

碲的高温高压同步辐射研究*

杨凯锋¹ 崔启良¹ 马艳梅¹ 赵宇¹ 李冰¹ 王一¹
周强^{1;1)} 罗崇举² 刘景² 邹广田¹

1 (吉林大学超硬材料国家重点实验室 长春 130012)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 通过原位同步辐射激光加温实验技术,进行了碲的原位高温高压同步辐射研究.发现六角结构晶体碲在 10.60GPa 压力下,经过 1610K 的高温淬火处理后得到了其在高压条件下的非晶相,从而说明了在高压下碲同样可以以非晶体的结构形式而稳定存在.在接下来的加压过程中,发现了非晶相的压致结晶现象,非晶相转变为菱方相的晶体结构.当压力达到 19.07GPa 时,可能有新的压致结构相变发生,从菱方相的晶体转变成具有单斜结构的晶体,这是别人从未发现过的新现象.

关键词 碲 高温高压 激光加温 同步辐射 非晶相 结构相变

1 引言

在常温常压下第六主族元素碲以六方相晶体结构和无定形结构两种结构形式稳定存在,其中以六方相结构最为稳定,它是由无限长的螺旋形链状碲分子规则排列形成的.一直以来碲在高压下行为的研究就引起了人们的广泛关注.人们已经从多个角度分别研究了碲在高压下的行为,例如它的压致半导体到金属的转变,著名的低对称性的高压相结构,超导温度的急剧变化,不寻常的融化曲线,以及在高温高压下的液态到液态的结构相变等等. Parthasarathy 等人^[1]在早期的研究结果中认为碲在高压下存在 5 种同素异型结构,分别是六方相(Te I)、单斜相(Te II)、正交相(Te III)、菱方相(Te IV)和立方相(Te V).在常压下,通过高温淬火的方法可以得到 Te 的非晶相^[2],那么,在高压下碲的非晶相是不是一样可以得到呢?本实验通过激光加温实验技术和金刚石对顶砧高压实验技术,在 10.60GPa 的压力下,将样品加热到 1610K 的高温,在高温淬火后得到了碲在高压下的非晶相.并进一步研究了该非晶相在高压下的压致结晶现象和晶体结构的变化.

2 实验

本实验中使用的样品碲是从 Sigma-Aldrich 公司购买的纯度优于 99.999% 并且低氧含量的颗粒状碲晶体.碲在空气中长时间暴露较易氧化,氧化后会影响到晶体结构的测定,因此为防止样品氧化,储存和研磨都是在氩气环境下进行的,并以较快的速度将样品封装在压机内.通过 X 光粉末衍射图,可以指定该样品具有六方相的晶体结构,并通过指标化得到其晶格参数为: $a = b = 4.464\text{\AA}$, $c = 5.916\text{\AA}$, 空间群 $P3_12_1$.原位高温高压同步辐射实验是在中国科学院高能物理研究所的同步辐射高压站(BSRF)上完成的.实验中使用的高压装置为 Mao-Bell 型金刚石对顶砧(DAC),其金刚石砧面直径为 400 μm .高压密封垫片为 250 μm 厚的 T301 不锈钢片,预压压力为 10GPa,高压样品腔直径为 150 μm .用 NaCl 作为绝热层和传压介质.采用红宝石荧光 R_1 线法标定压力. X 光射束准直孔径为 20 $\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$,激光光斑直径为 50 μm .本实验所采用的衍射角 θ 取为 7.94°.有关高压同步辐射能散实验的详细情况见参考文献[3].

实验过程是:先在常温下加压到 10.60GPa,然后

* 国家自然科学基金(10299040, 10304005, 50334030), 国家重点基础研究发展计划项目(2001CB711201)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: zhouqiang@jlu.edu.cn

开始加温,当样品峰完全消失后停止加温,由于温度降的很快,所以降温过程可近似的看成是淬火过程.降温后采谱,发现无样品峰出现,因此我们得到了碲在高压下的非晶相.然后我们在该非晶相的基础上进一步加压,研究其在压力下的压致结晶以及结构变化,本实验所达到的最高压力和最高温度分别为 19.07GPa 和 1610K.

3 结果和讨论

3.1 碲在高压下的高温淬火过程

图 1 分别给出了碲在 10.6GPa 以及在 10.6GPa 下加温到 1610K 和淬火后的能量衍射图谱.图中标星号的为碲的荧光峰,其余的分别为氯化钠 (NaCl) 和碲的衍射峰.在 10.6GPa 下观察到了 3 条碲的衍射峰, d 值分别为 2.817, 2.419, 1.753, 可分别对应菱方相结构的 (101), (110) 和 (021) 3 条衍射峰^[1].由此可以判定在 10.6GPa 压力下,初始为六角结构的晶体碲已经转变为菱方相结构.用双面加温激光加温技术对放在 DAC 样品腔内的样品进行加温实验.通过监视器我们可以实时观测到样品腔内的样品被加热的情况,同时利用黑体辐射的方法进行温度的测量,对该测温方法的报道随处可见^[4].当样品被完全加热熔融时,通过监视器,发现样品腔的两端都有非常亮的光斑出现,就好像样品在腔内燃烧.此时采谱发现样品的衍射峰已经完全消失,虽然还可观测到两条 NaCl 的衍射峰,但也已经变得非常弱,由此可以断定在光斑区域内的样品已经完全熔化.在采谱的同时,每隔 5s 就要测一下温度,最后取这段时间内温度的平均值作为最终的实验温度,测得温度为 1610K.关掉激光后,样品腔内的样品开始迅速降温,降温过程可近似看作为淬火过程.把在一个小时以后采到的能谱图作为淬火后的最终数据,因为这时可以保证样品已完全冷却.从图中我们可以看到原来在 10.6GPa 下可观测到的样品的衍射峰并没有出现,而其他的衍射峰都可以判定为是 NaCl 的衍射峰.其中能量值在 29.5keV 衍射峰在之前的图谱中并没有出现,但通过对比 NaCl 的标准衍射图,可判定其为 NaCl 的衍射峰.该峰的出现可能是由于一部分熔融的 NaCl 在降温重结晶的过程中,某些晶面的取向发生变化所导致的.由此可以判定在 10.6GPa 压力条件下经过 1610K 高温淬火处理后,得到碲在高压条件下的非晶相.从图 1 中可以看出,在加温过程中 NaCl 的衍射峰有向低能量值移动的趋势,说明此时腔内的压力降低了.利用红宝石测压得到完全冷却后腔

内的压力为 10.23GPa,比初始压力有所减小.

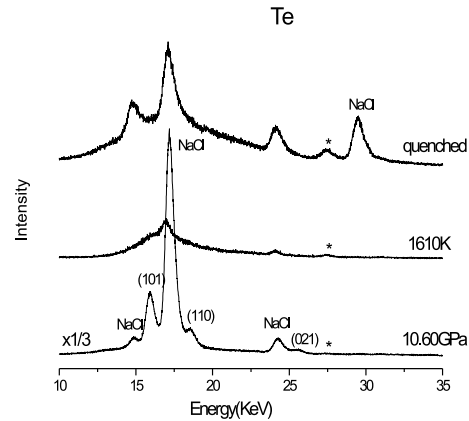


图 1 碲在高压下的高温淬火过程

3.2 非晶碲的压致结晶与结构相变

图 2 给出的是淬火后的样品碲在不同压力下的能量衍射图谱.我们发现随着压力的增加,非晶碲开始出现压致结晶的现象.在 11.96GPa 时,开始有样品的衍射峰出现,可被指认为菱方结构的 (110) 面的衍射峰.当加压到 14.99GPa 时,对应于菱方结构的 (101), (110), (021) 面的衍射峰均已明显出现.从图中可明显看出 (021) 衍射峰与 NaCl 的一条衍射峰重合在一起而使原来 NaCl 的衍射峰发生了宽化.而且此时 NaCl 的衍射峰并普遍都呈现减弱的趋势,尤其是那条新出现的 NaCl 的衍射峰已经变得非常弱,几乎看不见了.继续加压,当压力为 19.07GPa 时,样品的 (101) 面的衍射峰突然变得非常强,并且伴随有 4 条新峰出现,即在图 2 中标记为 a, b, c, d 的 4 条峰.其中 a 和 b 不属于菱方结构碲的衍射峰, c 和 d 可能是菱方结构的衍射峰,但也不排除是由新的晶体结构引起的.因此,初步判定在 19.07GPa 时碲的晶体结构发生了变化,可能有新的晶体结构出现,通过 DICVOL91 指标化程序对其进行指标化,初步确定其晶体结构可能为单斜结构.同时

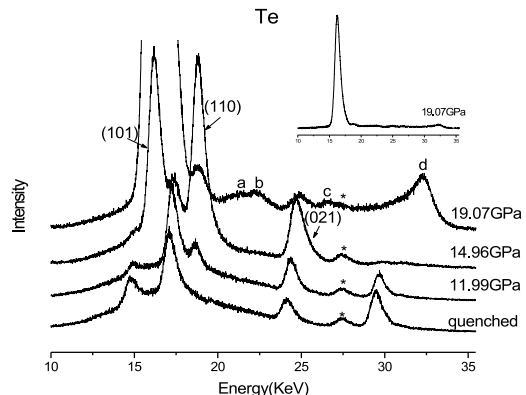


图 2 不同压力下碲的能量散射 X 光衍射谱

我们测量了在降压过程中各个压力的同步辐射光谱, 发现新晶体结构在降压到4.3GPa时一直稳定存在, 完全卸到常压后, 恢复到六角结构, 因此该相变为可逆相变.

对于这一现象的产生, 我们认为由于高压下非晶结构的存在, 使得在高压下压致结晶过程中所形成的晶体更倾向于一种最稳定的结构形式, 而不会受到初始晶体结构的束缚. 在降压过程直到4.3GPa时, 该晶体结构一直稳定存在, 说明我们得到的单斜结构在一定的压力范围内(4.3GPa—19.07GPa)是碲的一种稳定的高压相结构. 对于该结构产生的相变机制以及结构模型的最终确定, 需要作进一步的理论和实验工作.

4 结论

通过对碲的原位高温高压同步辐射研究, 发现在10.6GPa的压力下, 通过高温(1610K)淬火的方法, 得到了碲在高压下的非晶相, 从而证明了在高压下碲同样可以以非晶体的结构形式而稳定存在. 在接下来的加压过程中, 发现了非晶碲的压致结晶现象, 由非晶相转变为菱方相的晶体结构. 当压力达到19.07GPa时, 可能有新的压致结构相变发生, 从菱方相的晶体转变成具有单斜结构的晶体, 这是别人从未发现过的新现象. 进一步的解释和说明将在今后的理论及实验工作中来完成.

参考文献(References)

- 1 Parthasarathy G, Holzapfel W B. Phys. Rev., 1988, **B37**: 8499
- 2 Ichikawa T. Physica Status Solidi, 1973, **B56**: 6552664
- 3 LIU Jing, ZHAO Jing, CHE Rong-Zheng et al. Chinese Journal Of High Pressure Physics, 2000, **14**(4): 247—252 (in Chinese)
(刘景, 赵菁, 车荣征等. 高压物理学报, 2000, **14**(4): 247—252)
- 4 ZHOU Q, MA Y Z, CUI Q L et al. Rev. Sci. Instrum., 2004, **45**: 2432

Synchrotron Radiation Diffraction of Tellurium under High Pressure and High Temperature^{*}

YANG Kai-Feng¹ CUI Qi-Liang¹ MA Yan-Mei¹ ZHAO Yu¹ LI Bing¹ WANG Yi¹
ZHOU Qiang^{1;1)} LUO Chong-Ju² LIU Jing² ZOU Guang-Tian¹

1 (National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

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

Abstract The in situ energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) experiments on hexagonal tellurium have been carried out using a synchrotron X-ray source with laser heated diamond anvil cell (LHDAC) technique under high pressure and high temperature. We got the noncrystalline phase of tellurium under high pressure by quenching the sample at pressure of 10.6GPa and temperature of 1610K, which confirms that the the noncrystalline phase of tellurium can be stable under high pressure. We also found the pressure-induced crystallization phenomenon and a phase transition from rhombohedral phase to a new monoclinic phase at the subsequent process of increasing pressure.

Key words tellurium, HPHT, LHDAC, synchrotron X-ray diffraction, noncrystalline phase, phase transition

^{*}Supported by NSFC(10299040, 10304005, 50334030), National Basic Research Priorities, Programme of China (2001CB711201) and Knowledge Innovation Program of CAS (KJCX2-SW-N03)

1) E-mail: zhouqiang@jlu.edu.cn