

# 钙钛矿 $\text{CaTiO}_3$ 的超高压结构研究\*

巫翔<sup>1)</sup> 秦善<sup>2)</sup> 吴自玉<sup>1)</sup> 董宇辉<sup>1)</sup> 刘景<sup>1)</sup> 李晓东<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院高能物理研究所同步辐射室, 北京 100039)

<sup>2)</sup>北京大学地质学系, 北京 100871)

(2003 年 6 月 17 日收到, 2003 年 11 月 4 日收到修改稿)

利用同步辐射 x 射线衍射和 DAC 高压技术在室温下测量了钙钛矿  $\text{CaTiO}_3$  在压力 0—44.53 GPa 下的结构变化. 结果表明, 随着压力的增加  $\text{CaTiO}_3$  的三个晶轴都受到不同程度的压缩,  $a, b$  的压缩率相近且相对比较大,  $c$  的压缩率最小, 但没有证据表明有相变的发生. 在压力范围内  $\text{CaTiO}_3$  的  $P$ - $V$  关系用 Murnaghan 状态方程表示, 设定  $K'_0 = 4$ , 得到  $V_0 = 0.224(6) \text{ nm}^3$  和  $K_0 = 22(9) \text{ GPa}$ . 应用鹰立方角  $\gamma_{pc}$  与压力的关系, 初步判断静水压下  $\text{CaTiO}_3$  的结构对称性应降低.

关键词:  $\text{CaTiO}_3$ , 结构, 超高压, 状态方程

PACC: 7000, 0570F

## 1. 引 言

理想钙钛矿( $\text{ABO}_3$ )结构, 空间群为  $Pm3m$ , 由三维空间对称、共角顶连接的  $\text{BO}_6$  八面体组成. 半径离子较大的阳离子  $A$  通常占据  $\text{BO}_6$  八面体所围成的中心部位, 其周围分布 12 个氧原子; 小半径的阳离子  $B$  则位于八面体的中心, 图 1. 但是大部分钙钛矿型的晶体极易通过  $\text{BO}_6$  八面体的旋转或阳离子的相对位移导致晶格畸变, 降低其对称性, 如常温常压下  $\text{CdFeO}_3$  晶体结构为  $Pbnm$ . 通过升高温度或压力,  $\text{BO}_6$  八面体倾斜会不同程度消失或加大, 引起了晶体结构的相应相变. 这些研究在材料科学和地球物理学中具有重要的意义<sup>[1-3]</sup>.

$\text{CaTiO}_3$  作为地幔物质  $\text{MgSiO}_3$  研究的最佳替代材料, 得到了广泛的研究<sup>[3-8]</sup>. 在常温常压下,  $\text{CaTiO}_3$  属于正交  $Pbnm$  结构, 随着温度的升高, 结构发生相应的相变, 其相转变的序列为  $Pbnm - I4/mcm - Pm3m$ <sup>[2]</sup>. 进一步的研究表明在  $Pbnm$  和  $I4/mcm$  结构之间还存在亚稳态的过渡相  $Bmmb$ <sup>[5]</sup>. 然而  $\text{CaTiO}_3$  在高压下结构变化行为还不明朗, 存在以下几种不同观点: Xiong 等<sup>[6]</sup>进行了在常温下随着压力升高的

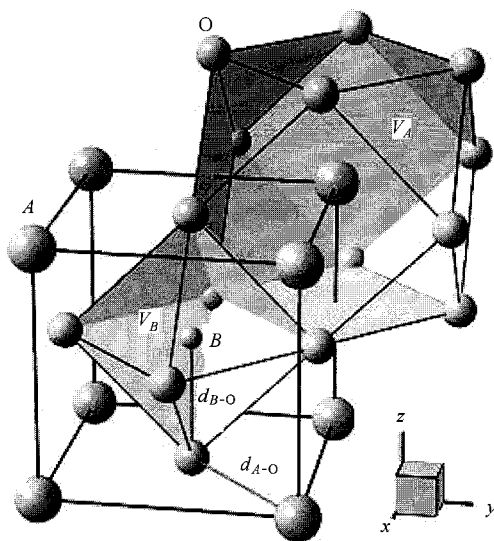


图 1 理想钙钛矿( $\text{ABO}_3$ )结构示意图

结构研究, 得出在 10.9 GPa 时粉晶  $\text{CaTiO}_3$  转变为六方结构的相, 而 Gillet 等<sup>[7]</sup>通过高压 Raman 光谱实验研究得到, 在压力升至 21 GPa 时粉晶  $\text{CaTiO}_3$  仍然没有发生结构相变; Ross 等<sup>[8]</sup>对单晶  $\text{CaTiO}_3$  进行原位高压 x 射线测试, 其结果表明在压力达到 9.7 GPa 时还没有结构相变的迹象. 采用不同结构模型对  $\text{CaTiO}_3$  在静水压下结构变化的行为分析, 得出两种

\* 国家自然科学基金(批准号: 40272023)和国家杰出青年基金(批准号: 01025523)资助的课题.

† E-mail: wuzxy@ihep.ac.cn, 电话: 010-88235996.

截然相反的结论<sup>[9-11]</sup>. 基于  $\text{CaTiO}_3$  的超高压结构研究的不足, 本文通过原位高压同步辐射 x 射线衍射和 DAC 技术, 报道了  $\text{CaTiO}_3$  在更高压力范围内(0—44.53 GPa)的结构变化. 这对间接了解下地幔的  $\text{MgSiO}_3$  的一些物理性质有重要意义.

## 2. 结构模型

钙钛矿结构( $\text{ABO}_3$ )扭曲模式及其表示有许多<sup>[10,12-15]</sup>, 而基于静水压下结构变化的半经验模型主要有两种: 整体参数法 GPM(global parameterization method)与离子半径重叠法(ionic overlaps)相结合模型<sup>[9,10]</sup>, 容忍因子(tolerance factor)与离子半径压缩率(ionic compressibility)相结合模型<sup>[11]</sup>.

整体参数法, 使钙钛矿结构晶格参数表示为单胞体积( $V$ )和多面体体积比( $V_A/V_B$ )的函数, 其中  $V_A$  指  $\text{AO}_6$  多面体体积,  $V_B$  指  $\text{BO}_6$  多面体体积,  $V = Z(V_A + V_B)$ .  $V_A/V_B = 5$  对应理想立方结构( $Pm3m$ ), 随  $V_A/V_B$  值的减小结构发生扭曲,  $4.0 \leq V_A/V_B \leq 4.7$  对应正交晶系结构. 更详细描述及算法见文献[10,14,15], 图1通过理想钙钛矿结构简要表示其关系. 离子半径重叠法是基于亚芯态  $A$  和  $B$  离子半径与 O 离子半径重叠, 重叠的程度( $\omega_c$ )定量表示为

$$\omega_c(V, V_A/V_B) = r_C + r_O - d_{C-O}(V, V_A/V_B), \quad (1)$$

$C$  代表  $A$  和  $B$ ,  $r_A$ ,  $r_B$  和  $r_O$  指有效离子半径,  $d_{A-O}$  和  $d_{B-O}$  指阳离子与最近的氧离子键长且与单胞体积和对称性相关.  $\Delta\alpha$  (即  $\omega_A - \omega_B$ ) 与  $V_A/V_B$  有一种经验对应关系

$$\Delta\alpha(V, V_A/V_B) = (5.0 - V_A/V_B)1.7, \quad (2)$$

$\Delta\omega = \alpha$  (即  $V_A/V_B = 5$ ), 意味着钙钛矿结构的扭曲消失, 即结构转变为立方相. 结合(1)式和(2)式可得出结构转变为立方相时的临界体积  $V_c$ .

容忍因子( $t$ )是一个衡量钙钛矿结构稳定性和对称性的参量, 表示为

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (3)$$

$t = 1$ , 对应理想结构  $Pm3m$ , 偏离 1 指示钙钛矿结构发生扭曲, 对称性降低. Yamanaka 等<sup>[11]</sup>对高压下  $A^{2+}B^{4+}O_3$  型的钙钛矿结构归纳得出, 一般  $A^{2+}$  离子半径的压缩率比  $B^{4+}$  离子半径的压缩率大, 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, 则对称性下降.

## 3. 实验方法

粉晶样品  $\text{CaTiO}_3$  合成采用固态反应方法, 细节详见文献[16]. 原位高压粉晶的 x 射线衍射实验是在中国科学院高能物理研究所同步辐射室高压站完成的. 实验中采用了 DAC 高压装置, 金刚石砧面直径为  $460 \mu\text{m}$ , 高压密封垫片为 L605 不锈钢片, 样品腔直径为  $250 \mu\text{m}$ , x 射线光斑尺寸为  $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ . 粉末样品  $\text{CaTiO}_3$  与压标物质的 Au 一起放入样品腔, 传压介质为 16:4:1 的甲醇、乙醇和水的混合物. x 射线衍射测量以能量色散模式在室温下进行, 固定  $2\theta$  角为  $15.6751^\circ$ . 测试过程中 BEPC 储存环电子能量为 2.2 GeV, 束流强度在 109.9—95.9 mA 之间. 数据收集的能量范围为 0—40 keV, 采谱时间为 900s. 压力标定根据 Au 的状态方程来确定.

## 4. 实验结果

图2是  $\text{CaTiO}_3$  在不同压力下的衍射图谱. 图中最底端图谱为纯样品的, 显示了主要的衍射峰; 其余为掺杂了压标物质(Au)的图谱. 位于 15 keV 之前的主要为压标物质 Au 的 3 条荧光峰, 其峰的位置不随压力的变化而变化; 对于样品  $\text{CaTiO}_3$  和压标 Au 的衍射峰, 随压力的增加, 向高能量方向移动, 如样品

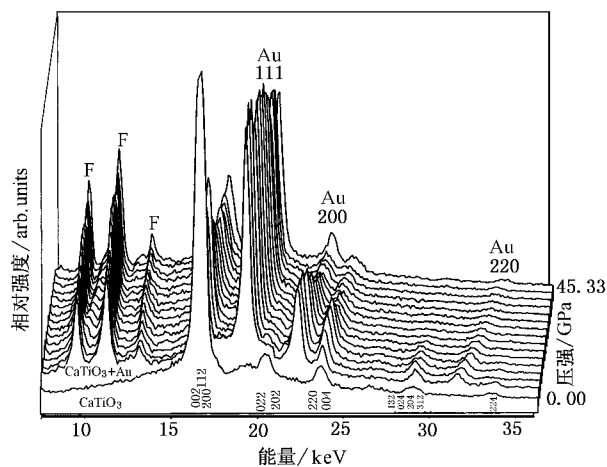


图2 不同压力下  $\text{CaTiO}_3$  的 x 射线衍射图谱(F 表示 Au 的荧光峰, Au 代表压标衍射峰, 数字表示指标化的样品衍射峰)

112 衍射峰从零压的 16.796 keV 漂移到 44.53 GPa 的 17.590 keV; 同时各峰的强度都有不同程度的降低。

各个衍射谱采用线性分段去背底, 对所得的衍射峰进行拟合分离, 标定其  $(hkl)$ , 最后通过非线性最小二乘法原理对晶胞参数进行精化, 结果见表 1。数据处理中发现, 压力在 0.0—27.05 GPa 之间样品的衍射峰没有发生合并、消失或者分裂, 表明  $\text{CaTiO}_3$  结构一直处于稳定的相; 压力在 27.05—44.53 GPa 之间, 样品衍射峰(132, 024, 204, 312 和 224)由于强度太弱而不能识别, 但这并不能说明结构发生了相变, 因为这些衍射峰的宽化和传压介质有着密切联系, 同时它们也不是样品相变的特征峰。因此, 晶胞参数精化均基于正交晶系结构进行。由表 1 和图 3 得出: 晶胞参数  $a, b, c$  基本随着压力增加连续减小, 没有发生突变或汇集现象,  $a, b$  的压缩率相近且相对比较大,  $c$  的压缩率最小, 这和 Ross 的结论相似<sup>[8]</sup>。因此, 样品  $\text{CaTiO}_3$  在整个实验压力范围内一直为正交晶系结构  $Pbnm$ 。

表 1 不同压力下  $\text{CaTiO}_3$  的晶胞参数

压力/GPa	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$
0.00	0.536(4)	0.546(6)	0.763(5)	0.223(3)
2.66	0.531(3)	0.544(5)	0.761(6)	0.220(3)
5.50	0.530(4)	0.544(9)	0.757(5)	0.218(4)
10.40	0.528(4)	0.543(8)	0.754(7)	0.216(5)
12.31	0.527(10)	0.542(12)	0.752(12)	0.215(11)
15.35	0.524(12)	0.540(12)	0.746(18)	0.211(11)
18.57	0.523(19)	0.536(13)	0.744(15)	0.208(12)
20.99	0.521(13)	0.536(16)	0.743(17)	0.207(14)
23.61	0.520(14)	0.534(17)	0.742(19)	0.206(15)
27.05	0.516(18)	0.532(18)	0.741(16)	0.203(17)
30.49	0.516(19)	0.529(19)	0.739(17)	0.202(18)
32.15	0.513(15)	0.528(11)	0.732(13)	0.198(12)
33.93	0.512(17)	0.528(16)	0.731(17)	0.197(13)
34.54	0.511(18)	0.528(17)	0.731(19)	0.197(17)
45.33	0.507(19)	0.522(17)	0.729(13)	0.193(15)

注: 括号内的数字表示相对于最后一位或两位的误差

$\text{CaTiO}_3$  体积随压力的变化, 可用等温  $P-V$  状态方程来描述。对固态物质而言, 通常采用 Murnaghan 方程来表达, 其数学表达为

$$P = \frac{K_0}{K'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{K_0} - 1 \right], \quad (4)$$

式中  $P$  代表压力,  $V$  代表不同压力下的体积,  $V_0$  是

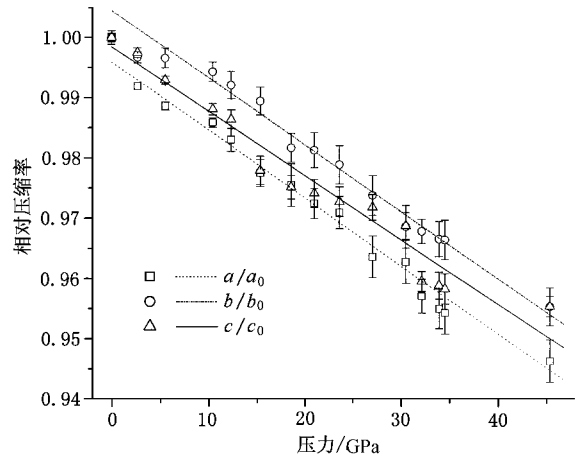


图 3  $\text{CaTiO}_3$  晶胞参数  $a, b, c$  的相对压缩率(不同压力下各个晶轴的压缩率, 以相对于零压下晶胞参数  $a_0, b_0, c_0$  值表示, 压缩趋势用直线表示)

零压体积,  $K_0$  为体积模量,  $K'_0$  为体积模量的微商。因此只要确定出参数  $K_0$  和  $K'_0$ , 体积和压力的关系就基本确定了。由于测量误差等因素, 对实测的数据进行了拟合很难获得合理的  $K'_0$  值, 因此固定  $K'_0 = 4$ 。拟合所得  $V_0 = 0.2245(6) \text{ nm}^3$ ,  $K_0 = 22(9) \text{ GPa}$ , 拟合优度因子  $K^2 = 1.28$ 。实测的  $P-V$  数据及其拟合的结果如图 4 所示。

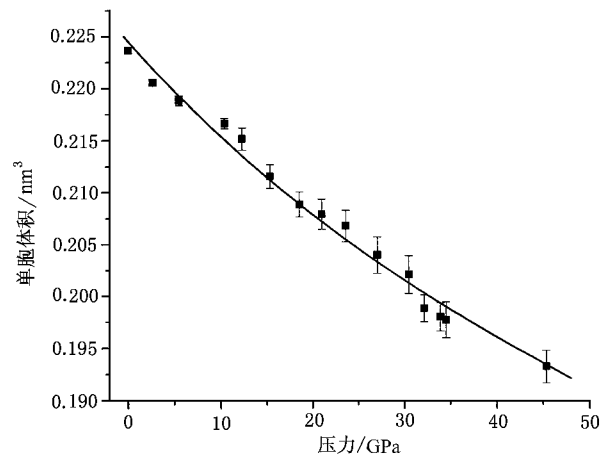


图 4  $\text{CaTiO}_3$  单胞体积与压力的关系

## 5. 讨 论

早期对  $\text{CaTiO}_3$  粉晶进行超高压结构研究的结论有差异, Xiong 等通过高压 x 射线衍射得出在 10.9 GPa 时  $\text{CaTiO}_3$  转变为六方结构的相, 并预测在压力

足够高时结构将转变为立方晶系结构<sup>[6]</sup>,但 Gillet 等通过高压拉曼测试在压力达到 21 GPa 时还没有发现相变<sup>[7]</sup>. Gillet 在评述 Xiong 的结论时,认为  $\text{CaTiO}_3$  六方结构相是一种亚稳定态,与实验过程中所加入传压介质(甲醇:乙醇 = 4:1)有关.因为这种传压介质恰恰在 10—11 GPa 时固化,而一些亚稳定态的相很容易存在这种环境中.近来  $\text{CaTiO}_3$  单晶高压 x 射线测试,在压力达到 9.7 GPa 时也没有发现相变<sup>[8]</sup>.本文实验由于分辨率所限,未能探测到样品结构相的特征衍射峰(如 120 210)的变化行为,但从晶胞参数  $a, b, c$  没有发生突变或汇集表明  $\text{CaTiO}_3$  一直处于正交晶系结构  $Pbnm$ .

根据静水压下  $A^{2+} B^{4+} O_3$  型的钙钛矿结构变化趋势模型<sup>[11]</sup>,  $\text{Ca}^{2+} \text{Ti}^{4+} \text{O}_3$  属于该模型,容忍因子  $t = 0.9729 < 1$ ,则对称性应随着压力的增加而降低.但在本次实验过程中,没有检测到新的衍射峰,同时 Gillet 的拉曼实验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, $\text{CaTiO}_3$  在静水压下,对称性应随着压力的增加而升高<sup>[9,10]</sup>.然而大量的实验数据表明,地幔主要物质  $\text{MgSiO}_3$  的结构在静水压下随着压力的升高,其对称性降低. Magyari-Köpe 认为这是由于 Mg 的亚芯态相对于 Ca 的亚芯态更局域化结果<sup>[10]</sup>.但在实验压力范围内, $\text{CaTiO}_3$  晶胞参数  $a$  和  $b$  汇集的趋势也不明朗(表 1).因此,采用不同的模型分析,结论是矛盾的,同时本次所得的实验数据也没有给出符合某一模型的确凿证据.

假设在静水压下  $\text{CaTiO}_3$  结构变化遵循离子半径重叠模型,那么在常温常压下  $\text{CaTiO}_3$  的  $V_{\text{Ca}}/V_{\text{Ti}} = 4.61$ ,当  $V_{\text{Ca}}/V_{\text{Ti}} = 5$  时,意味着  $\text{CaTiO}_3$  结构从正交晶系转变为立方晶系,即  $\Delta\omega(V_c, 5) \approx 0$ . 根据(1)式和  $d_{\text{Ca-O}} = \sqrt{2}d_{\text{Ti-O}}$ (图 1)得到,  $r_{\text{Ti}} - r_{\text{Ca}} + [(\sqrt{2} - 1)2] V_c^{1/3} \approx 0$ .  $r_{\text{Ti}}$  和  $r_{\text{Ca}}$  取 Shannon 离子半径( $r_{\text{Ca}} = 1.2628$ ,  $r_{\text{Ti}} = 0.605$ )<sup>[17]</sup>, 求出  $\text{CaTiO}_3$  转变为立方相时的临界体积  $V_c = 0.032041 \text{ nm}^3$ , 相应的体积压缩率  $\eta = (V_0 - 4V_c)/V_0 = 42\%$ <sup>[10]</sup>. 结合本实验的状态方程,可得出在压力值为 435 GPa 时,  $\text{CaTiO}_3$  的结构转变为立方晶系结构,同样根据 Ross 所得的状态方程<sup>[8]</sup>要在压力值为 515 GPa 时,  $\text{CaTiO}_3$  的结构才能转为立方晶系结构.而这种假设所得的压力值大于地心的压力值(361 GPa),意味着这种假设是不太可能成立的.即在静水压下  $\text{CaTiO}_3$  结构变化遵循离子半径重

叠模型的可能性不大.

近来, Magyari-Köpe 等<sup>[14]</sup>对整体参数法(GPM)进行修正.从修正的结果分析,可以得到一个简明有效的表达式

$$\frac{a}{b} = \text{tg}\left(\frac{\gamma_{\text{pc}}}{2}\right), \quad (5)$$

式中  $a$  和  $b$  为晶胞参数,  $\gamma_{\text{pc}}$  为赝立方角(pseudo-cubic angle),  $\gamma_{\text{pc}} = 90^\circ$  对应  $a = b$ .  $\gamma_{\text{pc}}$  与  $V_A/V_B$  成正比关系<sup>[9,14]</sup>. 结合实验数据,可得到  $\gamma_{\text{pc}}$  与压力的关系(图 5). 从图中可以看出,在 0—15.35 GPa 内  $\gamma_{\text{pc}}$  随压力的增加而减小,与 Ross 等<sup>[8]</sup>数据计算而得的结果相似(图 5 插入部分);在 18.57—44.53 GPa 内,  $\gamma_{\text{pc}}$  随压力有起伏的变化.但总体上,  $\gamma_{\text{pc}}$  有随压力增加而变小的趋势,即  $V_A/V_B$  随压力的增加而变小.结合八面体倾斜理论和整体参数法<sup>[9,12,13]</sup>表明在静水压下  $\text{CaTiO}_3$  结构的对称性应降低.

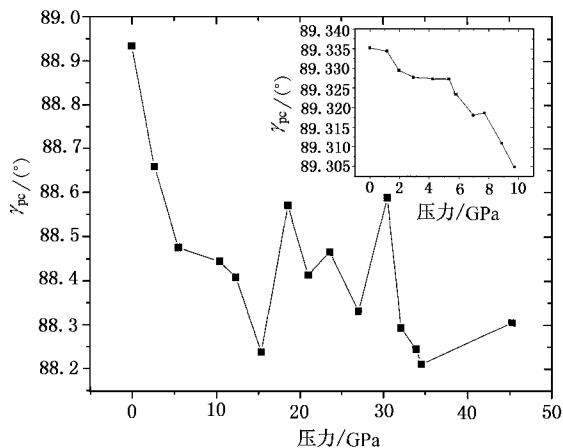


图 5  $\text{CaTiO}_3$  赝立方角  $\gamma_{\text{pc}}$  与压力的关系(图中插入部分由 Ross 等<sup>[8]</sup>数据计算而得)

## 6. 结 论

超高压下原位  $\text{CaTiO}_3$  结构的研究得出,在压力高达 44.53 GPa 时还没有发现相变的证据,一直为正交晶系的结构( $Pbnm$ ).在压力实验范围内晶胞参数  $a, b$  的压缩率相近且相对比较大,  $c$  的压缩率最小.样品的  $P$ - $V$  关系用 Murnaghan 状态方程表示,得到  $V_0 = 0.2245(6) \text{ nm}^3$  和  $K_0 = 222(9) \text{ GPa}$ .采用静水压下钙钛矿型结构变化的两种半经验模型,结合文中的实验数据,特别是赝立方角  $\gamma_{\text{pc}}$  与压力的关系,得出  $\text{CaTiO}_3$  结构的对称性随着压力的增加应降低.

进一步的深入研究,将在更高压力和更好分辨率的条件下进行,体系总能量极小值的从头计算<sup>[18]</sup>也在进行中.

本文在实验数据处理与分析中,得到了中国科学院高能物理研究所买买提依明的热情帮助,在此表示衷心感谢.

- [ 1 ] Duan P *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2061 ( in Chinese ) [ 段 莘等 2003 物理学报 **52** 2061 ]
- [ 2 ] Lu Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1520 ( in Chinese ) [ 鲁 毅等 2003 物理学报 **52** 1520 ]
- [ 3 ] Wang Z C and Karato S 1995 *Acta Geophys. Sin.* **38** 718 ( in Chinese ) [ 王子潮、唐户俊一郎 1995 地球物理学报 **38** 718 ]
- [ 4 ] Redfern S A T 1996 *J. Phys. : Cond. Mat.* **8** 8267
- [ 5 ] Kennedy B J, Howard C J and Chakoumakos B C 1999 *J. Phys. : Cond. Mat.* **11** 1479
- [ 6 ] Xiong D H, Ming L C and Manghni M H 1986 *Phys. Earth. Planet. Inte.* **43** 244
- [ 7 ] Gillet P, Guyot F, Price G D, Tournier B and Cleach A 1993 *Phys. Chem. Minerals.* **20** 159
- [ 8 ] Ross N L and Angel R J 1999 *Amer. Mineral.* **84** 277
- [ 9 ] Thomas N W 1996 *Acta Crystallogr. B* **52** 16
- Thomas N W 1998 *Acta Crystallogr. B* **54** 585
- [ 10 ] Magyari-Köpe B, Vitos L, Johansson B and Kollár J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 092103
- [ 11 ] Yamanaka T, Hirai N and Komatsu Y 2002 *Amer. Mineral.* **87** 1183
- [ 12 ] Glazer A M 1972 *Acta Crystallogr. B* **28** 3384
- [ 13 ] Woodward P M 1997 *Acta Crystallogr. B* **28** 32
- [ 14 ] Magyari-Köpe B, Vitos L, Johansson B and Kollár J 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 615
- [ 15 ] Magyari-Köpe B, Vitos L, Johansson B and Kollár J 2001 *Acta Crystallogr. B* **57** 491
- [ 16 ] Qin S, Becerro A I, Seifert F, Gottsamann J and Jiang J 2000 *J. Mater. Chem.* **10** 1609
- [ 17 ] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. A* **32** 751
- [ 18 ] Wang Y X *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 714

## Study of $\text{CaTiO}_3$ structure under high pressure<sup>\*</sup>

Wu Xiang<sup>1)</sup> Qin Shan<sup>2)</sup> Wu Zi-Yu<sup>1)†</sup> Dong Yu-Hui<sup>1)</sup> Liu Jing<sup>1)</sup> Li Xiao-Dong<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>( Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China )

<sup>2)</sup>( Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China )

( Received 17 June August 2003 ; revised manuscript received 4 November 2003 )

### Abstract

In situ high-pressure ( up to 44.53 GPa ) energy dispersive x-ray diffraction experiments have been carried out on  $\text{CaTiO}_3$  in a diamond anvil cell at room temperature by using synchrotron radiation. Experimental data show that the  $a$  and  $b$  axes have similar compressibilities with large variation, while the  $c$  axis is less compressible with increasing pressure. However, there is no evidence of any structural transformation in this pressure range. The isothermal  $P$ - $V$  equation of the state of  $\text{CaTiO}_3$  is fitted using the Murnaghan equation of state, which yields values of  $V_0 = 0.2245(6) \text{ nm}^3$  and  $K_0 = 222(9) \text{ GPa}$  assuming the pressure derivative  $K'_0 = 4$ . According to the relation of the pseudo-cubic angle  $\gamma_{pc}$  and pressure, the structure of  $\text{CaTiO}_3$  will reduce its symmetry under hydrostatic pressure.

**Keywords :**  $\text{CaTiO}_3$ , structure, high pressure, equation of state

**PACC :** 7000, 0570F

<sup>\*</sup> Supported by the National Natural Sciences Foundation of China ( Grant No.40272023 ) and the Outstanding Youth Fund of the National Natural Sciences Foundation of China ( Grant No.10125523 ).

<sup>†</sup> E-mail : wuzy@ihep.ac.cn ; Tel 010-88235996.