

6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 的高温高压合成

谢亚飞^{1,2,3,4}, 姜昌国^{1,2,3,4}, 罗兴丽^{1,2,3,4}, 谭大勇^{1,2,3}, 肖万生^{1,2,3}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640;

3. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640;

4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 利用金刚石对顶砧高压装置, 结合显微激光双面加热技术, 对 BaGeO₃ 开展了高温高压实验研究。常温常压下赝硅灰石相的 BaGeO₃ 于 12 GPa 左右开始非晶化。进一步加压到 22 GPa 并对已完全非晶化的 BaGeO₃ 样品进行 (1 800 ± 200) K 的高温处理, 拉曼光谱显示其转变成一种未见报道的高压新相。在 0~17.4 GPa 压力范围对 BaGeO₃ 高压新相开展同步辐射 X 射线衍射测试, 其衍射谱可以用 6H 型六方钙钛矿相进行指标化, 并且卸压到常压时仍保持稳定。以 6H 型钙钛矿相为结构模型, 分别对 17.4 GPa 和常压下的 X 射线衍射谱进行 Rietveld 结构精修, 获得其结构参数。应用二阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合实验体积-压力数据, 得到其体弹模量 $K_0 = 150(2)$ GPa 和零压晶胞体积 $V_0 = 373.0(3)$ Å³。在实验研究的基础上, 对 6H 型钙钛矿相 BaGeO₃ 进行第一性原理理论计算, 所得不同压力下的晶格常数和体积数据与实验结果符合得很好, 状态方程参数 $K_0 = 153(1)$ GPa, $V_0 = 374.2(1)$ Å³。20.0 GPa 时计算的拉曼光谱也很好地描述了拉曼实验测量结果。研究结果补充了赝硅灰石相 BaGeO₃ 在更高温压条件下的结构相转变。6H 型钙钛矿相 BaGeO₃ 的获得为进一步表征该相的物理化学性质奠定了基础, 为开发高性能钙钛矿结构锆酸盐材料提供了可能性, 同时对于理解硅酸盐钙钛矿结构的相变规律及稳定性、地球下地幔物理化学性质及其变化等具有重要的指示意义。

关键词: BaGeO₃; 6H 型六方钙钛矿相; Rietveld 结构精修; 拉曼光谱; 高温高压

中图分类号: O521.2; P311.9

文献标识码: A

钙钛矿结构因具有宽广的元素容纳能力而被深入研究, 是探索具有各种优良物理化学性质的新材料、理解物质微观相互作用的重要结构模型^[1]。同时, 地球的下地幔主要由钙钛矿结构硅酸盐矿物组成^[2-3], 下地幔中一些其他元素以类质同象替代的方式进入硅酸盐钙钛矿晶格, 对其物理化学性质产生显著影响, 相关研究成为地球深部物质研究的重要内容^[4-5]。锆与硅为同族元素, 具有相似的物理化学性质, 锆酸盐常常作为硅酸盐的类似物开展研究^[6], 相关研究结果对于理解硅酸盐钙钛矿结构相变规律及其稳定性、地球下地幔物理化学性质及其变化等具有重要的指示意义^[4]。

常压下锆酸盐 (AGeO₃) 中的锆通常呈 +4 价态, 与 4 个氧配位形成 GeO₄ 四面体, 以链状或环状出现于晶格中。高压下锆酸盐转变为具有不同对称性 (如正交、立方、六方等) 的钙钛矿结构^[4, 7-10], 表现出与硅酸盐 (ASiO₃) 基本一致的结构和相变特征^[2, 3, 5, 11-13]。本研究以 BaGeO₃ 为样品, 对其开展高温高压结构和稳定性研究。

常温常压下, BaGeO₃ 与 CaSiO₃^[14] 及 SrGeO₃^[15] 等具有相同的赝硅灰石型结构 (C2/c, Z = 12), 其晶

* 收稿日期: 2021-03-29; 修回日期: 2021-04-14

基金项目: 国家自然科学基金 (41572030, 41372047); 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (XDB18010403)

作者简介: 谢亚飞 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压矿物学研究. E-mail: xieyafei@gig.ac.cn

通信作者: 肖万生 (1968—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压矿物学研究. E-mail: wsxiao@gig.ac.cn

格参数: $a = 13.178(10) \text{ \AA}$, $b = 7.626(6) \text{ \AA}$, $c = 11.670(9) \text{ \AA}$, $\beta = 111.638(8)^\circ$, $V = 1090.0(14) \text{ \AA}^3$ ^[16]。图 1(a) 为赝硅灰石型 BaGeO₃ 晶体结构示意图, 其结构特征为: 3 个 GeO₄ 四面体连接成 [Ge₃O₉]⁶⁻ 六元环, 并沿 ab 面呈层状排列, 层与层之间为 Ba²⁺ 离子层。常压下, 赝硅灰石结构 BaGeO₃ 在 1423 K 的高温下转变为正交相 ($P2_12_12_1$), 该高温正交相可快速淬火到常温保持^[17]。目前已有一些关于 BaGeO₃ 高温高压相变研究的报道: 在约 1.5 GPa、650~950 °C 的温压条件下, BaGeO₃ 由赝硅灰石结构 ($C2/c$) 转变为赝正交结构 ($P2_12_12_1$)^[18]; 在 2~6 GPa、750~930 °C 的温压条件下, BaGeO₃ 分解成 Ba₂GeO₄ 和 BaGe₂O₅^[19], 类似于 CaSiO₃、SrSiO₃ 的高温高压分解反应^[11, 20-21]; 在 9.5~12 GPa、650~850 °C 的条件下, 转变为 9R 型六方钙钛矿相; 在 9.5~12 GPa、950~1400 °C 的条件下转变为 4H 型六方钙钛矿相^[18]。在更高的压力下, BaGeO₃ 是否有新的结构相变还需要开展进一步的研究。

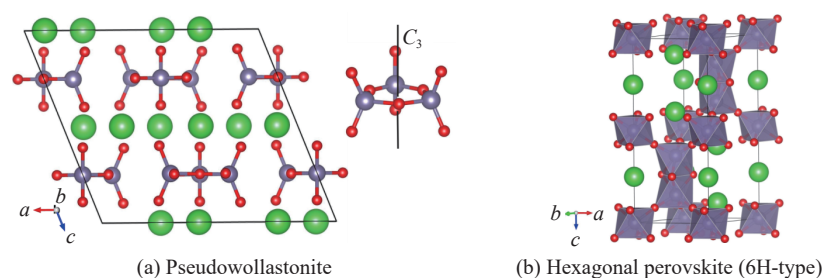


图 1 赝硅灰石结构 (a) 和 6H 型六方钙钛矿结构 (b) 示意图 (大绿球、中紫球、小红球分别代表 Ba、Ge、O 原子)

Fig. 1 Schematic of pseudowollastonite structure (a) and hexagonal perovskite (6H-type) structure (b) (Ba, Ge, O atoms are shown as big green, medium purple, small red spheres, respectively.)

ABO₃ 钙钛矿结构可大致分为立方型和六方型两大类, 其结构差异主要根据 AO₃ 原子层的不同堆积方式来描述, B 离子占据其 1/4 的八面体空隙位置。如果 AO₃ 层堆积方式是纯的立方 (c) 或六方 (h) 密堆积, 则分别形成 3C (ccc) 和 2H (hh) 钙钛矿结构^[22], 其结构中分别对应于 BO₆ 配位八面体共角顶和共面的连接方式^[23]。混合不同比例的立方和六方密堆积结构均属于六方钙钛矿结构, 如 4H (hchc)、6H (hcchcc)、9R (hhchhchc) 等。ABO₃ 钙钛矿结构化合物的容忍因子是预测其高压结构的重要参数。容忍因子的计算公式为 $t = (r_A + r_B) / [\sqrt{2}(r_B + r_O)]$, 其中 r 为离子半径^[24]。当容忍因子 $t \leq 1$ 时, 形成理想立方钙钛矿结构或其畸变低对称结构; 当 $t > 1$ 时, 通常形成各种六方钙钛矿结构, 且随着压力的增加, 六方钙钛矿有 2H → 9R → 4H → 6H → 3C 的相变序列^[5]。根据离子半径数据^[25], 计算得到钙钛矿结构的 SrSiO₃ 和 BaSiO₃ 的容忍因子分别为 1.12 和 1.18, 两者经过激光加温淬火后分别在 25 和 48.5 GPa 合成出 6H 型钙钛矿相, 并在低压时发生非晶化^[11-12]。钙钛矿结构 BaGeO₃ 的容忍因子为 1.10, 推测 BaGeO₃ 可在高压下转变为 6H 型钙钛矿相。本研究将探讨 BaGeO₃ 高压相的合成及其结构稳定性。

1 实验技术与理论计算方法

将分析纯 BaCO₃ 和 GeO₂ 分别放入恒温箱于 110 °C 干燥 8 h, 取样后按摩尔比 1 : 1.01 称量 (考虑到 GeO₂ 在高温条件下有少量挥发, 为此 GeO₂ 过量 1%), 充分混合研磨 1 h, 转入马弗炉。马弗炉的温度控制: 先以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C, 并保持 2 h; 再以 5 °C/min 的速率升至 1100 °C, 保持 2 h 后关闭电源, 自然降温到室温。拉曼光谱测试结果表明, 热处理后的样品为赝硅灰石结构 BaGeO₃。金刚石对顶砧 (Diamond anvil cell, DAC) 高压装置的压砧台面直径为 400 μm, T301 不锈钢片的预压厚度约为 40 μm, 样品腔直径为 120 μm。将合成的 BaGeO₃ 粉末样品压实后制成厚度约 20 μm、直径约 60 μm 的圆片放入样品腔中心, 并在腔内样品边上放入两颗红宝石颗粒作为压标^[26], 充入氩气 (Ar) 作为传压介质和隔热材料。采用显微激光双面加热技术对 DAC 装置样品腔内的样品进行高温处理, 应用黑体辐射公式拟合光谱仪接收到的样品热辐射, 获得样品加热温度。

拉曼光谱测试采用 Renishaw 2000 型显微共聚焦拉曼光谱仪。激光光源波长为 532 nm, 激光束经

20 倍长焦物镜聚焦到样品处的光斑直径约 2 μm 。样品的拉曼信号通过背散射方式收集。拉曼信号经 1800 lp/mm 光栅分光, 光谱分辨率约为 1 cm^{-1} 。采谱时间为 60 s, 测量范围为 $100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 。高压原位 X 射线衍射(XRD)实验在中国科学院高能物理研究所的同步辐射装置 4W2 线站开展。采用角度色散 XRD 技术, X 射线单色光波长 $\lambda = 0.6199\text{ \AA}$ 。衍射数据由 Pilatus 探测器收集, 样品到探测器的距离为 236.47 mm。利用 Fit2D 软件对采集的二维衍射图进行积分处理^[27]。采用 Peakfit 软件读取处理后衍射数据的峰位, 使用 Unitcell 软件计算晶格参数和晶胞体积^[28]。运用 GSAS- II 软件, 对常压和 17.4 GPa 压力下的粉末衍射谱进行 Rietveld 结构精修, 获得其原子坐标和键长参数^[29]。Birch-Murnaghan 状态方程参数由 EosFit7 程序拟合得到^[30]。

第一性原理计算在 Material Studio 软件的 CASTEP 计算模块中进行。运用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函的广义梯度近似(GGA)方法计算交换-关联能^[31]。赝势选择 OTFG 规范-守恒赝势, 截断能设置为 1320 eV, 第一布里渊区 k 点取样为 $5 \times 5 \times 2$ 网格。能量、最大力场、最大应力和最大位移分别设置为 $5.0 \times 10^{-6}\text{ eV/atom}$ 、 0.01 eV/\AA 、 0.02 GPa 和 $5.0 \times 10^{-4}\text{ \AA}$, 以确保收敛。

2 结果与讨论

2.1 BaGeO₃ 高压新相合成

以赝硅灰石结构 BaGeO₃ 为初始物, 通过高温高压实验合成高压新相, 并对高压新相开展原位高压拉曼光谱和同步辐射 XRD 探测。图 2(a) 为合成的赝硅灰石结构 BaGeO₃ 初始样品的常温常压拉曼光谱。可以看出, 在 $100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, BaGeO₃ 出现 11 个强度不等的拉曼峰, 其波数分别为 123、141、195、248、283、316、354、469、734、801 和 813 cm^{-1} , 少于理论计算的 42 个拉曼振动模(不可约表示: $\Gamma_{\text{Raman}} = 20A_g + 22B_g$)。该测试结果与文献 [16] 报道的结果一致。

图 2(b) 和图 2(c) 为 BaGeO₃ 在常温高压下的代表性拉曼光谱。常温高压条件下, 随着压力增加, BaGeO₃ 原有的 11 个拉曼尖峰不断向高波数方向移动, 同时强度不断减弱; 压至 11.6 GPa 时, 仅有 5 个拉曼尖峰, 分别为 292、314、482、859 和 880 cm^{-1} , 同时在 586 和 814 cm^{-1} 处出现 2 个新的拉曼宽峰; 继续增加压力到 22.1 GPa, 原来的所有拉曼尖峰完全消失, 仅有 3 个拉曼宽峰, 其波数分别为 348、630 和 788 cm^{-1} 。拉曼光谱随压力的变化表明, 随着压力的增加, 赝硅灰石结构 BaGeO₃ 晶体从 12 GPa 开始出现非晶化, 在 22 GPa 左右完全处于非晶态。BaGeO₃ 常压相这一压致相变现象与赝硅灰石结构 SrGeO₃ 和 CaSiO₃ 分别在 10 和 22 GPa 的压致非晶化现象^[32-33] 一致。

在 22.1 GPa, 对非晶化后的 BaGeO₃ 样品进行双面激光加热处理, 处理温度为 $(1800 \pm 200)\text{ K}$ 。图 2(d) 为加热后样品的拉曼光谱, 腔体内压力下降到 21.4 GPa, 整个拉曼光谱的背底降低, 非晶相的 3 个拉曼宽峰完全消失, 出现 9 个新的拉曼尖峰, 包括 1 个强峰(743 cm^{-1}) 和 8 个弱峰(142、152、168、226、397、429、465 和 552 cm^{-1})。这说明高压下非晶化的 BaGeO₃ 经高温处理后转变成新的结晶相。最强峰的波数(743 cm^{-1}) 显著低于赝硅石结构 BaGeO₃ 在 12 GPa 时的最强峰(859 cm^{-1}), 也较 22 GPa 时非晶化

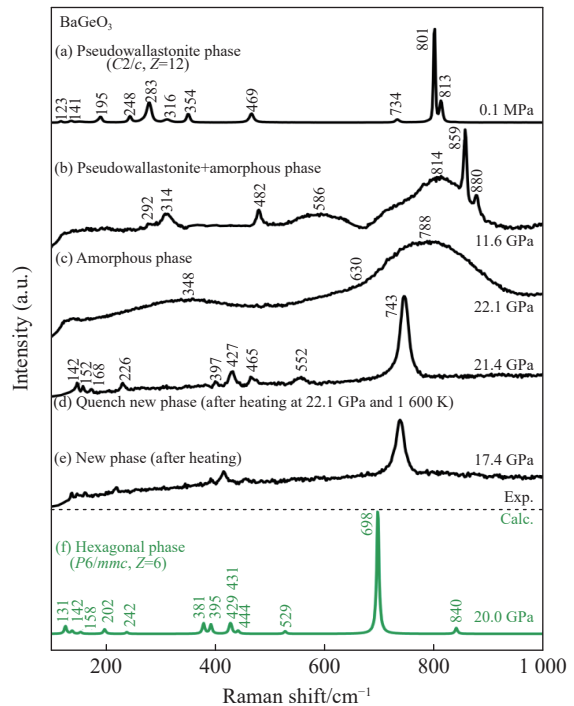


图 2 BaGeO₃ 高压新相合成过程中代表性拉曼光谱与计算拉曼光谱

Fig. 2 Representative Raman spectra and calculated Raman spectra in the synthesis process of new high pressure phase BaGeO₃

BaGeO₃ 宽峰中心位置 (788 cm⁻¹) 更低, 很可能反映了合成的 BaGeO₃ 高压新相中 Ge 的配位数发生了变化。卸压过程中, 除最强峰外, 8 个弱峰的程度明显降低, 且变得很难分辨, 即使增加采样时间, 弱峰信号也没有明显改善。图 2(e) 为卸压至 17.4 GPa 时再经激光加热后的拉曼光谱, 可见弱峰仍难以分辨。为了对该高压结构进行有效表征, 采用同步辐射 XRD 技术对新相结构进行进一步表征。

图 3 为从 17.4 GPa 卸压至常压时不同压力下的代表性同步辐射 XRD 谱。从图 3 中可以看出, 高压新相具有相对较少的衍射峰, 表明新相具有较高的对称性。随着压力从 17.4 GPa 降至常压, 除了传压介质氩 (Ar) 的衍射峰向低角度快速移动并在约 1 GPa 消失之外, 新相的整个衍射谱保持初始衍射谱模式不变, 反映出 BaGeO₃ 高压新相卸至常压时并不发生相变。Shimizu 等^[18] 在 9.5~12 GPa 压力下高温处理 BaGeO₃ 样品后得到 9R 型和 4H 型钙钛矿结构 BaGeO₃, 根据 ABO₃ 钙钛矿结构随压力的相变规律, 可以推测合成的高压新相很可能为 6H 型钙钛矿结构 ($P6_3/mmc, Z=6$)。为此, 对照 6H 型钙钛矿结构 BaTiO₃、SrSiO₃、BaSiO₃ 等的衍射结果, 对合成的 BaGeO₃ 高压新相的衍射谱进行指标化, 结果见图 3。可见, 对于 17.4 GPa 和 0.1 MPa 衍射谱, 除归属于传压介质 Ar ($Fm\bar{3}m, Z=4$) 的各峰外, 其他衍射峰均可指标化为 6H 型钙钛矿结构。由此得出结论, BaGeO₃ 经高温处理后于 17~22 GPa 转变成 6H 型钙钛矿结构。

2.2 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 的结构精修和计算拉曼光谱

以 6H 型六方钙钛矿相 BaTiO₃ 的晶格参数和原子坐标为初始值, 应用 EXPGUI-GSAS 软件, 对 6H 型钙钛矿相 BaGeO₃ 的常压和 17.4 GPa 衍射谱进行 Rietveld 结构精修。图 4 和表 1 分别为精修后的结果和对应的结构参数。图 4 显示除传压介质 Ar 的衍射峰之外, 6H 型钙钛矿相 BaGeO₃ 的实验曲线 (黑色点划线) 与 GSAS 计算曲线 (红色实线) 完全吻合, 误差曲线平整 (黑色细实线)。常压谱和 17.4 GPa 谱的精修误差因子分别为 $R_p = 0.84\%$, $R_{wp} = 1.18\%$ 和 $R_p = 1.28\%$, $R_{wp} = 1.80\%$ 。精修结果显示, 常压和 17.4 GPa 下的晶格常数和晶胞体积分别为 $a = 5.6074(3) \text{ \AA}$, $c = 13.680(1) \text{ \AA}$, $V = 372.50(3) \text{ \AA}^3$, 以及 $a = 5.4311(5) \text{ \AA}$, $c = 13.295(3) \text{ \AA}$,

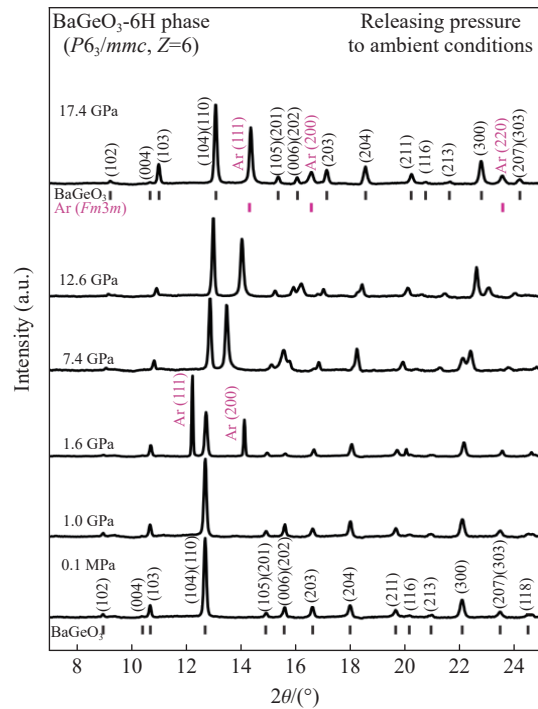


图 3 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 在卸压过程中的代表性 XRD 谱

Fig. 3 Representative XRD patterns of hexagonal perovskite phase BaGeO₃ (6H-type) on decompression

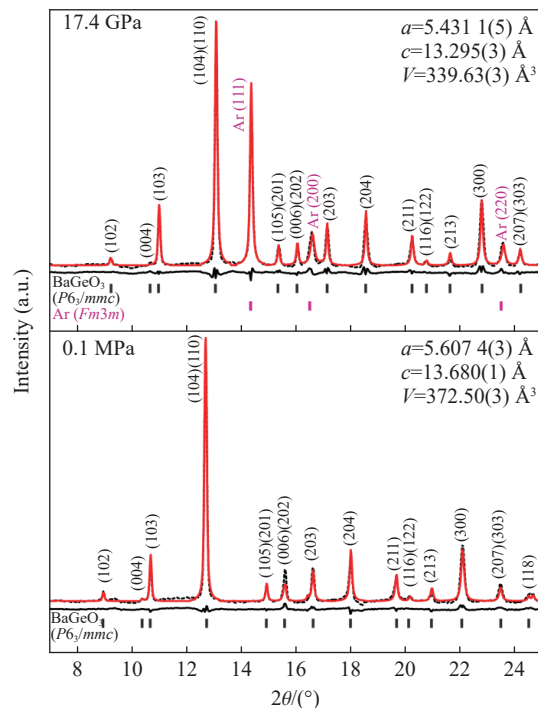


图 4 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 在常压和 17.4 GPa 的 Rietveld 结构精修图

Fig. 4 Rietveld refinement XRD patterns of hexagonal perovskite phase BaGeO₃ (6H-type) at ambient pressure and 17.4 GPa

$V = 339.63(3) \text{ \AA}^3$ 。精修后的原子坐标和 Ge—O 键长参数见表 1, 精修结果显示, 常压和 17.4 GPa 下的 Ge1—O2 键长、Ge2—O1 键长、Ge2—O2 键长分别为 2.088(17) Å、2.075(15) Å、1.808(14) Å 和 1.837(19) Å、1.835(17) Å、1.961(16) Å。

基于 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 的晶格参数和结构参数, 运用第一性原理理论计算得到其在 20.0 GPa 时的拉曼光谱。表 2 为 6H 型钙钛矿相 BaGeO₃ 的拉曼光谱计算结果, 其不可约表示: $\Gamma_{\text{Raman}} = 5A_{1g} + 6E_{1g} + 8E_{2g}$ 。在 19 个拉曼振动模中, 13 个振动模具有一定的拉曼强度(见图 2(f)), 分别为 131、142、158、202、242、381、395、429、431、444、529、698 和 840 cm⁻¹。对比 21.4 GPa 的实验拉曼光谱, 发现尽管计算和实验光谱的拉曼峰在位置上存在一定的波数差, 但总体上看计算和实验得到的两套拉曼光谱具有相似的拉曼峰模式。拉曼光谱计算结果进一步佐证了高温高压实验合成的 BaGeO₃ 高压新相为 6H 型六方钙钛矿相。

表 1 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 在常压和 17.4 GPa 的结构参数

Table 1 Structural parameters of hexagonal perovskite phase BaGeO₃ (6H-type) at ambient pressure and 17.4 GPa

Structural parameters at 17.4 GPa					Structural parameters at 0.1 MPa				
Atom	Site	x	y	z	Atom	Site	x	y	z
Ba1	2b	0	0	0.2500	Ba1	2b	0	0	0.2500
Ba2	4f	0.3333	0.6667	0.0896(5)	Ba2	4f	0.3333	0.6667	0.0930(5)
Ge1	2a	0	0	0	Ge1	2a	0	0	0
Ge2	4f	0.3333	0.6667	0.8392(5)	Ge2	4f	0.3333	0.6667	0.8427(5)
O1	6h	0.5178(27)	0.0360(5)	0.2500	O1	6h	0.4976(23)	-0.0050(5)	0.2500
O2	12k	0.8342(27)	0.6680(5)	0.0730(5)	O2	12k	0.8140(23)	0.6280	0.0765
Bond lengths at 17.4 GPa/Å					Bond lengths at 0.1 MPa/Å				
Ge1—O2	Ge2—O2	Ge2—O1			Ge1—O2	Ge2—O2	Ge2—O1		
1.837(19) × 6	1.961(16) × 3	1.835(17) × 3			2.088(17) × 6	1.808(14) × 3	2.075(15) × 3		

Note: Numbers in parentheses indicate standard deviation.

表 2 计算得到的 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 在 20.0 GPa 下的拉曼振动模

Table 2 Calculated Raman vibrational modes of hexagonal perovskite phase BaGeO₃ (6H-type) at 20.0 GPa cm⁻¹

E_{2g}	E_{1g}	A_{1g}	E_{2g}	E_{1g}	E_{2g}	E_{2g}	E_{1g}	A_{1g}	E_{1g}
88	131	142	158	202	213	242	264	381	395
E_{2g}	E_{2g}	E_{1g}	A_{1g}	E_{2g}	E_{2g}	E_{1g}	A_{1g}	A_{1g}	
399	429	431	444	529	576	578	698	840	

Rietveld 结构精修和拉曼光谱计算证实, 在 22.1 GPa、(1 800 ± 200) K 的温压条件下, 本实验合成的高压新相为 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃, 符合容忍因子的预测, 晶体结构如图 1(b) 所示。A—O 键比 B—O 键更易压缩, ABO₃ 钙钛矿结构的容忍因子随着压力的增加而有所下降。常压矽灰石结构的 SrSiO₃ 和 BaSiO₃ 分别在 25 和 48.5 GPa 转变为 6H 型钙钛矿相^[11-12], 在 37.8 和 141 GPa 转变为立方钙钛矿相结构^[5, 13]。推测 BaGeO₃ 在更高压力条件下由 6H 型钙钛矿相转变为立方钙钛矿相。

2.3 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 的结构稳定性

为了探讨 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 的结构稳定性, 运用 Peakfit 软件读取了所有卸压数据的衍射峰, 并用 Unitcell 软件计算晶面间距和晶胞参数。图 5 所示的 6H 型钙钛矿相 BaGeO₃ 的晶面间距和晶轴与压力的关系显示, 随着压力的降低, 所有晶面和晶轴都呈现连续的线性变化。拟合 a 轴和 c 轴与压力的变化关系, 获得 a 、 c 轴的平均变化速率分别为 0.0102 和 0.0237 Å/GPa, 即卸压过程中晶体在 c 轴方向的伸缩速率是 a 轴的 2 倍多。

利用 XRD 实验和第一性原理理论计算得到 6H 型钙钛矿相 BaGeO₃ 的晶胞体积随压力的变化关系, 见图 6。实验和计算得到的相同压力下的晶胞体积非常接近, 最大体积差不超过 0.5%。运用二阶 Birch-Murnaghan 状态方程(EOS)拟合 6H 型钙钛矿相 BaGeO₃ 的压力-体积(p - V)数据。压力导数 K_0' 固定为 4, 拟合结果见图 6。由实验数据拟合得到的体弹模量 K_0 和零压晶胞体积 V_0 分别为 150(2) GPa 和 373.0(3) Å³, 相应的计算结果分别为 153(1) GPa 和 374.2(1) Å³, 两者非常接近。不同于硅酸盐(如 SrSiO₃ 和 BaSiO₃)在形成 6H 型钙钛矿相后卸压至低压后发生非晶化^[11-12], BaGeO₃ 在形成 6H 型钙钛矿相后卸压至常压时仍能保持。6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 样品的合成和常压保持稳定的认识为以后开展其物理化学性质测试、开发高性能钙钛矿结构锆酸盐材料提供了可能性。

3 结 论

常温常压下赝硅灰石相的 BaGeO₃ 于 12 GPa 左右开始非晶化, 进一步加压到 22 GPa 并对已完全非晶化的 BaGeO₃ 样品进行 (1 800 ± 200) K 的高温处理, 得到了 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃。在 0~17.4 GPa 压力范围对 6H 型钙钛矿相 BaGeO₃ 开展同步辐射 XRD 测试, 卸压到常压时仍保持稳定。对 17.4 GPa 和 0.1 MPa 衍射谱进行 Rietveld 结构精修, 获得其结构参数。应用二阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合实验和计算得到的压力-体积数据, 得到的体弹模量分别为 150(2) GPa 和 153(1) GPa, 零压晶胞体积分别为 373.0(3) Å³ 和 374.2(1) Å³。研究结果在 9R 型和 4H 型六方钙钛矿相的基础上补充了 6H 型六方钙钛矿结构, 该相在常压稳定存在, 为进一步表征该相的物理化学性质奠定了基础, 为开发高性能的钙钛矿结构锆酸盐材料提供了可能性, 同时对于理解硅酸盐钙钛矿结构的相变规律及其稳定性、地球下地幔物理化学性质及其变化等具有重要的指示意义。

参考文献:

- [1] MIZOGUCHI H, KAMIYA T, MATSUISHI S, et al. A germanate transparent conductive oxide [J]. Nature Communications, 2011, 2: 470.
- [2] HORIUCHI H, ITO E, WEIDNER D J. Perovskite-type MgSiO₃: single-crystal X-ray diffraction study [J]. American Mineralogist, 1987, 72(3/4): 357-360.
- [3] MAO H K, CHEN L C, HEMLEY R J, et al. Stability and equation of state of CaSiO₃-perovskite to 134 GPa [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1989, 94(B12): 17889-17894.
- [4] XIAO W S, TAN D Y, ZHOU W, et al. A new cubic perovskite in PbGeO₃ at high pressures [J]. American Mineralogist, 2012, 97(7): 1193-1198.

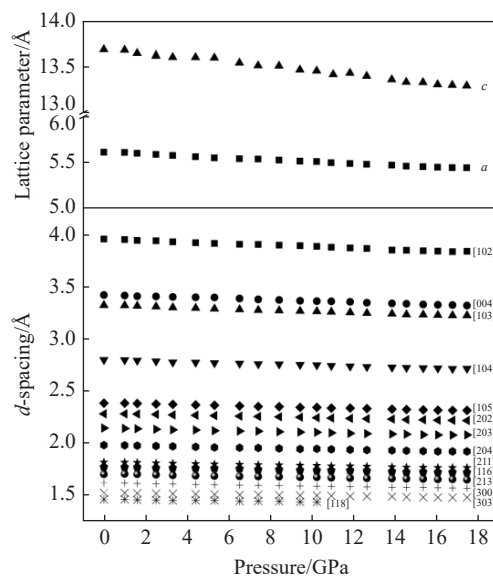


图 5 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 的晶面间距和晶轴与压力的关系

Fig. 5 Pressure dependence of d -spacing, a -axis and c -axis of hexagonal perovskite phase BaGeO₃ (6H-type)

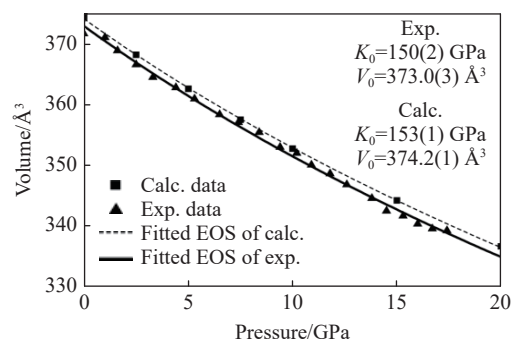


图 6 实验和计算得到的 6H 型六方钙钛矿相 BaGeO₃ 的体积-压力关系

Fig. 6 Experimental and calculated p - V relationship of hexagonal perovskite phase BaGeO₃ (6H-type)

- [5] XIAO W S, TAN D Y, ZHOU W, et al. Cubic perovskite polymorph of strontium metasilicate at high pressures [J]. *American Mineralogist*, 2013, 98(11/12): 2096–2104.
- [6] GIBBS G V, BOISEN M B, HILL F C, et al. SiO and GeO bonded interactions as inferred from the bond critical point properties of electron density distributions [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1998, 25(8): 574–584.
- [7] AKAOGI M, KOJITANI H, YUSA H, et al. High-pressure transitions and thermochemistry of MGeO₃ (M = Mg, Zn and Sr) and Sr-silicates: systematics in enthalpies of formation of A²⁺B⁴⁺O₃ perovskites [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2005, 32(8/9): 603–613.
- [8] NAKATSUKA A, ARIMA H, OHTAKA O, et al. Crystal structure of SrGeO₃ in the high-pressure perovskite-type phase [J]. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2015, 71(5): 502–504.
- [9] ROSS N L, ANGEL R J. Compression of CaTiO₃ and CaGeO₃ perovskites [J]. *American Mineralogist*, 1999, 84(3): 277–281.
- [10] RUNGE C E, KUBO A, KIEFER B, et al. Equation of state of MgGeO₃ perovskite to 65 GPa: comparison with the post-perovskite phase [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2006, 33(10): 699–709.
- [11] YUSA H, AKAOGI M, SATA N, et al. Letter: unquenchable hexagonal perovskite in high-pressure polymorphs of strontium silicates [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(5/6): 1017–1020.
- [12] YUSA H, SATA N, OHISHI Y. Rhombohedral (9R) and hexagonal (6H) perovskites in barium silicates under high pressure [J]. *American Mineralogist*, 2007, 92(4): 648–654.
- [13] HIRAMATSU H, YUSA H, IGARASHI R, et al. An exceptionally narrow band-gap (~4 eV) silicate predicted in the cubic perovskite structure: BaSiO₃ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(17): 10535–10542.
- [14] YANG H X, PREWITT C T. Crystal structure and compressibility of a two-layer polytype of pseudowollastonite (CaSiO₃) [J]. *American Mineralogist*, 1999, 84(11/12): 1902–1905.
- [15] NISHI F. Strontium metagermanate, SrGeO₃ [J]. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1997, 53(4): 399–401.
- [16] WAN S M, ZENG Y, YAO Y N, et al. BaGeO₃: a mid-IR transparent crystal with superstrong raman response [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(6): 3542–3545.
- [17] GSPAN C, KAHLENBERG V, KOTHLEITNER G, et al. Atomic and domain structure of the low-temperature phase of barium metagermanate (BaGeO₃) [J]. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 2006, 62(6): 1002–1009.
- [18] SHIMIZU Y, SYONO Y, AKIMOTO S. High-pressure transformations in SrGeO₃, SrSiO₃, BaGeO₃, and BaSiO₃ [J]. *High Temperatures-High Pressures*, 1970, 2(1): 113–120.
- [19] OZIMA M, SUSAKI J I, AKIMOTO S I, et al. The system BaO-GeO₂ at high pressures and temperatures, with special reference to high-pressure transformations in BaGeO₃, BaGe₂O₅, and Ba₂Ge₅O₁₂ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, 44(3): 307–317.
- [20] GASPARIK T, WOLF K, SMITH C M. Experimental determination of phase relations in the CaSiO₃ system from 8 to 15 GPa [J]. *American Mineralogist*, 1994, 79(11/12): 1219–1222.
- [21] AKAOGI M, YANO M, TEJIMA Y, et al. High-pressure transitions of diopside and wollastonite: phase equilibria and thermochemistry of CaMgSi₂O₆, CaSiO₃ and CaSi₂O₅-CaTiSiO₅ system [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2004, 143/144: 145–156.
- [22] KATZ L, WARD R. Structure relations in mixed metal oxides [J]. *Inorganic Chemistry*, 1964, 3(2): 205–211.
- [23] CHENG J G, ALONSO J A, SUARD E, et al. A new perovskite polytype in the high-pressure sequence of BaIrO₃ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(21): 7461–7469.
- [24] SASAKI S, PREWITT C T, LIEBERMANN R C. The crystal structure of CaGeO₃ perovskite and the crystal chemistry of the GdFeO₃-type perovskites [J]. *American Mineralogist*, 1983, 68(11/12): 1189–1198.
- [25] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 1976, 32(5): 751–767.
- [26] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1986, 91(B5): 4673–4676.
- [27] HAMMERSLEY A P, SVENSSON S O, HANFLAND M, et al. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan [J]. *High Pressure Research*, 1996, 14(4/6): 235–248.
- [28] HOLLAND T J B, REDFERN S A T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics [J]. *Mineralogical Magazine*, 1997, 61(404): 65–77.
- [29] TOBY B H, VON DREELE R B. GSAS - II : the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2013, 46(2): 544–549.

- [30] GONZALEZ-PLATAS J, ALVARO M, NESTOLA F, et al. EosFit7-GUI: a new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2016, 49(4): 1377–1382.
- [31] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [32] LIN C C, SHEN P Y. Pressure-induced metastable phase transformations of calcium metasilicate (CaSiO₃): a Raman spectroscopic study [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 182: 508–519.
- [33] KRONBO C H, MENESCARDI F, CERESOLI D, et al. High pressure structure studies of three SrGeO₃ polymorphs: amorphization under pressure [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 855: 157419.

Synthesis of 6H-Type Hexagonal Perovskite Phase of BaGeO₃ at High Temperature and High Pressure

XIE Yafei^{1,2,3,4}, JIANG Changguo^{1,2,3,4}, LUO Xingli^{1,2,3,4}, TAN Dayong^{1,2,3}, XIAO Wansheng^{1,2,3}

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, Guangdong, China;

3. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, Guangdong, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Barium germanate (BaGeO₃) was studied using double-sided laser-heating diamond anvil cell (LHDAC). At ambient conditions, BaGeO₃ has a pseudowollastonite structure. At about 12 GPa, BaGeO₃ crystal begin to translate into an amorphous phase. The amorphous BaGeO₃ was further pressurized to about 22 GPa and then heated at (1800 ± 200) K conditions. Raman spectra shows the amorphous BaGeO₃ transforms into a new high pressure phase, which has not been reported so far. The new high pressure phase of BaGeO₃ was further measured with the synchrotron radiation X-ray diffraction in the pressure ranges of 0–17.4 GPa. The diffraction patterns can be indexed with a 6H-type hexagonal perovskite structure and this structure remained stable as the pressure unloading to ambient pressure. In order to obtain the structural parameters of the new high pressure phase of BaGeO₃, the X-ray diffraction patterns of 17.4 GPa and ambient pressure were refined with a model structure of 6H-type perovskite using the Rietveld method. The experimental pressure-volume data was fitted with the second-order Birch-Murnaghan equation of state, and obtained the volume bulk modulus and zero-pressure unit-cell volume are $K_0 = 150(2)$ GPa and $V_0 = 373.0(3)$ Å³ respectively. On the basis of the experimental results in this study, we also carried out the first-principle theoretical calculation on the 6H-type perovskite BaGeO₃. The calculated lattice constants and volume with the corresponding pressures are good agreement with the experimental results. Furthermore, the calculated volume bulk modulus and zero-pressure unit-cell volume are $K_0 = 153(1)$ GPa, $V_0 = 374.2(1)$ Å³ respectively. The calculated Raman spectra at 20.0 GPa is also well consistent with the experimental results. This study not only complements the structural phase transition of pseudowollastonite BaGeO₃ at high temperature and high pressure, but also builds a solid foundation for further characterizing the physical and chemical properties of pseudowollastonite BaGeO₃, and gives a chance to develop the perovskite structured germanate functional materials. In addition, this study has an important indicative significance for us to understand the phase transition rule and stability of silicate perovskite, the physical and chemical properties and changes of Earth's lower mantle.

Keywords: BaGeO₃; 6H-type hexagonal perovskite phase; Rietveld structure refinement; Raman spectra; high temperature and high pressure