

准静水压条件下 SrF₂ 的 X 射线衍射*

唐玲云¹ 刘景^{1;1)} 肖万生²

1 (中国科学院高能物理研究所同步辐射室 北京 100049)

2 (中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

摘要 利用同步辐射能量色散 X 射线衍射技术对 SrF₂ 进行了高压相变实验研究. 实验以 Ar 作为传压介质, 以获得准静水压条件. 实验用红宝石荧光法标定样品压力, 得到的最高压力为 44.2 GPa. 在实验压力范围内, SrF₂ 在 11.2 GPa 时发生了从立方晶系到正交晶系的相变, 通过拟合相变前后的 P-V 状态方程, 得到立方 SrF₂ 的体弹模量为 70.0(5.0) GPa, 正交 SrF₂ 的体弹模量为 198.3(15.2) GPa. 卸压到零压时, SrF₂ 回到立方相结构.

关键词 SrF₂ 相变 同步辐射 X 射线 准静水压 激光加温

1 引言

在分子式可写为 AF₂ 的二价氟化物中, 某些碱土氟化物如 CaF₂, SrF₂, BaF₂, 是一类结构相对比较简单的离子晶体, 它们的光学和晶格动力学特性有许多理论和实验研究的意义^[1]. 它们在常压下均为萤石类的立方结构, 在压力作用下会产生由立方晶系到正交晶系的相变^[1-5]. 在同步辐射实验已经观察到 CaF₂ 在 9.5 GPa 左右时发生一个从立方结构到 PbCl₂ 型正交结构(空间群 Pbnm)的相变^[4]. 用 X 射线衍射方法也已经观察到 BaF₂ 在 3 GPa 左右由立方晶系相变为正交晶系(Pnam), 在 15 GPa 左右由正交结构相变为六方结构^[3]. SrF₂ 的高压相被预言为正交结构, 空间群是 Pnam, 与 BaF₂ 的高压正交相结构类似^[2]. G.A.Kourouklis 等人通过常温下的高压拉曼实验得到在准静水压(用 4:1 的甲醇:乙醇作为传压介质)条件下 SrF₂ 在 5 GPa 左右从立方晶系相变为正交晶系, 在卸压过程中, SrF₂ 在 1.4 GPa 左右时从高压的正交相结构回到立方相结构^[6]. V.Kanchana 等人用紧束缚线性蛋糕模子轨道方法计算出 SrF₂ 在 7 GPa 左右从立方结构相变为正交结构, 并得到了立方结构和正交结构的 P-V 状态方程^[2]. 但目前还没有关于 SrF₂ 压致相变的 X 射线衍射研究.

本次实验在常温条件下采用高压原位能量色散

X 射线衍射(In-situ Energy Dispersive X-rays diffraction, 简称 EDXD)实验方法对 SrF₂ 进行了测试, 得到了 SrF₂ 在压力从 0—44.2 GPa 范围内的衍射实验数据. 本文介绍了实验所采用的方法, 对实验数据进行了分析, 并对相变过程进行了讨论.

2 实验方法

SrF₂ 的 EDXD 高压实验在中国科学院高能物理研究所的同步辐射装置的高压站上进行. X 射线的能量范围为 0—35 keV. 入射的 X 射线经 Kirkpatrick-Baez(K-B)聚焦镜聚焦为大小约 30 × 25 μm 的光斑. 衍射信号由高纯 Ge 固体探测器接收, 布拉格衍射角 $\theta = 9.5^\circ$. 用于实验的样品从美国阿尔法公司购买, 并在实验前掺入 5% 的黑 Pt 以便于对样品加热. 实验压力由金刚石对顶砧压腔(Diamond Anvil Cell, 简称 DAC)产生, 压砧的台面大小为 400 μm. 封垫材料为 T301 高强度不锈钢片, 预压到厚度为 30 μm, 样品腔直径为 130 μm. 实验使用红宝石荧光法标定压力, 在装好的样品表面上放 1—2 颗(大小约为 10 μm)红宝石作为标压物质. 为获得准静水压条件, 采用氩气作为传压介质, 以液氩的方式装入样品腔中. 图 1 所示为压力在 21.8 GPa 时的红宝石测压谱, 表明实验过程中有较好的静水压条件.

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

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

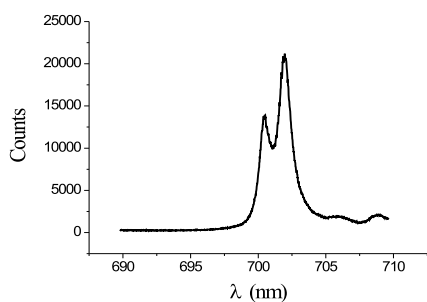


图 1 21.8GPa时SrF₂的红宝石测压谱

由于SrF₂本身信号较弱,实验中为进一步改善静水压条件,提高信噪比,采用激光双面加温方法^[7]在20.6GPa时对样品进行了加热.用于加温的激光光斑大小约为50μm,温度约为1500K.图2是在加温之前SrF₂的衍射谱与加温冷却之后得到的衍射谱对比.可以看出,加温之后SrF₂的衍射信号有明显的改善.

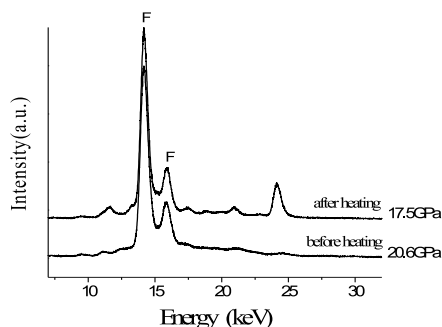


图 2 在20.6GPa加温前后SrF₂的衍射谱

3 实验结果及分析

在常温常压条件下SrF₂是萤石类的立方相结构^[1].此次实验得到的SrF₂的高压EDXD衍射谱如图3所示.

从图中可以观察到,在11.2GPa左右时有3条新的衍射峰出现,SrF₂发生了相变.但由于得到属于相变后的结构的衍射峰较少,不能直接进行指标化.SrF₂的高压相被预言为正交结构,空间群是Pnam,与BaF₂的正交相结构相同^[2].由BaF₂的正交相结构和从实验得到的衍射峰的 d 值,初步推断出现的3条新的衍射峰(从低能向高能)分别为SrF₂相变后的正交结构的(200), (002), (122)衍射峰.

图中在17.5GPa时衍射峰信号增强,这是因为在20.6GPa时对样品进行加温处理,消除内应力,增强了信噪比.加温冷却之后,继续对样品进行加压,压力在21.8GPa时,在能量为18.8keV处的衍射峰增强.由计算出的 d 值推断这条衍射峰是SrF₂的正交结构

的(310)衍射峰.而正交结构的(002), (122)峰变弱了,这说明有择优取向存在.

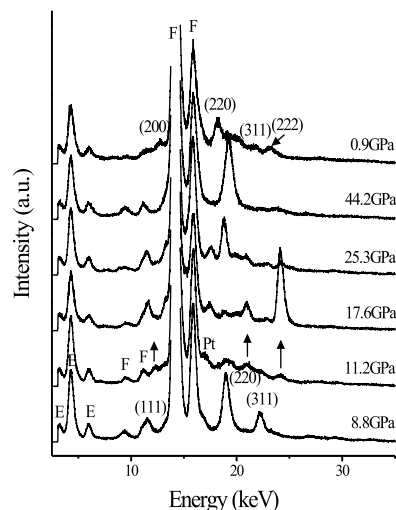


图 3 SrF₂的高压衍射谱图

“E”表示逃逸峰,“F”表示荧光峰,“Pt”表示Pt的衍射峰,箭头朝上是新峰的出现.

根据SrF₂的正交结构的各条衍射峰的指标化,计算出正交结构在不同压力下的体积(见表1).固定 $K'_0 = 4$,用Murnaghan状态方程:

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

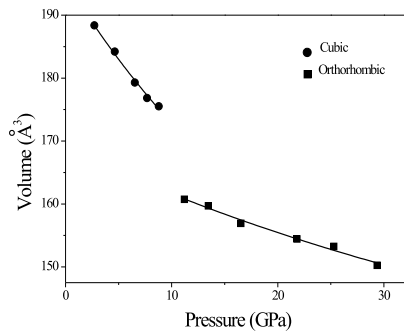
拟合出SrF₂相变后的结构的体积与压力的关系,得到体弹模量 $B_0 = 198.3 \pm 15.2$ (GPa)和晶胞体积 $V_0 = 169.2 \pm 0.9$ (Å³).

表 1 相变后SrF₂在不同压力下的晶胞参数和体积

Pressure/GPa	Volume/Å ³
11.2	160.75
13.4	159.70
16.5	156.93
21.8	154.44
25.3	153.27
29.36	150.26

实验得到的SrF₂相变后的结构的 $V_0 (= 169.2 \text{Å}^3)$ 和由紧束缚线性蛋糕模子轨道方法计算得到SrF₂的正交相的 $V_0 (= 156.05 \text{Å}^3)$ ^[2]作比较,偏差为8.4%.可以确定SrF₂在11.2GPa相变之后的结构为正交结构.

从实验的SrF₂的常规衍射谱得到SrF₂的立方相的晶胞体积 $V_0 = 195.5 \text{Å}^3$.固定 V_0 ,用Murnaghan状态方程拟合出SrF₂的立方相的体积与压力的关系,得到体弹模量 $B_0 = 70.0 \pm 5.0$ (GPa)和 $B'_0 = 2.3$.图4所示为相变前后SrF₂的P-V关系图.

图 4 相变前后SrF₂的P-V关系图表 2 相变前后SrF₂的体弹模量 B_0 , 体积 V_0 与理论值的比较

properties	cubic		orthorhombic	
	theory	this experiment	theory	this experiment
Volume/ \AA^3	179.80	195.5	156.05	169.2(0.9)
Bulk modulus/ GPa	90.35	70.0(5.0)	127	198.3(15.2)

将实验得到的SrF₂相变前与相变后的结构的体弹模量 B_0 , 体积 V_0 与理论计算的 B_0 , V_0 ^[2]分别列于表2中. 对于立方相结构, 本研究常压下的体积值与标准数据相比符合得很好(PCDPWIN 06-0262, 其 $V_0 = 195.1 \text{\AA}^3$), 因此表2中理论计算数据 B_0 值与本研究相比偏大可能与其常压体积较小有关.

4 小结

在SrF₂的原位高压EDXD实验中, 在11.2GPa左右时SrF₂发生了相变. 通过参考BaF₂的高压相变过程, 推断SrF₂从立方结构相变为正交结构. 根据实验结果用Murnaghan P-V状态方程拟合得到相变后的结构的体弹模量 B_0 , 体积 V_0 , 通过将 B_0 , V_0 与理论计算值作对比, 证实SrF₂在11.2GPa左右时发生相变之后的结构为正交结构. 卸压到零压时SrF₂回到立方结构, 说明SrF₂从立方结构到正交结构的相变是一个可逆相变.

参考文献(References)

- 1 Samara G A. Phys. Rev., 1976, **B13**: 4529
- 2 Kanchana V, Vaitheeswaran G, Rajagopalan M. Physica, 2003, **B328**: 283
- 3 Leger J M, Haines J, Atouf A et al. Phys. Rev., 1995, **B52**: 13247
- 4 Gerward L, Malinowski M, Asbrink S et al. J. Appl. Cryst., 1992, **25**: 578
- 5 Hazen R M, Finger L W. J. Appl. Cryst., 1981, **14**: 234
- 6 Kourouklis G A, Anastassakis E. Phys. Rev., 1986, **B34**: 1233
- 7 LIU Jing, XIAO Wan-Sheng, LI Xiao-Dong et al. Earth Science Frontiers, 2005, **12**: 93 (in Chinese)
(刘景, 肖万生, 李晓东等. 地学前缘, 2005, **12**: 93)

High Pressure X-Ray Diffraction of SrF₂*

TANG Ling-Yun¹ LIU Jing^{1;1)} XIAO Wan-Sheng²

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

2 (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract The high pressure diffraction study of SrF₂ was performed using synchrotron radiation energy dispersive X-rays diffraction (EDXD). Liquid Ar was used as pressure transmitting medium in the experiment in order to produce hydrostatic pressure. The highest pressure was up to 44.2GPa. A phase transition of SrF₂, from cubic to orthorhombic, occurred around 11.2GPa. By fitting the pressure-volume data, the bulk modulus of the cubic phase of SrF₂ is 70.0(5.0)GPa, and the bulk modulus of the orthorhombic of SrF₂ is 198.3(15.2)GPa. SrF₂ was returned to the cubic phase by decreasing pressure.

Key words SrF₂, phase transition, synchrotron radiation, X-ray, quasihydrostatic pressure, laser heating

*Supported by Momentous Project of National Natural Science Foundation of China (10299040) and Pilot Project of the Knowledge Innovation Program (KJ CX2-SW-N03)

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