

多价态钴氧化物薄膜体系B位阳离子迁移驱动的多态拓扑学相变

对于过渡金属氧化物体系，离子缺陷在诱导或提升材料功能方面起到了非常关键的作用。人为调控离子过程是控制过渡金属氧化物功能的非常有力手段。氧缺陷和金属离子的缺陷可以在特定的温度和电场下移入、或者移出样品，进而产生磁有序、金属-绝缘体转变、铁电极化甚至结构转变等独特的物理现象。研究表明，通过控制离子的有序迁移，可在过渡金属氧化物 ABO_x 中诱导产生拓扑学结构相变 (topotactic phase transformation)，从而实现材料在磁、光和电方面的物性调控。同时，离子迁移驱动的拓扑学相变过程的人工调制在化学传感器、离子分离膜、固体氧化物燃料电池、离子电池、氧化还原催化等领域具有重要的应用价值。

作为强关联 d 电子的载体，B位阳离子（通常为过渡金属离子）承载了 ABO_x 材料的主要功能特性，如电荷/轨道有序、Mott转变、催化活性、非线性光学特性等等。而半径较大的A位阳离子主要起到稳定结构和调节B位离子价态的作用。显然，通过直接控制B位离子转移操控拓扑学相变可以极大丰富材料的功能特性并为探寻伴随拓扑学相变的多元化新现象提供新的可能。然而，由于较高的配位数以及强的B-O键合需要克服较高的内聚能才能实现B位离子的有序迁移，这对实现B位离子驱动的拓扑学相变形成了巨大的挑战。目前复杂氧化物中拓扑学相变的研究仍然只局限在氧离子及原子序数较低的A位离子（如 H^+ ， Li^+ ， Na^+ 等），这极大地限制了基于拓扑学相变的器件应用以及功能拓展。

最近，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心磁学国家重点实验室M03组博士研究生李佳在王晶副研究员、胡凤霞研究员和沈保根院士的共同指导下，联合中国科学院物理研究所表面实验室SF10组孟胜研究员、博士研究生关梦雪，安徽大学葛炳辉教授，中国科学院物理研究所朱涛研究员等合作者，在多价共存钴氧化物 $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ 薄膜中首次成功地实现了B位钴离子和氧离子协同转移驱动的多态拓扑学相变（钙钛矿-钙铁石-单层钙钛矿）。他们利用不同价态Co离子稳定性的差异，经过两个步骤的真空退火，实现了B位Co离子和O离子的协同迁移，从而诱导薄膜发生从钙钛矿到钙铁石再到单层钙钛矿结构（ $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ - $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{2.5}$ - $La_{1.4}Sr_{0.6}CoO_4$ ）的连续拓扑学相变（图1）。其中，第一步相变由O离子迁移导致，第二步相变由B位Co离子和O离子的协同迁移导致。XAS、XPS、EDS、EELS等谱学分析和STEM的微结构分析发现，在第二步相变中， CoO_4 四面体子层发生坍塌，Co离子沿着该层从晶格框架中迁移出来，并聚集成单质态的富Co团簇随机镶嵌在薄膜中。第一性原理计算和相关分析揭示了：A位La元素的掺杂导致钙铁石结构中Co的有效价态向+1价转变（图2），大幅降低了Co-O键的稳定性和Co离子在 CoO_4 四面体中的内聚能，最终在 CoO_4 四面体子层形成Co离子转移通道（图3），从而实现了双离子协同迁移诱导的拓扑学相变。伴随着双离子的协同迁移，Co离子的3d轨道占据和自旋态也相应发生改变，进而使得材料发生从铁磁金属态到非共线反铁磁绝缘态再到铁磁绝缘态的连续变化（图4）。

需要特别指出的是，过往文献认为钙铁石结构的钴氧化物体系（如 $SrCoO_{2.5}$ ）基态磁结构为完全补偿的G型反铁磁，磁矩沿着c轴方向反平行排列。本工作利用中国散裂中子源（CSNS）科学中心的多用途反射谱仪（MR）测量了钙铁石 $1125-La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{2.5}$ 薄膜的极化中子反射谱，首次发现La掺杂的钙铁石钴氧化物呈现非共线的反铁磁结构，低温下呈现微弱的铁磁性（ $0.07\mu B/Co@10K@0.9T$ ，图4e），为澄清A位La掺杂对钴氧化物拓扑学相变的影响提供了关键证据。

这项工作首次实证了利用B位离子迁移驱动拓扑学相变的新途径，提出了一种 ABO_x 复杂氧化物中全新的B位离子迁移机制，为拓展拓扑学相变在离子电子学、电催化、离子电池等多领域的研究与应用开辟了新思路。该研究相关成果已发表在Nano Energy上 (Nano Energy 78 (2020) 105215)。相关工作得到科技部国家重点研发计划、国家自然科学基金、中国科学院战略性先导科技专项和中国科学院前沿科学重点项目的支持。

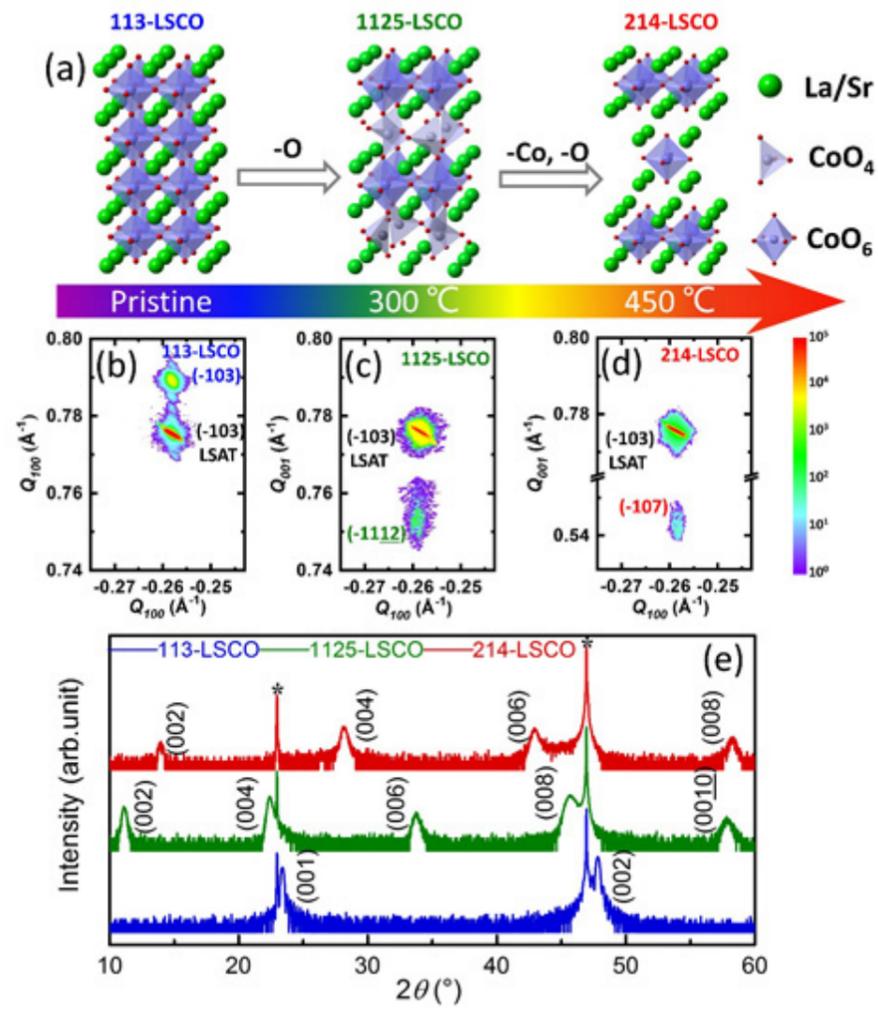


图1、(a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ (113-LSCO), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.5}$ (1125-LSCO) 和 $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_4$ (214-LSCO) 相的晶体结构模型示意图. (b) 113-LSCO, (c) 1125-LSCO 和 (d) 214-LSCO 薄膜的倒易空间图. (e) 113-LSCO (blue), 1125-LSCO (green) 和 214-LSCO (red) 薄膜的 XRD θ - 2θ 扫描图谱.

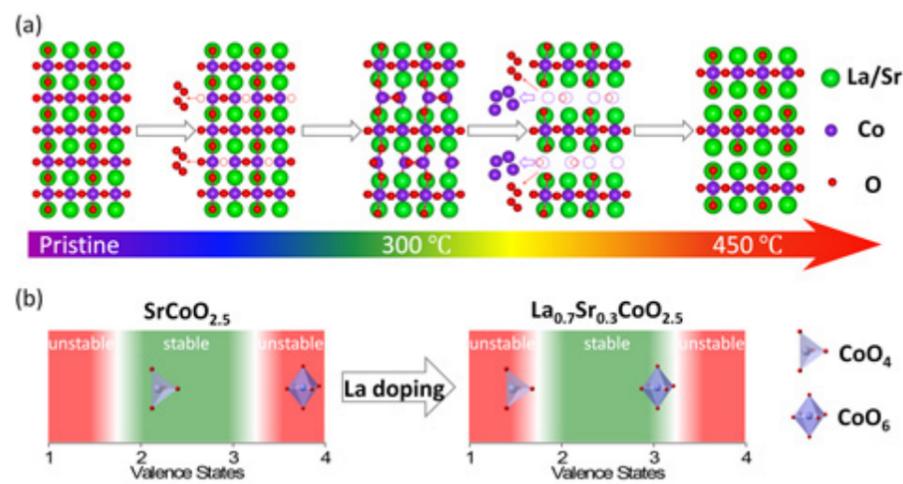


图2、(a) 三态拓扑相变过程中 Co 离子和氧离子的迁移示意图, (b) A 位 La 掺杂对 Co 离子价态及 CoO_4 四面体和 CoO_6 八面体相对稳定性的影响.

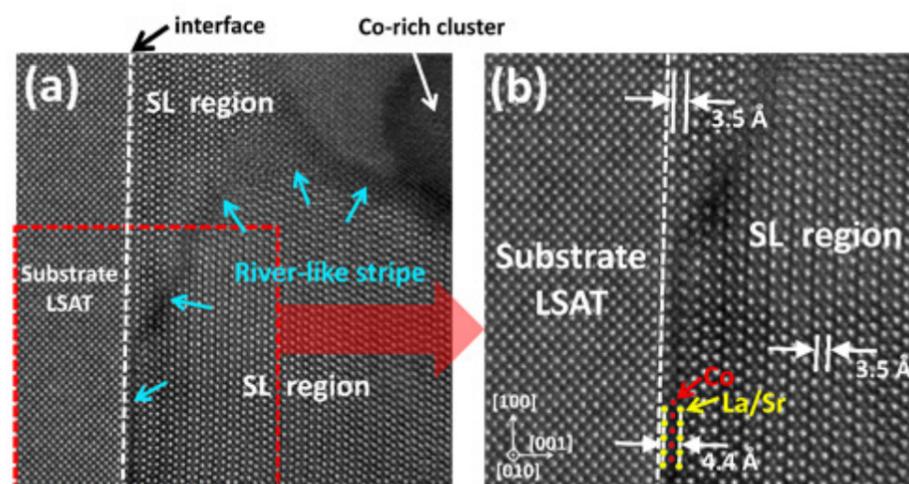


图3、214-LSCO/LSAT 薄膜中的 Co 离子迁移通道-HAADF-STEM

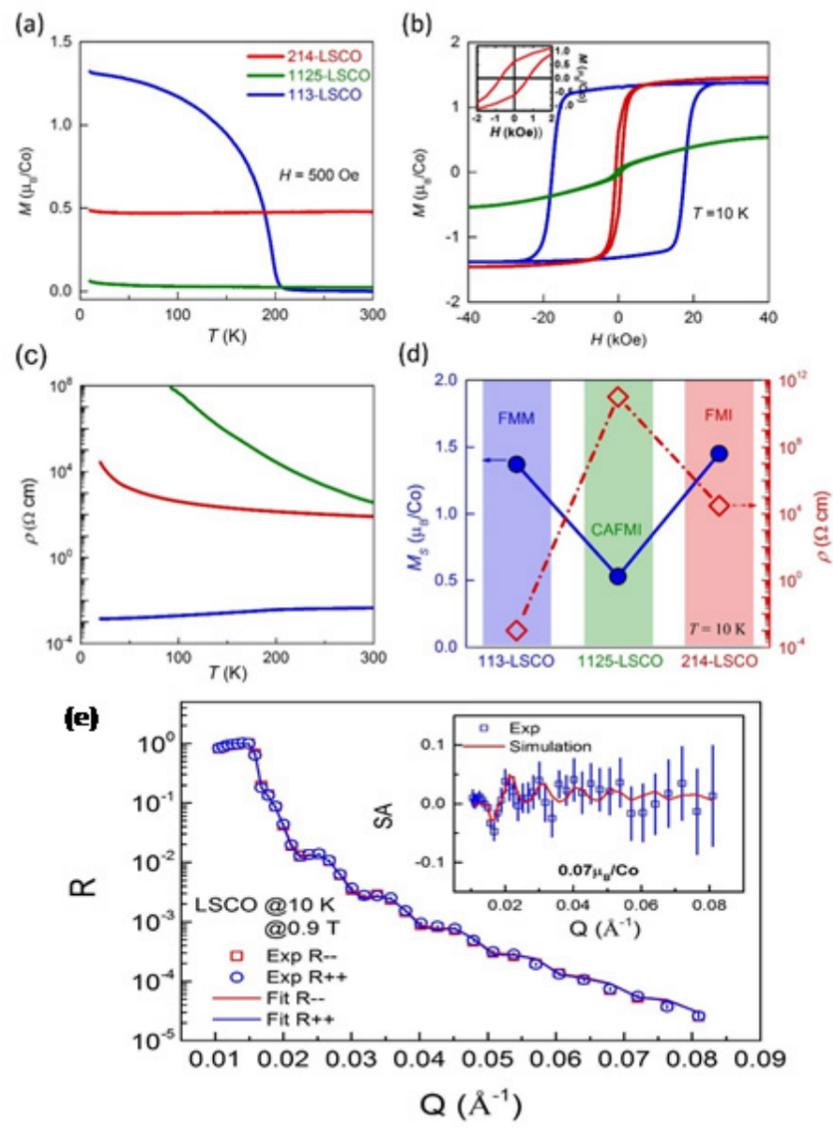


图4、113-LSCO, 1125-LSCO 和 214-LSCO薄膜(a)500 Oe下热磁曲线, (b)面内磁滞回线(10K)和(c)输运特性; (d)拓扑相变导致的薄膜磁电性质演变; (e)钙铁石1125-LSCO薄膜的极化中子反射谱。

[Nano Energy 78, 105215 \(2020\).pdf](#)

[Supplementary Material.pdf](#)

[公开课](#)
[微信](#)
[联系我们](#)
[友情链接](#)
[所长信箱](#)
[违纪违法举报](#)

