

钙钛矿型稀土镍酸盐 RNiO_3 体系的金属-绝缘态相变研究进展

郝丹辉¹ 柴瑞鹏² 梁 良² 夏龙耀¹ 王中伟¹ 刘沛基¹

(¹ 西安建筑科技大学华清学院物理教研室, 陕西 西安 710043;

² 西安建筑科技大学理学院, 陕西 西安 710055)

摘 要 近年来钙钛矿型氧化物材料由于其丰富的光学、电学和磁学性能引起人们极大的关注,特别是钙钛矿型稀土镍酸盐 RNiO_3 (R 为稀土离子, $R \neq \text{La}$) 体系, 因具有许多独特的光学性能、不同寻常的电荷有序和磁有序排列以及陡峭的金属-绝缘态相变等, 其在开关、热致变色器件和传感器等方面有着重要的应用价值。本文从钙钛矿型稀土镍酸盐 RNiO_3 体系的晶体结构出发, 综合介绍 RNiO_3 体系在金属-绝缘态相变、磁电性质以及光学特性等方面的研究进展, 并对 M-I 相变的物理化学机理进行初步的讨论。

关键词 钙钛矿稀土镍酸盐; 金属-绝缘态相变; 光学特性; 电磁性能

RESEARCH PROGRESS ON THE METAL-INSULATOR PHASE TRANSITION OF PEROVSKITE RARE-EARTH NICKELATE RNiO_3

HAO Danhui¹ CHAI Ruipeng² LIANG Liang² XIA Longyao¹ WANG Zhongwei¹ LIU Peiji¹

(¹ Department of Physics, Xi'an University of Architecture and Technology Hua Qing College, Xi'an, Shaanxi 710043;

² School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710055)

Abstract In recent years, perovskite oxide materials have attracted great attention due to their optical, electrical and magnetic properties. Perovskite nickelate RNiO_3 (R = rare earth ion, $R \neq \text{La}$) has many unique properties, such as unique optical properties, unusual charge order and magnetic order, and metal-insulator phase transition, etc., which make it of important value in switches, thermochromic film manufacturing and sensors. Based on the crystal structures of the perovskite nickelate RNiO_3 , this paper comprehensively introduces the research progress of RNiO_3 on the metal-insulator phase transition, electromagnetic properties and optical properties. Meanwhile, the mechanism of M-I phase transition for present systems is discussed preliminarily together.

Key words perovskite rare-earth nickelate; metal-insulator phase transition; optical properties; electromagnetic properties

近年来,人们发现钙钛矿型氧化物材料有着巨大的应用前景,尤其当钙钛矿型氧化物掺杂稀土离子后形成的晶体缺陷结构可被应用在高温超导材料、

固体燃料电池、传感器、光纤放大器、激光材料及催化剂等诸多领域^[1-5]。因此,对钙钛矿型稀土复合物的研究已经成为物理、化学和材料等领域的研究热点。

收稿日期: 2020-10-20; 修回日期: 2021-07-29

基金项目: 西安建筑科技大学华清学院大学生创新创业训练计划项目(Y202213679002); 西安建筑科技大学华清学院科研项目。

作者简介: 郝丹辉,女,讲师,主要从事物理教学科研工作,主要研究方向为强电子关联体系,154803582@qq.com。

通讯作者: 柴瑞鹏,男,讲师,主要从事物理教学科研工作,dhhao0527@sina.com。

引文格式: 郝丹辉,柴瑞鹏,梁良. 钙钛矿型稀土镍酸盐 RNiO_3 体系的金属-绝缘态相变研究进展[J]. 物理与工程, 2022, 32(3): 121-124, 133.

Cite this article: HAO D H, CHAI R P, LIANG L, et al. Research progress on the metal-insulator phase transition of perovskite rare-earth nickelate RNiO_3 [J]. Physics and Engineering, 2022, 32(3): 121-124, 133. (in Chinese)

1 钙钛矿材料晶体结构

钙钛矿型金属氧化物因为与天然钙钛矿材料 CaTiO_3 具有相同的结构而得名, 化学通式为 ABO_3 , 其中 O 代表氧阴离子, A 和 B 分别代表离子半径较大的金属阳离子和离子半径较小的过渡金属阳离子。钙钛矿材料在理想情况下是立方体结构, 空间群为 Pm-3m , 其中阳离子 B 与阴离子 O 结合成为 BO_6 八面体, 构成了钙钛矿晶体的基本结构单元。理想情况下, 钙钛矿型氧化物各离子半径满足下列关系

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (1)$$

但对于绝大多数钙钛矿氧化物, 由于 A 和 B 位离子半径的变化, 式(1)中的“平衡”就会被打破。人们将式(2)中的 t 称为“容忍因子”, 当 $0.7 < t < 1.0$ 时, 钙钛矿材料处于稳定状态, 主要呈现为立方结构。在稀土镍酸盐 RNiO_3 中, 由于稀土元素的原子半径较小, t 值在 $0.7 \sim 1.0$ 之间, 从而具有钙钛矿型结构, 其中稀土离子占据立方体顶角, O 原子位于面心, Ni 原子位于由 O 原子形成的八面体中^[6], 形成 NiO_6 八面体, 如图 1 所示。

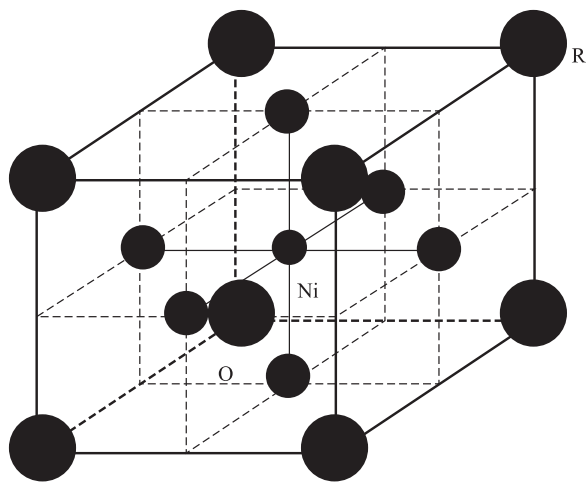


图 1 RNiO_3 的钙钛矿结构

$$t = \frac{\sqrt{2}(R_B + R_O)}{R_A + R_O} \quad (2)$$

2 钙钛矿型稀土镍酸盐 RNiO_3 体系的研究进展

2.1 钙钛矿型稀土镍酸盐 RNiO_3 体系的金属-绝缘态相变

金属-绝缘态相变(简称:M-I 相变)是凝聚态

物理学中一个长期被学者们关注和研究的课题, 而钙钛矿稀土镍酸盐则是一类较为典型的具有金属-绝缘态相变的强电子关联材料。在压力、温度、磁场和电场等外界条件的作用下, 稀土镍酸盐 RNiO_3 (R 为稀土元素, $R \neq \text{La}$) 的能带结构以及 Fermi 能级均会发生变化, 半导体或者绝缘态会由于内部满带与空带间隙变小, 从而表现出导电性, 而金属态由于导体内部重叠的能带被拉开, 导电性减弱, 从而表现出半导体或者绝缘态, 也即 M-I 相变。迄今 M-I 相变的类型主要有四种, 第一种为 Wilson 相变, 主要是指由于固体材料各个能带之间的相对位置发生改变而产生的 M-I 相变, 如 GaP 、 GaS 以及 Ge 材料等当受到强外压时会呈现出金属性^[6]; 第二种称为 Peierls 相变, 是因为晶体结构发生畸变引起的, 较为典型的材料有 NaV_2O_5 、 KMnO_3 、 CuGeO_3 等; 第三种为 Anderson 相变, 主要是由于 Fermi 能级的电子状态不同引起的, 例如掺杂了 Sb 元素的 Ge 晶体材料^[6]; 第四种 Mott 相变是通过改变原子间的距离引起的, 属于典型的强关联电子体系, 典型材料有无机量子自旋材料 NaYbSe_2 。

当温度低于临界相变点 $T_{\text{M-I}} (\approx 400 \sim 600\text{K})$ 时, 稀土镍酸盐将会呈现出极好的顺磁金属-绝缘态相变, 比如 NdNiO_3 、 PrNiO_3 这类钙钛矿镍酸盐, 容忍因子 t 位于 0.91 和 0.94 之间, 它们在温度较低时表现出反铁磁绝缘性, 当达到 $T_{\text{M-I}}$ 时就会转变为顺磁金属性, 而对于 LuNiO_3 、 YNiO_3 这类钙钛矿镍酸盐, A 位离子半径比较小, $t < 0.91$, 随温度升高会逐渐呈现反铁磁绝缘性—顺磁绝缘性, 当温度继续升高到 $T_{\text{M-I}}$ 时会表现出顺磁金属性^[7]。

相变的驱动方式有很多种, 除了温度之外, M-I 相变还会受稀土离子半径, 压力、应力、磁场、电场以及局域晶格结构等因素影响^[8-18]。中国科技大学的黄浩亮博士等利用四探针法通过分析 $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ 薄膜的电学性能和结构变化来研究其微观结构与 M-I 相变之间的关系, 他们测量了 $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ 及 LaAlO_3 薄膜在不同电流下电阻率随温度的变化曲线, 如图 2, 发现 $T_{\text{M-I}}$ 随电流密度的增加从 $0.003 \times 10^9 \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 的 280K 降至 $4.896 \times 10^9 \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 的 200K, 研究结果显示低温下对 $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ 薄膜施加 DC 电流可以诱导其发生 M-I 相变^[9]。根据 M-I 相变材料的电阻在转变点附近随外电场的巨大变化, 利用电场来

改变稀土镍酸盐 RNiO_3 薄膜的 M-I 相变温度, 可以进一步促进将 M-I 相变材料应用于构造各类传感器、光电转换器、动态存储器(RAM)等^[9], 同时为新型器件的设计和應用起到很好的启发作用, 为研究薄膜的相变机理奠定了基础。

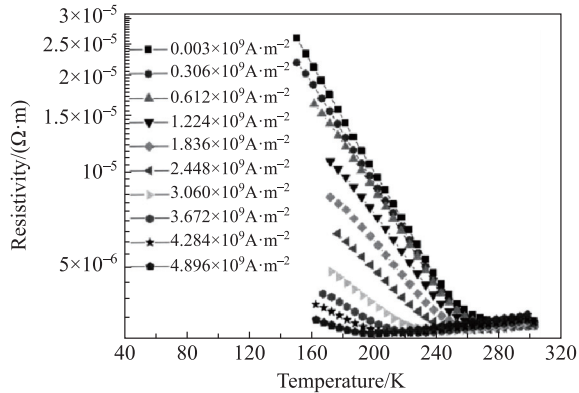


图2 利用四探针法测得的 $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜在不同 DC 电流密度下电阻随温度变化的关系^[9]

随后中科大国家同步辐射实验室的戚泽明研究团队对 $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ ($x=0.3, 0.4$) 型钙钛矿薄膜进行了研究^[10], 发现可以通过改变外部压力或者应力的方式来实现其 M-I 转变, 并且稀土镍酸盐的 M-I 相变也较容易受外部压力(应力)影响。研究过程中, 该科研团队选择 $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ ($x=0.3, 0.4$) 钙钛矿薄膜作为原型系统, 调节 Y 的浓度, 对 LaAlO_3 基底上 $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ ($x=0.3, 0.4$) 薄膜的电阻率 ρ 随温度 T 的变化关系以及 $-\text{d}(\ln\rho)/\text{d}T$ 随温度 T 的变化关系进行了测量, 如图 3, 显示薄膜的转变温度从 340K 变化到 360K。此外 X 射线衍射、X 射线吸收精细结构(XAFS)以及原位红外光谱技术也被用来探测在

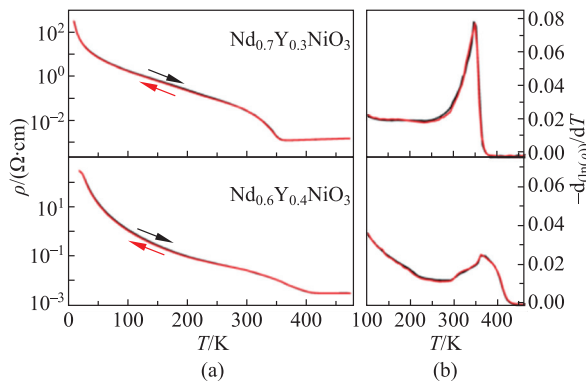


图3 测量所得 LaAlO_3 基底上 $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ ($x=0.3, 0.4$) 薄膜的电阻率 ρ 关于温度 T 的函数曲线(a)与 $-\text{d}(\ln\rho)/\text{d}T$ 关于温度 T 的函数曲线(b)^[10]

成分和温度变化影响下的稀土镍酸盐体系结构和光学特性的变化。其中对于 XAFS 的探测结果显示: Y 原子浓度的增加和 M-I 相变是伴随着晶格结构畸变同时发生的, 其中 Y 原子的掺杂导致了 Ni—O 键伸长, 这表明电荷歧化作用被增强, 而 Ni-3d 和 O-2p 轨道杂化被弱化。

在最近的研究中, Bisogni 等通过共振非弹性 X 射线散射光谱法和 X 射线吸收光谱对稀土镍酸盐 NdNiO_3 进行了研究^[11], 结果显示该材料呈现出负的电荷载转移能(推测可能来源于氧的 2p 价带), 并没有遵循传统的正电荷转移图像, 这与解释 M-I 相变的 Ni-O 键歧化反应在理论上是是一致的。这种机理可以很好地用来解释 NdNiO_3 的磁性和 M-I 相变, 但是却不能解释其他 ($\text{R}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}$ 和 Lu 等) 的顺磁绝缘态和 M-I 相变, 故对于稀土镍酸盐 RNiO_3 的顺磁绝缘态来说, 仍然无法进行科学的解释。对此 Park 等^[12] 提出密度泛函-动力学平均场理论(DFT+DMFT)的计算方法, 计算结果表明键长的不均匀和相关的绝缘特性之间存在着一种新型的关联效应。Jaramillo 等^[13] 利用红外光谱通过改变温度对镍酸盐 SmNiO_3 薄膜进行了研究, 结果表明从局域晶格畸变与 Ni-O 共价键之间的相互关联效应角度可以解释镍酸盐的传导性和 M-I 相变, 这些研究对于揭示稀土镍酸盐 RNiO_3 体系的 M-I 相变机理都有着重大的意义。

2.2 钙钛矿型稀土镍酸盐 RNiO_3 体系的磁电性质

近几年, 钙钛矿稀土氧化物体系 RMO_3 (R 为稀土离子, $\text{R} \neq \text{La}$) 由于其独特的介电、铁电、压电、热释电性能以及在异质结构中的巨大应用背景而受到科学家们的极大关注^[14]。浙江大学材料科学与工程学院的赵宏健博士科研团队和陈湘明教授利用第一性原理对钙钛矿稀土铁氧体 RFeO_3 以及双钙钛矿 R_2CoMnO_6 、 R_2NiMnO_6 体系的晶体结构和物理性能进行了研究^[15-19], 通过改变稀土离子半径效应、静水压以及外延应变等来影响钙钛矿体系的体积和物理性质, 从而调控这三类稀土钙钛矿体系的铁电性、磁性、多铁性及其他电磁性能。所得研究结果表明: 对于稀土钙钛矿体系的晶体结构和物理性能来讲, 化学压和静水压并不等价, 静水压对结构参数的影响多为线性单调的, 而化学压效应对某些晶体参数(例如晶格常数 b) 的影响则不单调。此外他们的研究结

果还表明稀土离子半径效应对稀土钙钛矿体系(如 $R_2\text{NiMnO}_6$)的氧八面体扭转参数和氧八面体键角的影响表现得更为明显,而对其体系键长的影响较弱^[15,16]。

随后赵宏健科研团队在近期的研究中采用基于 GGA+U 近似的第一性原理方法对双钙钛矿 $R_2\text{CoMnO}_6$ 体系在高压下的结构、磁性和电子结构进行了研究^[19]。结果表明在足够高的静水压下,双钙钛矿氧化物均会发生从高自旋到低自旋的一级结构相变,同时伴随着体积的收缩和局域晶格畸变、电子结构的突变以及 $R_2\text{CoMnO}_6$ 体系从绝缘体到绝缘体-金属或半导体的转变。但是对于双钙钛矿 $R_2\text{CoMnO}_6$ 体系的类似性质还尚未从微观物理机理上给予明确解释。此外他们还通过第一性原理计算与蒙特卡罗模拟,从理论上预言了近室温情况下多铁性新材料 $R_2\text{NiMnO}_6/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 的超晶格结构^[16],该超晶格在近室温范围内同时具有较大的极化强度和磁化强度,具有铁电铁磁共存、且性能可调的优点,并且其电极化强度和铁磁居里温度能够同时被化学压和外延应变调控,这就对之后的室温多铁性材料的研究有着重要的指导意义。

2.3 钙钛矿型稀土镍酸盐 RNiO_3 体系的光学特性

通常情况下,钙钛矿型稀土复合物特殊的光学性能与其内部的局域环境、能量传递、缺陷结构、电荷迁移以及能带结构等微观性质和过程密切相关^[4-8]。稀土离子的光学跃迁一般有两类:一类是 5d-4f 型的,另一类是 4f-4f 型的,除 La^{3+} , Lu^{3+} 之外的其他镧系离子的 4f 电子都可以任意的分布在 7 个 4f 轨道之间。对于发光性能来说,4f-4f 跃迁占主导作用,因为受外层 5s5p 电子的屏蔽作用,导致这类跃迁发光峰常常会特别尖锐。此外由于 f-f 跃迁在宇称上是禁戒的,也就使得该发光的寿命比较长。近期有科学家正在考虑将稀土元素和钙钛矿的优点结合起来。例如可以尝试用稀土掺杂钙钛矿型材料,之后应用于生物学领域,由于 f-f 跃迁 650~1350nm 波长范围内的光频率被定义为生物学窗口^[20],光会最大限度地穿透生物学组织,因此这将成为稀土材料应用的又一新领域。

3 结语

本文综合介绍了钙钛矿型稀土镍酸盐 RNiO_3

的晶体结构以及在金属-绝缘态相变、磁电性质以及光学特性等方面的研究进展,并简要讨论了 M-I 相变的机制。稀土功能材料的理论研究和应用研究已经成为当今世界各个国家研究的重大领域,在稀土镍酸盐 RNiO_3 复合物的金属-绝缘态相变及压电特性中的微观相互作用机理方面还需要长期的基础研究累积和科研投入,通过调节掺杂、压力、电场及温度等外界条件促使钙钛矿型稀土镍酸盐体系从电子游离态到局域态发生 M-I 相变,为新型稀土功能材料的开发研究提供理论依据或技术指导。

参 考 文 献

- [1] 陈占恒. 稀土新材料及其在高科技领域的应用[J]. 稀土, 2000, 21(1): 53-57.
CHEN Z H. New rare earth materials and their applications in high-tech fields[J]. Chinese Rare Earths, 2000, 21(1): 53-57. (in Chinese)
- [2] 潘杏平. 稀土功能材料应用的新进展[J]. 科技情报开发与经济, 2008, 18: 130-131.
PAN X P. New Progress of the application of rare earth functional materials[J]. Sci-TechInformation Development & Economy, 2008, 18: 130-131. (in Chinese)
- [3] LIU Y S, TU D T, ZHU H M, et al. Lanthanide-doped luminescent nanoprobes: Controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications[J]. Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 6924.
- [4] SONG Z H, WANG S R, XIAO Y, et al. Progress of research on new hole transporting materials used in perovskite solar cells[J]. Acta Phys. Sin., 2015, 64(3): 033301.
- [5] HAN L, BAI Y J, MENG F Z, et al. Lanthanide contraction effect on crystal structures, magnetic, and dielectric properties in ordered double perovskites LnPbCoSbO_6 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$)[J]. J. Appl. Phys., 2014, 115, 164105.
- [6] 贾理男, 富一博, 赵哲, 等. 钙钛矿稀土镍酸盐 SmNiO_3 薄膜的研究进展[J], 表面技术, 2020, 49(4), 151-187.
JIA L N, FU Y B, ZHAO Z, et al. Research on progress in perovskite nickelate SmNiO_3 film[J]. Surface Technology, 2020, 49(4): 151-187. (in Chinese)
- [7] CATALAN G. Progress in perovskite nickelate research[J]. Phase Transitions, 2008, 81(7-8): 729-749.
- [8] YANG P, TAI B, WU W, et al. Tailoring lanthanide doping in perovskite CaTiO_3 for luminescence applications[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(24), 16189.
- [9] 黄浩亮. $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 异质外延薄膜中的金属绝缘体转变[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
- [10] SHAO T, QI Z M, WANG Y Y, et al. Tunable metal-insulator transition in $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0.3, 0.4$) perovskites thin film at near room temperature[J]. Appl. Phys. Lett., 2015, 107, 021904.

(下转第 133 页)

是单个分子因碰撞导致的动能变化与参与碰撞的总分子数目的乘积。它也是气体膨胀做功导致的气体内部能改变 dE , 因为未参与活塞碰撞的分子与外界没有能量交换。

$$dE = \delta \epsilon dN = -nmv_x \left(v_x - \frac{dl}{dt} \right) A dl$$

$$\approx -nmv_x^2 A dl \quad (8)$$

同样由于准静态过程中活塞移动速率与分子热运动速率相比很小, 上式中舍去了 dl/dt 项。考虑到每个分子速度都不一样, 式中的 v_x^2 应用所有分子的平均值 $\langle v_x^2 \rangle$ 代替

$$dE = -nm \langle v_x^2 \rangle A dl = -p dV \quad (9)$$

上式利用了理想气体压强公式 $p = nm \langle v_x^2 \rangle$ 。与式(1)对比, 最终从微观上验证了绝热过程中理想气体膨胀时分子总动能的减少在数值上等于其对外做功的多少。

3 结语

本文结合伽利略变换和统计知识从微观上研究了理想气体绝热变化中的做功过程, 验证了气体膨胀做功的多少在数值上等于其分子总动能的

减少, 补充了又一个常用热力学基础物理量——做功的微观力学基础, 进一步完善了热学与力学内容的衔接。研究中避免了使用一些教科书上处理类似问题时常见的忽略分子间的碰撞, 使分子在气缸内闭和活塞之间来回撞击的方便做法, 这种图像是不恰当的。因为标准状况下, 空气分子平均自由程仅为 $\sim 10^{-8}$ m。另外, 从推导过程中多次舍掉 dl/dt 及其高阶项, 也让我们从微观上认识了理想气体做功公式只有在活塞移动速率与气体分子热运动速率相比很小的准静态过程中才成立。

参 考 文 献

- [1] 祝之光. 物理学[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 114.
- [2] 费恩曼 R P, 莱顿 R B, 桑兹 M. 费恩曼物理学讲义(第1卷)[M]. 郑永令, 华宏鸣, 吴子仪, 等, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 462.
- [3] 侯吉旋, 司黎明, 翁华. 从微观角度看理想气体的绝热过程[J]. 大学物理, 2017, 36(3): 14-15.
- HOU J X, SI L M, WENG H. Deducing adiabatic equation of ideal gas via kinetic theory of gas[J]. College Physics, 2017, 36(3): 14-15. (in Chinese)
- [11] BISOGNI V, CATALANO S, GREEN R J, et al. Ground state oxygen holes and the metal-insulator transition in the negative charge transfer rare-earth nickelates[J]. Nature Communications, 2016, 7, 13017.
- [12] PARK H, MILLIS A J, MARIANETTI C A. Total energy calculations using DFT+DMFT: Computing the pressure phase diagram of the rare earth nickelates[J]. Phys. Rev. B, 2014, 89, 245133.
- [13] JARAMILLO R, HA S D, SILEVITCH D M, et al. Origins of bad-metal conductivity and the insulator-metal transition in the rare-earth nickelates [J]. Nature Physics, 2014, 10, 304.
- [14] PARK H, MILLIS A J, MARIANETTI C A. Site-selective mott transition in rare earth element nickelates[J]. Phys. Rev. Lett., 2012, 109, 156402.
- [15] ZHAO H J, LIU X Q, CHEN X M, et al. Effects of chemical and hydrostatic pressures on structural, magnetic, and electronic properties of $R_2\text{NiMnO}_6$ (R = rare-earth ion) double perovskites [J]. Phys. Rev. B, 2014, 90, 195147.
- [16] ZHAO H J, REN W, YANG Y, et al. Near room-temperature multiferroic materials with tunable ferromagnetic and electrical properties[J]. Nature Communications, 2014, 5, 4021.
- [17] ZHAO H J, BELLAICHE L, CHEN X M, et al. Improper electric polarization in simple perovskite oxides with two magnetic sublattices[J]. Nature Communications, 2017, 8, 14025.
- [18] ZHAO H J, INIGUEZ J, CHEN X M, et al. Origin of the magnetization and compensation temperature in rare-earth orthoferrites and orthochromates[J]. Phys. Rev. B, 2016, 93, 014417.
- [19] ZHAO H J, ZHOU H, CHEN X M, et al. Predicted pressure-induced spin and electronic transition in double perovskite $R_2\text{CoMnO}_6$ (R = Rare-earth ion) [J]. J. Phys.: Condens. Matter., 2015, 27, 226001.
- [20] KATSUFUJI T, OKIMOTO Y, ARIMA T, et al. Optical spectroscopy of the metal-insulator transition in NdNiO_3 [J]. Physical Review B, 1995, 51(8): 4830-4835.