

钙钛矿型 ($Pbnm$) 化合物在高压下的结构变化*

巫翔¹ 秦善² 吴自玉^{1;1)} 董宇辉¹ 刘景¹ 李晓东¹

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

2 (北京大学地质学系 北京 100871)

摘要 ABX_3 型钙钛矿, 最常见的结构为斜方晶系 $Pbnm$, 在高压下的结构变化具有多样性. 本文简要介绍了 3 个参量 ($t, V_A/V_B, E_{tot}$), 描述 ABX_3 型钙钛矿结构的稳定性, 全面总结了应用这 3 个参量建立的高压下钙钛矿结构 ($Pbnm$) 变化模型, 其中有些模型对所有的钙钛矿结构都适合. 通过举例, 运用不同的模型对 $CaTiO_3$ ($Pbnm$) 在高压下的结构变化进行综合分析, 定性得出随着压力的增加其结构的对称性应降低.

关键词 钙钛矿 高压 结构 GPM

1 引言

钙钛矿型结构的化合物, 在材料科学领域是最常见的, 可容纳元素周期表中的大部分金属离子和相应的阴离子. 这些化合物具有非常丰富物理性质, 例如, $BaTiO_3$ 的铁电性^[1], $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ 的压电性^[2], $Ba(Bi_{1-x}Pb_x)O_3$ 的高温超导性^[3], $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ 的巨磁阻效应^[4], $LaFeO_3$ 的铁磁性^[5] 等. 这与其结构及其变化有密切的联系, 如高温和 (或) 高压下的结构相变、类质同像 (掺杂) 导致的结构相变等. 因此, 钙钛矿化合物的结构及其变化这一基础问题, 一直是研究者们所关心和致力研究的对象.

理想的钙钛矿型 (ABX_3) 结构, 空间群为 $Pm3m$. 整个结构可视为 BX_6 八面体在三维空间共角顶联接而成, 半径离子较大的阳离子 A 占据 BX_6 八面体所围成的中心部位, 其周围分布 12 个阴离子; 小半径的阳离子 B 则位于八面体的中心. 但大部分 ABX_3 型钙钛矿化合物的结构都会发生畸变, 即从理想的立方晶系经多种方式^[6,7] 转变为四方晶系和斜方晶系等, 最常见的结构为斜方晶系 $Pbnm$ (No. 62). 根据 Glazer 理论^[6], 这种结构变化可视为理想结构中的刚性 BX_6 八面体发生了扭转或 X 离子发生了微小的规律位移 (见图 1). 而这种晶体结构的相变一般不伴随原子排列方式的变化和体积

的跃迁变化, 只涉及到晶格畸变和对称程度的降低, 是一种非常接近晶体二级相变的相变. 因此, 许多钙钛矿型化合物极易通过改变温度和 (或) 压力, 来增加或降低 BX_6 八面体的扭转程度, 从而达到结构相变. 例如, $SrTiO_3$ 在低温 (106K) 条件下, 其结构则从 $Pm3m$ 转为 $I4/mcm$ ^[8]; $CaTiO_3$ ^[9], $SrZrO_3$ ^[10], $SrRuO_3$ ^[11] 等在高温下, 结构从 $Pbnm$ 依次转变为 $I4/mcm$ 和 $Pm3m$; $BaTiO_3$ ^[12], $PbTiO_3$ ^[13], $LaAlO_3$ ^[14] 等在高压下, 结构向着高对称性 $Pm3m$ 转变, 但有些钙钛矿化合物在高压下的结构则向对称性低的方向转变, 如 $CuGeO_3$ ^[15], $MgSiO_3$ ^[16].

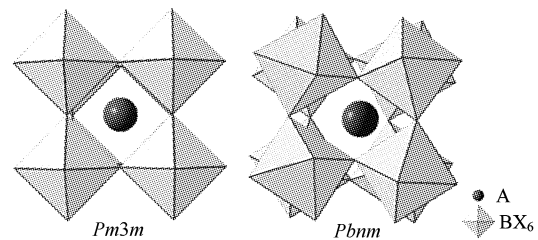


图 1 BX_6 八面体扭转与对应结构的示意图

相对于高温下的结构变化, 高压下的钙钛矿化合物结构变化行为的不统一引起了相关学者注意, 提出了相应的半经验模型和理论模型^[17-20]. 从大量文献资料表明, $Pbnm$ 钙钛矿化合物在高压下的结

* 国家杰出青年基金 (10125523) 和国家自然科学基金 (40272023) 资助

1) E-mail: wuzy@ihep.ac.cn

构变化最难判定,主要是由于其特征衍射峰(120, 210等)的强度很弱,在高压条件下很难被实验所分辨,特别是在能量色散X射线衍射(EDXD)模式下.本文拟对ABX₃型,结构为*Pbnm*的钙钛矿化合物在高压下结构变化进行总结,得出判定其相变的半经验理论和理论依据.文中首先简要介绍钙钛矿结构稳定的衡量参数;其次利用参数建立高压下结构变化的模型;最后结合我们的实验数据和相关文献数据,进行各种模型的应用与分析.

2 结构稳定的衡量参数

为了定量地描述钙钛矿的结构稳定性,Goldschmidt在1926年首次提出了容忍因子(*t*)的概念,以描述结构稳定性和离子大小之间的几何关系.*t*与离子半径之间的关系可表达为

$$t = (R_A + R_X) / [\sqrt{2} \cdot (R_B + R_X)], \quad (1)$$

R_A, R_B, R_X 分别为A, B, X的离子半径(本文所涉及的离子半径数值均取自文献[21]).式(1)是一个半经验性公式,它大致说明钙钛矿结构的稳定性:*t*接近1.0的时候,化合物具有等轴晶系*Pm3m*结构;*t*偏离1.0较大,则会形成其他结构,如CaTiO₃, $t = 0.9729$,空间群为*Pbnm*;一般结构稳定的钙钛矿型化合物的容忍因子介于0.78—1.05之间.

近来一个新颖的研究成果——整体参数法(Global Parameterization Method, 缩写为GPM)^[18,22,23],建立了钙钛矿结构中单胞体积(*V*)、多面体体积比(V_A/V_B)与结构参数之间的半经验性关系.其中 V_A 指AX₁₂多面体体积, V_B 指BX₆多面体体积, $V = Z(V_A + V_B)$,*Z*指晶胞中含有的分子数,对于*Pbnm*结构 $Z = 4$. $V_A/V_B = 5$ 对应理想立方结构*Pm3m*,随 V_A/V_B 值的减小结构发生扭曲,对称性降低.一般 $4.0 \leq V_A/V_B \leq 4.7$ 对应斜方晶系*Pbnm*结构.这里只列出斜方*Pbnm*晶胞参数(*a, b, c*)与 V_A/V_B 关系,具体如下:

$$\begin{aligned} a &= s_3 \left(\frac{s_1}{s_3} \cos \theta_1 + \frac{s_2}{s_3} \cos \theta_2 \right) \sin \frac{\gamma_{pc}}{2}, \\ b &= s_3 \left(\frac{s_1}{s_3} \cos \theta_1 + \frac{s_2}{s_3} \cos \theta_2 \right) \cos \frac{\gamma_{pc}}{2}, \quad (2) \\ c &= 2s_3 \cos \theta_3, \\ V_A/V_B &= 6 \cos \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \cos \theta_3 - 1, \\ s_1 \sin \theta_1 &= s_2 \sin \theta_2, \quad (3) \\ \theta_3 &= 19.98(5 - V_A/V_B)^{[1/2]}, \\ \gamma_{pc} &= 61.05 + 5.79V_A/V_B. \end{aligned}$$

同样原子坐标也可以表达为*V*及 V_A/V_B 的函数,在此不以展开.式(2)和(3)中的变量 $s_1, s_2, s_3, \theta_1, \theta_2, \theta_3$ 和 γ_{pc} ,其定义和关系见相关文献^[22].对于已知结构的化合物可以通过IVTON软件^[24],确切地算出 V_A 和 V_B 的体积,从而得出它们的体积比.

描述结构稳定性,有一个最基本的衡量——总能量极小值(E_{tot}),能量越小结构越稳定.现在有许多软件可以对化合物结构基态总能量的极小值进行从头计算,如WIEN2K, ABINIT, VASP. WIEN2K^[25]主要运用密度泛函理论(DFT)计算固体的电子结构,采用键结构计算最准确的方案——完全势能(线性)缀加平面波(FP(L)APW) + 局域轨道(lo)方法,同时在密度泛函中使用局域(自旋)密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)等,计算出化合物基态的总能量的极小值.

3 结构变化模型

Yamanaka等^[17]对高压下A²⁺B⁴⁺X₃型的钙钛矿结构归纳得出,一般A²⁺离子半径的压缩率比B⁴⁺离子半径的压缩率大,结合式(1),则*t*随着压力增加而变小.因此,对于*t* > 1的钙钛矿随着压力增加,*t*趋近于1,则结构的对称性提高;对于*t* < 1的钙钛矿随着压力增加,*t*远离于1,则结构的对称性下降.为此,容忍因子*t*可以半经验性地预测A²⁺B⁴⁺X₃型*Pbnm*钙钛矿化合物在高压下的变化行为.

从式(2)我们可以得到一个简明表达式

$$\frac{a}{b} = \operatorname{tg} \left(\frac{\gamma_{pc}}{2} \right), \quad (4)$$

结合式(3)得到,晶胞参数*a/b*与 V_A/V_B 成一个增函数关系.在*Pbnm*钙钛矿化合物高压实验中往往只能得到相应的晶胞参数*a b c*,如果在实验范围内*a b*压缩率相近,很难判定其结构变化的趋势.这时可以通过*a/b*与 V_A/V_B 的关系,定性判定出结构变化的趋势.

近来Magyari-Köpe等^[20]针对斜方晶系钙钛矿在静水压下的结构变化,提出了整体参数法GPM与离子半径重叠相结合的模型.离子半径重叠法是基于亚芯态A和B离子半径与X离子半径重叠,重叠的程度(ω_c)定量表示为

$$\omega_c(V, V_A/V_B) = r_c + r_x - d_{c-x}(V, V_A/V_B), \quad (5)$$

C 代表 A 和 B, r_A, r_B 和 r_X 指有效离子半径, d_{A-X} 和 d_{B-X} 指阳离子与最近的阴离子键长且与单胞体积和对称性相关, 如对于立方晶系 $d_{A-X} = \sqrt{2}d_{B-X} = \frac{\sqrt{2}}{2}V^{1/3}$. $\Delta\omega$ (即 $\omega_A - \omega_B$) 与 V_A/V_B 有一种经验对应关系

$$\Delta\omega(V, V_A/V_B) = (5.0 - V_A/V_B)/1.7, \quad (6)$$

$\Delta\omega = 0$ ($V_A/V_B = 5$), 意味着钙钛矿结构的扭曲消失, 即结构转变为立方相. 结合 (5) 和 (6) 可得出斜方晶系 $Pbnm$ 结构转变为立方相时的临界体积 V_c . 对于那些随着压力升高, 对称性降低的化合物, 则是由于 A 位离子的亚芯态更局域化的结果. 这种模型结合实验所得的状态方程, 可以推测出结构转变为立方相时的压力.

还有一种方法也可以定性预测高压下 $Pbnm$ 结构变化行为, 即多面体体积 (V_A/V_B) 比与总能量极小值 (E_{tot}) 的从头计算相结合. 通过计算同一种结构 ($Pbnm$), 不同体积的基态总能量极小值, 根据静水压下 $P = -dE_{tot}(V, V_A/V_B)/dV$ 的关系, 得出相应的多面体体积比 (V_A/V_B) 与压力 P 的关系, 从而定性判定出高压下结构变化趋势^[19].

以上所述的都是定性、半定量半经验模型. 下面介绍基于第一原理的从头计算, 定量地得出相转变压力 (P_T) 的方法. 首先通过从头计算, 得出斜方晶系 ($Pbnm$) 钙钛矿在不同体积下的总能量极小值, 用 $V-E$ 状态方程表示, 示意如图 2 中 (a); 其次, 根据八面体扭转理论^[6,7] 和钙钛矿结构的群论分析^[26] 初步判定相转变的可能结构; 然后, 计算相变的可能结构在不同体积下的总能量极小值, 其状态方程如图 2(b) 和 (c). 对于两条不同结构的 $V-E$ 状态方程, 在体积压缩的部分如有共同的切线, 则切线的斜率 ($\Delta E/\Delta V$) 为结构相变的压力点 P_T , 如图 2 中 (a) 和 (b); 如果没有共同切线, 则结构相变不可能发生, 如图 (a) 和 (c). 这种从头计算高压下物质相变的方法, 在简单的化合物中得到深入应用, 如 TiO_2 ^[27], $LaCu_2$ ^[28], 但在钙钛矿化合物中的应用则很少.

4 综合应用

我们在中国科学院高能物理研究所同步辐射室的高压站, 在常温下采用能量色散 X 射线衍射进行了原位粉晶 $CaTiO_3$ 的超高压实验, 在压力达到 44.5 GPa 时还没有发现相变的证据^[29]. 前人的文献资

料表明, $CaTiO_3$ 在高压下结构变化行为还不明朗: Xiong 等^[30] 进行了在常温下随着压力升高的结构研究, 得出在 10.9 GPa 时粉晶 $CaTiO_3$ 转变为六方结构的相, 并预测随着压力的进一步增加将转变为立方结构的相; 而 Gillet 等^[31] 通过高压 Raman 光谱实验研究得到, 在压力升至 21 GPa 时粉晶 $CaTiO_3$ 仍然没有发生结构相变; Ross 等^[32] 对单晶 $CaTiO_3$ 进行原位高压 X 射线测试, 其结果表明在压力达到 9.7 GPa 的时候还没有发现结构相变的迹象. 本节运用第 3 部分的结构变化模型对实验数据进行综合讨论分析, 定性地得出 $CaTiO_3$ 在高压下的结构变化趋势.

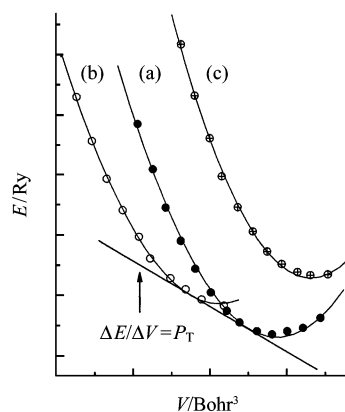


图 2 化合物在不同结构下的单胞体积 V 与最小总能量 E_{tot} 状态方程示意图

根据静水压下容忍因子 t 与 $A^{2+}B^{4+}X_3$ 型的钙钛矿结构变化的经验关系, $Ca^{2+}Ti^{4+}O_3$ 的容忍因子 $t = 0.9729 < 1$, 则结构的对称性应随着压力的增加而降低. 但在我们的实验过程中, 没有检测到新的衍射峰, 同时 Gillet 的拉曼实验^[31] 中也没有出现新的振动谱峰. 根据整体参数法与离子半径重叠法相结合模型, $CaTiO_3$ 在高压下的结构对称性应随着压力的增加而升高^[20], 但在我们实验中由于分辨率所限, 未能探测到样品结构相的特征衍射峰 (如 120, 210) 的变化行为, 同时在压力范围内晶胞参数 a 和 b 的压缩率相近, 其汇集的趋势不明显. 因此, 实验数据未能给出符合以上某种模型的确凿证据.

假设在高压下 $CaTiO_3$ 结构变化遵循离子半径重叠模型, 根据式 (5), (6) 以及离子半径和体积的关系求出 $CaTiO_3$ 转变为立方相时的临界体积 $V_c = 32.041 \text{ \AA}^3$, 相应的体积压缩率 $\eta = (V_0 - 4V_c)/V_0 = 42\%$ ^[20]. 结合实验的状态方程得出在压力值高达 435 GPa 时 (接近地心的压力值), $CaTiO_3$ 的结构才

能转变为立方晶系结构. 这种结论是不可能接受的, 即假设不成立.

通过实验数据获得压力 P 与假立方角 γ_{pc} 的关系(图3). 从图中可以看出, 在 0—15.35 GPa 内 γ_{pc} 随压力的增加而减小, 与 Ross 等^[32] 数据计算而得的结果相似(图中插入部分); 在 18.57—44.53 GPa 内, γ_{pc} 随压力有起伏的变化. 但总体上, γ_{pc} 有随压力增加而变小的趋势. 根据文中第3部分所述 a/b 与 γ_{pc} , V_A/V_B 的关系, 得出 V_{Ca}/V_{Ti} 随压力的增加而变小. 结合整体参数法, 得出高压下 $CaTiO_3$ 结构的对称性应降低.

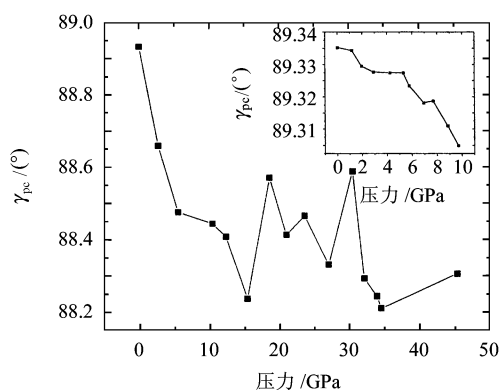


图3 $CaTiO_3$ 假立方角 γ_{pc} 与压力的关系

图中插入部分由 Ross 等^[32] 数据计算而得.

基于第一原理分别对 $CaTiO_3$ 的 *Pbnm* 和 *Pm3m* 结构的基态总能量极小值进行从头计算, 采用 WIEN2K 软件^[25]. 从计算所得的 $V-E$ 状态方程看(图4), *Pm3m* 结构的总能量极小值所对应的体积 V_{cub} 大于 *Pbnm* 结构总能量极小值所对应体积 V_{orth} , 同时它们的总能量极小值的差为 0.25 eV, 这表明 $CaTiO_3$ 结构, 要在温度较高的情况下才能转变为立方相. 而在这里两条 $V-E$ 状态方程的体积压缩部分, 没有共同的切线, 即通过静水压下不可能克服它们之间的势垒差, 所以 *Pbnm* 结构的 $CaTiO_3$ 在高压下不可能转变为立方结构相, 其结构的对称性应该降低.

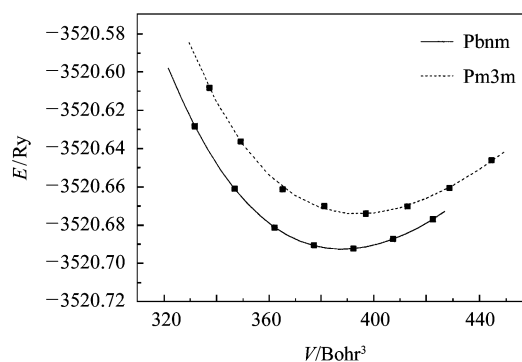


图4 $CaTiO_3$ (*Pbnm* 和 *Pm3m*) 的原胞体积与总能量极小值 E 关系

以上应用了几个高压下钙钛矿结构变化模型, 系统地对 $CaTiO_3$ (*Pbnm*) 在高压下结构变化进行了分析, 得出了统一结论, 即随着压力增加 $CaTiO_3$ 偏离理想 *Pm3m* 结构的畸变程度也在增加. 这为研究类似结构的钙钛矿在高压下的变化提供半经验和理论依据.

5 结论

本文简要介绍了 3 个参量 ($t, V_A/V_B, E_{tot}$), 描述 ABX_3 型钙钛矿结构的稳定性, 全面总结了应用这 3 个参量建立的高压下钙钛矿结构 (*Pbnm*) 变化模型, 其中有些模型对所有的钙钛矿结构都适合. 特别是整体参数法 GPM, 为我们提供了一个更加简便确定钙钛矿结构稳定性的方法, 而且同基于第一原理的从头计算相结合, 可以定性预测高压下结构的变化. 同时全部基于基态总能量极小值的从头计算, 可以定量得出高压相转变的压力值 P_T . 针对高压下 $CaTiO_3$ 结构变化行为的不明朗, 运用不同的模型进行综合分析, 得出随着压力的增加 $CaTiO_3$ 偏离理想 *Pm3m* 结构的畸变程度也在增加, 即 $CaTiO_3$ (*Pbnm*) 在高压下的结构应向低对称性转变.

参考文献 (References)

- 1 Dobal P S, Dixit A, Katiyar R S et al. J. Appl. Phys., 2001, **89**: 8085
- 2 Watanabe S, Koyama Y. Phys. Rev., 2002, **B66**: 134102
- 3 Sleight A W, Gillson J L, Bierstedt P E. Solid State Commun., 1975, **17**: 27
- 4 Fontcuberta J, Martinez B, Seffar A et al. Phys. Rev. Lett., 1996, **76**: 1122
- 5 Hearne G R, Pasternak M P, Taylor R D et al. Phys. Rev., 1995, **51**: 11495
- 6 Glazer A M. Acta Cryst., 1972, **B28**: 3384
- 7 Glazer A M. Acta Cryst., 1975, **A31**: 756
- 8 Ranjan R, Padey D, Siruguri V et al. J. Phys.: Condensed Matter, 1999, **11**: 2233
- 9 Redfern S A T. J. Phys.: Condensed Matter, 1996, **8**: 8267
- 10 Kennedy B J, Hunter B A. Phys. Rev., 1998, **B58**: 653
- 11 Kennedy B J, Howard C J, Chakoumakos B C et al. Phys. Rev., 1999, **B59**: 4023
- 12 Venkateswaran U D, Naik V M, Naik R. Phys. Rev., 1998, **B58**: 14256
- 13 Sani A, Hanfland M, Levy D. J. Phys.: Condensed Matter, 2002, **14**: 10601
- 14 Bouvier P, Kreisel J. J. Phys.: Condensed Matter, 2002, **14**: 3981
- 15 Ming L C, Eto T, Takeda K et al. J. Phys.: Condensed Matter, 2002, **14**: 10475
- 16 Kudoh Y, Ito E, Takeda. Phys. Chem. Miner., 1987, **14**: 350
- 17 Yamanaka T, Hirai N, Komatsu Y. Amer. Miner., 2002, **87**: 1183
- 18 Magyari-Köpe B, Vitos L, Johansson B et al. Acta Cryst., 2001, **B57**: 491
- 19 Magyari-Köpe B, Vitos L, Johansson B et al. Comput. Mater. Sci., 2002 **25**: 615
- 20 Magyari-Köpe B, Vitos L, Johansson B et al. Phys. Rev., 2002, **B66**: 092103
- 21 Shannon R D. Acta Cryst., 1976, **A32**: 751
- 22 Thomas N W. Acta Cryst., 1996, **B52**: 16
- 23 Thomas N W. Acta Cryst., 1998, **B54**: 585
- 24 Zunic T B, Vickovic I. J. Appl. Cryst., 1996, **29**: 305
- 25 Blaha P, Schwarz K, Madsen G et al. WIEN2K-Users Guide, **2002**: http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/
- 26 Howard C J, Stokes H T. Acta Cryst., 1998, **B54**: 782
- 27 Muscat J, Swamy V, Harrison N M. Phys. Rev., 2002, **B65**: 224112
- 28 Lindbaum A, Heathman S, Kresses G et al. J. Phys.: Condensed Matter, 2000, **12**: 3219
- 29 WU X, QIN S, WU Z Y et al. Acta Phys. Sin., (in Chinese, in press)
(巫翔, 秦善, 吴自玉等. 物理学报, (待发表))
- 30 XIONG D H, MING L C, Manghnani M H. Phys. Earth. Planet. Inte., 1986, **43**: 244
- 31 Gillet P, Guyot F, Price G D et al. Phys. Chem. Miner., 1993, **20**: 159
- 32 Ross N L, Angel R J. Amer. Miner., 1999, **84**: 277

Perovskite (*Pbnm*) Structures Transformations at High Pressure*WU Xiang¹ QIN Shan² WU Zi-Yu^{1;1)} DONG Yu-Hui¹ LIU Jing¹ LI Xiao-Dong¹¹ (Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)² (Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Perovskite type compounds of general formula ABX_3 have the most commonly adopted structure (*Pbnm*), to some extent distorted from the ideal structure *Pm3m*. Their structures transformations are diverse at high pressure. Three parameters (t , V_A/V_B , E_{tot}), which are used to describe the stabilization of perovskite structures, are introduced briefly. Applied three parameters, all models of perovskite structure (*Pbnm*) changing at high pressure are summed up. Some of the models suit all perovskites structures. As an example, $CaTiO_3$ (*Pbnm*) structure changing at high pressure is analyzed by applying several models and qualitatively draws a conclusion that the structure symmetry is reduced with enhancing the pressure.

Key words perovskite, high pressure, structure, GPM

* Supported by Outstanding Youth Fund of National Natural Sciences Foundation of China (10125523) and National Natural Sciences Foundation of China (40272023)

1) E-mail: wuzy@ihep.ac.cn