

相互作用能量参数对 $A(B_{1/2}^1 B_{1/2}^2)O_3$ 系统有序畴形成的影响

王 强 张 孝 文

清华大学材料科学与工程系

顾 秉 林

清华大学现代应用物理系

1988年11月7日收到

本文利用有序-无序相变理论讨论了 $A(B_{1/2}^1 B_{1/2}^2)O_3$ 系统中的有序-无序相变, 半定量地研究了在 $A(B_{1/2}^1 B_{1/2}^2)O_3$ 系统中相互作用能参数对形成 $B^1:B^2 = 1:1$ 有序畴的影响, 理论计算结果与实验结果基本一致.

一、引 言

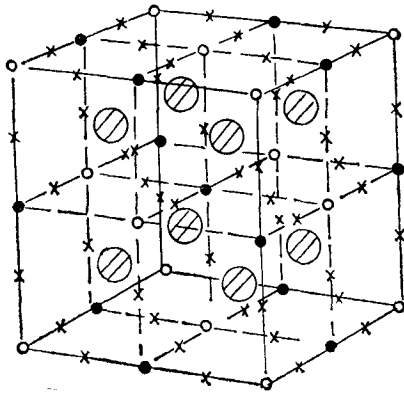
自从 Setter 和 Cross 明确指出, 在钙钛矿型结构的 $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 材料中, B 位上的离子呈有序的排列, 从而形成有序畴, 并被实验观察到以后^[1,2], 这种有序畴的研究受到了人们的重视, 其原因在于这种有序畴的形成对弛豫铁电体的介电常数特性有较大的影响. Setter 和 Cross 在大量工作的基础上, 进一步总结出在形成有序畴时系统处于平衡电荷状态的材料(如 $Pb^{2+}(Sc_{1/2}^{3+}Ta_{1/2})O_3$) 中有利于有序畴形成的 5 个判据^[2]: (1) $A(B^1 \times B^2)O_3$ 的钙钛矿型结构对有序的形成有利; (2) $B^1:B^2 = 1:1$ 的有序畴易形成; (3) B^1, B^2 离子的电荷相差越大, 越易形成有序排列; (4) B^1, B^2 离子的半径差越大, 越易形成有序; (5) A 位离子半径越小, 对 B 位离子形成有序排列越有利. 这 5 个判据为研究多元氧化物陶瓷系统的结构相变提供了一种工具. 但是, Setter 和 Cross 的判据只是经验性的, 为了进一步研究 B 位离子半径差和电荷差对有序畴形成的影响大小, 本文把虚晶格近似下的有序-无序相变模型应用到 $A(B^1 B^2)O_3$ 钙钛矿型结构材料中, 利用库仑静电能公式, 半定量地讨论了 B 位离子电荷差和半径差对静电相互作用能的影响, 进而对有序畴形成的影响. 理论计算结果与实验结果基本一致.

二、方 法

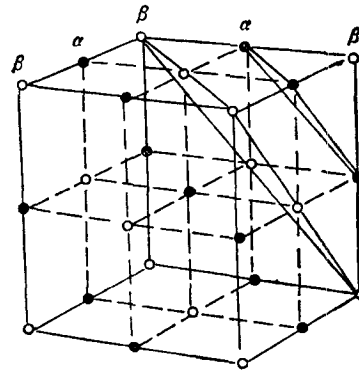
虚晶格近似下的有序-无序相变模型已被广泛应用于讨论金属合金相变^[3-14] 和半导体合金相变^[15]. 近期, Zunger 等人^[16] 又进一步完善了这种方法, 从开始就考虑了由于组份变化而导致的晶格畸变的影响, 把晶格畸变能引入到系统总自由能中, 对以前的相变

相图进行了修正。但是,当系统(如 $A(B_{1/2}^1B_{1/2}^2)O_3$) 形成有序畴,而其晶格畸变很小时^[17],自由能中的畸变能项可以作为微扰考虑,这样可以利用虚晶格近似下的有序-无序相变模型来给出该 $A(B^1B^2)O_3$ 系统的 1:1 有序畴的形成机制。

从实验观察发现,在 $A(B_{1/2}^1B_{1/2}^2)O_3$ 钙钛矿型结构材料中,当 B 位离子 B^1 和 B^2 呈 1:1 有序排列时,其排列形式如图 1^[1],沿 $\langle 111 \rangle$ 方向 B^1 和 B^2 离子相间呈层状有序排列,按此形式将晶格分为两套等价的相互套构的呈面心立方结构的子晶格 α 和 β 。定义在 α 和 β 子晶格的每一格点上, B^1 或 B^2 离子占据的几率为 P_K^α 和 P_L^β ($K, L = 1(B^1), 2(B^2)$); 定义 B^1 和 B^2 离子分别占据在 α 和 β 两互相套构的子晶格的两最近邻格点上的几率为 $P_{KL}^{\alpha\beta}$ 。



(a) $A(B^1B^2)O_3$ 钙钛矿型的晶体结构 ●代表 A 位离子; ●, ○分别代表 B 位的 B^1 和 B^2 离子; X 代表氧离子,呈简单立方结构



(b) 由 B 位离子构成的简单立方晶格分成 α, β 两套呈面心立方结构的子晶格

图 1

它们满足下列关系:

$$\begin{aligned} P_K^\alpha &= \sum_L P_{KL}^{\alpha\beta}, \quad P_L^\beta = \sum_K P_{KL}^{\alpha\beta}, \\ 1 &= \sum_{KL} P_{KL}^{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (1)$$

由 Kikuchi 方法^[18]可得系统自由能 F 和对几率 $P_{KL}^{\alpha\beta}$ 的算式

$$\begin{aligned} F &= E - TS \\ &= \frac{N}{2} \omega \sum_{KL} E_{KL} P_{KL}^{\alpha\beta} - NkT \left[(\omega - 1) \sum_K \mathcal{L}(P_K^\alpha) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\omega}{2} \sum_{KL} \mathcal{L}(P_{KL}^{\alpha\beta}) \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

这里 N 为系统中 B 位的总格点数; ω 为最近邻配位数; k 为波耳兹曼常数; E_{KL} 为最近邻 B 位离子之间的相互作用能; $\mathcal{L}(P) \equiv P(\ln P - 1)$ 。

$$P_{KL}^{\alpha\beta} = \frac{(P_K^\alpha P_L^\beta)^{5/6} \exp \left[-\frac{1}{kT} E_{KL} + \frac{1}{3} \frac{1}{kT} \mu_{\alpha KL} \right]}{\sum_{KL} (P_K^\alpha P_L^\beta)^{5/6} \exp \left[-\frac{1}{kT} E_{KL} + \frac{1}{3} \frac{1}{kT} \mu_{\alpha KL} \right]}. \quad (3)$$

这里 $\mu = \mu_{B^1} - \mu_{B^2}$ 为化学势; a_{KL} 为参数, 取 $a_{11} = 2, a_{12} = a_{21} = 1, a_{22} = 0$.

利用(1)和(3)式计算出 P_K^a 和 P_L^a , 定义长程序参量 M

$$M = \frac{1}{2} [|\langle P_1^a \rangle - \langle P_1^b \rangle| + |\langle P_2^a \rangle - \langle P_2^b \rangle|]. \quad (4)$$

$M=0$ 时, B 位离子 B^1 和 B^2 呈随机分布, 系统呈无序态, 从下面的短程序参量将看到, 当系统处于无序态时, B^1 和 B^2 离子的相关性很小; $M=1$ 时, B 位离子 B^1 和 B^2 呈完全有序分布, 系统呈最有序态, 相关性很强; $0 < M < 1$ 时, 在 α 和 β 子格子上, 既有 B^1 离子占据, 也有 B^2 离子占据, 只不过在 α 格子上 B^1 离子占据几率大于 B^2 离子占据几率, 在 β 格子上 B^2 离子占据几率大于 B^1 离子占据几率, 系统呈部分有序态, 相关性较强.

短程序参量 σ 定义如下^[19]:

$$P_{KL}^{a,b} = P_K^a P_L^b (1 + \sigma_{KL}). \quad (5)$$

$\sigma_{KL} > 0$ 时, K, L 标记的离子趋于呈近邻排列; $\sigma_{KL} = 0$ 时, K, L 标记的离子呈随机分布, 无相关性; $\sigma_{KL} < 0$ 时, K, L 标记的离子趋于呈分离排列. $M=0$ 时, σ_{KL} 一般不为零, 这意味着即使长程有序消失, 短程有序还是存在的, 不过这种有序的区域很小; 反之, 当 $\sigma_{KL} = 0$ 时, 离子呈随机分布, 系统呈无序状态, $M=0$. 有了上面的公式, 就可在给定的条件下计算出系统中离子的分布.

三、结 果

根据对几率近似可知, 当相互作用能参数满足 $\frac{1}{2}(E_{11} + E_{22}) - E_{12} > 0$ 时, 低温下

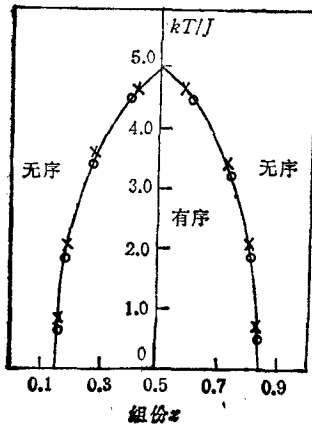


图2 $B_{1(1-\dots)}^1 B_{2\dots}^2$ 系统有序-无序相变的 $kT/J-x$ 相图 x 为 $E_{11} = J, E_{22} = J, E_{12} = E_{21} = -J$ 的情况; \circ 为 $E_{11} = \frac{1}{2}J, E_{22} = \frac{3}{2}J, E_{12} = E_{21} = -J$ 的情况

系统呈有序态; $\frac{1}{2}(E_{11} + E_{22}) - E_{12} < 0$ 时, 低温下系统呈相分离态. 实验结果表明, 低温下系统呈有序分布, 所以参数满足 $\frac{1}{2}(E_{11} + E_{22}) - E_{12} > 0$ 条件. 下面分两步讨论相互作用能参数. 首先, 根据传统理论定义相互作用能参数; 然后, 再利用库仑静电能公式进行计算.

B 位离子之间通过中间氧阴离子和 A 位阳离子而获得的等效相互作用能可定义如下: 当 B^1 和 B^1 离子排列成最近邻时, 其相互作用能为 $yJ (E_{11} = yJ)$; 当 B^2 和 B^2 离子排列成最近邻时, 其相互作用能为 $zJ (z > 0)$, 即 $E_{22} = zJ$; 当 B^1 和 B^2 离子排列成最近邻时, 其相互作用能为 $\epsilon J (\epsilon < 0)$, 即 $E_{12} = E_{21} = \epsilon J$, 它们满足关系

$$E_{11} + E_{22} - (E_{12} + E_{21}) = 4J. \quad (6)$$

为了讨论相互作用能参数对结果的影响, 选择两种情况:

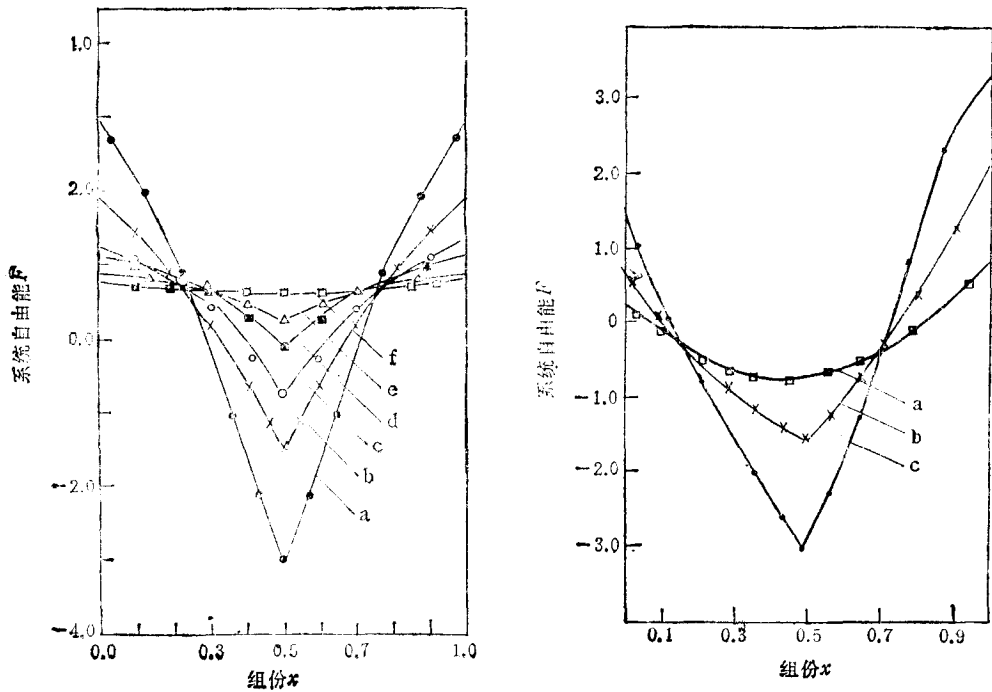
$$1) E_{11} = E_{22} = J, E_{12} = E_{21} = -J$$

(即 $y = z = 1, \epsilon = -1$);

$$2) E_{11} = \frac{1}{2} J, E_{22} = \frac{3}{2} J, E_{12} = E_{21} = -J$$

$$(即 y = 1/2, z = 3/2, \epsilon = -1). \tag{7}$$

从计算发现,在两种不同参数选择下,相图的变化不大,如图2,但自由能曲线有明显变化,如图3.从所得结果可知,当组份比为 Sc:Ta = 1:1 时,对应的M变化不大,但F的值在约化温度较高时有一定改变,这种变化不影响易在 Sc:Ta = 1:1 组份处形成有序畴的趋势.这就是说,在 Sc:Ta = 1:1 时,能量参数之间的关系对结果影响不大,影响大的是能量参数J本身的大小,这样就可基于由第1种参数选择下所得到的结果来讨论,当 Sc:Ta = 1:1 时, B位离子半径差和电荷差对有序形成的影响.首先分析第一种情况下的实验结果,如图3(a),由不同约化温度 kT/J 下自由能F随组份x的变化曲线可知,在系统呈无序之前的约化温度下,系统在 B¹:B² = 1:1 组份处的自由能最低.换言之,系统呈 B¹:B² = 1:1 的有序排列是稳定的.在 B¹:B² = 1:1 组份处,由(4)式计算出长程序参量M随约化温度的变化曲线,见图4.从图4可知,当 kT/J ≤ 2.0 时, M = 1, 系统处于完全的有序态; 2.0 ≤ kT/J ≤ 5.0 时, 0 < M < 1, 系统处于部分有序态; kT/J > 5.0 时, M = 0, 长程序消失,系统呈无序态.在同样的组份下,由(5)式计算出短程序参量随约化温度的变化曲线,见图5.由图5可知,当 kT/J ≤ 2.0 时, σ₁₁, σ₂₂, σ₁₂ 为0,



(a) 相互作用能参数取 $E_{11} = J, E_{22} = J, E_{12} = E_{21} = -J$ 时,在不同约化温度 kT/J 下, $B_{1(1-)}^1, B_{1(1-)}^2$ 系统自由能 F 与组份 x 之间的关系曲线 kT/J : a 为 1.0; b 为 2.0; c 为 3.0; d 为 4.0; e 为 5.0; f 为 6.0

(b) 相互作用能参数取 $E_{11} = \frac{1}{2} J, E_{22} = \frac{3}{2} J, E_{12} = E_{21} = -J$ 时,在不同约化温度 kT/J 下, $B_{1(1-)}^1, B_{1(1-)}^2$ 系统自由能 F 与组份 x 之间的关系曲线 kT/J : a 为 1.0; b 为 2.0; c 为 4.5

图 3

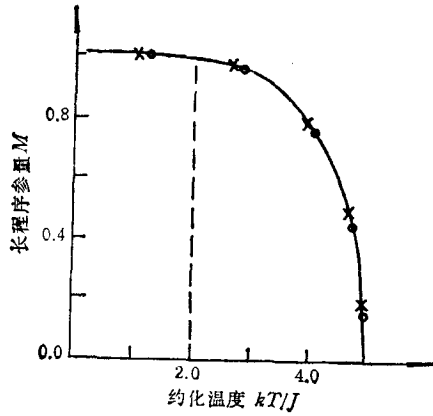


图4 在 $B^1:B^2 = 1:1$ 组份下,长程序参量 M 随约化温度 kT/J 的变化曲线 x 为 $E_{11} = E_{22} = J, E_{12} = E_{21} = -J$ 的情况; o 为 $E_{11} = \frac{1}{2}J, E_{22} = \frac{3}{2}J, E_{12} = E_{21} = -J$ 的情况

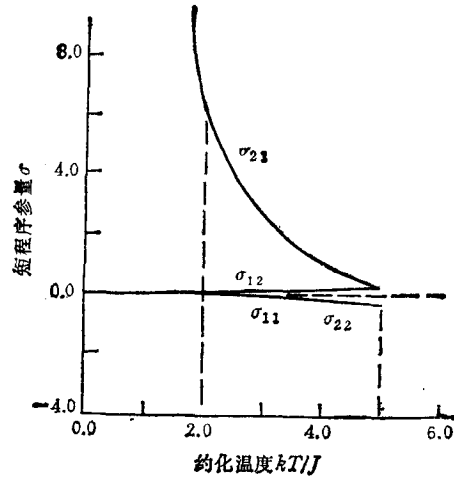


图5 $B^1:B^2 = 1:1$ 时,在 $E_{11} = E_{22} = J, E_{12} = E_{21} = -J$ 条件下,短程序参量 σ 随约化温度 kT/J 的变化曲线

而 $\sigma_{21} \gg 1$, 此时, B^1 离子趋于占据 β 格子, B^2 离子趋于占据 α 格子, 系统处于有序态; 在 $2.0 \leq kT/J \leq 5.0$ 区域内, σ_{21} 减小, 系统的有序度就减弱; 而在 $5.0 \leq kT/J$ 时, 近程相关性极弱, 系统处于无序状态. 分析图 2—5 后发现, 当 kT/J 大时, 系统有序度低, 当 kT/J 小时, 系统有序度高; 换言之, 同样的绝对温度 T 下, 当相互作用能 J 大时, 即 kT/J 小时, $B^1:B^2 = 1:1$ 的有序排列易形成, 并且有序度高. 而当相互作用能 J 小时, 即 kT/J 大时, $B^1:B^2 = 1:1$ 的有序排列不易形成, 即使形成, 有序度也是低的, 在实验上不易观察到. 以上讨论了 J 的作用. 下面由库仑静电能公式给出 J 与 B 位离子电荷差和半径差的关系, 从而把 B 位离子的半径差和电荷差与 B 位离子形成有序畴直接联系起来.

在 $A(B_{1/2}^1B_{1/2}^2)O$, 钙钛矿型结构的系统中, B^1 的价态为 $4-q$, B^2 为 $4+q$; r_{B^1O} , r_{B^1A} , $r_{B^1B^1}$ 和 $r_{B^1B^2}$ 分别表示 B^1 离子与近邻氧离子, A 位离子, B^1 离子和 B^2 离子之间的距离, 对 B^2 离子同样有, r_{B^2O} , r_{B^2A} , $r_{B^2B^2}$ 和 $r_{B^2B^1}$. 当 B^1 与 B^1 呈近邻排列时, 取走一个 B^1 离子, 能量变化为

$$\Delta E_{11} = J_{B^1O} - J_{B^1A} - J_{B^1B^1}, \quad (8)$$

式中 J 为库仑静电能. 同理, 当 B^2 与 B^2 呈近邻时, 取走一个 B^2 离子能量变化为

$$\Delta E_{22} = J_{B^2O} - J_{B^2A} - J_{B^2B^2}. \quad (9)$$

当 B^1 与 B^2 呈近邻时, 取走一个 B^1 离子时, 能量变化为

$$\Delta E_{12} = J_{B^1O} - J_{B^1A} - J_{B^1B^2}. \quad (10)$$

取走一个 B^2 离子时,

$$\Delta E_{21} = J_{B^2O} - J_{B^2A} - J_{B^2B^1}. \quad (11)$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta E_{11} + \Delta E_{22} - (\Delta E_{12} + \Delta E_{21}) &= 2J_{B^1B^2} - J_{B^1B^1} - J_{B^2B^2} \\ &= \frac{3g}{r} \left[q^2 + 8q \frac{\Delta r}{r} \right], \end{aligned} \quad (12)$$

式中 g 为静电常数, $r = r_{B^1B^2}$, $\Delta r = \frac{1}{2}(r_{B^1B^1} - r_{B^2B^2})$.

(6) 和 (12) 式的物理意义相同, 所以对比后可得

$$4J = \frac{3g}{r} \left[q^2 + 8q \frac{\Delta r}{r} \right]. \quad (13)$$

从 (13) 式可知, q 大时, 即电荷差大时, J 大, 从上面分析知, 形成有序容易, 与判据 (3) 符合; 如果 $q = 0$, 即 B 位离子都为 +4 价, 则不易形成有序; 当 $q \neq 0$ 时, Δr 越大, 形成有序也是容易的, 这与判据 (4) 符合, 但应注意的是 (13) 式中的 Δr 可以为负, 其意义是高价 B^2 离子的半径大于低价 B^1 离子的半径, 此时, 由 (13) 式推知, $|\Delta r|$ 越大时对有序畴形成并不是有利的, 这一推论还有待实验证实.

在此, 参数 J 的物理意义明确地表示出来, 它是有序排列形成的驱动力, J 越大, 驱动力越大, 越易形成有序排列; 对于无序系统, 这驱动力为零, 也就是说, B^1 , B^2 离子的电荷差和半径差越大, 可能对有序的形成越有利, 而差别越小, 呈无序态的可能性越大.

四、讨 论

本文基于最近邻近似的有序-无序相变模型讨论了 $A(B_{1/2}^{I_1}B_{1/2}^{I_2})O_3$ 系统中 $B^1:B^2=1:1$ 有序畴的形成机制, 以及其形成难易与其本身化合价和离子半径的关系, 得到了一些初步结果. 在有序-无序相变前后, 由于离子的排列发生了变化, 所以必然会引起一定的晶格畸变, 当畸变小时, 这样的畸变可以作为一种微扰处理, 它对结果影响不大, 但是, 当畸变较大时, 这样的影响就不能忽略, 所以在应用 (13) 式时必须小心, r 和 Δr 的选取首先应满足陶瓷学上的要求, 其次还应限制在畸变的微扰处理近似内. 除 B 位离子的 1:1 有序畴外, 在三元氧化物陶瓷系统中还发现其它种类的有序畴, 它们的研究不仅要用到最近邻相互作用, 还应考虑到次近邻相互作用. 有序-无序相变系统的 k 空间稳定性分析对于认识有序畴的形成机制也是很重要的.

- [1] N. Setter and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 4356.
- [2] N. Setter and L. E. Cross, *J. Mater. Sci.*, **15**(1980), 2478.
- [3] H. A. Bethe, *Proc. Roy. Soc. London*, **A150**(1935), 552.
- [4] H. A. Kramers and G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **60**(1941), 252; 263.
- [5] H. A. Bethe and J. G. Kirkood, *J. Chem. Phys.*, **7**(1939), 578.
- [6] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **65**(1944), 117.
- [7] B. Kaufman, *Phys. Rev.*, **76**(1949), 1232.
- [8] G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **79**(1950), 357.
- [9] Yin-Yuan Li, *J. Chem. Phys.*, **17**(1949), 447; *Phys. Rev.*, **76**(1949), 972.
- [10] C. N. Yang, *J. Chem. Phys.*, **13**(1945), 66.
- [11] C. N. Yang and Y.-Y. Li, *Chinese J. Phys.* **7**(1947), 59.
- [12] D. ter Haar, *J. Chem. Phys.*, **77**(1950), 721.
- [13] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, **18**(1950), 988.
- [14] J. M. Cowley, *Phys. Rev.*, **77**(1950), 669.
- [15] B. L. Gu, K. E. Newman and P. A. Fedders, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 9135.
- [16] A. A. Mbaye, L. G. Ferreira and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 49.
- [17] C. A. Randall, D. J. Barber, R. W. Whatmore and P. Groves, *J. Mater. Sci.*, **21**(1986), 4456.

- [18] R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.*, **60**(1974), 1071.
[19] M. A. Davidovich, B. Koiller, R. Osorio and M. O. Robbins, Preprint.

A STUDY ON ORDER-DISORDER TRANSITION OF $A(B_{1/2}^1 B_{1/2}^2)O_3$ SYSTEM

WANG QIANG ZHANG XIAO-WEN

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University

GU BING-LIN

Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University

(Received 7 November 1988)

ABSTRACT

In the paper, we use the theory of order-disorder transition to discuss this kind of transition in $A(B_{1/2}^1 B_{1/2}^2)O_3$ system. We point out that interaction energy parameter J plays an important role in the formation of ordered domain with $B:B=1:1$. In addition, the relation among the interaction, charge and size of the B-site ions is discussed. The results are in agreement with experiments reasonably.