

γ -Ce 中的高压纵波声子模软化和状态方程描述*

李凤姣¹⁾²⁾ 贺端威¹⁾ 柳雷²⁾ 张毅²⁾ 敬秋民²⁾
 刘盛刚²⁾ 陈海花²⁾ 毕延^{2)†} 徐济安¹⁾²⁾

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (中国工程物理研究院流体物理研究所, 冲击波物理与爆轰物理重点实验室, 绵阳 621900)

(2011年8月3日收到; 2011年10月8日收到修改稿)

利用同步辐射角散 X 射线衍射技术测量了室温条件下 0—0.74 GPa 压力范围内 Ce 的等温压缩线. 发现 γ -Ce 的室温等温压缩线呈外凸形, 这是由其纵波声子模软化所致. 利用超声测量得到的体弹性模量随压力变化的规律, 对实验所得到的压力与体积数据, 用二阶和三阶 Murnaghan 方程、二阶和三阶 Birch 方程、三阶 Xu 方程以及二阶 Vinet 方程进行比较, 并且对这些状态方程得到的体弹性模量随压力的变化规律与超声实验的结果相对比, 发现三阶 Murnaghan 方程和三阶 Xu 方程对 γ -Ce 最适用.

关键词: γ -Ce, 状态方程, X 射线衍射

PACS: 64.30.Ef, 07.35.+k

1 引言

Ce 作为储量最大的稀土元素 (重量占地壳物质重量的 0.0046%) 以及典型的 f 电子过渡金属, 因其独特的物理和化学性质引起了持久而广泛的关注, 其中最吸引人的要属 Ce 的伴随有较大体积变化的 $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 相变^[1-9]. 常温常压下, Ce 为 γ 相, 在 300 K 及压强 $P = 0.75$ GPa 时转变成 α 相并伴随有约 17% 的体积塌陷^[6], 而将压力释放至大气压时, 又完全恢复成 γ 相. 温度升高, 相变时体积变化的幅度减小, 直至临界点为止. γ 和 α 相的基本晶体格子均属面心立方结构, 因此, $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 的相变一直被认为是等结构相变. 自从 1927 年 Bridgeman^[7] 第一次发现 Ce 的这个一阶相变以来, 研究者们提出不同的理论模型解释相变过程中的体积塌陷, 最为人们熟知的就是 Mott 转变模型和 Kondo 模型. 例如 Lipp 等^[8] 用 Kondo 模型很好地解释了高温高压的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 体积塌陷.

γ 相 Ce 具有一个十分特殊的性质, 即随压力的升高, 它的纵波声子速度减小, 因此它的体弹性模量也不断减小, 这就是所谓的纵波声子模和体弹性

模量的软化现象. 然而, 这一现象却很少引起人们的注意. Decremps 等^[10] 用超声的办法直接测量了高压下 Ce 的 γ 相的体弹性模量的软化现象, Jeong 等^[11] 也对中子衍射及 X 射线衍射得到的压力和体积数据进行过分析. 本文基于我们的高压 X 射线衍射实验得到的压力和体积 (P - V) 结果, 结合前人的相关数据, 针对 γ -Ce 的纵波声子模和体弹性模量的软化现象进行了详细的讨论, 并用不同的状态方程对这一现象加以描述.

2 实验方法

实验在北京同步辐射装置 (Beijing Synchrotron Radiation Facility, BSRF) 高压实验站使用角色散 X 射线衍射 (angle dispersive X-ray diffraction, ADXD) 的方法进行. 单色光波长为 $\lambda = 0.6199$ Å, 经 K-B (Kirkpatrick-Baez) 微束聚焦镜聚焦的 X 射线光斑尺寸约为 20 μm (垂直) \times 30 μm (水平), 采用 MAR345 型面探测器收集二维衍射谱. 用 FIT2D^[12] 软件对二维衍射谱积分处理得到强度和衍射角关系谱.

* 中国工程物理研究院科学技术发展基金重点项目 (批准号: 2008A0101001) 和国家自然科学基金 (批准号: 10874158) 资助的课题.

† E-mail: biyan_cn@yahoo.com.cn

样品 Ce 为从 Alfa 公司购买的纯度为 99.9%, 直径为 6.35 mm 的棒状样品. 使用自制的大窗口金刚石压砧获得高压. 实验所用金刚石压砧的台面直径为 500 μm , 封垫材料为 Re, 预压厚度为 85 μm , 样品腔直径约为 140 μm . 把 NaCl 预压成片, 先在样品腔内放一层 NaCl 片, 再把从 Ce 棒上切下来的 Ce 放在 NaCl 片上, 在上面再放一层 NaCl 片. 这样, 在样品腔中形成一个 NaCl/Ce/NaCl 的三明治样品组合. 这里 NaCl 既作为传压介质, 又作压力标. 采用 1986 年 Birch 的 NaCl 状态方程^[13] 标定压力.

图 1 为压力 $P = 0.02 \text{ GPa}$ 时 γ 相 Ce 和 NaCl 的一个典型的二维衍射谱. 图 2 为该衍射谱经 FIT2D 积分所得到的晶面间距 d 值与强度的衍射峰型图. 本实验的最高压力为 0.74 GPa, 在更高的压力下, γ -Ce 转变成 α -Ce.

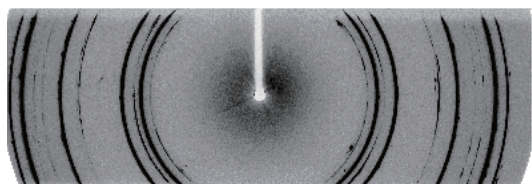


图 1 $P = 0.02 \text{ GPa}$ 时 γ 相 Ce 和 NaCl 的典型的角散 X 射线二维衍射谱

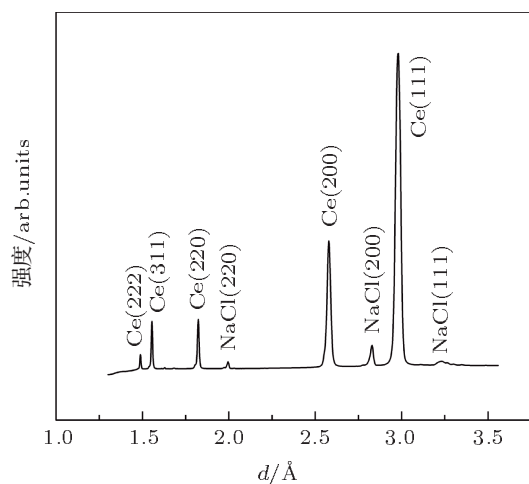


图 2 $P = 0.02 \text{ GPa}$ 时 γ 相 Ce 和 NaCl 的角散衍射峰型图

3 实验结果及讨论

图 3 给出了我们实验得到的 P - V 数据 (状态方程) 与文献 [8,10,11] 数据的比较. 从图 3 可以看到, 本文实验与文献 [10,11] 的压缩曲线符合得很好. 而文献 [8] 的数据在 $P < 0.4 \text{ GPa}$ 时, 与其他研究者数据有出入. 所有这些数据与一般材料的状态方程有明显的区别, 在整个 γ -Ce 稳定的压力区间

内, γ -Ce 的状态方程呈现外凸的形式, 这是因为在这个压力区间内 $d^2V/dP^2 < 0$, 即 γ -Ce 的体弹性模量在软化.

2009 年 Decremps 等^[10] 用超声的办法, 精确地测量了 γ -Ce 的体弹性模量 B 随压力 P 的变化. 显然, B 和 P 不成线性关系, 而是成很好的二次多项式关系. 为了确定适合 γ -Ce 的状态方程, 我们对这些超声数据用

$$B = B_0 + B_1P + \frac{1}{2}B_2P^2 \quad (1)$$

的关系进行拟合, 其中 B_0 为体弹性模量 B 的零压值, B_1 和 B_2 分别是 B 对 P 的一阶和二阶导数的零压值, 拟合可得 B_0, B_1 和 B_2 的值分别为 21.08, 2.285, -38.05 .

为了描述上述的 P - V 关系, 我们采用较常见的几种状态方程进行拟合, 如图 3 中所示. 鉴于目前对状态方程的阶次叫法比较混乱, 这里我们以状态方程参数所包含的体弹性模量的阶次作为状态方程阶次的依据, 状态方程的阶次比该状态方程所包含的体弹性模量的最高阶次高一阶. 例如, 通常所说的 Murnaghan 方程包含了体弹性模量的零阶和一阶压力导数的零压值 B_0 和 B_1 , 该状态方程所包含的体弹性模量的最高阶次 B_1 为一阶, 所以我们称该方程为二阶 Murnaghan 方程 (记为 2-Murnaghan). 同理, Birch-Murnaghan 方程也只包含 B_0 和 B_1 , 实际上应该是一个二阶的 Birch 方程 (记为 2-Birch).

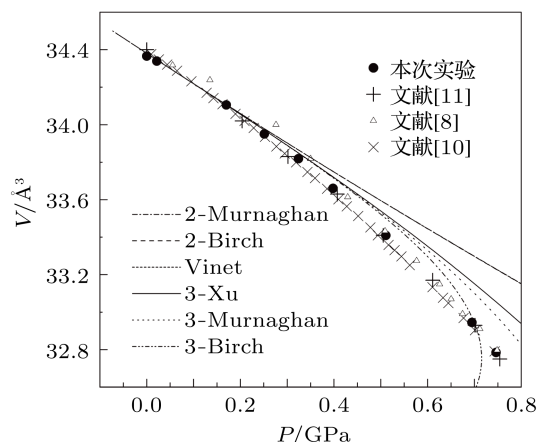


图 3 不同研究者得到的室温下 Ce 的 γ 相 P - V 压缩曲线及采用不同状态方程的拟合结果

如图 3 中所示, 我们分别采用了 2-Murnaghan, 3-Murnaghan, 2-Birch 和 3-Birch, 3-Xu 方程, 以及 2-Vinet 方程对室温下 Ce 的 γ 相 P - V 压缩曲线进行了拟合. 2-Murnaghan 和 3-Murnaghan^[14-16] 的表达

式为

$$P = \frac{B_0}{m} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^m - 1 \right], \quad (2)$$

$$P = \frac{2B_0}{m} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{mn} - 1 \right] \times \left[(n-1) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{mn} + (n+1) \right]^{-1}, \quad (3)$$

其中 V_0 为零压体积, 参数 m 和 n 与体弹性模量 B 的零阶、一阶和二阶导数零压值 B_0, B_1 和 B_2 的关系为

$$m = B_1, \quad n = \left[1 - \frac{2B_0B_2}{B_1^2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

N 阶 Birch 方程^[16-18] 为

$$\frac{P}{B_0} = \frac{3}{2} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \sum_{i=1}^N b_i \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right]^i, \quad (5)$$

如果 $N = 1$, 则

$$b_1 = 1. \quad (6)$$

这时状态方程只包含 B_0 , 因此 (5) 式为一阶 Birch 方程. 如果 $N = 2$, 除了与 (6) 式相同的 B_1 之外, 还有第二项

$$b_2 = (3/4)(B_1 - 4), \quad (7)$$

这时, 状态方程包含 B_0 和 B_1 , (5) 式为二阶 Birch 方程, 即通常所说的 Birch-Murnaghan 方程. 如果 $N = 3$, 除了与 (6) 和 (7) 式相同的 B_1 和 B_2 之外, 还有第三项

$$b_3 = \frac{1}{24} [143 + 9(B_1 - 7)B_1 + 9B_0B_2], \quad (8)$$

这时, 状态方程包含了 B_0, B_1 和 B_2 , (5) 式变为三阶 Birch 方程.

1976 年, 徐济安^[19] 提出一种新的高阶等温状态方程, 如果取到三阶, 该状态方程的形式为

$$\ln \frac{V}{V_0} = k_1 \ln \left(1 + \frac{P}{P_0} \right) + \frac{k_2}{P_0} \left[1 - \left(1 + \frac{P}{P_0} \right)^{-1} \right] + \frac{k_3}{P_0} \left[1 - \left(1 + \frac{P}{P_0} \right)^{-2} \right], \quad (9)$$

用 3-Xu 表示. 其中, 状态方程参数 k_i ($i = 1, 2, 3$) 和 P_0 可由以下关系得到

$$k = \sum_{i=1}^3 \frac{k_i}{(P + P_0)^i}, \quad B = \frac{1}{k}. \quad (10)$$

对于 γ -Ce, $P_0 = 13.84$, $k_1 = 113.96$, $k_2 = -3140.8$, $k_3 = 21766$.

1986 年, Vinet 等^[20-22] 提出了一个普适状态方程, 也称 Vinet 方程, 形式为

$$\ln H = \ln B_0 + \eta(1 - x), \quad (11)$$

其中

$$x^3 = \frac{V}{V_0}, \quad (12)$$

$$H = \frac{Px^2}{3(1-x)}, \quad (13)$$

$$\eta = \frac{3}{2}(B_1 - 1). \quad (14)$$

由于该方程包含了 B_1 , 所以 Vinet 方程是一个二阶方程.

对于 γ -Ce, 利用 (1) 式拟合得到的 B_0, B_1 和 B_2 通过 (4), (6)–(8), (10) 以及 (12)–(14) 式, 可以计算得到各个参数, 进而得出状态方程. 由图 3 可以看出, $P \leq 0.3$ GPa 时, 各种状态方程得到的数据点与实验数据符合得比较好, $P > 0.3$ GPa 的区域, 各种状态方程得到的数据点与实验点出现偏差. 其中, 3-Murnaghan 和 3-Xu 方程对 γ -Ce 最适合. 这两个方程与实验点的偏差在可以接受的范围内. 而 2-Murnaghan 方程、2-Birch 方程、3-Birch 以及 Vinet 方程并不适合 γ -Ce. 为了更明确这一观点, 我们又通过各个状态方程得到体弹性模量 B 与压力 P 的变化关系. 根据等温条件下

$$B = -V \frac{dP}{dV}, \quad (15)$$

由各状态方程得到的 P - V 关系可以得到 B - P 关系, 如图 4 所示. 可以看到, 3-Murnaghan 和 3-Xu 方程表示了正确的 B - P 关系, 其他几个方程表示的 B - P 关系偏离实验太远, 这是这些方程不能正确描述 γ -Ce 的高压状态的根本原因.

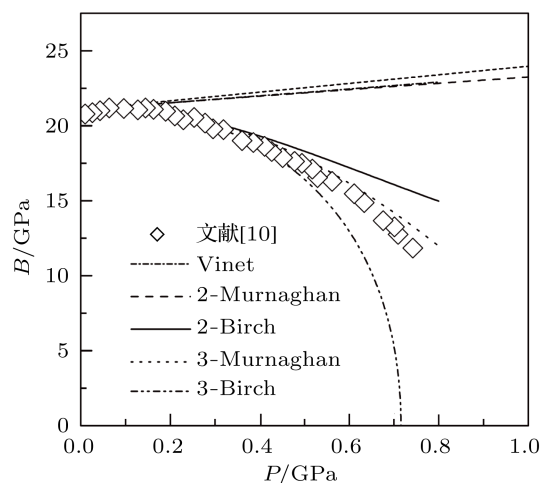


图 4 体弹性模量 B 随压力 P 的变化

体弹性模量 $B = \rho \left[V_L^2 - \frac{4}{3} V_T^2 \right]$, ρ 为密度, V_L , V_T 分别为纵波波速和横波波速, γ -Ce 的 V_T 随压力增加略有增加^[10], 所以 γ -Ce 出现体弹性模量的软化现象实际上是 ρV_L^2 (即纵波声子模) 的软化. 由图 4 可以明显看出, 相比于其他状态方程得到的 B - P , 由 3-Murnaghan 和 3-Xu 状态方程得到的结果与超声实验值更接近. 而且 2-Murnaghan 方程、2-Birch 方程以及 2-Vinet 方程的体弹性模量 B 随压力增加而增加较快, 而 3-Birch 方程表现出过度的软化, 与实验完全不符. 所以针对 γ -Ce 纵波声子模软化这一现象, 只有 3-Murnaghan 方程与 3-Xu 方程是适用的.

4 结论

利用角色散 X 射线衍射实验得到的 P - V 数据,

结合 Decremps 采用超声测量方法得到的体弹性模量数据, 研究了 γ -Ce 纵波声子模的软化 (即体弹性模量软化) 现象, 并采用不同的状态方程对其进行描述. 实验结果及分析表明, 常用的几种状态方程, 如 2-Murnaghan, 3-Murnaghan, 2-Birch, 3-Birch, 3-Xu 以及 2-Vinet 中, 只有 3-Murnaghan 方程 (即过去通常所说的二阶 Murnaghan 方程) 和 3-Xu 方程最适用于 γ -Ce.

虽然计算表明 NaCl 可以维持良好的静水性质^[23], 但我们还是希望在我们的实验中, 可以尝试气体传压介质. 由于高压气体封装设备尚未就位, Ce 样品又表现出强烈的化学活性, 低温气体氩的封装没有成功. 我们希望可以在以后的实验中比较不同传压介质对实验结果的影响.

感谢北京同步辐射装置高压实验站刘景、胡天斗教授和李延春、李晓东研究员在实验中的帮助.

-
- [1] Allen J W, Martin R M 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 1106
 [2] Allen J W, Liu L Z 1992 *Phys. Rev. B* **46** 5047
 [3] Johansson B, Abrikosov I A, Aldén M, Ruban A V, Skriver H L 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2335
 [4] Eliashberg G, Capellmann H 1998 *Jetp. Lett.* **67** 125
 [5] Amadon B, Biermann S, Georges A, Aryasetiawan F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 066402
 [6] Beecroft R I, Swenson C A 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **15** 234
 [7] Bridgman P W 1927 *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **62** 207
 [8] Lipp M J, Jackson D, Cynn H, Aracne C, Evans W J, McMahan A K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 165703
 [9] Decremps F, Belhadi L, Farber D L, Moore K T, Occelli F, Gauthier M, Polian A, Antonangeli D, Aracne-Ruddle C M, Amadon B 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 065701
 [10] Decremps F, Antonangeli D, Amadon B, Schmerber G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 132103
 [11] Jeong I K, Darling T W, Graf M J, Proffen T, Heffner R H, Lee Y, Vogt T, Jorgensen J D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 105702
 [12] Hammersley A P, Svensson S O, Hanfland M, Fitch A N, Hausermann D 1996 *High Press. Res.* **14** 235
 [13] Birch F 1986 *J. Geophys. Res.* **91** 4949
 [14] Murnaghan F 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30** 244
 [15] Rose M F 1967 *Phys. Stat. Sol.* **21** 235
 [16] Barsch G R, Chang Z P 1968 *NBS Special Publication* (Washington: United States National Bureau of Standards) p173
 [17] Birch F 1947 *Phys. Rev.* **71** 809
 [18] Birch F 1952 *J. Geophys. Res.* **57** 227
 [19] Xu J A 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 4324 (in Chinese) [徐济安 1976 物理学报 **25** 324]
 [20] Vinet P, Ferrante J, Rose J H, Smith J R 1987 *J. Geophys. Res.* **92** 9319
 [21] Vinet P, Ferrante J, Smith J R, Rose J H 1986 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** L467
 [22] Vinet P, Rose J H, Ferrante J, Smith J R 1989 *J. Phys: Condens. Matter* **1** 1941
 [23] Liu L, Bi Y, Xu J, Chen X 2010 *Physica B* **495** 2175

Research on softening of longitudinal mode under high pressure and equation of state of γ -Ce*

Li Feng-Jiao¹⁾²⁾ He Duan-Wei¹⁾ Liu Lei²⁾ Zhang Yi²⁾ Jing Qiu-Min²⁾
Liu Sheng-Gang²⁾ Chen Hai-Hua²⁾ Bi Yan^{2)†} Xu Ji-An¹⁾²⁾

1) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

2) (*National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 3 August 2011; revised manuscript received 10 October 2011)

Abstract

Angle dispersive X-ray diffraction measurements of γ -Ce are performed in a diamond anvil cell under up to 0.74 GPa at room temperature. The accurate high pressure bulk modulus data obtained from ultrasonic measurements are used to calculate the parameters of various equations of states (EOSs). We find that the three order Murnaghan EOS and three order Xu EOS are fitted best to the relationships of the pressure vs. volume and the pressure vs. bulk modulus for γ -Ce.

Keywords: γ -Ce, equation of state, X-ray diffraction

PACS: 64.30.Ef, 07.35.+k

* Project supported by the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2008A0101001) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874158).

† E-mail: biyan_cn@yahoo.com.cn