

高阶有序钙钛矿氧化物的高压制备与研究进展

王潇¹, 叶旭斌¹, 刘哲宏¹, 龙有文^{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科学学院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: ywlong@iphy.ac.cn

2025-01-02 收稿, 2025-03-24 修回, 2025-03-27 接受, 2025-03-28 网络版发表

国家重点研发计划(2021YFA1400300)、国家杰出青年科学基金(12425403)和国家自然科学基金(12261131499, 12304159, 12304268, 12204516)资助

摘要 高阶有序钙钛矿氧化物由于具有多种磁电相互作用途径, 展现出了丰富的物理性质和优异的功能特性, 具有重要的基础研究价值和广阔的应用前景. 相较于简单 ABO_3 钙钛矿氧化物, 在A位有序四重钙钛矿 $AA'_3B_4O_{12}$ 中, 3/4的A位离子被磁性过渡金属离子A'所取代, 并形成了1:3的A/A'位有序结构. 进一步, 一半的B位离子也可被不同的磁性离子B'取代, 并构成岩盐型有序, 从而形成A、B位同时有序四重钙钛矿氧化物 $AA'_3B_2B'_2O_{12}$. 因此, 这些高阶有序钙钛矿氧化物中的磁电相互作用不再局限于B位子晶格内部, 新颖的A'-A'、A'-B、A'-B'等相互作用也随之产生, 从而演出许多新颖物性和优异性能, 在逻辑运算和存储、自旋电子学器件以及清洁能源等诸多领域具有重要应用前景. 然而, 由于小尺寸的A'位过渡金属离子造成的晶格失配, 此类材料的制备往往需要极端高压条件. 目前, 高阶有序钙钛矿氧化物的材料基础和机理研究仍有巨大未知空间等待发掘. 本文对高阶有序钙钛矿氧化物的结构特征和高压制备方法进行简要介绍, 对其展现出的多种功能物性和机理进行概述, 并对其研究方向和应用前景进行展望.

关键词 高压制备, 钙钛矿氧化物, 多铁性, 半金属, 电催化

钙钛矿(perovskite)的研究具有悠久的历史, 最早的钙钛矿 $CaTiO_3$ 在1839年被德国矿物学家和晶体学家Gustav Rose在乌拉尔山脉发现, 并以俄国矿物学家Lev Perovski命名^[1]. 理想的钙钛矿氧化物 ABO_3 的结构($Pm\bar{3}m$)如图1(a)所示, 其A位通常被碱金属、碱土金属和稀土金属离子占据, 并与周围12个氧阴离子构成 AO_{12} 十四面体配位结构; 而其B位通常被过渡金属离子占据, 并与其周围6个氧阴离子构成 BO_6 正八面体结构; 各多面体间通过共顶点连接, 延伸形成三维结构. 同时, 钙钛矿结构具有很强的灵活性, 通过 BO_6 八面体的倾斜和旋转以维持其结构的稳定^[2~5], 从而可以形成丰富的离子组合, 并展现出多种有趣的物理性质, 包括

超导电性如 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ^[6]、离子导电性如 $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$ ^[7]、庞磁电阻如 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ^[8]、电荷歧化如 $CaFeO_3$ ^[9]和 $PbFeO_3$ ^[10]、电荷转移如 $PbCoO_3$ ^[11]、轨道序如 $LaCoO_3$ ^[12,13]和 $CaCoO_3$ ^[14]、多铁性如 $BiFeO_3$ ^[15]和 $TbMnO_3$ ^[16]、半金属性如 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ^[17]等. 钙钛矿氧化物所具有的丰富物理性质和广泛应用潜力是这一材料体系保持长久活力的重要原因.

1 高阶有序钙钛矿氧化物的结构

本文所述高阶有序钙钛矿氧化物是指A位有序四重钙钛矿氧化物(A-site ordered quadruple perovskite oxide)和A、B位同时有序四重钙钛矿氧化物(A- and

引用格式: 王潇, 叶旭斌, 刘哲宏, 等. 高阶有序钙钛矿氧化物的高压制备与研究进展. 科学通报, 2025, 70: 3470-3486

Wang X, Ye X, Liu Z, et al. High-pressure synthesis and research progress of multi-order perovskite oxides (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 3470-3486, doi: [10.1360/TB-2025-0008](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0008)

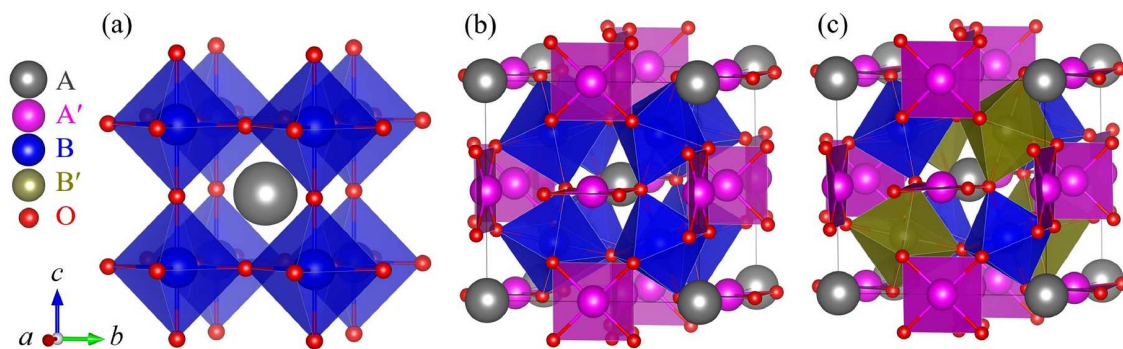


图1 (网络版彩色)(a) ABO_3 钙钛矿氧化物; (b) A位有序四重钙钛矿氧化物 $AA'B_4O_{12}$; (c) A、B位同时有序四重钙钛矿氧化物 $AA'B_2B'_2O_{12}$ 的晶体结构

Figure 1 (Color online) Crystal structures of (a) ABO_3 perovskite oxides, (b) A-site ordered perovskite oxides $AA'B_4O_{12}$, and (c) A- and B-sites ordered perovskite oxides $AA'B_2B'_2O_{12}$

B-site ordered quadruple perovskite oxide). 由于这类材料独特的晶体结构和丰富多彩的物理性质, 近年来受到了广泛的关注. 相比于简单 ABO_3 钙钛矿氧化物, 在A位有序四重钙钛矿氧化物 $AA'B_4O_{12}$ 中, 3/4的A位非磁性离子被过渡金属离子A'所取代, 并形成了1:3的A/A'位有序结构, 如图1(b)所示. A位有序钙钛矿氧化物中的磁、电相互作用不再仅仅局限于B子格内部(如B-B), 新颖的磁、电相互作用如A'-A'和A'-B也随之产生. 进一步地, 当一半的B位离子也被不同离子B'取代, 并构成岩盐型有序时, 如图1(c)所示, A、B位同时有序四重钙钛矿氧化物 $AA'B_2B'_2O_{12}$ 不同B子格之间(如B-B')及其与A'子格之间(如A'-B/B')的磁、电相互作用将会更加复杂和丰富. 至今为止, 由于A'位磁性离子的引入, 高阶有序钙钛矿氧化物表现出了极为丰富的物理性质, 如高介电常数^[18]、负热膨胀^[19,20]、电荷歧化/转移^[19-21]、高温磁性^[22,23]、庞磁电阻^[24]、铁电性^[25]、磁电多铁性^[26,27]、高性能半金属性^[28,29]以及电催化活性^[30-32]等, 因此具有重要的基础研究价值和可观的应用前景.

2 高阶有序钙钛矿氧化物的高压合成

由于高阶有序钙钛矿氧化物的A'位由小尺寸的过渡金属离子占据, 往往需要足够大的外部压力使之与配位的O足够接近从而形成化学键. 另一方面, 小的A'位过渡金属离子还会使B/B'O₆八面体发生严重的旋转和倾斜, 其典型的B-O-B'键角由理想的180°(图1(a))减小至140°左右(图1(b, c)). 巨大的晶格畸变导致此类材料的常压制备异常困难, 高压往往是制备高阶有序钙钛矿氧化物的必要条件.

早期的高压通过活塞圆筒装置实现, 使用活塞对圆筒中的介质进行挤压从而实现数万大气压的压强. 圆筒将介质束缚于其中, 起到密封边的作用. 然而, 由于圆筒的弹性应变会抵消相当一部分施加的压力, 因此, 活塞圆筒存在压力梯度和较低压强上限. 可以想到, 若使用多个方向的活塞进行加压, 并减小活塞面积, 即可实现更高的压强. Bridgman^[33]首次提出了压砧的概念并设计了Bridgman型对顶砧型压机, 使用具有小角度截角的硬质合金(如碳化钨)压砧, 既可以减小砧面的面积, 同时可以维持其强度. 根据横向密封边的不同, 还有Drickamer型^[34]和Belt型^[35]等. 理论上, 增加压砧的数目可以减少密封边弹性应变对施加压力的耗散, 从而可以实现更高的压强^[36]. 高压技术的重要成果之一则是人造金刚石的高压合成, 极大地推动了多面砧压机的发展. 目前, 多面砧压机的压砧数目主要有4(如Hall型^[37])、6(如铰链(hinge)型和DIA型^[38])和8(如Kawai型^[39]和Walker型^[40]等^[41])等三种. 更高数目的压砧由于空间的限制, 要求使用具有大角度截角的压砧, 从而降低了其砧面的强度. 因此, 目前使用的多面砧压机主要为6面砧和8面砧.

高阶有序钙钛矿氧化物的合成压力一般在10 GPa以内, 因此6面砧压机以其契合的压强范围、较为简单的组装、较大的样品尺寸和较高的合成效率等优势, 成为合成此类材料的主要选择. 图2(a)为铰链型6面砧压机的示意图, 其6个截角压砧分别由6个液压活塞推动, 产生准静水压. 图2(b)为DIA型压机的示意图, 其上下2个压砧由液压活塞推动, 平面内的4个压砧受到上下的压力沿着导向块预定的斜面滑动而向中心挤压. 滑面的摩擦和导向块的应变亦会消减部分施加的压力,

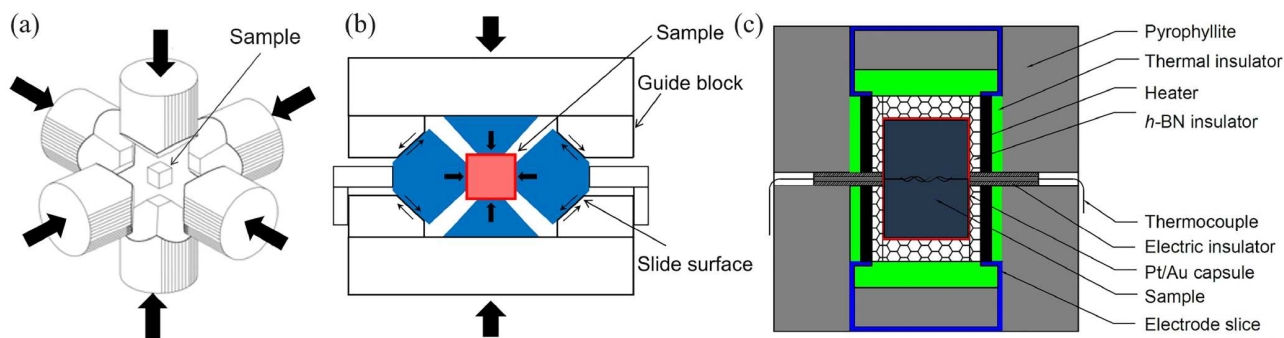


图2 (网络版彩色)(a) 铰链型和(b) DIA型压机示意图, 及其(c) 样品组表示意图

Figure 2 (Color online) Schematic structures of (a) hinge-type and (b) DIA-type high-pressure apparatus. (c) Sample assemble of the inside cubic

因此DIA型压机所产生的面内和轴向压力存在一定的差异. 6面砧压机的样品组装示意图如图2(c)所示. 样品立方块外部为叶蜡石(主要化学成分为 $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$), 是良好的传压介质, 边长略大于砧面边长, 因此在加压过程中叶蜡石被逐渐挤出并填充于压砧间的缝隙之中, 起到密封边的作用. 通过电极将电流引入包裹样品的石墨从而加热样品, 其中样品和石墨之间用六方氮化硼填充, 以起到绝缘和传压介质的作用. 此外, 通过绝缘性良好的陶瓷管将热电偶接入样品中心, 可以实现温度的测量.

高压是一种非常独特的制备手段, 不仅提供了材料制备所需的极端压力环境, 其优良的密封性也可以保证理想的原料配比, 特别是对于热稳定性较差的原料或是需要高压氛围的制备过程. 通过改变压力和温度条件, 还能调控所制备的高阶有序钙钛矿氧化物不同子格的离子占据, 如改变压力从而调控离子的占据, 以及通过高温退火/淬火方式调节有序度. 另外, 高压条件还能显著加快固相反应的速率, 从而提高材料的制备效率. 因此, 高压制备方法为高阶有序钙钛矿氧化物的合成提供了保障.

3 高阶有序钙钛矿氧化物磁电多铁性材料

磁电耦合多铁性以其新颖的物理机制和潜在的应用前景而受到广泛的关注, 其研究可追溯到19世纪末^[42~49]. 多铁性材料可分为两类: I类多铁性材料的铁电性和铁磁性具有不同的来源, 两者的耦合较弱^[50,51]; 而II类多铁性材料的铁电性通常由特殊的磁结构所引起, 因而其铁电性具有磁性起源, 展现出较强的磁电耦合^[50~53]. 近年来, 随着I类多铁性材料如 BiFeO_3 ^[15]和II类多铁性材料如 TbMnO_3 ^[16]的相继报道, 诸多新的钙钛矿

氧化物多铁性材料被制备和发现, 使其成为研究磁电耦合多铁性的重要材料体系^[54]. 其中, 自旋诱导的多铁性材料受到了最为广泛的关注, 因为它们的电极化来源于磁结构, 从而导致强的磁电耦合效应, 可以实现磁、电性质的相互调控^[53~56], 在高密度、低能耗、非易失等信息存储器^[57]、逻辑运算^[58]、灵敏磁电传感器^[59]以及可调微波信号处理器^[60,61]等领域具有潜在的应用前景.

3.1 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$: 首个立方钙钛矿磁电多铁性材料

钙钛矿氧化物是研究铁电与多铁性最重要的材料体系之一. 在传统钙钛矿铁电体中, 电极化来源于离子位移导致空间反演对称性的破缺. 因此, 通常认为在具有空间反演中心的高对称性晶格如立方晶格中, 不会出现铁电有序. 事实上, 人们也从未在立方钙钛矿体系中观察到铁电性. 然而, 在多铁性材料中, 电极化的产生不再局限于离子位移, 可以具有更加多样化的起源, 甚至与自旋结构密切相关; 同时, 体系的总对称性也由晶体对称性和磁对称性共同决定, 并不要求各自打破空间反演对称. 一些特殊情况下, 高对称性的立方晶格也可能表现出电极化和多铁性. 但是, 迄今为止, 尚未找到具有立方钙钛矿晶格多铁性的真实案例.

Long等人^[62]利用高压高温条件成功制备了 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$. 结构分析表明, 该体系在实验测量的温区内(2~300 K)始终保持空间群为 $\text{Im}\bar{3}$ 的立方晶体结构^[27], 如图1(b)所示. 磁化率测量表明该材料在150与50 K存在两个反铁磁相变, 中子衍射进一步确定150 K (T_{Cr})的反铁磁相变来自B位 Cr^{3+} 子格的自旋有序, 而50 K (T_{Mn})的反铁磁相变则来自A'位 Mn^{3+} 子格的自旋有序. 中子精修实验结果表明, 这两套磁性子格均具有G

型反铁磁自旋结构, 自旋取向沿晶体的[111]方向, 如图3(a, b)所示. 在这个体系中, 虽然单独的Cr子格与Mn子格分别具有非极化的磁空间群 $\bar{3}'$ 和 $\bar{3}$, 但当把这两套磁性子格当作一个整体考虑时, 可构成极性的磁空间群 $31'$, 从而满足产生电极化的对称性要求, 如图3(c)所示. 介电和电极化测量也表明, 在磁有序温度 T_{Mn} 处, 出现介电常数和电极化的急剧改变; 当外加极化电场方向反转时, 热释电与电极化的符号也发生反转, 表明伴随磁有序的出现产生了本征的电极化. 并且, 外加磁场对电极化与介电常数有显著的影响, 增大磁场可大大提高热释电与电极化的强度. 同时, 电极化的变化依赖于外加磁场与电场的相对取向, 表现出较强的各向异性磁电耦合效应, 如图3(d, e). 这些实验结果清楚地表明, Cr与Mn子格的自旋有序导致了本征电极化的出现.

作为第一个被发现的具有立方钙钛矿晶格的多铁性材料体系, $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 不仅在材料制备方面取得了重要突破, 而且带来了全新的物理研究内容. 几种典型的多铁性成因的理论模型均不足以解释这种特殊多铁性的微观起源^[53]. 进一步的第一性原理计算表明磁性离子的自旋-轨道耦合对电极化的产生起到了至关重要的作用^[63]. 值得注意的是, 由于没有离子位移的贡献, 其电极化可能完全由电子云的畸变产生.

$\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 作为新型的电子型铁电体, 为多铁新机理的研究提供了全新体系, 并为多铁新材料探索与新机理研究提供了新的思路.

3.2 $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$: 同时实现大铁电极化和强磁电耦合

如前文所述, I类多铁性材料具有较大的电极化强度, 但磁电耦合较弱; 而II类多铁性材料具有较强的磁电耦合, 但电极化强度往往很小. 因此, 寻找兼具大电极化和强磁电耦合的单相多铁性材料是十分重要且富有挑战的科学问题. 高阶有序钙钛矿氧化物具有多种不同格点, 因此可以灵活地搭配多种离子组合来调控材料的结构与磁电相互作用, 从而实现优异的多铁性. 据此, Zhou等人^[64,65]通过在A位引入具有 $6s^2$ 孤对电子的 Bi^{3+} 离子, 并利用高压手段, 成功制备得到了新型高阶有序钙钛矿氧化物 $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$. 测量表明, Bi^{3+} 离子的孤对电子效应诱导 $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 在135 K经历了一个铁电相变, 并导致大电极化强度的出现. 随着温度继续下降, 其经历了与 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 类似的磁转变: 当温度降低至125 K时, $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 的B位 Cr^{3+} 形成G型长程反铁磁有序(图3(a)), 其长程磁有序虽与铁电极化共存, 但该反铁磁序不能诱导电极化相变, 因此材料进入到具有大电极化强度的I类多铁相, 磁电耦合较弱, 如

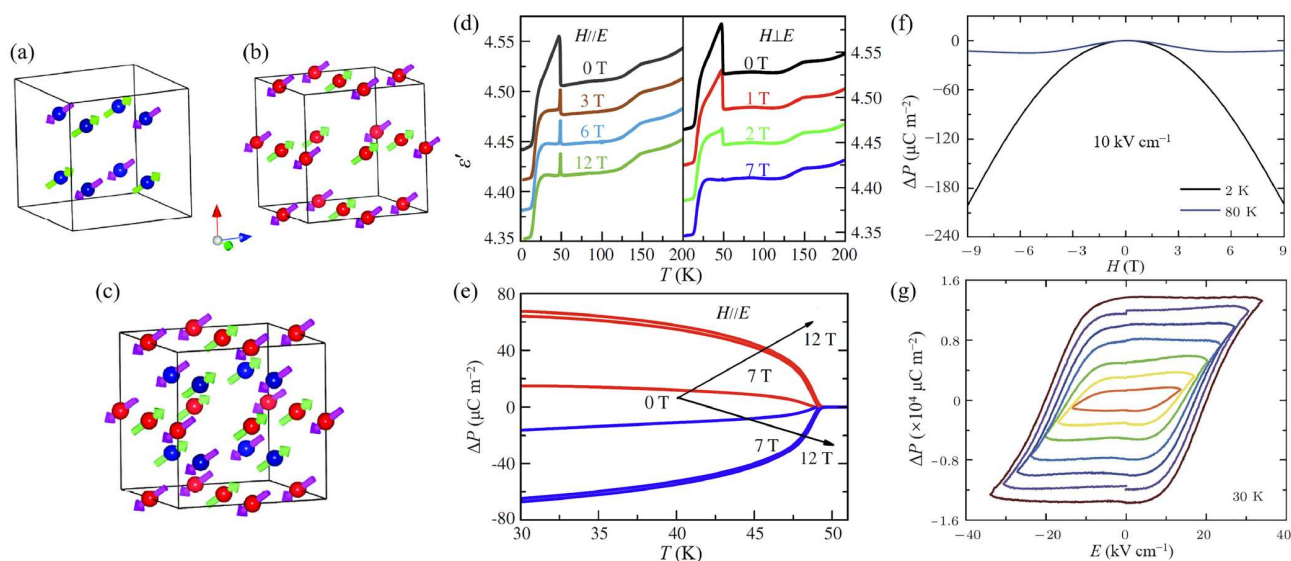


图3 (网络版彩色) $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 在低温下的(a) B位Cr、(b) A'位Mn和(c)总的自旋结构. (d) $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 在磁场和电场平行/垂直时的相对介电常数随温度的变化曲线. (e) $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 的电极化随温度的变化曲线^[27]. (f) $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 在不同温度下电极化的变化随磁场的变化曲线. (g) 30 K时 $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 在不同极化场下的电滞回线^[64]

Figure 3 (Color online) The spin structure of (a) B-site Cr, (b) A'-site Mn, and (c) Cr and Mn. (d) Temperature-dependent dielectric constant at $H//E$ and $H \perp E$. (e) Temperature-dependent electric polarization of $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ ^[27]. (f) The change of polarization of $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ as a function of the magnetic field at selected temperatures. (g) The P - E hysteresis loops of $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ at 30 K under selected electric fields^[64]

图3(f)(80 K曲线)所示. 当温度继续降低至48 K时, A'位的 Mn^{3+} 离子也形成G型长程反铁磁有序(图3(b)), 并且A'位 Mn^{3+} 离子与B位 Cr^{3+} 离子一起组成的自旋有序结构导致极化磁空间群的形成, 打破了空间反演对称性(图3(c)), 诱导产生强的磁电耦合效应, 如图3(f)(2 K曲线), 此时材料同时呈现I类和II类多铁相. 因此, 如图3(f, g)所示, 低温下 $BiMn_3Cr_4O_{12}$ 既包含I类多铁相, 又包含II类多铁相, 在单相多铁性材料中罕见地同时实现了大的电极化与强的磁电耦合效应, 突破了过去两者在单相材料中难以共存的难题, 并在先进多铁性器件领域具有潜在的应用前景.

3.3 $TbMn_3Cr_4O_{12}$: 基于立方多铁性材料首次实现拓扑罗马面

二维拓扑流形可以分为可定向型曲面和非可定向

型曲面两种. 可定向型曲面包括球面和圆环面等, 它们都有两个面, 有内外之分, 存在量子化通量, 目前报道的拓扑物性几乎都基于此类曲面; 而非可定向型曲面如莫比乌斯带、克莱因瓶和罗马面等, 只有一个面, 没有内外之分, 无量子化通量. 由于非可定向型曲面独特的拓扑几何性质, 其物性演化很可能呈现出一系列新奇的具有路径依赖的行为. 自1844年数学家首次提出罗马面以来, 其从未在实际材料中实现^[66]. 因此, 目前对罗马面的研究仅停留在理论层面, 其物理实现的需求相当迫切. 如图4(a)所示, 在三维实现中, 罗马面具有高的四面体对称性(T_d), 存在4个三次对称轴, 以及自相交导致的双线、三重交点和夹点等, 因此高阶有序钙钛矿氧化物所具备的立方结构在对称性上与之匹配, 使非可定向型拓扑罗马面的物理实现成为可能.

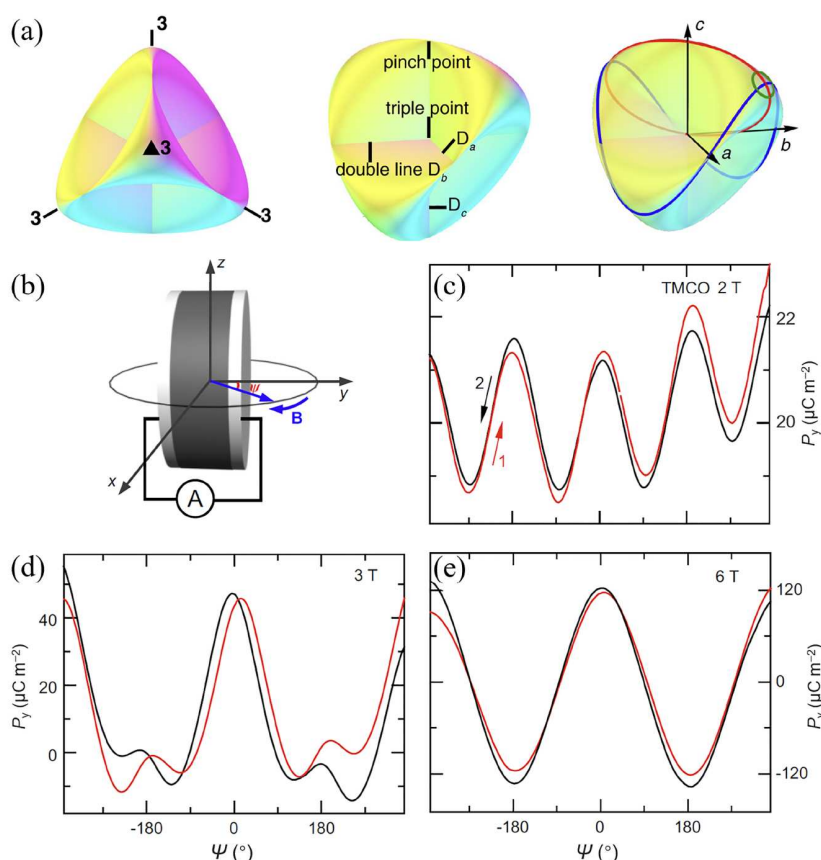


图4 (网络版彩色)(a) 罗马面示意图. 红色路径围绕三重交点环绕两圈回到起点; 蓝色路径围绕双线环绕一圈回到起点; 绿色路径不围绕任何高对称点/线, 环绕一圈回到起点. (b) $TbMn_3Cr_4O_{12}$ 的电极化测量示意图和(c)~(e) 10 K温度下不同磁场的测量结果^[67]

Figure 4 (Color online) (a) Schematic diagram of a Roman surface. The red loop effectively winds twice to pass the two sides of the triple point. The blue loop winds around the double line once. The green loop does not enclose any double lines and winds once to close the path. (b) Schematic illustration of electric polarization measurements of $TbMn_3Cr_4O_{12}$ and (c)~(e) measured electric polarization results under selected magnetic field at 10 K^[67]

Liu等人^[67]通过对高阶有序钙钛矿氧化物 $\text{TbMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 的磁电多铁性的研究,首次观察到了非可定向拓扑罗马面的物理实现.分析表明, $\text{TbMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 体系高对称的立方晶格与拓扑罗马面的四面体对称性一致,是非常理想的实现体系.该材料中自旋与电极化之间本征的磁电耦合作用使反铁磁自旋结构在三维空间转动时,电极化矢量在三维空间发生转动并构成非可定向拓扑罗马面(图4(a)).外加磁场可以控制奈尔矢量的转动,驱动磁诱导的电极化在罗马面上演化.电场和磁场的几何配置如图4(b)所示,通过控制不同大小的转动磁场对奈尔矢量转动模式的调控,成功观测到了电极化与转动磁场之间不同的周期性依赖关系.如图4(c)所示,当外磁场较弱时(2 T),仅对 $\text{TbMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 的奈尔矢量产生一个弱扰动,电极化的方向不变($\sim 20 \mu\text{C m}^{-2}$),其演化路径为图4(a)所示绿色拓平庸路径,磁场转动 360° ,奈尔矢量将沿该路径绕行2次,电极化随之发生2个周期变化.如图4(c)所示,当外磁场足够强时(6 T),奈尔矢量将会沿着外磁场方向,此时外磁场的旋转将导致奈尔矢量的演化沿图4(a)所示蓝色非平庸拓扑路径,与外磁场具有相同的周期,其电极化随之发生正弦型变化(有电极化方向的改变).当外磁场强度适中时(3 T),其奈尔矢量的演化为上述两种路径的叠加,如图4(d)所示.这种路径依赖的拓扑磁电响应表现出了 $\text{TbMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 的拓扑罗马面的本征几何特性.Wang等人^[68]通过理论计算证明了 $\text{TbMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 的自旋诱导的铁电极化的演化路径在三维空间具有拓扑罗马面的形式.在 $\text{TbMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 立方钙钛矿多铁体系中,研究路径依赖的拓扑磁电效应有利于深入理解拓扑在数学和物理上的紧密关联,也为实现更多非可定向流形上的拓扑对象提供了新的思路.

3.4 $\text{CaFe}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 实现磁场对位移型电极化的调控与大磁电耦合效应

位移型铁电材料(如 BaTiO_3 和 PbTiO_3 等)因其优异的性能在电容器、传感器和驱动器等众多领域得到了广泛的应用.但是,这些材料的自发电极化往往由非磁性的 d^0 或 $6s^2$ 离子的位移引起,使得外磁场几乎不能调控材料的电极化强度.尽管在少数位移型铁电材料中发现磁性离子直接参与了电极化的形成,但是这些材料大多具有稳定的反铁磁结构,外磁场很难调控磁有序结构以及和磁有序关联的铁电极化^[50,51,69-71].因此,如何在位移型铁电材料中实现磁场可调的铁电性是一

个极具挑战的科学问题.

Lu等人^[72]利用高压高温实验手段成功制备了具有A位有序钙钛矿结构的 $\text{CaFe}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 体系,发现该材料中的 Fe^{2+} 离子不仅产生位移型铁电极化,形成了长程磁有序,且磁有序结构很容易被外磁场改变,进而罕见实现了磁场对位移型铁电极化的调控.实验测量表明 $\text{CaFe}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的磁电耦合系数在2 K、0.8 T时达到 500 ps m^{-1} ,是目前在位移型铁电材料中发现的最高值,该磁电耦合系数甚至可媲美II类多铁性材料如 TbMnO_3 (250 ps m^{-1} , 4.5 T)^[16]、 TbMn_2O_5 (500 ps m^{-1} , 1 T)^[73]和 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (500 ps m^{-1} , 1.7 T)^[74].此外, $\text{CaFe}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的电极化在周期性磁场下表现出良好的开/关响应,在磁控电子学器件中具备潜在的应用价值.该研究突破了磁场难以调控位移型铁电材料电极化强度的瓶颈,为设计制备具有显著磁电耦合效应的铁电材料提供了新思路.

4 高阶有序钙钛矿氧化物半金属特性

磁性半金属(half metal)具有非常独特的电子能带结构,其中一种自旋取向(如下自旋)的电子能带穿过费米面参与导电,形成金属特性;而另一种自旋取向(如上自旋)的电子能带在费米面处打开一个能隙,不参与导电,呈现绝缘体或半导体特性.因而,理论上磁性半金属材料的传导电子具有100%的自旋极化率.正因为磁性半金属可以提供高度自旋极化的载流子,其被视为构建自旋电子器件的理想材料而备受瞩目,在高密度磁存储、高灵敏度磁性传感器、节能设备以及量子计算等领域具有广泛的应用前景.

为实现相应自旋电子器件的实际应用,磁性半金属需兼备多方面的优异性能.一方面,半金属材料必须具有高于室温的(亚)铁磁居里温度(T_C);另一方面,为了确保传导电子的高自旋极化率,需要尽可能抑制价带热激活的电子进入导带,避免电子极化的翻转,因此要求半金属材料的能带在不导电的自旋方向具有较宽的能隙;与此同时,为了提高自旋注入率,要求半金属材料具有较大的饱和磁矩.然而,目前实验上得到的磁性半金属材料很难同时满足上述条件,大大制约了这类材料的研究与进一步发展.随着简单钙钛矿氧化物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ^[17]和双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ^[75]半金属性的发现,高阶有序钙钛矿氧化物由于其容纳多种磁性离子的灵活性和多样的晶体结构,为半金属磁体的探索提供了新的材料平台.

4.1 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$: 高居里温度高阶有序钙钛矿氧化物半金属的发现

$\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 具有A、B位同时有序钙钛矿结构^[28], 空间群为 $\text{Pn}\bar{3}$ (No. 201)(图1(c)). 在 $T_C = 560\text{ K}$ 时, 其A'位 Cu^{2+} 和B位 Fe^{3+} 的磁矩平行排列, 并与B'位 Re^{5+} 的磁矩反平行排列, 形成亚铁磁有序. 其极高的居里温度源于其Cu-Re与Fe-Re之间超强的超交换相互作用. 此外, 由于多晶晶粒间自旋依赖的隧穿效应, $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 在10 K时表现出自旋阀型的电输运机制^[76], 预示着其可能具有半金属性. 进一步, 通过第一性原理计算得到的能带结构发现, 其上自旋能带在费米面附近具有较宽的带隙, 约1.2 eV, 这个自旋方向的电子不参与导电; 而与此相反, 自旋向下的能带穿过费米面, 表明 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 确有半金属的电子能带结构, 可以形成高度自旋极化的载流子.

4.2 $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ (A = La, Ce, Dy): 高性能半金属材料实现及其磁性调控

根据海森堡模型 $H = \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j$, $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 的磁性由Cu/Fe和Re之间的强反铁磁耦合主导, 从而形成 $\text{Cu}(\uparrow)\text{Fe}(\uparrow)\text{Re}(\downarrow)$ 的亚铁磁自旋组态^[29]. 若能增强磁性离子之间的相互作用, 则有希望实现更高的磁有序温度, 进一步优化磁性半金属材料的性能. 在 $\text{ACu}_3^+\text{Fe}_2^+\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 体系中, 费米面附近的态密度主要由Re离子贡献(图5(c)). 因此, 若将 $\text{CaCu}_3^+\text{Fe}_2^+\text{Re}_2^+\text{O}_{12}$ 的A位替换为 La^{3+} , Re的价态容易从+5价($5d^2$, $S = 1$)降至平均的+4.5价($5d^{2.5}$, $S = 2.5/2$), 使其自旋角动量 S 增大, 从而使磁性相互作用增强, 有望使得居里温度得到进一步的提升. 基于这一思路, Liu等人^[29]在高压高温条件下成功制备出A、B位同时高度有序钙钛矿 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$. 如图5(a, b)所示, 该材料具有破纪录的高居里温度710 K, 2 K时具有 $8.0 \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$ 的饱和磁矩. 此外, 理论计算表明 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 为半金属, 并在上自旋方向打开了一个2.3 eV的宽带隙, 如图5(c)所示. 因此, $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 兼具远高于室温的居里温度、宽的自旋带隙和大的饱和磁矩等方面的优异性能.

为衡量半金属材料的综合性能, 定义半金属综合性能指标 $\zeta = T_C \times E_g \times M_s$, 其中 T_C 为居里温度, E_g 为上自旋带隙, M_s 为每个金属阳离子的平均饱和磁矩. 如图5(d)所示, 在居里温度高于300 K的半金属氧化物中, $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 具有最高的 ζ 值, 显著高于 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}$ -

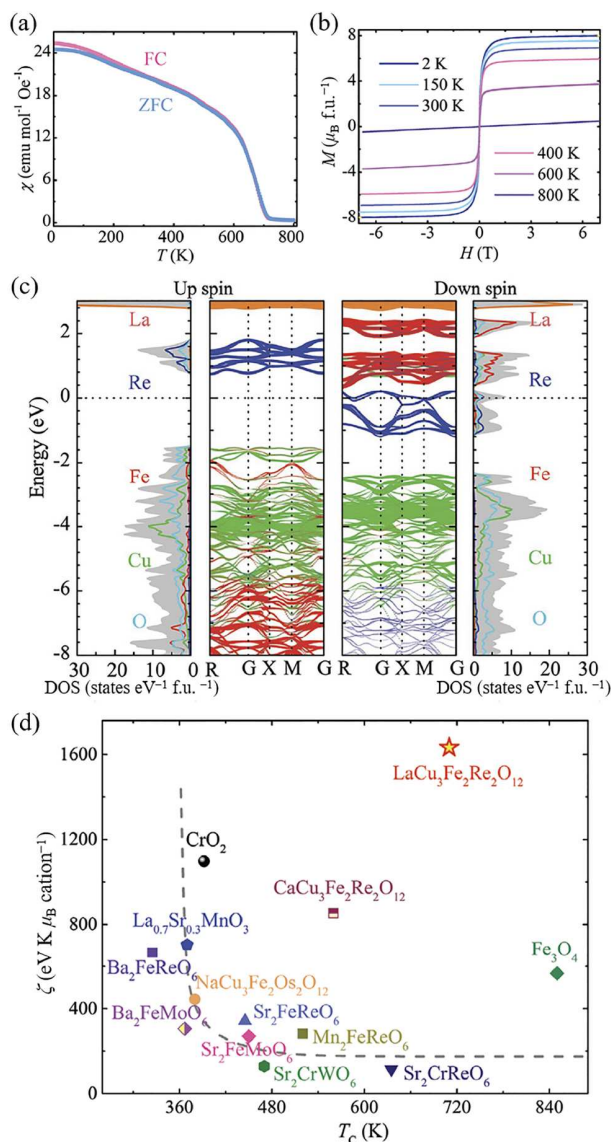


图5 (网络版彩色) $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 的(a) 磁化率随温度的变化关系、(b) 磁化强度随磁场的变化关系、(c) 计算得到的能带结构; (d) 一些典型半金属氧化物的综合性能指标 ζ 与 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 的对比^[29]

Figure 5 (Color online) (a) Temperature-dependent magnetic susceptibility, (b) magnetic field-dependent magnetization, and (c) calculated band structure of $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$; (d) performance factor ζ of some typical half-metallic oxides compared with $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ ^[29]

MnO_3 、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 和 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 等为研究者所熟知的半金属材料. 因此, $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 是少有兼具多方面优异性能的半金属. 这一材料的发现提供了设计和制备高性能磁性半金属材料的范例和思路, 同时为高性能半金属的实际应用提供了潜在材料基础.

在过去的研究中, $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 半金属体系的A

位被非磁性离子 Ca^{2+} 或 La^{3+} 占据. 若将其A位非磁性离子用磁性离子替换, 更加多变又复杂的磁相互作用开始在同一体系中彼此竞争, 则该体系的磁性行为甚至能带结构将预期变得更加丰富. 为进一步厘清该半金属材料不同位点的磁性耦合方式和强度以及背后的物理机制, 从而对该体系物性进行精准调控, 最终实现半金属材料在实际应用, Liu等人^[77]进一步在A位引入了具有未配对4f电子的磁性镧系离子, 制备了 $\text{CeCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 和 $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$. 两者均为具有600 K以上居里温度、大饱和磁矩、小矫顽场和宽带隙的高性能半金属材料. 特别值得一提的是, 在 $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 中, A位强磁 Dy^{3+} 离子在低温和低场时形成长程的反铁磁序. 而随着磁场的增加, 其自旋逐渐被调制到外磁场方向, 并发生变磁相变, 最后该材料的总磁矩在7 T达到 $14 \mu_{\text{B}} \text{ f.u.}^{-1}$, 相比于 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 的 $8.0 \mu_{\text{B}} \text{ f.u.}^{-1}$ 增加了近一倍. $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 首次通过A位磁性离子的引入成功实现了该半金属体系磁相变种类、数目以及居里温度的调控, 为进一步设计具有特定性质的磁性半金属材料提供了思路.

在 $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 中实现的高性能半金属性引起

了基于Re体系的半金属性的深入探索. 然而, 由于B位 $\text{Fe}(3d^6)$ 已具有最大值 $S = 5/2$, 改变B位离子可能会造成磁有序温度下降. 如 $\text{CaCu}_3\text{Cr}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 的居里温度为360 K, 其原因在于 $\text{Cr}^{3+}(5d^3, S = 3/2)$ 的自旋量子数的减小, Cr-Cu和Cr-Re的磁耦合随之减弱^[78]. 类似地, $\text{LaCu}_3\text{Co}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 的居里温度也降低到150 K^[79]. 而在 $\text{CaCu}_3\text{Co}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 中, 由于缺乏主导的磁性耦合, 多种磁相互作用的竞争使其具有低至30 K的磁有序温度, A'位Cu子格自身也独立形成反铁磁结构^[80].

4.3 $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ (A = Na, Ca, La): A位调控费米面实现半金属性

根据上文所述海森堡模型, 可以想到, Os比Re的原子序数大1, 两者性质接近, 将B'位Re替换为Os是可能提高系统哈密顿量的方法. Deng等人^[22,23,81]利用高压高温手段制备得到了A、B位同时有序四重钙钛矿 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$, 其居里温度达到了580 K, 并具有 $5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ 的大的饱和磁矩. 但是, 实验测量和理论计算均表明其为半导体材料, 费米面位于导带顶, 如图6(a)所示. 可以想到, 通过掺杂等方式降低或抬高其费米面

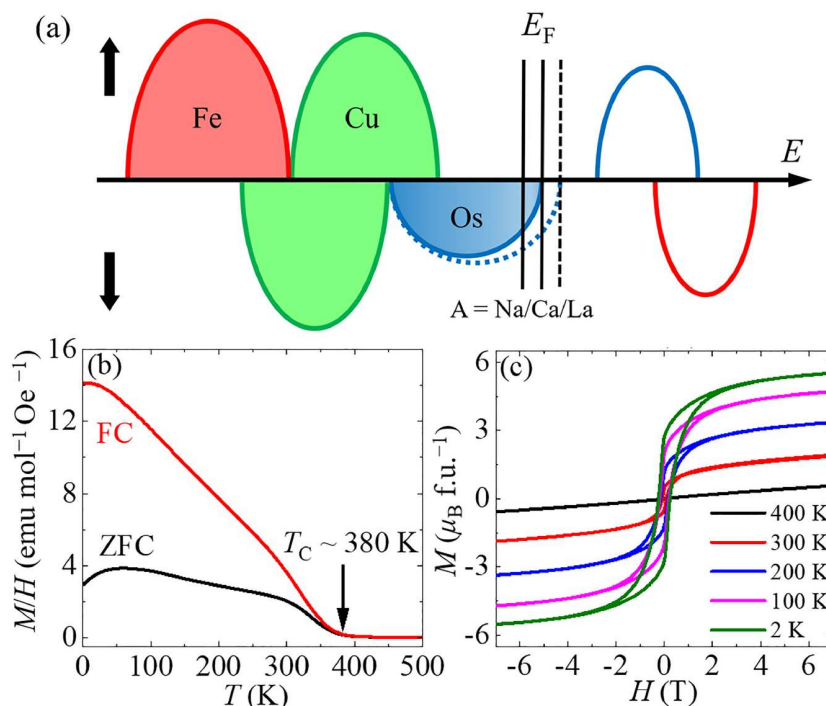


图6 (网络版彩色)(a) $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 体系的态密度示意图; $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 的(b) 磁化率随温度的变化关系和(c) 不同温度下的磁化强度随磁场的变化关系^[83]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic density of states of $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$. (b) Temperature-dependent magnetic susceptibility and (c) field-dependent magnetization of $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ ^[83]

位置, 则可以实现半金属性. Wang等人^[82]通过将A位 Ca^{2+} 替换为 La^{3+} , 制备得到了 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$. X射线吸收谱测量表明Os的价态从+5价降低至+4.5价, 即实现对B'位Os的电子掺杂. 但由于Os强的自旋-轨道耦合, 掺杂的电子仍分布于价带, 因此该材料也是半导体, 但带隙明显减小, 如图6(a)所示.

另一方面, Wang等人^[83]进一步通过将A位替换为 Na^+ , 成功实现了对Os的空穴掺杂, 使费米面降低并穿过下自旋导带, 同时位于上自旋带隙中, 从而构成半金属的能带结构, 如图6(a)所示. 实验测量表明 $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 具有高于室温的居里温度380 K, 如图6(b)所示, 以及大的饱和磁矩 $5.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$, 如图6(c)所示. 此外, 理论计算表明该体系具有高达1.6 eV的半金属能隙, 在金属材料中属于较大水平. 因而, $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ 提供了一种新的具有室温以上亚铁磁居里温度和宽能隙的高性能半金属材料体系, 为自旋电子学器件的应用提供了重要候选材料.

5 高阶有序钙钛矿氧化物催化材料

高阶有序钙钛矿氧化物的重要价值不仅仅局限于上述磁电功能材料和器件, 其在清洁能源领域亦有突出的表现. 近年来, 随着不可再生资源的枯竭和环境污染问题的不断加剧, 全球所面临的能源危机和碳中和问题变得愈发紧迫. 氢能因其清洁高效, 被广泛认为是未来可持续新能源的关键选择之一. 在众多水分解技术当中, 电解水被视作一个高效、持续且便捷的解决方案^[84-86]. 电解水不但能够实现电能与氢能的高效转换, 还可以通过调节电力需求, 在用电高峰期缓解电网压力, 在用电低谷期更好地储存电能. 然而, 氢能应用的核心挑战在于水分解过程中必须克服较高的过电势, 这会导致不必要的能源损耗. 研究发现, 贵金属如铱、铂和钌具有良好的催化活性, 其中部分产品已实现商业化. 但是, 这些材料在效率、稳定性以及成本方面, 仍然难以满足实际产业化大批量应用的需求. 因此, 如何开发性能更优的催化剂, 已然成为当前科学研究的热点问题.

水分解过程包括两个半反应: 阴极的析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)和阳极的析氧反应(oxygen evolution reaction, OER). 铂电极是最常见的阴极催化剂, 虽然其价格昂贵, 但是通过将铂负载于碳基底上, 可以大幅降低成本, 并且在稳定性和催化活性方面也接近实用要求. 然而, 阳极催化剂必须在强氧化环境

中长时间运行, 大部分材料难以经受腐蚀, 而且该半反应涉及复杂的四电子转移过程, 反应效率较低. 目前, IrO_2 是商用阳极催化剂的主要选择, 但其稀有性和性能的限制促使人们寻求更高效、更经济的替代方案. 在氧化物催化剂领域, 研究者们已基于钙钛矿材料的晶体结构、电子结构及传导机制等方面提出了多种微观理论以指导新型催化剂的设计与优化^[87-93]. 相比于简单钙钛矿, 高阶有序钙钛矿的 BO_6 八面体存在更大的倾斜, 可增强B-O-B电子杂化以获得更有利于催化反应的电子结构, 且相邻催化反应活性位点间距大幅缩减, 有利于多位点协同. 同理, 高阶有序钙钛矿的A'位容纳的过渡金属为多位点协同提供了更有利的结构框架^[30-32,94,95]. 电催化反应的过程是吸附质、中间体与目标产物反复吸附与脱离的过程, 高阶有序钙钛矿的A'过渡金属通过氧与B位形成强杂化的A'-O-B共价网络, 其具有 BO_6 子晶格所不具备的电子结构特性, 为新型催化剂的设计提供了新的电子调控维度. 此外, 基于对高阶有序钙钛矿氧化物多样化的结构设计, 可以进一步降低阳极催化中的贵金属含量, 并优化催化剂的效率和稳定性.

5.1 高阶有序钙钛矿氧化物催化性能的探索和多格点协同效应

$\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 是较早用于研究OER催化活性的高阶有序钙钛矿氧化物^[30,94]. 研究表明, $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 在OER中的表现非常出色, 其活性与传统的贵金属催化剂如 RuO_2 相比具有明显优势^[94]. 与简单钙钛矿材料如 CaFeO_3 和 SrFeO_3 相比, $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 具有优异的长期循环稳定性. 这种优异性能源于其独特的结构特性, A'位 Cu^{2+} 和B位 Fe^{4+} 离子的有序占据, 形成了高度有序的Cu-O和Fe-O键合网络. Cu^{2+}O_4 四边形与 Fe^{4+}O_6 八面体之间的协同效应, 极大地提高了OER中关键步骤的电子转移效率, 尤其是在O-O键的形成和去质子化过程. Fe-O-Cu共价网络使 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 在反应中具有更高的稳定性, 其表面仅形成了极薄的氧化层, 有效避免了催化剂的失活.

在锰基高阶有序钙钛矿氧化物中, 研究者发现 $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ (A = Ca, La)展现出极强的双功能催化活性, 即在OER和氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)中均表现优异^[31]. 与简单钙钛矿 AMnO_3 相比, $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ 在OER催化中的活性显著提升, $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 和 $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ 的OER过电势分别为0.27和0.30 V, 接近

RuO_2 的水平,而简单钙钛矿 CaMnO_3 和 LaMnO_3 的过电势则显著更高。 $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ 中的 Mn-O-Mn 键角(约 140°)相较于简单钙钛矿氧化物的键角(约 160°)存在更为显著的弯曲,这一结构改变使得邻近B位Mn离子上的吸附物能够更接近彼此,从而导致O-O键直接形成。此外, $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ 的A'位Mn离子也参与了OER过程,A'和B位之间较短的金属间距(约 3.2 \AA)进一步增强了反应活性。 $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ 和 AMnO_3 在电子结构上的差异不大,OER活性的提升主要源于表面结构而非电子态的变化。因此, $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ 的高催化性能归因于其独特的表面反应机制,其中A'位和B位Mn离子共同作用,直接形成O-O键,避开了传统单位点催化中的限速步骤。

5.2 $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$: 双格点协同增强催化活性及其机理研究

Mn和Fe基材料虽然在性能上已然体现出高阶有

序钙钛矿结构中多位点协同效应的优势,然而这些 $3d$ 体系的电子结构往往靠近莫特绝缘态,在导电性和催化性能上还是会远弱于外层轨道更加扩展、元素活性更优的 $4d/5d$ 元素如Ru和Ir等。 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ 的合成更加便捷,在常规条件下高温烧结即可得到大量样品。研究发现,在酸性环境下, $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ 性能非常优越,其过电势低至 0.171 V ^[32],这是因为该材料中较低的Ru $4d$ 带中心有效地优化了氧中间体的结合能,从而提高了催化活性。此外,Ye等人^[95]通过高压手段制备了 $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$,其在OER反应中的极化曲线如图7(a~c)所示。 $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 在电流密度为 10 mA cm^{-2} 时的电势达到 1.482 V vs. RHE ,Tafel斜率为 47 mV dec^{-1} ,质量活性高达 50.2 A g^{-1} ,这些结果说明 $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 具有比 IrO_2 和 SrIrO_3 等显著提升的催化活性。图7(e)汇总了近年来报道的碱性溶液中性能出色的催化剂在电流密度达到 10 mA cm^{-2} 时的过电势 η_{OER} (超出热力学平衡电位

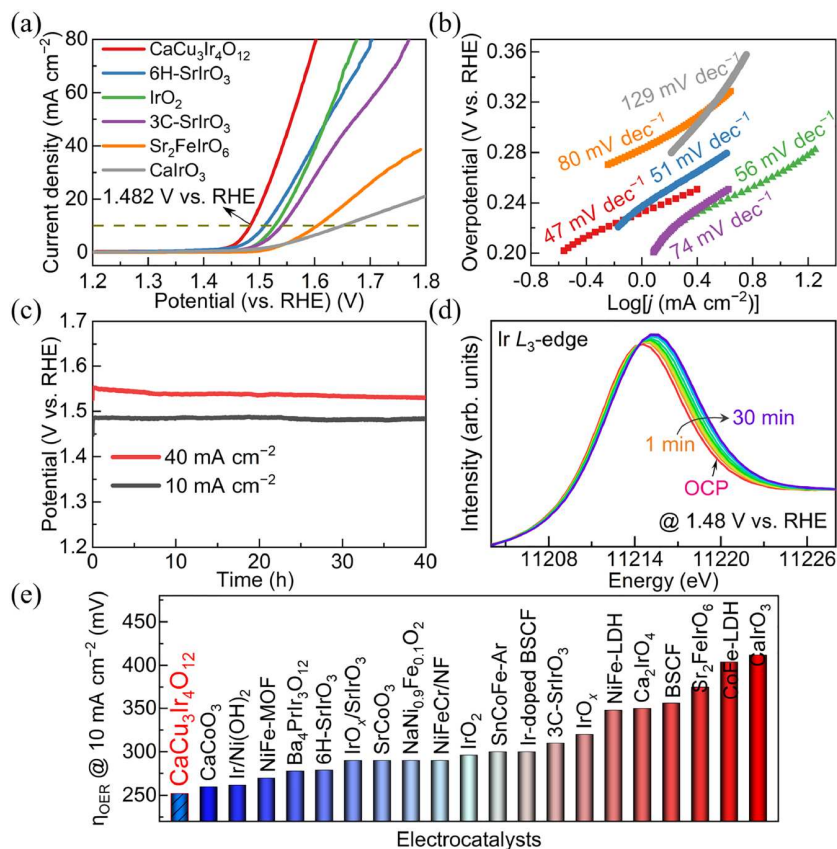


图7 (网络版彩色) $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 对OER反应的催化性能。(a) OER极化曲线。(b) 相应的Tafel图。(c) 质量活性与电势关系曲线。(d) 1.48 V vs. RHE 时的质量活性。(e) $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 与其他OER碱性电解质催化剂在 10 mA cm^{-2} 时的过电势 η_{OER} 对比^[95]

Figure 7 (Color online) Catalytic performance of $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ for OER reaction. (a) OER polarization curves. (b) Corresponding Tafel plots. (c) Mass activity curves with potential. (d) Mass activity at 1.48 V vs. RHE . (e) Comparison of overpotential η_{OER} at 10 mA cm^{-2} for $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ and other OER catalysts in alkaline media^[95]

1.23 V的电位), $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 具有极低的过电势 η_{OER} (10 mA cm^{-2}) = 0.252 V, 是目前已知的Ir基氧化物及四重钙钛矿体系中最底的. 电化学稳定性测量表明, $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 在OER反应中可保持40小时以上的稳定, 与前述高阶有序钙钛矿体系 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ 在电化学反应中稳定循环特性相比^[31,94], $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 的稳定性有了质的提升. 这些都说明在 $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 作为催化剂的水电解反应中, 催化活性和稳定性都达到了较高水平.

多位点协同效应使得高阶有序钙钛矿材料的电催化机制有趣而复杂. 原位X射线吸收谱技术对元素和化合价具有极高的分辨力, 可以直接观测活性位点及其变化过程^[96,97]. 在对 $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 的原位实验中, 首次直接观测到高阶有序钙钛矿在OER反应中的微观活性位点及其多位点协同机制. 实验结果发现, 如图7(d), 随着催化反应的进行, Ir的L₃吸收边逐渐右移, 对应的化合价态从+4价逐渐升高至+4.83价, 并在此后保持接近+5价的状态参与催化反应. 值得注意的是, 在此过程中催化剂表面的Ir位点出现了大量的5d带空穴, 考虑到Ir-O键长的缩短, 会引起O 2p空穴的形成^[98,99], 缺乏电子的O中间体作为末端配体出现, 是 $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 催化剂中OER催化活性增强的关键因素之一. 另一方面, Cu的价态在催化反应过程中基本没有变化, 说明A'位的 Cu^{2+} 并不直接与参与水分解过程.

除了高阶有序钙钛矿的结构特殊性对OER反应中的吸附体与催化剂晶格的接触角度、相邻活性位点上的吸附体之间距离等方面的优化外, 其电子特性也通过优化电导率及电荷转移效率, 对宏观电催化效率也有一定影响. IrO_6 八面体和 CuO_4 单元通过O共顶点连接, 使得Cu 3d和Ir 5d电子之间出现了很强的杂化, 在Cu-O-Ir路径上出现了显著的共价行为, 该共价网络在水分解过程中为催化剂提供坚固性. 催化反应中Ir接近+5价, 表明随着吸附质附着在活性Ir位点上, Ir周围的电子密度降低. 在反应中, Cu-O-Ir强杂化网络内的电子云可能发生轻微的涨落, 这种微妙的能量调节使催化过程有利于吸附和解吸. 因此, 尽管Cu在 $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 中不是直接的活性位点, 但它可以通过与Ir-O杂化的方式调节催化过程, 表现出跨越位点的协同效应.

5.3 $\text{CaCu}_3\text{Co}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$: 三金属协同增强催化效应

$\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 的原位吸收谱实验结果不仅确定了催化反应的活性位点, 还说明在长时间的催化过程中活

性离子以高化合价态参与化学反应. Co和Ru之间的协同效应在Ru/LiCoO₂单原子催化剂和 $\text{Sr}_2\text{CoRuO}_6$ 等体系中已有一些研究, 同时3d和4d/5d之间的混合往往形成高价态的4d/5d电子态, 这些都有利于高活性电催化反应. 近期, Fan和Ye等人^[100]利用高压手段合成了 $\text{CaCu}_3\text{Co}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$, 该材料是A位Ca/Cu有序、B位Co/Ru无序的结构(图1(b)). 测量结果表明该材料在 10 mA cm^{-2} 时的过电势达到0.198 V, Tafel斜率为 37 mV dec^{-1} , 在 500 mA cm^{-2} 电流密度下的稳定性长达500小时以上. 如图8(a, b)所示, 通过原位X射线吸收谱测量发现, 该材料中Co和Ru均是直接活性位点. 随着OER反应的外加电势逐渐升高, Co和Ru的K吸收边逐渐右移, 部分高自旋 Co^{3+} 转变为 Co^{4+} , 部分低自旋 Ru^{5+} 转变为 Ru^{6+} ; 而 Cu^{2+} 的价态保持不变, 如图8(c). 通过扩展边图谱的拟合, 发现材料中Co/Ru的局部配位环境几乎没有变化, 而它们相应的化合价态有所升高, 如图8(d, e). 此外, 原位XRD实验中没有出现任何新衍射峰, 说明在反应中催化剂的结构保持不变, 这是其能进行耐久、高性能催化反应的基础.

传统的OER反应机制通常用吸附质演化模型来描述, 即电解质中的 OH^- 吸附于活性位点, 再逐渐演化为*O、*OH和*OOH等中间体的过程. 这一模型中催化剂本身仅有局部的活性位点参与反应过程, 而基于高阶有序钙钛矿结构特性, 前文提到的 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 中的强共价网络、 $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ 中的近邻离子协同和 $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ 中Cu-Ir协同等催化机制都超出了简单的吸附质演化模型. 在 $\text{CaCu}_3\text{Co}_2\text{Ru}_2\text{O}_{12}$ 的机理研究中发现, 高化合价态的过渡金属离子所形成的共价特性可以用晶格氧活化机制来描述, 如图8(f). 该模型中, 催化剂表面晶格中的氧离子直接参与到催化反应的循环, 优化了质子和电子转移过程, 有利于突破传统吸附质演化模型的局限而实现更高效的催化活性. 此外, Cu^{2+} 虽然不是直接的活性位点, 但是通过跨越子晶格的A'-O-B路径, 可以进一步优化催化剂的电子结构, 使得态密度更靠近费米面, 进而促进催化反应.

6 总结与展望

高阶有序钙钛矿氧化物通过在多个格点引入磁性离子, 并形成多种有序结构, 产生了丰富的磁、电相互作用, 从而衍生出诸多新颖的物理性质. 由于A'位引入小尺寸的磁性离子而引起的晶格失配, 高阶有序四重钙钛矿氧化物的制备往往需要高压条件. 近年来, 随着

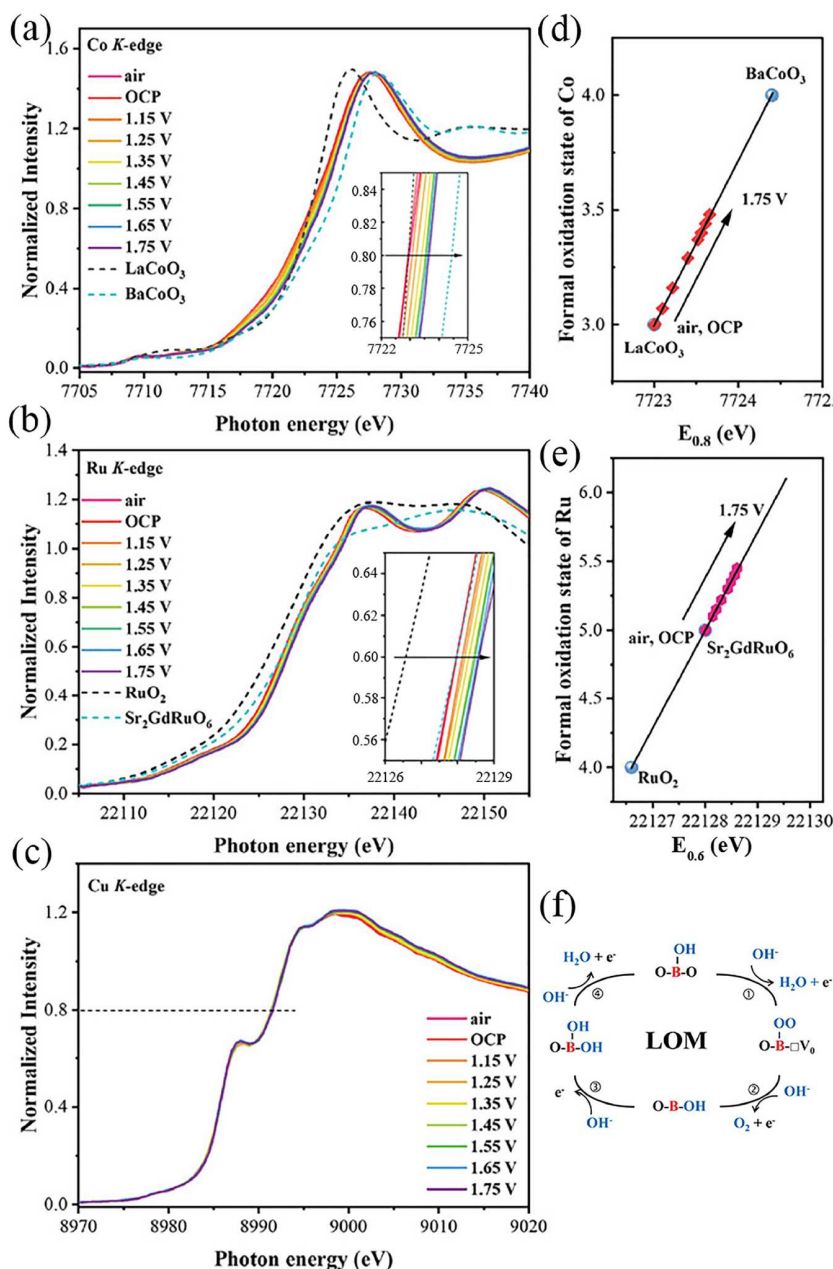


图 8 (网络版彩色)不同电压条件下CaCu₃Co₂Ru₂O₁₂的原位谱表征^[100]. (a)~(c) Co、Ru和Cu的K边XANES原位谱. (d, e) 原位谱得到的氧化态. (f) 晶格氧活化机制

Figure 8 (Color online) *In situ* spectra of CaCu₃Co₂Ru₂O₁₂ under different potentials^[100]. (a)~(c) The *K*-edge XANES spectra of Co, Ru, and Cu at the applied potentials. (d, e) Oxidation states derived from (a, b), respectively. (f) The lattice-oxygen oxidation mechanism

理论研究和高压实验技术的发展，高阶有序四重钙钛矿氧化物的研究得到了长足的发展，并在其中发现了诸多有趣的物理性质如磁电多铁性、高性能半金属性和电催化活性等，具有重要的基础研究价值和可观的应用前景。

磁电多铁性材料由于其非易失性存储器如FeR-

AM和MeRAM等的广阔应用前景而得到了广泛关注。目前，研究者已在复合多铁性异质结BiFeO₃/CoFe中利用BiFeO₃的压电/压磁效应实现了电场对CoFe外延层磁矩的调控^[58,101]。若寻找到能够实现类似功能的单相II类多铁性材料，则可极大地减少能量损耗，并提高响应速度。其中，高阶有序钙钛矿氧化物具有丰富的磁电

相互作用,是探索大铁电极化、强磁电耦合、低矫顽场、高响应速度的磁电多铁性材料的重要材料体系。

半金属材料可以通过操控自旋自由度从而实现了对电荷自由度的调控,是自旋电子学的重要材料。半金属材料以其理论上100%自旋极化率的特征,可以用作自旋注入和自旋输运^[102,103],在集成电路和器件中发挥重要作用。高阶有序钙钛矿氧化物为寻找具有高温稳定性、高自旋极化率、抗干扰能力强的半金属材料提供了新的材料体系。

随着全球对清洁能源需求的日益增长,电解水制

氢技术以其清洁高效的特点,已成为解决能源危机的重要途径。高阶有序钙钛矿氧化物凭借其独特的晶体结构和多格点间的协同增强机制,在电解水催化领域展现出了巨大的应用潜力。鉴于其多种格点以及丰富的离子选择,通过元素掺杂或结构调控,可以进一步优化电子结构,以保持其高催化活性的同时减少贵金属比例,实现高性能、高稳定性、低成本的电解水催化剂。此外,针对OER和HER的双功能催化剂设计,有望将高阶有序钙钛矿氧化物拓展到其他电化学转化过程中的应用,如燃料电池和金属-空气电池等领域。

参考文献

- Hirose K, Sinmyo R, Hernlund J. Perovskite in Earth's deep interior. *Science*, 2017, 358: 734–738
- Goldschmidt V M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 1926, 14: 477–485
- Glanzer M, Cunitz A R. Two storage mechanisms in free recall. *J Verbal Learn Verbal Behav*, 1966, 5: 351–360
- Carpenter M A, Howard C J. Symmetry rules and strain/order-parameter relationships for coupling between octahedral tilting and cooperative Jahn–Teller transitions in ABX_3 perovskites. I. Theory. *Acta Crystlogr B Struct Sci*, 2009, 65: 134–146
- Wang X, Liu Z, Lu D, et al. A-site ordered quadruple perovskite oxides: structures, properties and prospects (in Chinese). *Chin J High Pressure Phys*, 2024, 38: 010101 [王潇, 刘哲宏, 卢达标, 等. A位有序四重钙钛矿氧化物: 结构、物性和展望. *高压物理学报*, 2024, 38: 010101]
- Schneemeyer L F, Thomas J K, Siegrist T, et al. Growth and structural characterization of superconducting $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ single crystals. *Nature*, 1998, 335: 421–423
- Kawai H, Kuwano J. Lithium ion conductivity of A-site deficient perovskite solid solution $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: L78–L79
- Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, et al. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *Phys Rev B*, 1995, 51: 14103–14109
- Woodward P M, Cox D E, Moshopoulou E, et al. Structural studies of charge disproportionation and magnetic order in $CaFeO_3$. *Phys Rev B*, 2000, 62: 844–855
- Ye X, Zhao J, Das H, et al. Observation of novel charge ordering and spin reorientation in perovskite oxide $PbFeO_3$. *Nat Commun*, 2021, 12: 1917
- Liu Z, Sakai Y, Yang J, et al. Sequential spin state transition and intermetallic charge transfer in $PbCoO_3$. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5731–5741
- Haverkort M W, Hu Z, Cezar J C, et al. Spin state transition in $LaCoO_3$ studied using soft X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 176405
- Liu J, Si L, Zhang Q, et al. Realization of fully high-spin state and strong ferromagnetism in $LaCoO_3$ monolayer. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2401859
- Xia H, Dai J, Xu Y, et al. Magnetism and the spin state in cubic perovskite $CaCoO_3$ synthesized under high pressure. *Phys Rev Mater*, 2017, 1: 024406
- Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, 299: 1719–1722
- Kimura T, Goto T, Shintani H, et al. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 2003, 426: 55–58
- Park J H, Vescovo E, Kim H J, et al. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, 1998, 392: 794–796
- Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. *Science*, 2001, 293: 673–676
- Long Y W, Hayashi N, Saito T, et al. Temperature-induced A–B intersite charge transfer in an A-site-ordered $LaCu_3Fe_4O_{12}$ perovskite. *Nature*, 2009, 458: 60–63
- Yamada I, Tsuchida K, Ohgushi K, et al. Giant negative thermal expansion in the iron perovskite $SrCu_3Fe_4O_{12}$. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6579–6582
- Yamada I, Etani H, Tsuchida K, et al. Control of bond-strain-induced electronic phase transitions in iron perovskites. *Inorg Chem*, 2013, 52: 13751–13761
- Deng H, Liu M, Dai J, et al. Strong enhancement of spin ordering by A-site magnetic ions in the ferrimagnet $CaCu_3Fe_2Os_2O_{12}$. *Phys Rev B*, 2016, 94: 024414

- 23 Wang X, Liu Z, Deng H, et al. Comparative study on the magnetic and transport properties of B-site ordered and disordered $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$. *Inorg Chem*, 2022, 61: 16929–16935
- 24 Zhang J, Ye X, Wang X, et al. Realization of intrinsic colossal magnetoresistance in $\text{Pb}(\text{Pb}_{1/3}\text{Hg}_{2/3})_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$: an A site-ordered quadruple perovskite oxide. *J Am Chem Soc*, 2025, doi.org/10.1021/jacs.5c00186
- 25 Zhao J, Gao J, Li W, et al. A combinatory ferroelectric compound bridging simple ABO_3 and A-site-ordered quadruple perovskite. *Nat Commun*, 2021, 12: 747
- 26 Johnson R D, Chapon L C, Khalyavin D D, et al. Giant improper ferroelectricity in the ferroaxial magnet $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 067201
- 27 Wang X, Chai Y, Zhou L, et al. Observation of magnetoelectric multiferroicity in a cubic perovskite system: $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 087601
- 28 Chen W, Mizumaki M, Seki H, et al. A half-metallic A- and B-site-ordered quadruple perovskite oxide $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ with large magnetization and a high transition temperature. *Nat Commun*, 2014, 5: 3909
- 29 Liu Z, Zhang S, Wang X, et al. Realization of a half metal with a record-high curie temperature in perovskite oxides. *Adv Mater*, 2022, 34: 2200626
- 30 Yagi S, Yamada I, Tsukasaki H, et al. Covalency-reinforced oxygen evolution reaction catalyst. *Nat Commun*, 2015, 6: 8249
- 31 Yamada I, Fujii H, Takamatsu A, et al. Bifunctional oxygen reaction catalysis of quadruple manganese perovskites. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603004
- 32 Miao X, Zhang L, Wu L, et al. Quadruple perovskite ruthenate as a highly efficient catalyst for acidic water oxidation. *Nat Commun*, 2019, 10: 3809
- 33 Bridgman P W. The resistance of 72 elements, alloys and compounds to 100000 kg/cm^2 . *Proc Am Acad Arts Sci*, 1952, 81: 165–251
- 34 Balchan A S, Drickamer H G. High pressure electrical resistance cell, and calibration points above 100 kilobars. *Rev Sci Instruments*, 1961, 32: 308–313
- 35 Bundy F P. Designing tapered anvil apparatus for achieving higher pressures. *Rev Sci Instruments*, 1977, 48: 591–596
- 36 Liebermann R C. Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress. *High Pressure Res*, 2011, 31: 493–532
- 37 Hall H T. Some high-pressure, high-temperature apparatus design considerations: equipment for use at 100000 atmospheres and 3000°C . *Rev Sci Instruments*, 1958, 29: 267–275
- 38 Ito E. Multi-anvil cells and high pressure experimental methods. In: *Treatise on Geophysics*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2015
- 39 Kuma F. The enzymatic degradation of heme proteins into bile pigments. *Proc Jpn Acad*, 1966, 42: 285–290
- 40 Walker D, Carpenter M A, Hitch C M. Some simplifications to multianvil devices for high-pressure experiments. *Am Mineral*, 1990, 75: 1020–1028
- 41 Xu C, He D, Wang H, et al. Synthesis of novel superhard materials under ultrahigh pressure. *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 5251–5257
- 42 Curie P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J Phys Theor Appl*, 1894, 3: 393–415
- 43 Debye P. Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt. *Zeitschrift für Physik*, 1926, 36: 300–301
- 44 Landau L D, Lifshitz E M. *Electrodynamics of Continuous Media, Course of Theoretical Physics*. Oxford: Pergamon Press, 1960
- 45 Dzyaloshinskii I E. On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *Sov Phys JETP*, 1960, 10: 628–629
- 46 Astrov D N. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Sov Phys JETP*, 1960, 11: 709
- 47 Ascher E, Rieder H, Schmid H, et al. Some properties of ferromagnetolectric nickel-iodine boracite, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$. *J Appl Phys*, 1966, 37: 1404–1405
- 48 Aizu K. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals. *Phys Rev B*, 1970, 2: 754–772
- 49 Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 1994, 162: 317–338
- 50 Khomskii D I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *J Magn Magn Mater*, 2006, 306: 1–8
- 51 Dong S, Liu J M, Cheong S W, et al. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology. *Adv Phys*, 2015, 64: 519–626
- 52 Popov Y F, Kadamtseva A M, Krotov S S, et al. Features of the magnetoelectric properties of BiFeO_3 in high magnetic fields. *Low Temperature Phys*, 2001, 27: 478–479
- 53 Tokura Y, Seki S, Nagaosa N. Multiferroics of spin origin. *Rep Prog Phys*, 2014, 77: 076501
- 54 Zhu J, Feng S, Wang L, et al. Multiferroic materials under high pressure (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2008, 53: 1149–1166 [朱金龙, 冯少敏, 王丽娟, 等. 多铁材料高压效应. 科学通报, 2008, 53: 1149–1166]
- 55 Wang K, Liu J, Wang Y. Single-phase multiferroic materials: coupling and regulation of polarization and magnetic sequence parameters (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2008, 53: 1098–1135 [王克锋, 刘俊明, 王雨. 单相多铁性材料——极化和磁性序参量的耦合与调控. 科学通报, 2008, 53: 1098–1135]

- 56 Cui B, Cheng B, Hu J. Progress in electric field control of magnetism: materials, mechanisms, and devices (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 2042–2060 [崔彬, 成彬, 胡季帆. 电场调控磁性的研究进展: 材料、机制与器件. 科学通报, 2021, 66: 2042–2060]
- 57 Gajek M, Bibes M, Fusil S, et al. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nat Mater*, 2007, 6: 296–302
- 58 Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, et al. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat Mater*, 2008, 7: 478–482
- 59 Shevlin S. Multiferroics and the path to the market. *Nat Mater*, 2019, 18: 191–192
- 60 Liu M. Novel layered multiferroic heterojunction and its application in tunable microwave devices (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 3591–3602 [刘明. 新型多铁层合异质结及其在可调微波器件中的应用. 科学通报, 2014, 59: 3591–3602]
- 61 Nan T, Lin H, Gao Y, et al. Acoustically actuated ultra-compact NEMS magnetoelectric antennas. *Nat Commun*, 2017, 8: 296
- 62 Long Y, Saito T, Mizumaki M, et al. Various valence states of square-coordinated Mn in A-site-ordered perovskites. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16244–16247
- 63 Feng J S, Xiang H J. Anisotropic symmetric exchange as a new mechanism for multiferroicity. *Phys Rev B*, 2016, 93: 174416
- 64 Zhou L, Dai J, Chai Y, et al. Realization of large electric polarization and strong magnetoelectric coupling in $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703435
- 65 Zhou L, Wang X, Zhang H, et al. High pressure synthesis and physical properties of multiferroic materials with multiply-ordered perovskite structure (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2018, 67: 157505 [周龙, 王潇, 张慧敏, 等. 多阶有序钙钛矿多铁性材料的高压制备与物性. 物理学报, 2018, 67: 157505]
- 66 Gray A. *Modern Differential Geometry of Curves and Surfaces with Mathematica*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1997
- 67 Liu G, Pi M, Zhou L, et al. Physical realization of topological Roman surface by spin-induced ferroelectric polarization in cubic lattice. *Nat Commun*, 2022, 13: 2373
- 68 Wang Z, Chai Y, Dong S. First-principles demonstration of Roman-surface topological multiferroicity. *Phys Rev B*, 2023, 108: L060407
- 69 Kimura T, Kawamoto S, Yamada I, et al. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO_3 . *Phys Rev B*, 2003, 67: 180401
- 70 Yang Y, Liu J M, Huang H B, et al. Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ single crystals. *Phys Rev B*, 2004, 70: 132101
- 71 Wang K F, Liu J M, Ren Z F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Adv Phys*, 2009, 58: 321–448
- 72 Lu D, Sheptyakov D, Cao Y, et al. Magnetic-field controllable displacement-type ferroelectricity driven by off-center Fe^{2+} ions in $\text{CaFe}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ perovskite. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2411133
- 73 Hur N, Park S, Sharma P A, et al. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, 2004, 429: 392–395
- 74 Lawes G, Harris A B, Kimura T, et al. Magnetically driven ferroelectric order in $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 087205
- 75 Kobayashi K I, Kimura T, Sawada H, et al. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, 1998, 395: 677–680
- 76 Hwang H Y, Cheong S W, Ong N P, et al. Spin-polarized intergrain tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 2041–2044
- 77 Liu Z, Peng J, Wang X, et al. High-pressure synthesis and high-performance half metallicity of quadruple perovskite oxide $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$. *Fund Res*, 2025, doi.org/10.1016/j.fmre.2024.11.024
- 78 Zhang J, Liu Z, Ye X, et al. High-pressure synthesis of quadruple perovskite oxide $\text{CaCu}_3\text{Cr}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ with a high ferrimagnetic Curie temperature. *Inorg Chem*, 2024, 63: 3499–3505
- 79 Liu Z, Sun Q, Ye X, et al. Quadruple perovskite oxide $\text{LaCu}_3\text{Co}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$: a ferrimagnetic half metal with nearly 100% B-site degree of order. *Appl Phys Lett*, 2020, 117: 152402
- 80 Liu Z, Wang X, Ye X, et al. Observation of A-site antiferromagnetic and B-site ferrimagnetic orderings in the quadruple perovskite oxide $\text{CaCu}_3\text{Co}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$. *Phys Rev B*, 2021, 103: 014414
- 81 Ye X, Wang X, Liu Z, et al. Emergent physical properties of perovskite-type oxides prepared under high pressure. *Dalton Trans*, 2022, 51: 1745–1753
- 82 Wang X, Liu Z, Ye X, et al. Os doping suppressed Cu–Fe charge transfer and induced structural and magnetic phase transitions in $\text{LaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Os}_x\text{O}_{12}$ ($x = 1$ and 2). *Inorg Chem*, 2021, 60: 6298–6305
- 83 Wang X, Liu M, Shen X, et al. High-temperature ferrimagnetic half metallicity with wide spin-up energy gap in $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$. *Inorg Chem*, 2019, 58: 320–326
- 84 Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 2012, 488: 294–303
- 85 Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design. *Science*, 2017, 355: eaad4998
- 86 Zhao Y, Adiyeri Saseendran D P, Huang C, et al. Oxygen evolution/reduction reaction catalysts: from *in situ* monitoring and reaction mechanisms

- to rational design. *Chem Rev*, 2023, 123: 6257–6358
- 87 Rossmeisl J, Logadottir A, Nørskov J K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chem Phys*, 2005, 319: 178–184
- 88 Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries. *Nat Chem*, 2011, 3: 546–550
- 89 Suntivich J, May K J, Gasteiger H A, et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. *Science*, 2011, 334: 1383–1385
- 90 Grimaud A, May K J, Carlton C E, et al. Double perovskites as a family of highly active catalysts for oxygen evolution in alkaline solution. *Nat Commun*, 2013, 4: 2439
- 91 Hong W T, Stoerzinger K A, Lee Y L, et al. Charge-transfer-energy-dependent oxygen evolution reaction mechanisms for perovskite oxides. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 2190–2200
- 92 Li X, Wang H, Cui Z, et al. Exceptional oxygen evolution reactivities on CaCoO_3 and SrCoO_3 . *Sci Adv*, 2019, 5: eaav6262
- 93 Yamada I, Odake T, Asai K, et al. High-pressure synthesis of highly oxidized $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cubic perovskite. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 1209–1217
- 94 Yagi S, Wada K, Yuuki J, et al. Effects of size and crystallinity of $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ on catalytic activity for oxygen evolution reaction. *Mater Trans*, 2020, 61: 1698–1702
- 95 Ye X, Song S, Li L, et al. $A'-B$ intersite cooperation-enhanced water splitting in quadruple perovskite oxide $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$. *Chem Mater*, 2021, 33: 9295–9305
- 96 Zhong X, Oubla M, Wang X, et al. Boosting oxygen reduction activity and enhancing stability through structural transformation of layered lithium manganese oxide. *Nat Commun*, 2021, 12: 3136
- 97 Li L, Zhou J, Wang X, et al. Spin-polarization strategy for enhanced acidic oxygen evolution activity. *Adv Mater*, 2023, 35: 2302966
- 98 Grimaud A, Demortière A, Saubanère M, et al. Activation of surface oxygen sites on an iridium-based model catalyst for the oxygen evolution reaction. *Nat Energy*, 2017, 2: 16189
- 99 Shi L, Chen H, Liang X, et al. Theoretical insights into nonprecious oxygen-evolution active sites in Ti–Ir–Based perovskite solid solution electrocatalysts. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 218–223
- 100 Fan Y, Ye X, Zhou J, et al. Combined *in situ* X-ray spectroscopic and theoretical study on trimetal synergistic enhancement of water oxidation. *Adv Energy Mater*, 2025, 15: 2404599
- 101 Wang X, Hu Z, Agrestini S, et al. Evidence for largest room temperature magnetic signal from Co^{2+} in antiphase-free & fully inverted CoFe_2O_4 in multiferroic-ferrimagnetic BiFeO_3 - CoFe_2O_4 nanopillar thin films. *J Magn Magn Mater*, 2021, 530: 167940
- 102 Katsnelson M I, Irkhin V Y, Chioncel L, et al. Half-metallic ferromagnets: from band structure to many-body effects. *Rev Mod Phys*, 2008, 80: 315–378
- 103 Gu X, Guo L, Qin Y, et al. Spintronic study based on molecular spin valves (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 3689–3696 [谷现荣, 郭立丹, 秦阳, 等. 基于分子自旋阀的自旋电子学. 科学通报, 2018, 63: 3689–3696]

Summary for “高阶有序钙钛矿氧化物的高压制备与研究进展”

High-pressure synthesis and research progress of multi-order perovskite oxides

Xiao Wang¹, Xubin Ye¹, Zhehong Liu¹ & Youwen Long^{1,2*}¹ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China² School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China* Corresponding author, E-mail: ywlong@iphy.ac.cn

Multi-order perovskite oxide is derived from ABO_3 perovskite oxides. In this kind of ordered structure, three-quarters of the A sites are replaced by transition metal A' cations, and A and A' sites are orderly arranged in a 1:3 ratio, resulting in the formation of the A-site ordered quadruple perovskite oxide $AA'_3B_4O_{12}$. Furthermore, when half of the B sites are replaced by another different ion B', meanwhile the B and B' sites are arranged in a rocksalt-type order, the A- and B-site ordered quadruple perovskite oxide $AA'_3B_2B'_2O_{12}$ thus forms. Because of the ability to accommodate versatile magnetic ions in various cation sites, as well as the framework constructed by corner-sharing $A'O_4$ square-planar and $B/B'O_6$ octahedra units, multi-order perovskite oxides hold abundant magnetic and electric interactions, giving rise to interesting physical properties such as high dielectric constant, zero/negative thermal expansion, charge ordering, high-temperature magnetism, colossal magnetoresistivity, ferroelectricity, magnetoelectric multiferroicity, half-metallicity and electrocatalysis. These features make multi-order perovskite oxides significant for fundamental research and promising for practical applications. Nevertheless, studies on multi-order perovskite oxides are quite limited on account of the size mismatch between the small A' cations and the B cations. A high-pressure technique is usually indispensable to synthesize such compounds.

In this review, we first make a brief introduction to the structural characteristics of multi-order perovskite oxides and the high-pressure synthesis technique employed. Then we focus on the recent progress of multi-order perovskite oxides in three different fields of magnetoelectric multiferroic, half-metallicity, and electrocatalysis: (1) the first observation of magnetoelectric multiferroicity in a cubic perovskite $LaMn_3Cr_4O_{12}$. The magnetic structure breaks the spatial inversion symmetry, thus giving rise to spin-induced ferroelectricity. Especially, when the A site is replaced by Bi^{3+} with $6s^2$ lone pair electrons, both strong magnetoelectric coupling and large electrical polarization are realized in $BiMn_3Cr_4O_{12}$. Furthermore, in $TbMn_3Cr_4O_{12}$, the nontrivial topologic Roman surface was experimentally observed for the first time. In another case, in $CaFe_3Ti_4O_{12}$, the displacement of the magnetic Fe^{2+} ion gives rise to the ferroelectricity. The antiferromagnetic ground state of Fe^{2+} can be readily tuned by external magnetic fields toward ferromagnetic corrections. As a result, large magnetoelectric coupling effects are realized in this displacement-type ferroelectric. (2) The realization of ferrimagnetic half-metallicity in $LaCu_3Fe_2Re_2O_{12}$ with a high Curie temperature up to 710 K accompanied with a wide majority-spin gap of 2.3 eV and a large saturated magnetization of $8 \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$. Half-metallicity was also observed in the osmium-based multi-order perovskite oxides $NaCu_3Fe_2Os_2O_{12}$, and the Fermi surface can be well-tuned by changing the A site cation. (3) Enhanced activity of oxygen evolution reaction (OER) in $CaCu_3Ir_4O_{12}$ owing to the strong $3d-2p-5d$ orbital hybridizations via the corner-shared Cu-O-Ir framework. The special orbital symmetry as well as the delicate $3d-5d$ levels enhance orbital overlap, thereby promoting charge transfer. The OER procedure of $CaCu_3Co_2Ru_2O_{12}$ was traced by *in-situ* X-ray absorption spectroscopy, and the lattice-oxygen oxidation mechanism is responsible for its high OER activity. Finally, we make perspectives on multi-order perovskite oxides and their potential applications in future technologies, such as logic elements, spintronics devices, and electrocatalysis.

high-pressure synthesis, perovskite oxide, multiferroic, half-metallicity, electrocatalysisdoi: [10.1360/TB-2025-0008](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0008)