

BeO 的高压能量色散 X 射线衍射研究^{*}

罗崇举¹ 刘景^{1;1)} 徐济安² 肖万生³ 李晖¹ 李晓东¹

1 (中国科学院高能物理研究所同步辐射室 北京 100049)

2 (美国卡内基地球物理实验室 美国华盛顿 20015-1305)

3 (中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

摘要 在北京同步辐射高压站进行了 BeO 高压原位能量色散 X 射线衍射实验. 在从常压下加压至 42GPa 的过程中, BeO 保持常压的六方纤锌矿结构(Wurtzite), 没有发生相变, 晶胞体积随着压力增加单调减小. 用 Murnaghan 方程拟合出 BeO 在 0.6—42.0GPa 范围内的 P-V 状态方程, 得到体弹模量 $K_0 = 276\text{GPa}$.

关键词 BeO 同步辐射 高压 EDXD 状态方程 相变

1 引言

碱金属氧化物是人们研究较多的一类化合物, 在同类结构的氧化物中具有代表性, 通过研究碱金属氧化物的结构性质, 可以指导其他氧化物的研究. BeO 是碱金属物中唯一是纤锌矿结构(Wurtzite)的化合物, 又是最轻的 II-VI 族化合物^[1], 其物理、化学性质引起人们广泛的兴趣. BeO 在室温下热传导系数较高, 电导率却较低^[2]; 体弹模量较大 (>200GPa), 属于硬材料的范围^[3].

BeO 在常温常压下是六方的纤锌矿结构(Wurtzite, 缩写为 W), 空间群 $P6_3mc$, $Z = 2$, 就是我们一般说的 B4 相. 普遍认为它的高压相是闪锌矿结构(Zincblende, 缩写为 ZB)和 NaCl 结构(Rocksalt, 缩写为 RS). 人们对 BeO 在高压下的行为, 如状态方程、相变进行了较多的理论计算和实验研究^[4—10].

Hazen 等^[4]由 BeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 单晶的 X 射线衍射, 在 5GPa 范围内得到 BeO 的体弹模量 $K_0 = 212\text{GPa}$. Jephcoat 等^[5]用 Raman 谱分别研究了以 Ar₂ 做传压介质的 BeO 单晶, 压力到 42GPa 和未加传压介质的粉末样品压至 55GPa 均未发现相变发生. Continenza 等^[6]用第一性原理计算了作为宽禁带半导体 (7.8—10.7eV) 的 BeO 是否具有和 C, BN 一样的层状的石墨结构(Layered Graphite phase). Morell 等^[1]从

温度作用的角度, 在 30—300K 范围内, 得到了一级 Raman 散射和温度的关系.

在这之前, 人们普遍认为 BeO 会从纤锌矿结构首先相变到 NaCl 结构. Boettger 等^[7]用全场线性 muffin-tin 轨道(Full-potential linear muffin-tin orbital, FPLMTO)方法和线性组合高斯轨道(Linear combination of Gaussian type orbitals-fitting function, LCGTO-FF)方法分别计算了 BeO 的状态方程和 3 个相(W, ZB, RS)的稳定性, 提出了一个新的相变路径: $W \rightarrow ZB \rightarrow RS$, 相变压力分别为 76GPa 和 95GPa. Navayana 等^[8]在金刚石对顶砧(Diamond Anvil cell, DAC)中进行了 X 射线衍射至 66GPa, BeO 保持纤锌矿结构, 未发生相变; 在最高压力下, $V/V_0 = 0.830$; 固定 $K'_0 = 4$ 得到体弹模量 $K_0 = 244\text{GPa}$. Chen-Jeong Park 等^[9]用 GGA 和 LDA 两种方法计算了 BeO 的相变压力, 确定了他们认为合理的由 Wurtzite 到 Zinc-blende 再到 NaCl 结构的相变压力分别为 91 和 147GPa; GGA 和 LDA 分别计算出的 Wurtzite 结构的体弹模量为 203 和 224GPa.

在本次实验中, 我们应用金刚石对顶砧超高压技术对 BeO 进行了同步辐射原位能量色散 X 射线衍射(EDXD)研究, 拟合出了 BeO 在 0.6—42GPa 范围内的状态方程, 并得到了体弹模量 $K_0 = 276\text{GPa}$, 没有发现结构相变.

^{*} 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-SW-N03)和国家自然科学基金重大项目(10299040)资助

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

2 实验

实验样品是从 α 公司购买的高纯度(99.999%) BeO. 高压同步辐射EDXD实验是在北京同步辐射装置(Beijing Synchrotron Radiation Facility, BSRF)高压站(4W2光束线)进行的. X射线能量范围为0—35keV. 用金刚石对顶砧压腔(Diamond-Anvil Cell, DAC)作为加压装置. 金刚石压砧台面500 μm , 封垫材料为T301合金, 封垫预压至40 μm 厚, 样品腔的直径为200 μm . 红宝石(Ruby)作为压标, 传压介质是甲醇, 乙醇, 水(16:4:1)的混合物. 入射的同步辐射X射线先用狭缝卡为100 \times 100 μm^2 , 然后用KirKpatrick-Baez(K-B)聚焦镜^[11]聚焦为30 \times 20 μm^2 的光斑. 出射的衍射信号经过入口为80 μm 的准直管^[12]被低能Ge固体探测器收集. 布拉格衍射角 $\theta = 8^\circ$.

3 结果及分析

图1是BeO在由0.6GPa加压至42GPa, 不同压力点的EDXD谱, 与PCPDFWIN中78—1565#卡片对照, 可知BeO在该范围是Wurtsite结构.

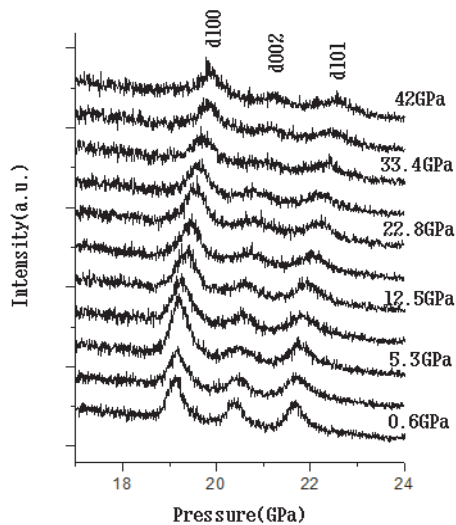


图1 BeO由0.6GPa加压至42GPa的EDXD谱

EDXD谱中3条衍射峰分别对应为BeO的(100), (002)和(101)晶面衍射. 由谱图可以看出, 3条衍射峰在压力作用下, 以不同速率向高能端移动. 在加压过程中, 没有出现新的衍射峰, 也没有衍射峰消失, 另由计算可知在整个压力范围内没有体积塌陷, 可以肯定没有发生结构相变, 仍为B4相. 由实验获取的衍射峰位 E 值计算得出不同压力下的晶面间距 d 值, 图2给出

$d(100)$, $d(002)$ 和 $d(101)$ 随压力递增而递减的关系. 根据六方晶系中 $d(100)$ 和 $d(002)$ 和晶胞参数 a , c 的关系, 计算出BeO在0.6—42GPa范围内不同压力点的晶胞参数 a 和 c . 在0.6GPa时, $a = 2.691\text{\AA}$, $c = 4.369\text{\AA}$; 在42GPa时, $a = 2.586\text{\AA}$, $c = 4.194\text{\AA}$. 在这里, $d(101)$ 的值没有参与 a , c 的计算. 图3是 a , c 值随压力递增而递减的变化曲线图.

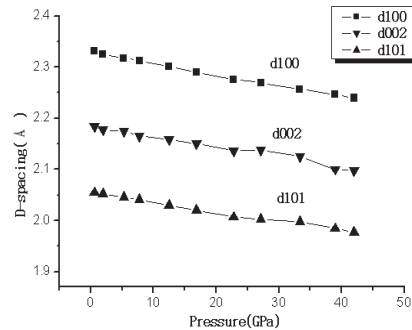


图2 BeO的 $d(100)$, $d(002)$ 和 $d(101)$ 随压力(0.6—42GPa)变化曲线

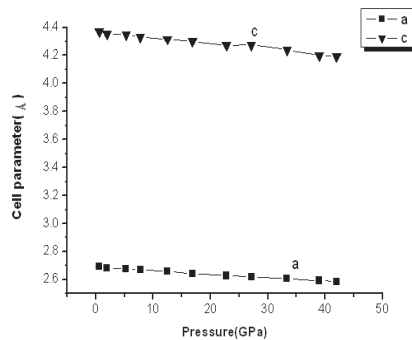


图3 BeO的晶胞参数 a , c 随压力(0.6—42GPa)的变化曲线

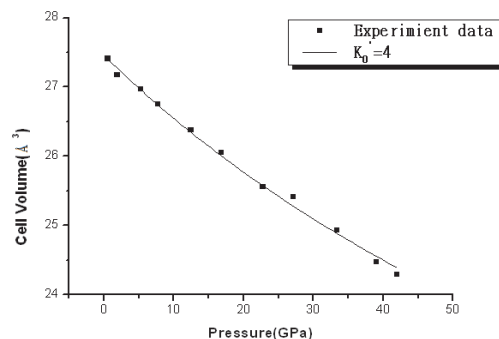


图4 BeO在0.6—42GPa范围内的P-V状态方程

根据不同压力下BeO的 a , c 值, 可以计算出BeO在不同压力下的晶胞体积. 在0.6GPa时, $V = 27.410\text{\AA}^3$, 在加压到42GPa时, $V = 24.290\text{\AA}^3$. 根据这些不同压力点BeO的晶胞体积, 可以拟合出BeO的P-V状态方程; 这里用的是Murnaghan方程:

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

固定 $K'_0 = 4$, 拟合出 BeO 在 0.6—42GPa 范围内的 P-V 状态方程, 如图 4 所示; 得到 BeO 的零压体积 $V_0 = 27.462 \text{ \AA}^3$, 体弹模量 $K_0 = 276 \text{ GPa}$.

表 1 BeO 常压下 $a(\text{\AA})$, c/a , $K_0(\text{GPa})$ 对照表

	a	c/a	K_0
present	2.691	1.623	276
exp ^a	2.698	1.622	212
exp ^b	2.697	1.621	244
cal ^c	2.703	1.620	203
cal ^d	2.668	1.624	239
cal ^e	2.639	1.629	228

a) Reference[4], b) Reference[8], c) Reference[9](GGA),
d) Reference[9](LDA), e) Reference[7].

表 1 中列出了本次实验和文献中所记载的 BeO 的

晶胞参数 $a(\text{\AA})$, c/a , $K_0(\text{GPa})$ 的对照表. 由表中可以看出, 本次实验的 a , c/a 和文献中两次实验结果符合较好.

4 结论

用同步辐射能量色射 X 射线衍射对粉末碱金属氧化物 BeO 在常温高压下的性质进行了研究. 从常压加压至 42GPa, 得到 BeO 在该范围内不同压力下的 EDXD 谱, 由分析知 BeO 没有发生结构相变, 仍保持常压相 $B4$ 相, 与理论计算结果一致. 实验中得到了 3 个晶面间距 $d(100)$, $d(002)$, $d(101)$ 以及晶胞参数 a , c 随压力的变化曲线; BeO 在 42GPa 时 $a = 2.586 \text{ \AA}$, $c = 4.194 \text{ \AA}$, $V = 24.290 \text{ \AA}^3$; 根据 Murnaghan 方程拟合出了 BeO 在 0.6—42GPa 的状态方程; 计算出其体弹模量 $K_0 = 276 \text{ GPa}$.

参考文献(References)

- Morell G, Pérez W, Ching-Prado E et al. Phys. Rev., 1996, **B53**: 5388
- Slack G A, Austerman S B. J. Appl. Phys., 1971, **42**: 4713
- Hazen R M, Finger L W. J. Appl. Phys., 1986, **59**: 3728
- Hazen M, Finger L W. J. Appl. Phys., 1986, **59**: 3728
- Jephcoat A P et al. Phys. Rev., 1988, **B37**: 4727
- Alessandra Continenza, Wentzcovitch R M, Freeman A J. Phys. Rev., 1990, **B41**: 3540
- Boettger J C, Wills J M. Phys. Rev., 1996, **B54**: 8965
- Narayana C, Nesamony V J, Ruoff A L. Phys. Rev., 1997, **B56**: 14338
- Chan-Jeong Park, Sun-Ghil Lee, Young-Jo Ko et al. Phys. Rev., 1999, **B59**: 13501
- Yishihisa Mori, Tomoyuki Ikai, Kenichi Takarabe, Photon Factory Activity Report 2002 #20 PartB, 2003, 215
- Peter J. Eng, Matthew N. Dynamically Figured Kirkpatrick Baez X-Ray Micro-Focusing Optics, SPIE Proc., 1998, **145**: 3449
- LI X, LIU J, YANG S. Collimation of X-Ray Diffraction under High Pressure at Beijing Synchrotron Radiation Facility, J. Phys.: Condens. Matter, 2002, **14**: 10541
- XU Yong-Nian, CHING W Y. Phys. Rev., 1993, **B48**: 4335

Energy Dispersive X-Ray Diffraction Investigation of Beryllium Oxide under High Pressure*

LUO Chong-Ju¹ LIU Jing^{1;1)} XU Ji-An² XIAO Wan-Sheng³ LI Hui¹ LI Xiao-Dong¹

1 (High Energy Institute of Physics Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

2 (Geophysical Laboratory Carnegie Institution of Washington 5251, Washington, DC 20015-1305, USA)

3 (Guangzhou institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract High pressure Energy dispersive X-ray diffraction of BeO has been studied in Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF). BeO remain hexagonal Wurtzite structure as ambient pressure phase when pressure from ambient pressure up to 42GPa, no phase transition occur, the cell volume decrease as pressure increase. The data of the Wurtzite phase ranging from 0.6 to 42GPa were fitted to the Murnaghan P-V equation of state. Assume K'_0 to be 4 and obtained bulk modulus $K_0 = 276 \text{ GPa}$.

Key words BeO, synchrotron radiation, high pressure, EDXD, equation of state, phase transition

*Supported by Intellectual Creative Engineering of Chinese Academy of Sciences(KJ CX2-SW-N03) and NSFC(10299040)

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