

氧化镓的同步辐射研究^{*}

崔启良¹, 涂宝招¹, 潘跃武¹, 王成新¹

高春晓¹, 张 剑¹, 刘 景², 邹广田¹

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林长春 130023;

2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

摘要: 利用金刚石对顶砧(DAC)高压装置产生高压, 使用体积比为 16 : 3 : 1 的甲醇、乙醇和水混合液作为传压介质, 通过原位高压同步辐射技术对氧化镓的高压行为进行了研究(0 ~ 42.5 GPa)。实验发现在室温下 13.3 GPa 压力附近, 单斜结构的氧化镓发生了结构相变, 变成三角结构。相变后镓离子由原来同时位于由氧离子围成的四面体和八面体的中心位置变成只位于八面体的中心位置。卸压后的 X 射线衍射谱表明, 氧化镓又恢复为单斜结构, 该相变为可逆相变。

关键词: 氧化镓; 同步辐射; 高压相变; DAC

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

1 引言

氧化镓是一种多功能材料^[1,2], 在磁学、半导体和光学领域都备受关注。氧化镓晶体具有 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ 等多种形态^[3], 其中最为常见的形态是 α -Ga₂O₃ 和 β -Ga₂O₃。 α 结构类似于 α -Al₂O₃ (α -刚玉), 镓离子同时处于氧离子围成的四面体和八面体中^[4]。众所周知, 掺 Cr³⁺ 的 α -Al₂O₃ 是应用广泛的红宝石(Ruby), 而相应的掺 Cr³⁺ 的 α -Ga₂O₃ 是物理性质同红宝石相仿的一种蓝宝石(Sapphire)。 α -Ga₂O₃ 为三方结构, 空间群 $R\bar{3}c(167)$, 晶格常数为 $a = (0.49825 \pm 0.00005) \text{ nm}$, $c = (1.3433 \pm 0.0001) \text{ nm}$, 每个晶胞包含 6 个 Ga₂O₃。实验表明, α -Ga₂O₃ 结构在热力学上是处于亚稳态的。只要将 α -Ga₂O₃ 加热到 600 °C, α -Ga₂O₃ 将转化为 β -Ga₂O₃。 β -Ga₂O₃ 为单斜结构, 是氧化镓唯一在高温下稳定的形态, 空间群为 $C2/m(12)$, 晶格常数为 $a = (1.223 \pm 0.002) \text{ nm}$, $b = (0.304 \pm 0.001) \text{ nm}$, $c = (0.580 \pm 0.001) \text{ nm}$, 每个晶胞包含 4 个 Ga₂O₃, 镓离子位于氧离子围成的八面体中^[5]。立方结构有若干种形态, 它们同三角结构一样, 在高温下亦转化成单斜结构。

很早就有人进行常规条件下 Ga₂O₃ 的结构研究, 而近期 Ga₂O₃ 的研究主要集中在纳米线的制备和高温高压下的相转变, 但超高压下 Ga₂O₃ 的结构相变研究尚未见报导。

2 实验

实验样品为市售分析纯单斜结构的氧化镓白色粉末。原位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

^{*} 收稿日期: 2002-01-28; 修回日期: 2002-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(50072005)

作者简介: 崔启良(1952—), 男, 教授。

(DAC),其金刚石砧面直径为 $500\mu\text{m}$,高压密封垫片为 T301 不锈钢片,在预压到 10GPa 的封垫片上钻一个直径约 $200\mu\text{m}$ 的孔作为样品室。传压介质是体积比为 16 : 3 : 1 的甲醇、乙醇和水的混合液。X 光射束准直孔径为 $120\mu\text{m}\times 120\mu\text{m}$ 。将样品与作为压标物质的 Pt 一同放入高压样品室内,根据 Pt 的状态方程来标定高压样品室内的压力。本实验中所用的散射角 θ 取为 8.2435° 。为保证实验数据的可靠性,本实验在相同条件下重复了一次,两次实验的最高压力分别为 36GPa 和 42.5GPa。有关高压同步辐射能散实验的详细情况见参考文献[6]。

3 结果和讨论

图 1 是氧化镓在不同压力下的同步辐射 X 射线衍射谱。因为在高能端的信号很弱,为清楚起见将大于 25keV 能量的同步辐射 X 射线衍射谱的局部放大,见图 2。在图 2 中能较为清楚地表现出图像的细节。从图 1 和图 2 可以清楚地看到,在 13.3GPa 压力前后,氧化镓同步辐射 X 射线衍射谱的特征明显变化。在图 2 中,这个特点表现得更为明显。在高于 13.3GPa 压力后的同步辐射 X 射线衍射谱中,可以发现氧化镓(311)晶面的衍射峰已经消失,(111)晶面衍射峰的前面出现一个新的衍射峰,而且该衍射峰的强度随着压力的增加而增强。因此可以推测,单斜结构的氧化镓在此压力下发生了结构相变。考虑到氧化镓在常压下有多种结构,所以我们首先从这些结构开始逐个进行对比和分析。

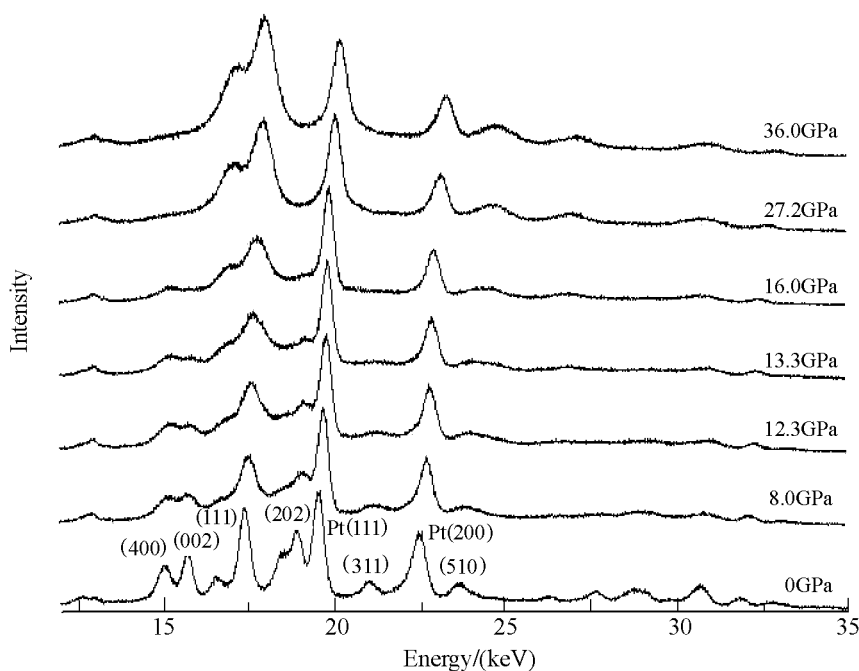


图 1 氧化镓在不同压力下的 X 射线能散衍射谱

Fig. 1 Energy dispersion spectrum of in-situ X-ray diffraction of Ga_2O_3 under different pressure

通过与常压下的立方、三角等结构的标准散射图谱对比之后,我们发现单斜结构的氧化镓在高于 13.3GPa 压力的同步辐射 X 射线衍射谱同其三角结构的常压标准图谱(JCPDS 43-1013)非常相近。三角结构的氧化镓在 0.300~0.100nm 的光谱段中,相对强度大于 20 的衍射峰共有 6 个,在我们的高压数据中都可以找到相对应的衍射峰。而且我们的高压数据在这个区段内没有不可指认的衍射峰(除了两个 Pt 峰外,都可以在三角结构氧化镓标准数据中找到对应的衍射峰)。

为了进一步证实结构相变这个推论,我们还计算了氧化镓的体压缩率随压力的变化曲线,见图3。

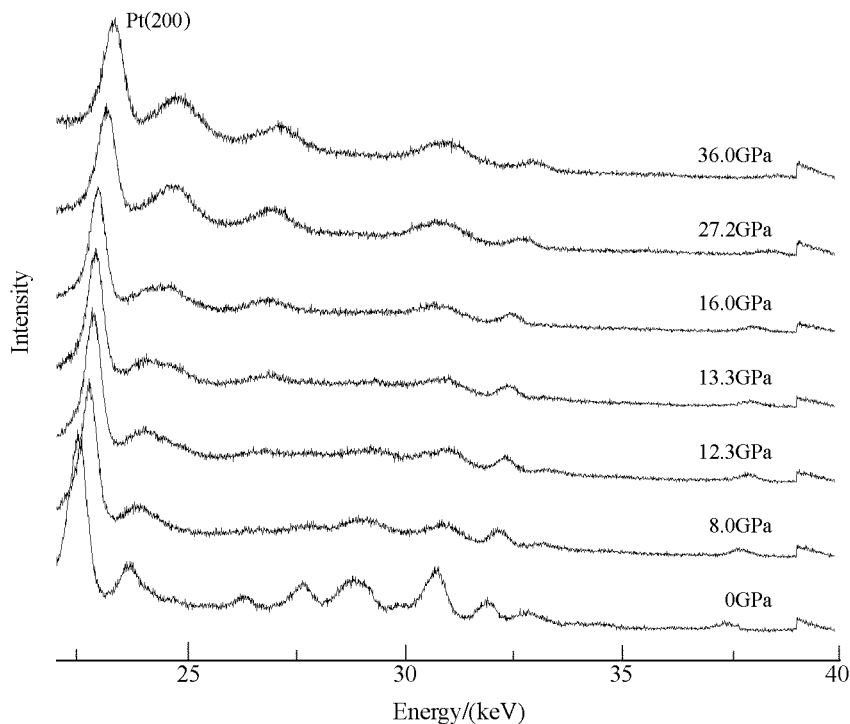


图 2 氧化镓在不同压力下的 X 射线能散衍射谱高能端的放大图

Fig. 2 Energy dispersion spectrum of in-situ X-ray diffraction of Ga_2O_3 under different pressure at high energy part

从图3中我们可以清楚地看出,氧化镓的体压缩率随压力的变化曲线在 13.3GPa 压力附近发生了突变。13.3GPa 压力以上的曲线的斜率小于13.3GPa 压力以下的斜率,这表明在高于 13.3GPa 压力后氧化镓变得更难压缩。这同三角结构氧化镓密度大、内部结构紧凑吻合。根据以上实验结果的分析,我们判定氧化镓在 13.3GPa 压力附近发生了结构相变,由原来的单斜结构变成三角结构。氧化镓相应的内部镓离子也从原来同时位于四面体和八面体中心位置变为只位于八面体中心位置。

当压力从最高点卸压到常压后,测量此时的同步辐射 X 射线衍射谱可以看出,氧化镓又恢复为常压下的同步辐射 X 射线衍射谱,因此氧化镓在 13.3 GPa 压力下发生的相变是可逆相变。

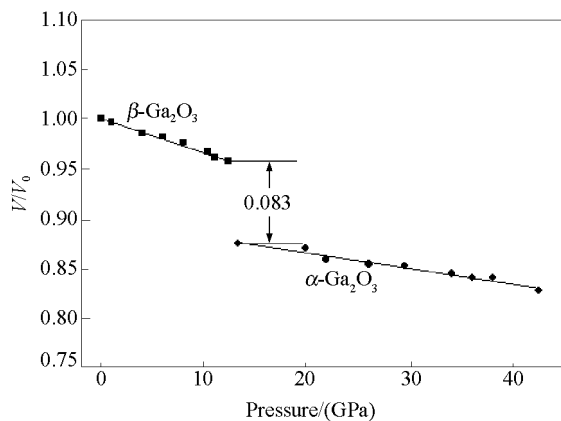


图 3 氧化镓的体压缩率随压力的变化曲线

Fig. 3 Volume compression curve of Ga_2O_3 under various pressure

4 结 论

通过以上实验结果的分析,我们得出以下结论:
单斜结构的氧化镓在 13.3GPa 压力下,发生了一次结构相变。相变后氧化镓由原来的单斜结构转变为

三角结构,其镓离子从同时位于氧离子构成的四面体和八面体中心位置变成只位于八面体中心位置。从卸压后的同步辐射 X 射线衍射谱中可以看出,该相变为可逆相变。

参考文献:

- [1] Zoltan Hajnal, Jozsef Miro, Gabor Kiss, et al. Role of Oxygen Vacancy Defect States in the n -Type Conduction of β -Ga₂O₃ [J]. J Appl Phys, 1999, 86(7): 3792-3796.
- [2] Wu X C, Song W H, Huang W D, et al. Crystalline Gallium Oxide Nanowires: Intensive Blue Light Emitters [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 328: 5-9.
- [3] Rustum Roy, Hill V G, Osborn E F. Polymorphism of Ga₂O₃ and the System Ga₂O₃-H₂O [J]. Journal of American Chemistry, 1952, 74: 719-722.
- [4] Geller S. Crystal Structure of β -Ga₂O₃ [J]. Journal of Chemical Physics, 1960, 33(3): 676-684.
- [5] Marezio M, Remeika J P. Bond Lengths in the α -Ga₂O₃ Structure and the High-Pressure Phase of Ga_{2-x}Fe_xO₃ [J]. Journal of Chemical Physics, 1967, 46(5): 1862-1865.
- [6] LIU Jing, ZHAO Jing, CHE Rong-zheng, et al. In Situ Energy Dispersive Diffraction under High Pressure Using Synchrotron Radiation [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000, 14(4): 247-252. (in Chinese)
刘 景, 赵 菁, 车荣征, 等. 高压下的同步辐射能量色散粉末衍射 [J]. 高压物理学报, 2000, 14(4): 247-252.

SYNCHROTRON RADIATION DIFFRACTION OF GALLIUM OXIDE UNDER HIGH PRESSURE

CUI Qi-liang¹, TU Bao-zhao¹, PAN Yue-wu¹, WANG Cheng-xin¹,
GAO Chun-xiao¹, ZHANG Jian¹, LIU Jing², ZOU Guang-tian¹

- (1. National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130023, China;
- 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The in-situ synchrotron radiation diffraction of gallium oxide under high pressure has been studied in the range of 0~42.5 GPa with diamond anvil cell (DAC), using methanol-ethanol-water (16 : 3 : 1) mixture as transmission medium. We have found that under room temperature, the monoclinic gallium oxide turns into a rhombohedral one under 13.3 GPa. After the phase changing, the Ga ions are only at the centers of the octahedrons instead of their original locations which are at both the centers of the octahedrons and the tetrahedrons. When the pressure back to ambient pressure, the sample turns back to monoclinic structure.

Key words: gallium oxide; synchrotron radiation; high pressure; phase transition; DAC