

文章编号: 1000-5773(2008)03-0333-04

高温高压下硬水铝石状态方程研究^{*}

李明¹, 李立新¹, 杨伍明¹, 张培峰¹, 高春晓², 贺春元²,
郝爱民², 李延春³, 李晓东³, 刘景³, 邹广田²

(1. 河南理工大学物理化学系, 河南焦作 454000;

2. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林长春 130012;

3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

摘要:在金刚石压砧装置上,用氧化铝膜作绝热层,借助同步辐射和双面激光加温系统,分析了硬水铝石在高温高压下的结构变化,并分别用理论和实验的方法得出了其结构参数,得到了样品在不同压力温度下的体模量。这对于人们认识和研究地壳结构和地球内部物质的演化具有重要意义。研究发现,在常温和高温时其压缩率有明显不同,在高温高压范围内,其晶格常数和晶胞体积的变化非常接近样品在高压常温下的情况;而在高温低压范围内,情形和常温时有较大差别。在实验过程中并没有发现相变的产生。

关键词:状态方程;衍射;同步辐射;压缩率;体模量

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

1 引言

硬水铝石在希腊、俄罗斯、中国等许多地方的地质构造中占有重要的地位^[1]。它的存在可能对地球内部物质的某些性质和地球的结构产生很重要的作用。本工作利用金刚石对顶砧和双面激光加温技术研究了硬水铝石(α -AlOOH)在高温高压下的结构特性。

硬水铝石具有正交晶系的密排六方结构,其空间群为 $pbnm$, 密度为 3.38 g/cm^3 。因为其对地球科学可能具有的重要意义和它自身的特性,近些年来有很多科研工作者对其在高压下的性质做了大量的研究^[2-7]。但是他们所得出的体模量的值有很大的不同^[2,8-11],因此有必要对硬水铝石的体模量进行进一步的研究。实验温度作为地学研究不可缺少的一个参数也成为实验的重要部分。目前,在高温下对硬水铝石结构变化的报道很少见到,而温度在对地球内部物质的研究中是不可或缺的。本实验研究了高温高压下硬水铝石晶格常数、压缩率的变化,以及体模量的变化。

2 实验方法

硬水铝石样品采用的是高纯度的天然矿石,产自山东淄博。本工作是在 Mao-Bell 型金刚石^[12]对顶砧上完成的。金刚石压砧顶面为正十六边形,砧面直径为 $400 \mu\text{m}$,带有 10° 导角。在对顶砧砧面上利用磁控溅射方法镀一层 $3 \mu\text{m}$ 厚的氧化铝膜作为绝热层。经过实验检测,氧化铝膜并不会影响样品的衍射峰。用预压过的 T301 钢作为封垫,压痕中央钻一个直径为 $200 \mu\text{m}$ 的孔,孔内塞满氧化铝粉末并

^{*} 收稿日期: 2007-06-09; 修回日期: 2007-11-17

基金项目: 河南理工大学博士基金项目

作者简介: 李明(1979—),男,博士,副教授,主要从事高温高压条件下地球内部矿物电学性质的研究。

E-mail: mingli4587@yahoo.com.cn

通讯作者: 高春晓(1959—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事高压电学、高压磁学、薄膜等研究。

E-mail: cxgao599@yahoo.com.cn

压实,在氧化铝中央钻一个 150 μm 的孔作为样品腔。为避免样品成分的改变,我们并没有采用传压介质。经过实验前的标定,在实验压力范围(0~28 GPa)内,样品腔的边缘和中心的压力差值不超过 1.5 GPa。用铂(Pt)粉作压标放在样品的上表面。

采用北京同步辐射站的 4W2 光束线测定样品的衍射图,其能量范围为 3~38 keV。根据 X 射线衍射数据确定样品的结构参数的变化。每个衍射谱所用的采集时间均为 20 min,用液氮冷却下的硅(锂)探测器收集数据。根据样品的结构,为获得样品足够多的衍射峰,探测器相对于入射光束的角度(2θ)定为 20° 。

3 结果与讨论

表 1 中列出了常温常压下我们分别用实验和理论计算方法获得的硬水铝石的结构参数,两种方法得到的结果基本一致。这也充分证明了本工作所用的实验和理论计算方法的可靠性。所有原子的 z 坐标均为 0.025 nm 或 0.075 nm。并且本工作的结果与以前的很多报道相接近^[3,9-10]。

表 1 常压下样品结构参数的理论计算和实验测量结果

($O_{(1)}$ 和 $O_{(2)}$ 是为了区分氧原子在 $H-O_{(1)}-O_{(2)}$ 键中的位置,所有原子的 z 坐标均为 0.25 或 0.75)

Table 1 Structural parameters of diaspore at ambient pressure were summarized
($O_{(1)}$ and $O_{(2)}$ are used to differentiate their positions in the nonlinear bond
of $H-O_{(1)}-O_{(2)}$, the z -coordinate of all atoms is either 0.25 or 0.75)

Method	a	b	c	Al(x)	Al(y)	$O_{(1)}$ (x)	$O_{(1)}$ (y)	$O_{(2)}$ (x)	$O_{(2)}$ (y)	H(x)	H(y)
Exp.	4.393 49	9.450 07	2.813 06	0.047 296	0.845 808	0.193 961	0.054 137	0.706 265	0.196 047	0.410 647	0.090 221
Theo.	4.376 41	9.335 94	2.814 39	0.047 480	0.856 148	0.194 718	0.054 799	0.709 022	0.198 443	0.412 250	0.091 324

为了进一步研究硬水铝石的结构特性,实验中将样品加压到 27.8 GPa,加温到 1 900 K。图 1 给出了 a 、 b 和 c 轴的压缩率随压强的变化趋势。很明显, a 轴的压缩率是最大的,而 b 轴和 c 轴的压缩率很相近。 a 轴的压缩率最大可以从硬水铝石的结构特点解释:(1) 虽然 O—H 键几乎与 a 轴平行,但是当压力迫使样品体积减小时,H 便充当了填隙原子,所以 O—H 键对于压缩率几乎没有作用,这一点通过其键长随压强增大而增大可以看出;(2) 所有键与 a 轴的夹角都大于 65° 。而 b 、 c 轴的压缩率小可以解释为:(1) Al—Al 键和 O—O 键都几乎与 c 轴平行,这就是 c 轴的压缩率最小的原因;(2) 虽然没有与 b 轴平行的键,但是所有键与 b 轴的夹角都比较小,在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间。这个结果与以前的很多报道是一致的^[2,9,11]。随着压强的增加,3 个轴的压缩率随压强的变化越来越不明显,这是由于在键长缩短的同时键的强度增加的结果。

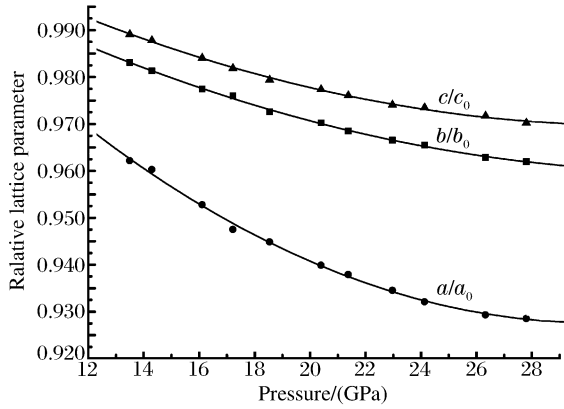


图 1 常温下 a 、 b 、 c 轴的压缩率(a 轴的可压缩性大于 b 、 c 轴)
Fig. 1 The equation of state of diaspore at room temperature
(The compressibility of b and c axes is similar,
and that of a axis is larger than the other two)

当温度升高到 1 900 K 时 3 个轴的压缩率如图 2 所示。与图 1 相比较, a 轴在低压时的压缩率相对于常温时较大,而在高压端基本没有变化。在低压状态下,键长较长,但是强度较小,所以温度对于晶格的作用较明显;在高压状态下,键长变短,强度变大,温度对晶格的作用相对减小,所以高压端各个轴的压缩率与常温高压条件下基本一致。样品的单胞体积随温度和压强的变化列于图 3 中。在低压端,高温条件下的原胞体积最大,被压缩最快,但是在高压端,3 种条件下的体积变化的差异没有低压端明显。关于硬水铝石的体模量一直存在争议,1991 年 Ruff 和 Vanderborgh 得到的结果是 85 GPa^[10],1994 年

Mao 等人得出是 167.5 GPa^[9],1994 年 Xu 等人得到的是 230 GPa^[11],1998 年和 2001 年 Fasshauer 等和 Winkler 等分别得到了 134 GPa^[8] 和 149 GPa^[2]。由于实验方法有不可避免的局限性,很难获得精确的用于计算体模量的模拟曲线。我们采用基于平面赝势波的密度泛函理论,利用广义梯度近似方法,计算出了样品的体模量。相对于局域密度近似,广义梯度近似在预测能量和结构中更加准确。我们得出的样品的体模量为 129.3 GPa,这一结果与 Fasshauer 等人的结果最接近。

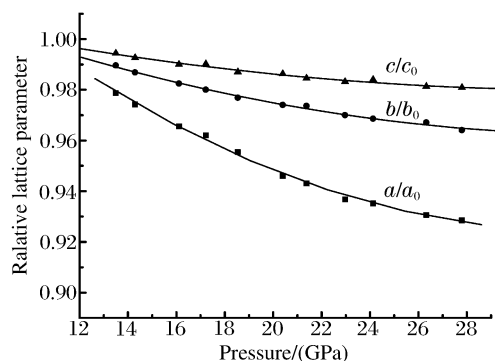


图2 温度在 1900 K 时 a 、 b 、 c 轴的压缩率
Fig. 2 The compressibility of the three axes at 1900 K

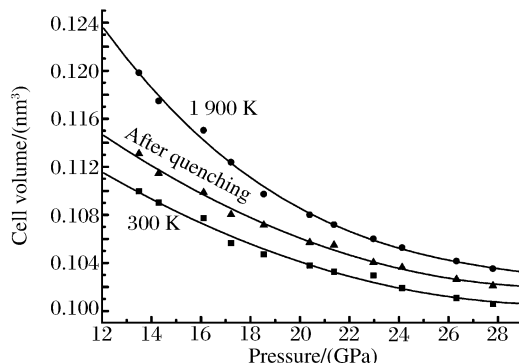


图3 原胞体积随温度和压力的变化关系
Fig. 3 The changes of volume with pressure and temperature

图 4 是高温与常温条件下样品的体模量的变化情况。其中, $\delta = (B - B_T)/B$, B 和 B_T 分别表示在同一压强下常温和高温时样品的体模量。随着压强的增大,样品在高温和常温下的模量差异减小,这也印证了图 1~图 3 的分析和结果。

在整个实验过程中,从不同条件下的晶格参数可以判断,没有新相产生。

4 结 论

在同步辐射 X 射线衍射的基础上,计算出了硬水铝石在不同压力下的体模量。用密度泛函理论和实验方法分别得到样品的结构参数值。在金刚石对顶砧上对样品进行了高温高压下的压缩率的研究,发现在加温和不加温时其 a 轴压缩率有明显的变化,而 b 轴和 c 轴变化相对较小。并对样品在不同压强下高温和常温状态下的体模量进行了比较。

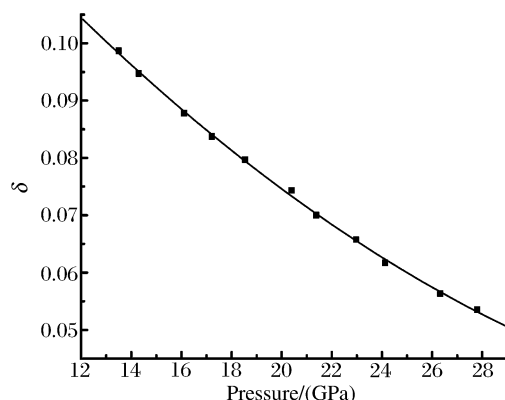


图4 样品在高温和常温时体模量的比较
Fig. 4 Pressure dependence of δ
($\delta = (B - B_T)/B$, B and B_T are bulk modulus of diasporite at ambient temperature and high temperature separately under the same pressure)

References:

- [1] Chen Q Y, Zeng W M, Zhou H F, et al. Determination of the Standard Molar Enthalpy of Formation of α -AlOOH (Diasporite) [J]. J Chem Thermodynamics, 1995, 27: 443.
- [2] Winkler B, Hytha M, Pickard C, et al. Theoretical Investigation of Bonding in Diasporite [J]. Eur J Mineral, 2001, 13: 343.
- [3] Fockenberg T, Wunder B, Grevel K D, et al. The Equilibrium Diasporite $\pm$ Corundum at High Pressures [J]. Eur Mineral, 1996, 8: 1293.
- [4] Holland T J B, Redfern S A T, Pawley A R. Volume Behavior of Hydrated Minerals at High Pressure and Tempera-

- ture; I. Thermal Expansion of Lawsonite, Zoisite, Clinozoisite, and Diaspore [J]. *Am Mineral*, 1996, 81: 341.
- [5] Busing W R, Levy H A. A Single Crystal Neutron Diffraction Study of Diaspore, $\text{AlO}(\text{OH})$ [J]. *Acta Cryst*, 1958, 11: 798.
- [6] Hill R. Crystal Structure Refinement and Electron Density Distribution in Diaspore [J]. *J Phys Chem Minerals*, 1979, 5: 179.
- [7] Winkler B, Milman V, Hennion B, et al. *Ab Initio* Total Energy Study of Brucite, Diaspore and Hypothetical Hydrous Wadsleyite [J]. *Phys Chem Minerals*, 1995, 22: 461.
- [8] Fasshauer D W, Chatterjee N D, Cemic L. A Thermodynamic Analysis of the System $\text{LiAlSiO}_4\text{-NaAlSiO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Based on New Heat Capacity, Thermal Expansion, and Compressibility Data for Selected Phases [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1998, 133: 186.
- [9] Mao H K, Shu J, Hu J, et al. High-Pressure X-Ray Diffraction Study of Diaspore [J]. *Solid State Comm*, 1994, 90: 497.
- [10] Ruff A L, Vanderborgh C A. Hydrogen Reduction of Ruby at High Pressure: Implication for Claims of Metallic Hydrogen [J]. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 754.
- [11] Xu J A, Hu J, Ming L C, et al. The Compression of Diaspore, $\text{AlO}(\text{OH})$ at Room Temperature up to 27 GPa [J]. *Gophys Research Lett*, 1994, 21: 161.
- [12] Mao H K, Bell M T. Design and Varieties of the Megabar Cell [J]. *Carnegie Institution of Washington Year Book*, 1980, 79: 490.

The Behavior of Diaspore under High Pressure and High Temperature

LI Ming¹, LI Li-Xin¹, YANG Wu-Ming¹, ZHANG Pei-Feng¹, GAO Chun-Xiao²,
HE Chun-Yuan², HAO Ai-Min², LI Yan-Chun³, LI Xiao-Dong³,
LIU Jing³, ZOU Guang-Tian²

(1. *Department of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;*

2. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China;*

3. *Beijing Synchrotron Radiation Laboratories, Institute of High Energy Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract: The high heat conductivity and the high temperature carbonization of diamond make it difficult to achieve high temperature on diamond anvil cell, and the temperature in sample chamber is difficult to control accurately. Here we used sputtered alumina film as heat resistant layer, and an experiment at high pressure and high temperature was performed for diaspore on diamond anvil cell. Most previous experiments about diaspore for structure studying were performed at ambient temperature, and few reports of high temperature experiments were found. The changes of lattice parameters and compressibility of a -, b - and c -axis were investigated. The disputed bulk modulus was obtained by combining the experimental and computational results, and the bulk modulus of sample at high temperature and ambient temperature was compared.

Key words: equation of state; diffraction; synchrotron; compressibility; bulk modulus