

CeO₂ 高压下的结构相变及热力学性质*

王 艳, 陈南迪, 胡翠娥, 曾召益
(重庆师范大学 物理与电子工程学院, 重庆 401331)

摘要:【目的】研究 CeO₂ 在高压下的结构相变及热学性质。【方法】采用第一性原理计算及准谐德拜模型。【结果】发现 CeO₂ 由 fcc 结构到 PbCl₂ 结构的相变压强为 37.3 GPa, 并得到了物态方程、热胀系数、热容、Grüneisen 参数、德拜温度等。【结论】成功预测了 CeO₂ 的相变压, 及两种结构在高温高压下的热力学性质。

关键词: 氧化铈; 密度泛函理论; 相变; 高压

中图分类号: O641; O649

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2019)05-0130-05

CeO₂ 作为一种稀土氧化物, 因具有优异的氧化还原性能而被广泛应用于催化和燃料电池等领域。同时由于具有高介电常数, CeO₂ 也是微电子应用的潜在材料。近年来, CeO₂ 已经被广泛的应用于汽车尾气净化催化剂、电子陶瓷、紫外吸收材料、燃料电池、稀土高分子、半导体器件制作、耐辐射玻璃、发光材料等。作为一种典型的具有萤石结构的非磁稀土氧化物, CeO₂ 具有较好的储氧能力和释氧能力, 因此成为极具应用前景的催化材料和高温氧敏材料。目前对 CeO₂ 强关联体系的 4f 电子结构、热学性质、表面态以及它在晶体中的合成、晶体掺杂、和作为催化剂的应用等方面已有了较多的实验和理论研究, 但对 CeO₂ 晶体结构相变压的研究还存在较多的争议。

1987年, Kourouklis 等人^[1]用金刚石砧室高压拉曼光谱研究了萤石结构的 CeO₂, 发现在 31 GPa 附近, 出现了 6 个新的拉曼峰, 通过对比发现它的高压相为 PbCl₂ 型结构。随后在 X 射线衍射实验中证实, CeO₂ 在高压下的稳定结构为 PbCl₂ 型结构^[2-3], 2006 年, Mehrotra 等人^[4]用第一性原理理论推导得到的 fcc-PbCl₂ 结构的相变压强为 47 GPa, 这与实验得出的相变压强存在有一定的误差。本文将就 CeO₂ 在压力下 fcc-PbCl₂ 结构的相变情况和热力学性质进行研究讨论。

1 计算过程

采用的是目前应用极为广泛且具有较高精度的 VASP 程序来进行计算。在计算中采用 PAW (Projector augmented wave) 方法; 交换关联能选择的是 GGA (Generalized gradient approximation) 近似下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 形式, 并考虑了强关联体系下的库伦校正, 对 Ce 原子轨道进行 GGA+U 计算; 为获得准确的结果, 计算中对 fcc 和 α-PbCl₂ 两种结构分别采用了 13×13×13 和 9×13×7 Monkhorst Pack 网格, 平面波截断能分别取为 500 eV 和 550 eV, 为了保证计算的精度使得总能的收敛精度达到每原子 10⁻⁶ eV。本文利用准谐德拜模型计算热力学性质, 非平衡的 Gibbs 自由能包含了静态能量, 晶格振动能以及体积变化带来的能量改变, 可以写成如下形式:

$$G^*(x; P, T) = E(x) + PV(x) + A_{\text{vib}}(x; T). \quad (1)$$

其中 $E(x)$ 是静态能量, 可以直接从电子结构计算中得到; PV 项代表压强作用下焓值的改变; A_{vib} 是 Helmholtz 自由能, 包含了晶格振动对内能的贡献和熵的改变。Blanco 等人^[5]发展了考虑热效应的准谐德拜模型。根据这

* 收稿日期: 2019-02-26 修回日期: 2019-09-05 网络出版时间: 2019-09-26 11:24

资助项目: 国家自然科学基金(No. 11504035); 重庆市教育委员会科学技术研究项目(No. KJ1703044; No. KJ1703062); 重庆市科技计划项目(No. cstc2018jcyjAX0820; No. cstc2019jcyj-msxmX0501)

第一作者简介: 王艳, 女, 研究方向为高压物理学, E-mail: 1679132232@qq.com; 通信作者: 胡翠娥, 女, 教授, 博士, E-mail: cuiehu@126.com

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20190926.1123.020.html>

个模型, A_{vib} 可以用如下公式近似求得

$$A_{\text{vib}}(\Theta; T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T) \right], \quad (2)$$

其中 Θ 是德拜温度, n 是每个单位分子式中原子的数目, $D(\Theta/T)$ 是德拜函数, 定义如下:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (3)$$

在获得了高温高压的自由能之后, 通过适当的热力学表达式就能求其他热力学性质。

2 结果与讨论

2.1 结构相变

为了确定 CeO₂ 的高压相变压强, 采用 GGA+ U 的方法计算了 fcc 和 α -PbCl₂ 两相的能量和焓的值。根据前期对 Ce 的研究, U 值为 1.6 eV 是较为理想的选择^[6]。计算得到的这两种结构的能量-体积关系和焓-压强关系如图 1 所示。两种不同相在体积等于 34.49 Å³ 时体积能量曲线存在交点, 当体积低于 34.49 Å³ 时立方结构的总能低于正交结构, 此时立方结构相稳定存在, 当晶胞体积大于 34.49 Å³ 时正交相能量更低是更稳定的相。在零温条件下, CeO₂ 的立方结构到正交结构的相变压强可以通过焓($H = E + PV$)相等原理得到, 两种结构的焓相等时的压强即为相变压强, 即小图中焓值差为零的点。从两种相的焓值差随压强变化的关系可以看出, 零温下 fcc 相到 α -PbCl₂ 相的相变压强为 37.3 GPa, 相变压强大于实验得到的 31 GPa^[1], 但小于已有理论推导得到的 47 GPa^[4]。这里的计算采用对 Ce 原子 f 电子加 U 的方法, 考虑了 f 电子的强关联效应, 计算更加准确, 结果与实验值更为接近。

2.2 热力学性质

利用简谐德拜模型, 对 CeO₂ 的 fcc 和 α -PbCl₂ 相在高温高压下的热力学性质如热胀系数、热容、Grüneisen 参数、德拜温度等, 进行了对比研究。表 1 是静态体积 V 和体模量 B 与已有的理论值及实验值之间的比较, 本文的计算结果与已有的理论计算结果非常接近。

通过准谐德拜模型得到的 CeO₂ 的等温线和等压线如图 2 所示。当温度为 300 K 时, 压强从 0 GPa 上升到 35 GPa 时, fcc 相体积缩小了约 14.1%。当压力大于 37 GPa 时 α -PbCl₂ 相稳定存在, 当温度为 300 K 时, 压强从 40 GPa 上升到 85 GPa 时, α -PbCl₂ 相体积缩小了约 10.5%。高压状态下温度对体积的影响逐渐减小, 相对于静态计算的结果, 温度从 0~2 000 K, 在 0 GPa 下 fcc 相的体积膨胀了约 10.7%, 在 40 GPa 下 α -PbCl₂ 相稳定存在体积膨胀了约 4.1%。在高压下, 压强对热膨胀有所抑制。

图 3 为热膨胀系数随温度和压强的变化关系, 从图中可以看出相对于普通材料, CeO₂ 的热膨胀系数较高, 因此在制备 CeO₂ 晶体及薄膜的时候, 基底的温度不能过高。热膨胀系数 α 随温度升高迅速增大, 当温度持续升高时, α 上升的程度会变慢; 热膨胀系数 α 随压强的增加而减小, 说明压力对于 CeO₂ 晶体的热膨胀系数有抑制的作用, 高温使这种抑制变得明显。计算得到的 600 K 条件下常压的热胀系数为 $3.11 \times 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$, 这一结果与 Hisashige 等人^[11] 计算得到的 $3.27 \times 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$ 和黄多辉等人^[12] 计算得到的 $3.53 \times 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$ 与非常接近。

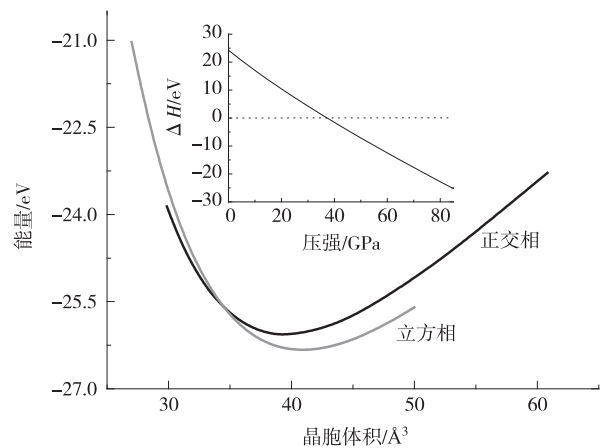


图 1 立方相和正交相总能随晶胞体积的变化

Fig. 1 The total energy of cubic phases and orthorhombic phases

表 1 CeO₂ 的体积 V 和体模量 B

Tab. 1 The volume and bulk modulus of CeO₂

	相结构	$V / \text{Å}^3$	B/GPa
本文计算结果	fcc	163.62	170.95
本文计算结果	α -PbCl ₂	158.55	177.19
实验结果	fcc	158.43 ^[7]	204 ^[8]
文献[8]计算结果	fcc	171.88	144.9
文献[9]计算结果	fcc	164.57	187.0
文献[10]计算结果	fcc	164.57	178.0

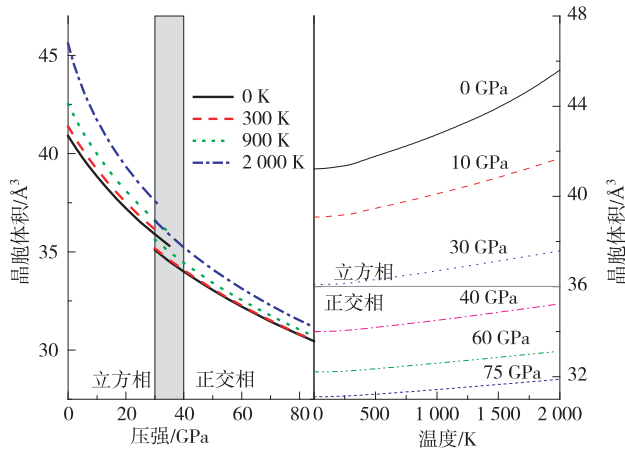


图 2 fcc 和 α -PbCl₂ 相的等温线和等压线

Fig. 2 Isotherms and isobaric lines of fcc and α -PbCl₂ phases

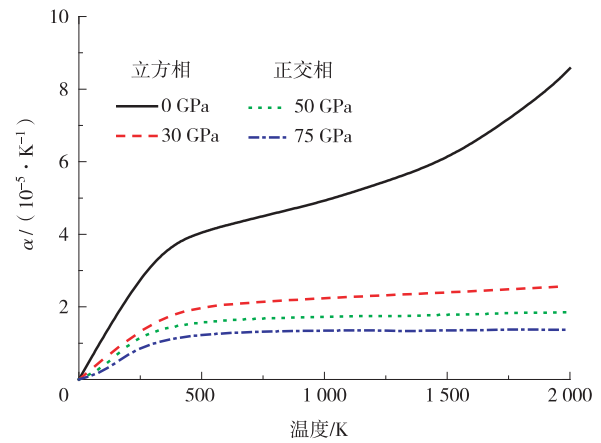


图 3 热膨胀系数随温度和压强的变化

Fig. 3 Thermal expansion coefficient as a function of temperature and pressure

本文分别计算了 fcc 相, α -PbCl₂ 相的定容热容 C_V 随温度和压强的变化(图 4), 以及熵 S 随温度和压强的变化(图 5)。图 4a 中, fcc 相 C_V 随温度的变化与已有的计算结果^[13] 非常接近, C_V 随着温度的升高而迅速增加, 当温度继续升高时, 热容上升的程度会变慢, 可以预计在温度大于某个值后, 热容基本上趋近于一个接近 $74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的极限值, 符合热力学中的 Dulong-Petit 极限定律。图 4b 中热容在不同温度下随压强的变化几乎是单调递减的, 当温度超过 1 000 K 后, 不同等温线之间的差距变小。

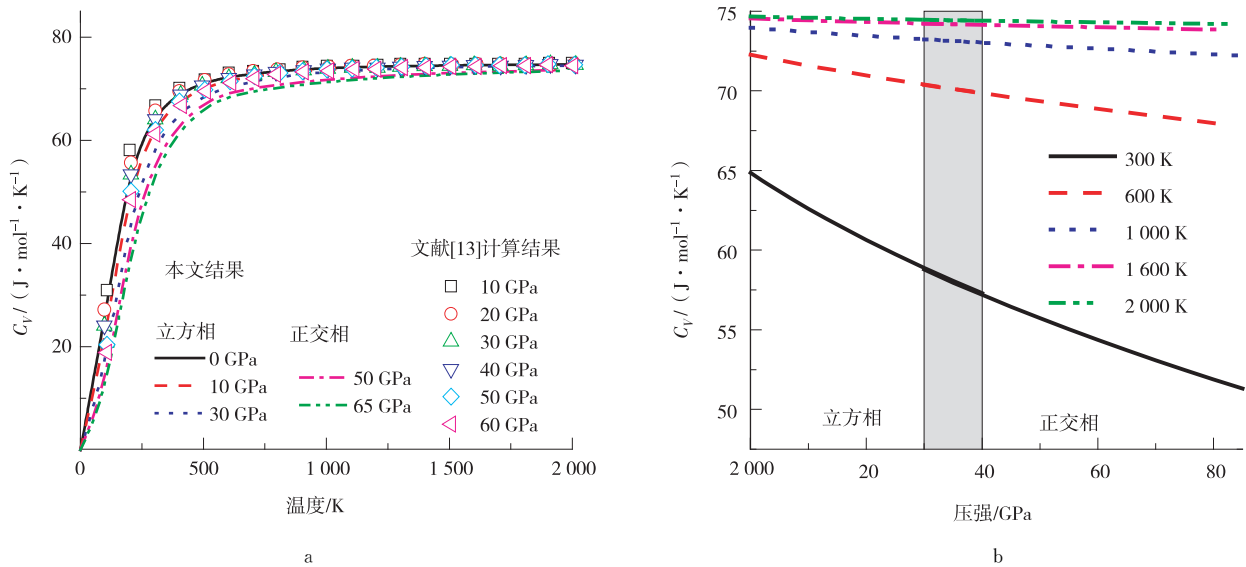


图 4 fcc 和 α -PbCl₂ 热容随压强及温度的变化

Fig. 4 Variation of heat capacity of fcc and α -PbCl₂ phase

在常温常压计算得到的熵值约为 $57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 本文的计算结果与已有的计算结果^[12] 非常接近。图 5a 表示在不同的温度下, 熵值随压强的增加而减小, 1 000 K 后, 不同等温线之间的差距变小, 高压对温度带来的非谐效应有明显的抑制作用。图 5b 表示随温度的升高, 熵值几乎迅速单增, 常压下的结果与已有的实验值与计算值^[12] 非常接近。fcc 和 α -PbCl₂ 相热容和熵在高温高压下的变化情况类似, 也说明 CeO₂ 在高温高压下的两种相物性较为相似。

在准谐近似中, Grüneisen 参数依赖于温度, 通过准谐德拜模型, 得到的 Grüneisen 参数随温度压强的变化如图 6 所示, 随着压强的升高 Grüneisen 参数逐渐减小, 当温度为 300 K 时, 压强上升到 60 GPa 时, 减小了 24.7%, 0 GPa 下当温度由 300 K 上升到 2 000 K 时, 参数膨胀了 22.1%, 随着压强的增加, 温度对 Grüneisen 参数的影响变得越来越小。同时德拜温度可以根据晶格 Grüneisen 参数近似给出, 得到的德拜温度随压力的变化

情况如图 7 所示。将低压相的德拜温度随压力的变化情况与已有计算结果进行比对,发现本文计算的常温下德拜温度值为 379.7 K,黄多辉等人^[12]计算到常温下的德拜温度为 535.0 K,Kanchana 等人^[14]采用 LDA 方法得到的德拜温度为 349.8 K,采用 GGA 方法得到的为 328.1 K,Hisashige 等人^[12]测量出的实验值为 480 K,显然本文计算结果更接近实验值,更加准确,因此对德拜温度在高压下的预测结果也是可靠的。

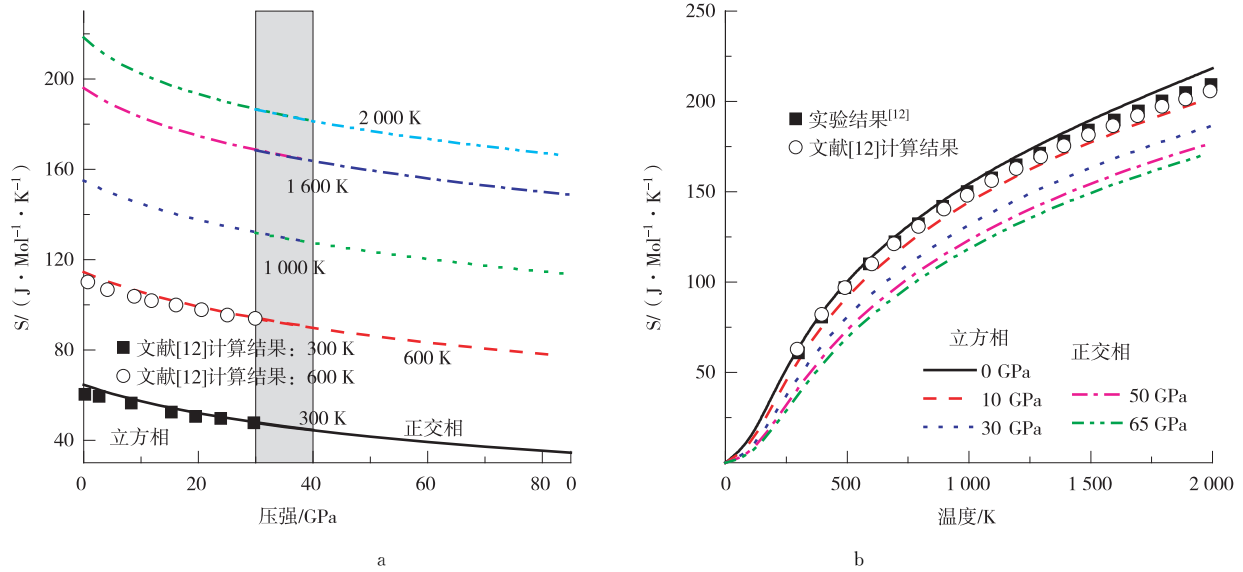


图 5 fcc 和 α -PbCl₂ 熵随压强及温度的变化

Fig. 5 Variation of entropy of fcc and α -PbCl₂ phase

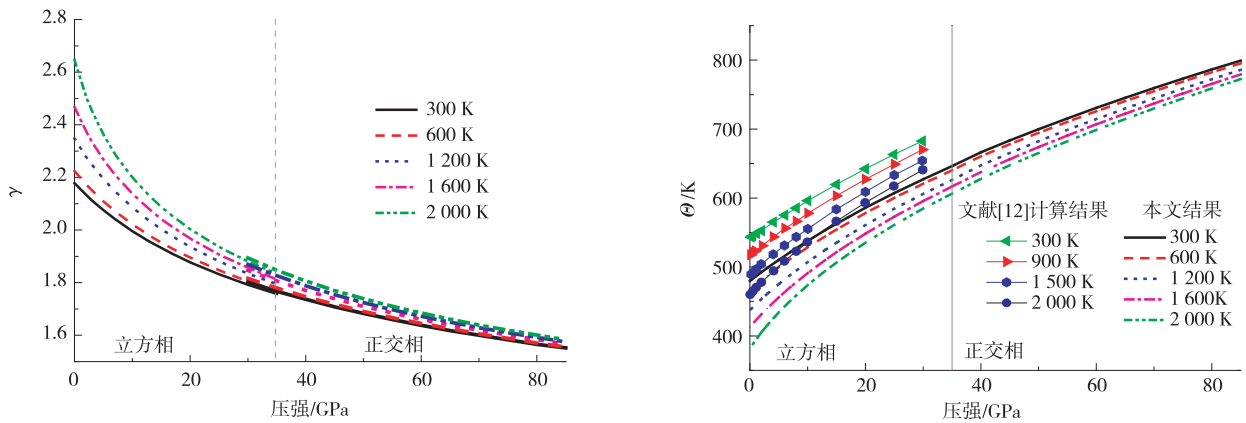


图 6 Grüneisen 参数随压强变化的关系

Fig. 6 Relationship between Grüneisen parameters and pressure

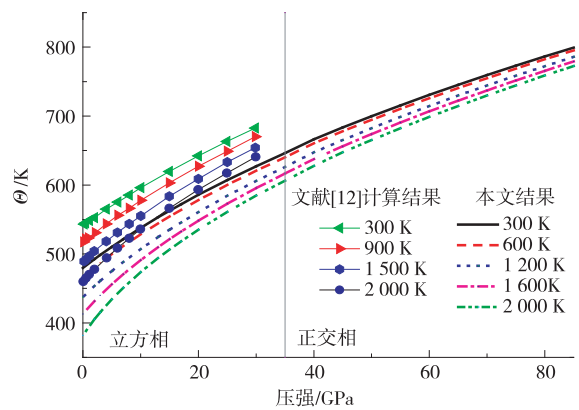


图 7 德拜温度随压强变化的关系

Fig. 7 Debye temperature as a function of pressure

3 结论

本文采用第一性原理计算获得了 CeO₂ 晶体 fcc 和 α -PbCl₂ 的结构相变,确定了 CeO₂ 的高压相变压强为 37.3 GPa。利用准谐德拜模型,对 fcc 和 α -PbCl₂ 结构在高温高压下的热力学性质,如热胀系数、热容、Grüneisen 参数、德拜温度等,进行了对比研究。通过对 fcc 和 α -PbCl₂ 相的等温线和等压线的分析发现在高压下,压强对热膨胀有所抑制,通过对热膨胀系数的计算发现高温使这种抑制变得明显。定容热容 C_v 随着温度的升高而迅速增加,在不同温度下随压强的变化几乎是单调递减。随温度的升高,熵值几乎迅速单增,而在不同的温度下,熵值随压强的增加而减小。高压对温度带来的非谐效应有明显的抑制作用。

参考文献:

[1] KOUROUKLIS G A, JAYARAMAN A, ESPINOSA G F. High-pressure Raman study of CeO₂ to 35 GPa and

pressure-induced phase transformation from the fluorite structure[J]. Phys Rev B, 1988, 37(8): 4250-4253.

- [2] DUCLOS S J, VOHRA Y K, RUOFF A L, et al. High-pressure X-ray diffraction study of CeO_2 to 70 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure[J]. *Phys Rev B*, 1988, 38(11): 7755-7758.
- [3] GERWARD L, OLSEN J S, DIFFR P. Powder diffraction analysis of cerium dioxide at high pressure[J]. *Powder Diffraction*, 1993, 8(2): 127-129.
- [4] MEHROTRA S, SHARMA P, RAJAGOPALAN M, et al. High pressure phase transition and band structures of different phases in CeO_2 [J]. *Solid State Commun*, 2006, 140(6): 313-317.
- [5] BLANCO M A, MARTÍN PÉNDAS A, FRANCISCO E, et al. Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF_2 and Al_2O_3 [J]. *J Mol Struct: Theochem*, 1996, 368(27): 245-255.
- [6] HU C E, ZENG Z Y, ZHANG L, et al. First-principles study of the high pressure phase transition and lattice dynamics of cerium [J]. *Phys B*, 2011, 406(3): 669-675.
- [7] KUEMMERLE E A, HEGER G. The structures of $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$, Ce_7O_{12} , and $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ [J]. *J Solid State Chem*, 1999, 147(2): 485-500.
- [8] SKORODUMOVA N V, AHUJA R, SIMAK S I, et al. Electronic, bonding, and optical properties of CeO_2 and Ce_2O_3 from first principles [J]. *Phys Rev B*, 2001, 64(11): 115108.
- [9] LOSCHEN C, CARRASCO J, NEYMAN M K, et al. First-principles LDA+ U and GGA+ U study of cerium oxides: dependence on the effective U parameter [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75: 035115.
- [10] FABRIS S, GIRONCOLI S D, BARONI S, et al. Taming multiple valency with density functionals: a case study of defective ceria [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 041102.
- [11] HISASHIGE T, YAMAMURA Y, TSUJI T. Thermal expansion and Debye temperature of rare earth-doped ceria [J]. *J Alloys Compd*, 2006, 408/409/410/411/412: 1153-1156.
- [12] 黄多辉, 罗华锋, 袁娣, 等. CeO_2 热力学性质的第一原理研究 [J]. *计算物理*, 2011, 28(3): 456-462.
HUANG D H, LUO H F, YUAN T, et al. The first principle study of thermodynamic properties of CeO_2 [J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2011, 28(3): 456-462.
- [13] NIU Z W, CHENG Y, ZHANG H Y, et al. First-principles investigations on structural, phonon, and thermodynamic properties of cubic CeO_2 [J]. *Int J Thermophys*, 2014, 35(8): 1601-1612.
- [14] KANCHANA V, VAITHEESWARAN G, SVANE A, et al. First-principles study of elastic properties of CeO_2 , ThO_2 and PoO_2 [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2006, 18(42): 9615-9624.

Phase Transition and Thermodynamic Properties of CeO_2 at High Pressure

WANG Yan, CHEN Nandi, HU Cuie, ZENG Zhaoyi

(School of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: [Purposes] To investigate the phase transition and thermodynamics properties of the Cerium oxide at high pressures. [Methods] By using the first-principles density functional calculations and quasi-harmonic Debye model. [Findings] The phase transition and thermodynamics properties of the CeO_2 at high pressures are investigated. [Conclusions] The calculated equilibrium parameters are in good agreement with the available experimental and theoretical data. The structure properties of the CeO_2 are well reproduced. It is found that the fcc-Orthogonal phase transition occurs at 37.3 GPa. The thermodynamic properties, such as Thermal expansion coefficient, heat capacity, Grüneisen parameter and Debye temperature are obtained.

Keywords: CeO_2 ; density functional theory; phase transformation; high pressure

(责任编辑 许 甲)