0—5 GPa 的压力范围内, 电阻随压力增大而迅速降低。当压力达到 10 GPa 时, SrCrO₃ 在 260 K 以上呈现出金属型的导电行为。我们把这个温度称为此压力下的绝缘体—金属化相变温度 T_c 。并且, 随着外加压力的逐渐增大, T_c 将往更低的温度移动。通过 $P - T_c$ 关系的外推, 可以预测 5 GPa 时 SrCrO₃ 将在室温 (300 K) 下发生金属化相变。

为检验绝缘体—金属化相变时是否存在晶体结构的变化, 我们在室温下详细地对 SrCrO₃ 进行了高压下的 X 射线衍射研究。结果表明, 在实验所用压力范围内 (0—9 GPa), 样品晶体结构保持稳定, 对称性不发生任何改变。图 3 显示了室温下 SrCrO₃ 原胞体积随压力的变化关系。当用 Birch-Murnaghan 状态方程对这些数据进行拟合时, 发现在 4 GPa 附近存在着一个转变。这个转变是一个等晶体结构的相变, 由电子结构的改变所引起。计算结

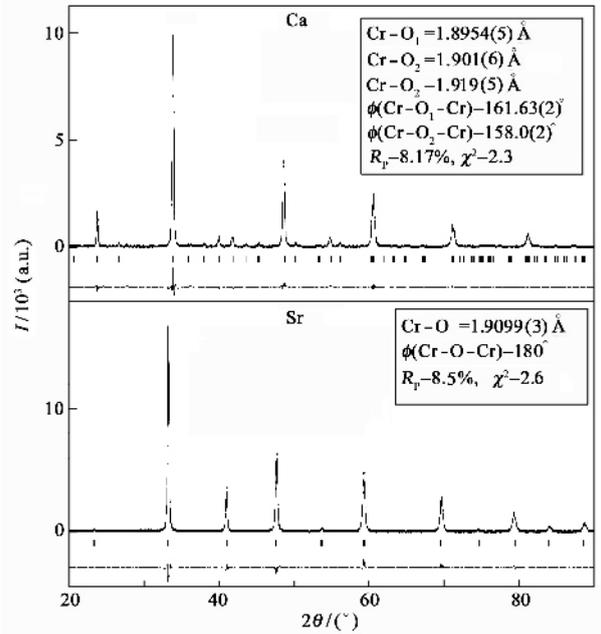


图 1 Sr/CaCrO₃ 的 Rietveld 结构精修结果

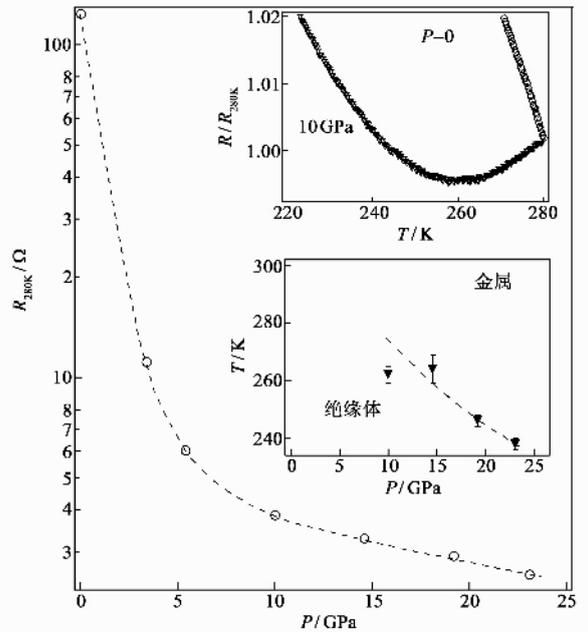


图 2 280 K 时 SrCrO₃ 的电阻随压力的变化关系 (a) 常压和 10 GPa 时重整化电阻随温度的变化关系 (b) 绝缘体—金属转变温度 T_c 与压力的关系

果表明, 在 4 GPa 以下, SrCrO₃ 的体弹性模量 (即体压缩率倒数) B_0 为 178 ± 5 GPa, 而在 4—9 GPa 之间, 相应的体弹模量为 144 ± 2 GPa。体弹性模量是反映材料对外加压力抵抗能力的一个参量。体弹模量越大, 说明该材料越难以被压缩。一般而言, 相对于高压情形, 低压时材料中存在的空隙区域较多, 同时原子排列也相对松散, 因而此时材料对外加压力

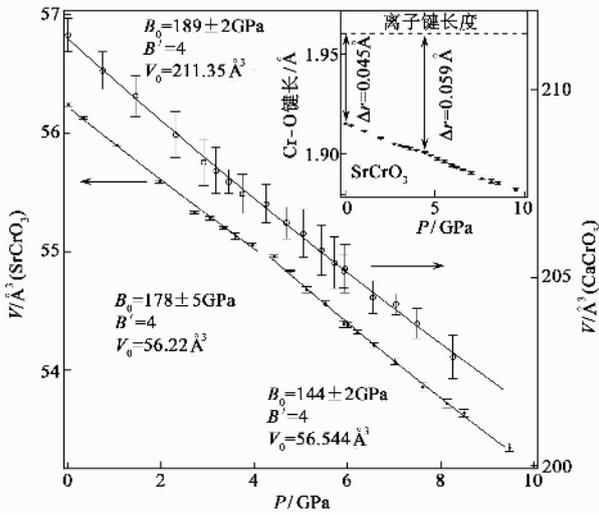


图3 Sr/CaCrO₃ 原胞体积随压力的变化关系(插图显示了 SrCrO₃ 的 Cr-O 键长随压力的变化关系)

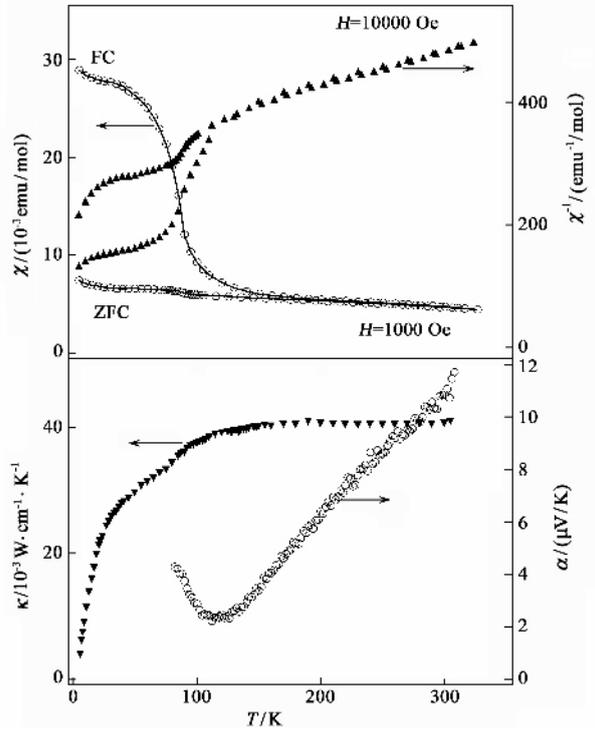


图5 CaCrO₃ 的磁化率、热电势及热导随温度的变化关系

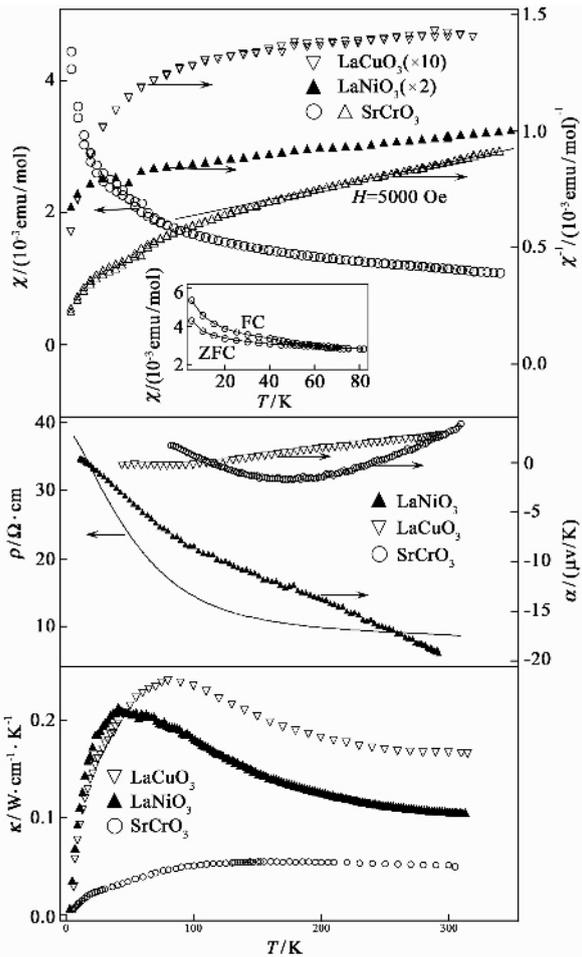


图4 SrCrO₃, LaNiO₃ 和 LaCuO₃ 的磁化率、电阻率、热电势及热导随温度的变化关系

力的抵抗能力比高压时要差。相反,在 SrCrO₃ 立方钙钛矿中,高压(压力在 5GPa 以上)观察到的体弹

模量反而比低压(压力在 5GPa 以下)低,这体现了材料在高压下的奇异电子行为。而高压下电子结构的改变自然会引起材料诸多物理性质的变化,这与预测的 SrCrO₃ 室温和 5 GPa 时绝缘体-金属化相变是非常吻合的。

由此看来,等结构相变可以作为电子结构转变的一个重要依据,从而为推导材料中是否存在绝缘体-金属化相变提供参考。因此,我们在 0—9 GPa 压力范围内也对 CaCrO₃ 进行了室温高压下的 X 射线衍射研究。实验表明,在所用压力下, CaCrO₃ 的晶体结构也保持稳定。如图 3 所示,该样品的 P-V 关系能很好地用同一个状态方程模拟,即在 0—9 GPa 内不存在等结构相变。可以预言,在相同的压力范围内, CaCrO₃ 在室温时不会发生绝缘体-金属化相变。这个预测得到了最近高压电阻实验的证实。此外,我们近期的研究工作也表明,带隙较宽的 CaCrO₃ 在更高的压力下也存在着金属化相变。因而可知 (SrCa)CrO₃ 钙钛矿 Mott 化合物的确是压力调制的能带展宽型的绝缘体-金属化体系。

如前所述,带隙相对较小的带宽调制型 Mott 体系,其化学键往往偏离稳定的离子键。因此 (Sr-Ca)CrO₃ 体系中 Cr-O 键将处于一种不稳定的状态,即所谓的键长涨落(bond-length fluctuation)。而键长涨落往往会导致材料的一些奇异电子效应。大

量实验表明,对于电子关联过渡金属氧化物,热导是表征键长涨落的一种敏感的实验方法。因此,我们对 Sr/CaCrO₃ 进行了低温下的热导测试和分析。

为了更加清楚地描述 Sr/CaCrO₃ 的键长涨落,我们选用了另外两种 3d 过渡金属钙钛矿氧化物 n 型导电的 LaNiO₃ 和 p 型导电的 LaCuO₃ 来进行比较和说明^[6]。图 4 和图 5 给出了这些化合物的热导 κ 随温度的变化关系。可知在整个温度区间内, Sr/CaCrO₃ 相应温度下的热导比 LaNiO₃ 和 LaCuO₃ 的要低很多。更重要的是, Sr/CaCrO₃ 热导随温度的变化趋势既不同于 LaNiO₃, 也不同于 LaCuO₃, 而是体现出一种玻璃化行为。这与 Sr/CaCrO₃ 的 3d 电子处于局域态和巡游态的交错状态是紧密相关的。正是由于 Sr/CaCrO₃ 中电子的这种交错状态所引起的键长涨落,从而导致了他们与其他已知的 Mott 化合物不同的物理特性。这些奇异的物理性质主要表

现在严重偏离 Curie - Weiss、Pauli 型的顺磁态,反常的热电势和奇异的热导行为等(如图 4、5 所示)。Sr/CaCrO₃ 中奇异电子特性的详细描述,可参看近期发表的文章^[8]。

参考文献

- [1] Imada M, Fujimori A, Tokura Y. Rev. Mod. Phys., 1998, 70 : 1039
- [2] Jin C Q *et al.* Nature, 1995, 375 : 301
- [3] Salamon M B, Jaime M. Rev. Mod. Phys., 2001, 73 : 583
- [4] Dagotto E, Hotta T, Moreo A. Phys. Rep., 2001, 344 : 1
- [5] Medarde M *et al.* Phys. Rev. B, 1995, 52 : 9248
- [6] Zhou J S, Goodenough J B, Dabrowski B. Phys. Rev. B, 2003, 67 : 020404(R)
- [7] Goodenough J B. J. Phys. : Condens. Matter, 2003, 15 : R257
- [8] Zhou J S, Jin C Q, Long Y W, *et al.* Phys. Rev. Lett., 2006, 96 : 046408

· 物理新闻和动态 ·

将热能通过声波转化为电能

2007 年 6 月初,在美国盐湖城召开的美国声学会议上,犹太州立大学的 Symko O 教授和他的 5 名学生在会上展示了他们研究多年的一种新的能将热能通过声波转化为电能的装置。这个装置是在一个只有手掌大小的柱形容器顶部装一根空管,空管的材料可用塑料、金属或玻璃纤维。装置的操作程序如下:首先在空管的一端吹入热空气,使其通过空管进入柱形容器后产生声波,就像我们吹长笛时产生声音一样。声波的频率由柱形容器的尺寸来决定,大多数的容器内产生普通的声波,但尺寸比较小的容器内可产生超声波。第二步是用声波去冲击一块压电晶体,通过压电晶体将其转化为电能。根据研究组的测算,热空气中 10%—25% 的热能可以转化为声波,而压电晶体可将声能的 80%—90% 转化为电能。因此 Symko O 教授的研究组期望,他们的设计能在两年内变成实用的商品。

(云中客 摘自 Physics News Update #828, 13 June 2007)

对 DNA 堆垛力的直接测试

DNA 分子是一个科学家们非常关注的重要大分子。常见的双绞合 DNA 分子,它的内部具有两种特征性的作用力:一个是沿着双螺旋长度方向在碱基间的堆垛力;另一个是在反向碱基之间的配对力,配对力的大小会影响螺旋线的螺圈。从 1990 年起就一直对双绞合 DNA 分子的弹性数据进行测定,但测定出的数据中却很难将堆垛力与配对力区分开。

最近美国 Duke 大学的 Marszalek P 教授和他的研究团队放弃了对双绞合 DNA 分子作用力的测定,而是采用单绞合 DNA 分子(single-stranded DNA 简称为 ssDNA)来作实验。他们人工装配了一个单绞合 DNA 分子,其中只含有腺嘌呤碱基。将 DNA 分子连接在一块由黄金制成的基底上,然后用原子力显微镜的尖端将它从基底上拉下。利用具有 1pN(10⁻¹²N)分辨率的原子力显微镜, Duke 大学的研究组探测到一个堆垛层的弹性力约为 23pN,这个数值非常接近于 Soel 等人发表在《Phys. Rev. Lett.》上的 20pN 的测量值,该论文测试的是 RNA 单分子的单层堆垛力(参见 Phys. Rev. Lett., 13 April 2007)。对于具有两个堆垛层间的弹性力, Duke 大学的研究组的实验值是 113pN。

(云中客 摘自 Physics Review Letters, 19 June 2007)