物理学报 Acta Physica Sinica



凝聚相材料分子解离动力学的飞秒瞬态光栅光谱研究

吴红琳 宋云飞 王阳 于国洋 杨延强

Photodissociation dynamics of organic molecules in condensed phase by femtosecond transient grating spectroscopy

Wu Hong-Lin Song Yun-Fei Wang Yang Yu Guo-Yang Yang Yan-Qiang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 033301 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.033301 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.033301 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

丁酮 3s 里德堡态的超快光解动力学研究

Ultrafast photodissociation dynamics of butanone in 3s Rydberg state 物理学报.2017, 66(2): 023301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.023301

氟利昂F114B2分子在飞秒紫外辐射下的解离动力学

Multi-photon dissociation dynamics of Freon 114B2 under UV radiation by femtosecond laser pulse 物理学报.2016, 65(19): 193301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.193301

氟利昂F1110分子在飞秒激光脉冲作用下的多光子解离动力学

Multi-photon dissociation dynamics of Freon 1110 induced by femtosecond laser pulse 物理学报.2016, 65(11): 113301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.113301

氟利昂 F113 分子在飞秒激光作用下的多光子电离解离动力学

Multiphoton ionization and dissociation dynamics of Freon-113 induced by femtosecond laser pulse 物理学报.2016, 65(5): 053302 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.053302

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

凝聚相材料分子解离动力学的飞秒 瞬态光栅光谱研究^{*}

吴红琳¹⁾ 宋云飞¹⁾ 王阳²⁾ 于国洋^{1)†} 杨延强^{1)‡}

1)(中国工程物理研究院流体物理研究所,冲击波与爆炸物理国防科技重点实验室,成都 610200)
 2)(山东省科学院激光研究所,青岛先进光子技术研究中心,青岛 266000)

(2016年11月9日收到;2016年12月6日收到修改稿)

凝聚相条件下,受分子间相互作用的影响,分子的解离机理通常不同于孤立分子.如何在凝聚相材料中 有效地监测分子反应的进程和产物是目前急需解决的一个技术难题.本文介绍了飞秒瞬态光栅光谱技术在凝 聚相材料解离动力学研究中的应用.作为相干光谱技术的一种,瞬态光栅光谱的信号强度高、无背底,因此能 够有效地鉴别体系中的微量反应产物.通过对碘甲烷、硝基甲烷等模型体系的研究,验证了瞬态光栅技术不 仅能够在时域上给出电子态的弛豫信息,还能够在光谱上同时监测反应物和产物以及分子或基团的振动.凝 聚相条件下的解离动力学研究对于了解生化、爆炸等反应的机理有非常重要的意义,因此飞秒瞬态光栅技术 在这方面具有广阔的应用空间.此外,作为一种非接触的诊断技术,瞬态光栅很容易和高温、高压等条件结合, 因此瞬态光栅技术在研究材料的相变动力学、高压合成等方面也具有潜在的应用价值.

关键词: 飞秒瞬态光栅, 分子反应动力学, 碘甲烷, 硝基甲烷 **PACS:** 33.80.Gj, 78.47.jj, 82.53.Uv

DOI: 10.7498/aps.66.033301

1引言

分子的化学反应起源于分子内电子的运动以 及电子运动导致的核的运动.在过去的30年中,得 益于计算机和光电等技术的飞快进步,人们已经能 够通过量子化学理论对复杂分子的性质进行可靠 的计算,同时也能够在实验中对分子的反应动力学 进行直接观测.因此,人们对化学反应发生的机理 已经有了很深刻的认识^[1-8].然而需要注意到的 是:在凝聚相环境下,复杂的分子间相互作用会影 响分子固有的动力学行为,并使得化学反应发生的 机理有别于孤立的分子^[9-11].因此对凝聚相中分 子的超快反应动力学行为进行监测和分析具有重 要的实际价值.例如,与生命息息相关的光合作用, 蛋白质合成,电子、质子在DNA 中的输运过程等一 系列反应动力学过程都发生在液体环境中.此外, 在国防军事中起重要作用的含能材料,如火药、炸 药、火箭推进剂等,都是以固体或液体形式存在,清 晰的反应机理对含能材料的安全应用和新型含能 材料的研制都非常重要.

在过去的几年中,我们课题组一直致力于凝聚 相材料分子反应机理的研究^[12-16].其中遇到的最 大的困难在于如何有效地检测样品的反应路径和 产物.对分子激发态解离动力学进行研究,最直接 的方法是采用特定频率的激光将分子激发到激发 态,然后对激发态随时间演化的过程进行监测.目 前报道最多的对分子激发态分解进行直接研究的 实验手段有激光诱导荧光、质谱以及共振增强多光

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 21673211, 11404307, 11304058)、国家自然科学基金委员会 -中国工程物理研究院联合基金 (批准号: U1330106) 和国防基础科研与核科学挑战计划 (批准号: JCKY2016212A501) 资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: yuguoyang@caep.cn

[‡]通信作者. E-mail: yqyang@caep.cn

子电离等^[17,18],这些技术可以对分解产物进行直接监测,但是它们多适用于孤立分子的情况.在低压气体中,反应产物存在的时间一般能够达到纳秒量级,因此利用窄线宽的激光可以精确地分析产物的振转状态.但是对凝聚态样品进行探测时,这些技术往往存在一定的局限性,甚至完全失效.例如质谱技术,只有当产物碎片可以从反应材料的表面飞溅出时,才能被质谱仪有效地探测.而且这些通过监测反应产物来间接获得反应路径的方法无法给出反应的初始过程和中间态物种信息,因此很难给出可靠的反应路径.

相比于对产物进行监测的技术手段,时间分辨 光谱技术可以对超短时间内发生的激发态动力学 进行实时监测,在凝聚相材料的解离动力学研究方 面有一定的优势,目前常用的技术有瞬态吸收、时 间分辨荧光和飞秒受激拉曼光谱等^[19,20].这些光 谱技术都是基于抽运-探测原理,利用抽运光将样 品激发到激发态,然后对激发态粒子数弛豫导致的 某个物理量随时间的变化进行探测. 这些技术在对 凝聚相材料的反应动力学进行研究时都有各自的 优势,同时也都有一定的局限性.对于时间分辨荧 光技术,由于很多凝聚相材料,比如大多数含能材 料,都是荧光淬灭的,因此荧光光谱仅适用于能够 发光的材料,并不具有普适性. 瞬态吸收技术原则 上可以应用于任何样品,但它是一种有背底探测技 术,由于信号光与探测光共线,信号是在一个强度 很大的基底上变化, 探测时通常很难获得高信噪比 的信号,如果中间产物的量非常少或发射(吸收)系 数很小,则很难将中间产物的信号从背底中提取出 来. 飞秒受激拉曼技术存在着与瞬态吸收相同的问 题,即信号光是叠加在探测光的背底之上的,而且 利用该技术研究材料的激发态动力学时,需要探测 分子在激发态上的受激拉曼信号,技术难度相对较 大. 开发可行有效的光谱技术对凝聚相中超快反应 动力学过程进行探测,用以研究凝聚态体系中的超 快反应机理,一直是本领域实验研究所追求的关键 技术.

为了能够有效地探测凝聚相材料的解离动力 学,本文介绍一种全新的光谱技术手段,即超连续 白光 (white light continuum, WLC) 探测瞬态光栅 光谱技术.这是一种基于四波混频过程的光谱技 术,其信号光能够与激发光空间分离,因此具有信 号强且无背底的特点.但是不同于典型的以单色光 作为探测光的实验技术,本文采用的实验技术中, 以宽谱带的WLC作为探测光,因此可以同时对反 应物和产物的动力学过程进行监测.本文以两种结 构比较简单的液相材料(碘甲烷和硝基甲烷)为代 表,阐述WLC探测瞬态光栅光谱技术在研究凝聚 相材料分子光解机理中的可行性及优势^[13,15].其 中碘甲烷分子(CH₃I)中的原子数量较少,同时具 有解离产物相对简单、解离通道易于描述等特点, 已经成为一种研究光解动力学的模型分子材料.对 碘甲烷解离的实验技术及理论研究已经超过20年 历史,也使之成为一种研究分子光解动力学的"标 准样品".而硝基甲烷(CH₃NO₂)是结构最简单的 有机硝基化合物,也经常作为典型的含能材料分子 被用来检验理论模型和实验方法.利用瞬态光栅技 术,能够明显地观测到CH₃I和CH₃NO₂的解离动 力学和产物.

2 瞬态光栅光谱技术原理及实验

2.1 原 理

在典型的瞬态光栅光谱实验中,两束波长相同 的激发光以一定的角度入射到样品中并在样品中 实现空间重合,在两束光的交叠区会因为干涉而形 成明暗相间的干涉条纹,如图1(a)所示.光强在空 间的周期变化会导致材料的折射率在空间上出现 周期性调制,从而形成光栅.当第三束探测光照射 到光栅上时就会发生衍射,衍射信号的强度和材料 折射率的变化幅度有关.通过探测衍射光强度随延 迟时间的变化,即可获得光栅弛豫的动力学过程. 由于瞬态光栅光谱技术是一种非线性四波混频技 术,信号光将在满足相位匹配条件的方向出射,可 以实现与三束入射光的空间分离,因此是一种无背 底探测技术.



图1 紫外瞬态光栅实验的基本原理示意图

Fig. 1. The principle of ultraviolet transient grating.

在瞬态光栅实验中, 当激发光的波长与分子的 电子激发态共振时,在光场干涉区亮条纹处的分子 会吸收光子能量从而被激发到激发态,而在暗条 纹处,分子仍处在基态,由此形成了粒子数布居光 栅. 对入射到此光栅的第三束探测光而言, 并不是 所有波长的光都会对这个光栅有响应,只有那些 与分子的电子跃迁共振的光才会被这个光栅所衍 射. 若要探测分子的激发态动力学, 选择的探测光 波长应该对应分子的激发态吸收或受激发射. 典型 的瞬态光栅实验采用单波长的脉冲激光作为探测 光,受制于探测光脉冲的线宽,仅能在时域上记录 动力学曲线. 通过对时域上的动力学曲线进行傅里 叶变换,能够进一步获取频域上的分子振动模式信 息. 在WLC探测瞬态光栅技术中, 我们将采用紫 外266 nm的飞秒激光作为抽运光, WLC作为探测 光. 所谓WLC是一种宽带的相干波包, 其中的各 个频率成分之间有确定的相位关联. WLC的产生 是超短脉冲激光在透明介质中传播时发生的一种 复杂非线性光学现象,其中涉及四波混频、自相位 调制等众多物理过程,最终导致脉冲的光谱范围逐 渐变宽.实验中用于产生WLC的介质为去离子水, WLC的光谱范围大致为430—1050 nm. 对于很多 在紫外波段有强吸收的凝聚相材料而言,采用紫外 光探测,信号将被样品吸收而无法探测到,而采用 波长范围在可见光范围内的WLC作为探测光,信 号可以从样品出射(图1(a)).如果在WLC覆盖的 光谱范围内有光子能量满足分子的激发态吸收(或 发射),则可以对分子相应的激发态弛豫进行监测 (图1(b)). 另外, 如果样品光解产物在可见光范围 内有吸收(或发射), 那么采用这种技术手段, 不仅 可以对处于激发态的产物进行监测,还可以对产物 进行监测,给出中间态物种信息.而且,利用WLC 探测瞬态光栅技术还可以对解离动力学过程中分 子的振动模式进行实时监控,直接从光谱上给出分 子的振动信息. 这些是WLC探测瞬态光栅光谱技 术在原理上的优势.

2.2 实 验

在实验中,飞秒时间分辨瞬态光栅实验基于一 套掺Ti 蓝宝石主动锁模-再生放大飞秒激光系统 (Spectra Physics, Spitfire). 该套激光系统输出的 飞秒激光脉冲中心波长为800 nm,脉宽约130 fs,

重复频率为1 kHz, 最大单脉冲能量为1.3 mJ. 基 于这套飞秒激光系统,本实验中所搭建的紫外瞬 态光栅 (UV-TG) 光路示意图见图 2. 由激光器输 出的800 nm飞秒激光首先被一个9:1的分束片 BS1分为两束,其中具有90%能量的这部分光进入 飞秒三倍频器 (Photop Technologies, TP-1A), 产 生266 nm、80 µJ/pulse的三倍频光. 266 nm光 束进一步被1:1的分束片BS2分为全同的两束 光,作为光栅的写光(k1和k2).由于液相碘甲烷 和硝基甲烷皆对266 nm 光有很强的吸收,因此为 保证实验过程中样品的稳定,单束写光能量被衰 减至300 nJ/pulse. 剩余10%的800 nm光通过焦 距为75 mm的透镜聚焦到1 cm厚的水池中,产生 WLC作为探测光k3. 三束光分别经过各自的延 迟线后,通过焦距为200 mm的透镜以空间折叠式 BOXCARS的构型聚焦到样品上,样品处两束写光 的光斑直径小于100 μm, 探测光的光斑直径比写 光的略小.在BOXCARS构型中,两束写光的夹角 约为4.2°,在这种情况下,样品上形成的光栅常数 约为3.6 µm, 而266 nm 激光在液相样品中的穿透 深度也只有几微米,因此样品中形成的光栅可以被 看作平面光栅,在探测光的两侧会有几乎对称的一 级衍射信号产生,其出射方向需满足相位匹配条件 $(k_1 - k_2 + k_3)$ 及 $(-k_1 + k_2 + k_3)$. 由于两个衍射信 号携带的动力学信息相同,因此可以选择其中一个 信号收集,如图2的插图所示.信号光通过光纤进 入光谱仪 (Bruker Optics 500 IS/SM), 并被与它连 接的电荷耦合器件(CCD, Andor DU440-BU2)转 化为电信号,由计算机记录.为了获得随时间演化 的瞬态光栅信号,实验中通过一维电控位移台来控 制探测光与两束写光之间的相对延迟,实验中电控 位移台设置的步长为3.75 µm,每步相当于延迟时 间25 fs.

实验样品为分析纯的碘甲烷和硝基甲烷液体, 纯度大于 99%,实验中没有再次处理提纯. 样品被 盛放在1 mm 厚的紫外石英比色皿中. 紫外瞬态光 栅实验在室温常压下进行. 此外,由于实验中采用 的探测光是 WLC,在介质中传播时会产生比较严 重的色散.本文在和碘甲烷、硝基甲烷完全相同的 实验条件下采集了丙酮的瞬态光栅信号来获得系 统的时间色散曲线.



图 2 紫外瞬态光栅实验装置示意图 Fig. 2. The setup of ultraviolet transient grating experiment.

3 凝聚相材料解离实验研究

3.1 碘甲烷

由瞬态光栅实验得到的数据在经过扣除背底、 色散校正、计算衍射效率(信号光光谱除以WLC 光谱)和适当平滑等一系列处理过程后可以得到 随波长和时间变化的二维信号光谱. 碘甲烷的信 号出现在以560 nm为中心的一个很宽的光谱范 围内,如图3(a)所示,其中520 nm至576 nm波长 处的光谱成分源于激发态碘甲烷分子的受激发射. 在266 nm 抽运光脉冲的激发下, 大部分光子吸收 归于碘甲烷分子电子基态向³Q₀态的跃迁.考虑 到光子的吸收和发射过程符合同样的跃迁选择定 则,因此,碘甲烷的发射光谱同样归于³Q₀态向电 子基态的跃迁. 碘甲烷的受激发射之所以出现在 560 nm 附近, 是因为在 266 nm 脉冲光激发下产生 的波包会沿³Q₀势能面运动,由于溶剂笼的阻碍作 用,³Q₀势能面上的波包会被限制在势能面的局域 最低处,在此处和探测光相应的频率共振产生受激 发射信号.

在以560 nm为中心的宽带受激发射谱上还 有一些精细结构,扣除受激发射光谱包络后得到 的曲线如图3(b)所示.为了凸显这些结构,碘甲 烷的二维信号光谱被扣除了受激发射光谱的包络 线,得到如图3(c)所示的二维谱.这些峰的能量间 隔约为365 cm⁻¹, 通过与分子的振动能级相比对, 大部分峰可以指认为由激发态势能面向基态势能 面上的 C—I伸缩振动能级 (ν 1_n)的跃迁, 以及由激 发态势能面向基态势能面上的 C—I伸缩振动能级 和 I—CH₃ 伞状振动能级的混合能级 (ν 1_n + ν 3)的 跃迁.





通过对随时间变化的动力学曲线进行分析,可 以获得激发态碘甲烷分子的解离动力学过程.如 图4所示,对信号光谱中520 nm至576 nm波长范 围内的动力学进行 e 指数拟合,可以得到碘甲烷的 激发态寿命为 2—7 ps. 此外,在这些衰减的动力学 曲线中,可以观测到显著的周期性振荡结构,振荡 周期约为 660 fs,对应图 5 所示的傅里叶变换强度 谱中约 50 cm⁻¹ 的主峰.可以认为,溶剂笼提供的 势垒促使碘甲烷分子的³Q₀势能面由排斥形态向 束缚态转变.在这种束缚的势能面上,波包并不是 完全呈现解离的运动状态,而是可以在激发态势能 面³Q₀上往复振荡,导致C—I键在激发态势能面 上伸缩振动,频率约为50 cm⁻¹.



图 4 碘甲烷瞬态光栅光谱中不同波长处的动力学曲线及对应的拟合结果 Fig. 4. The dynamic curves and corresponding fitting results of the transient grating spectrum of CH₃I at different wavelengths.

除了反应物碘甲烷的光谱及动力学信息外, 在二维信号光谱中, 592 nm 及 598 nm 的峰位与碘 分子 I₂ 的荧光谱峰相符合.如图 4 (h)所示的动力 学曲线中,波长为 592 nm 的动力学呈现出缓慢上 升和长寿命的衰减过程.对动力学曲线进行 e 指 数拟合表明, 592 nm 动力学的指数上升时间约为 410 fs,而动力学的指数衰减寿命超过 15 ps.相对 于图 4 中其他动力学曲线, 592 nm 的动力学表现出 更长的寿命,其动力学寿命超出了碘甲烷分子的 2—7 ps 的衰减寿命.对 592 nm 的动力学进行傅里 叶变换的结果如图 5 (h) 所示, 592 nm 的动力学和 其傅里叶变换结果中并没有显示出较强的振动谱 峰. 上述结果表明激发态碘甲烷分子动力学曲线存 在较大差异. 在本文中将 592 nm 和 598 nm 谱峰指 认为碘分子 I₂ 的发射光谱.

在液相环境中,分子的解离碎片会受到周围溶 剂笼势垒的约束.考虑到液体中的分子排列具有 一定随机性,不同溶剂笼内的解离分子会有高度并 不完全相同的势垒限制.当解离碎片的运动路线 上遇到较大的阻碍时,例如沿解离方向运动的笼 内碎片在正前方直接遇到其他分子的阻碍,在这种情况下,溶剂笼完全阻止了其内部碎片沿解离 方向运动,相干运动的碎片被溶剂笼分子反弹,即 运动的波包被溶剂笼势垒反弹形成准束缚态的情 形.在某些情况下,运动的解离碎片可能遭受较少 的阻碍,例如解离碎片的运动路径正好经过溶剂 笼的分子间隙.这种情况下,溶剂笼提供的势垒相 对薄弱,对笼内碎片的约束力较小.因此,解离碎 片有可能穿越溶剂笼的分子间隙,导致笼内分子 彻底解离.

相对于气态碘甲烷,液体中的碘甲烷分子拥有 更大的数密度.因此,相对于气体分子解离,在碘 甲烷液体环境中,解离分子的周围环境中存在更大 浓度的碘甲烷分子.这样,穿越溶剂笼势垒产生的 解离的碎片更容易与周围液体环境中的碘甲烷分 子发生碰撞,被周围的分子所俘获.解离后生成的 碘原子碎片通过双分子碰撞机理与周围的碘甲烷 分子反应,最终可以生成碘分子.



图 5 碘甲烷光谱中不同波长处的动力学曲线对应的频谱

Fig. 5. The corresponding fast Fourier transformation (FFT) spectra of the transient grating spectrum of CH_3I at different wavelengths.

3.2 硝基甲烷

用与碘甲烷的信号同样的处理方法得到硝基 甲烷UV-TG信号的二维光谱,如图6(a)所示.为 了凸显光谱的完整特征,在对数坐标下显示其强度. 在该二维光谱中,一个明显的特征是在以520 nm 为中心的很宽的一个光谱范围内,信号呈现出单调 衰减的趋势.这个波长范围对应着硝基甲烷分子的 $S_2 \rightarrow S_3$ 激发态吸收,因此该信号的衰减反映了 S_2 态上粒子数布居的弛豫过程.取520 nm 处的动力 学曲线作为代表,如图6(b)所示,可以明显地看出 其中存在两个e指数衰减过程,最后稳定在一个很 小的值.



图 6 液态硝基甲烷的瞬态光栅光谱 Fig. 6. The transient grating spectrum of liquid nitromethane.

动力学曲线中存在两个 e 指数过程, 说明 S₂ 态 至少存在两个独立的弛豫通道. 结合硝基甲烷的能 级结构进行分析, 并考虑到过渡态两侧分子以及其 他可能对瞬态光栅信号有贡献的过程, 衍射信号强 度可以用下面的用下面的公式来描述:

$$I(t_{\rm D}) = A_1^2 \exp\left(-\frac{2t_{\rm D}}{\tau_1}\right) + A_2^2 \exp\left(-\frac{2t_{\rm D}}{\tau_2}\right) + I_0$$

式中前两项分别表示 S_2 态的两个弛豫通道,即通 过势能面交叉弛豫到 S_1 的内转换过程以及越过过 渡态势垒分解的过程;而最后一项 I_0 则代表分子 在通过无辐射跃迁回到基态的过程中向周围释放 能量所形成的热光栅的贡献,由于热光栅的弛豫 时间非常长,在本文探测的时间尺度可以视为常 数.利用该公式,对520 nm 处的动力学曲线进行 了拟合,拟合结果如图 6 (b) 红线所示.通过拟合得 到了两个 e 指数衰减的常数分别为 (0.24 ± 0.02) ps 和 (2.56 ± 0.22) ps,其中快寿命成分所占的权重为 0.73,慢寿命成分的权重为 0.27.通常,能级间内 转换的时间常数都在百飞秒的量级,因此可以确认 240 fs 的快寿命成分应来源于 S_2 态向 S_1 态的内转 换过程,而 2.56 ps 的慢成分则对应于分子逐渐解 离的过程.根据拟合结果给出的两个寿命成分的权 重比例,可以确定约有73%的激发态分子通过无辐射跃迁向低能态弛豫,而发生分解反应的分子比例 约为27%.

硝基甲烷瞬态光栅光谱的另外一个特征是在 延迟时间2ps附近出现了一个新的光谱成分,可以 看出该光谱成分的峰位在随时间发生蓝移,最后 稳定在480 nm附近.通过对硝基甲烷所有可能的 分解终产物和中间产物进行考察和理论计算,只 有NO2 在这个光谱范围内存在吸收.为此,我们 对NO2 从处于激发态硝基甲烷过渡态时硝基的结 构向自由NO2 分子结构演化过程中基团的能量随 键长键角的变化进行了理论计算,结果如图7所示. 由计算结果可知,在NO2的结构演化过程中从基 态向最低激发态跃迁所需的能量是单调递增的,而 体现在吸收光谱中就是峰位的蓝移.这和实验光谱 中出现的特征是一致的,由此可以确定,在硝基甲 烷瞬态光栅实验中出现的这个蓝移的光谱成分来 源于产物NO2.



图 7 NO₂ 基团从硝基向自由分子转化过程中势能随键 长和键角的变化

Fig. 7. The potential energy change versus bond angle and bond length when NO_2 evolves from NO_2 group to free NO_2 molecule.

根据以上分析,可以将液相硝基甲烷在 266 nm激发下的弛豫动力学总结为图8所示的 模型.分子吸收266 nm光子后被激发至S₂激发态. 由于此时的分子具有较高的能量,约27%的分子 会向过渡态方向演化并直接跨越势垒进入分解的 排斥面,这部分分子将分解为CH₃和基态的NO₂, 分解的时间常数大约为2.56 ps. 其余73%分子会 经历快速的分子内振动能量重分布过程,高振动 激发态的能量在极短的时间内弛豫到各个较低的 振动态上.能量与S₂面上势能最低点十分接近的 S_2/S_1 交叉点CI2成为分子向低电子态弛豫的主要 出口,大量分子经由CI2弛豫到 S_1 面上,这一过程 的时间常数约为240 fs. S_1 态上的分子进而可以通 过 S_1/S_0 交叉点CI1回到基态.



Fig. 8. The dissociation model of liquid nitromethane.

4 总结与展望

碘甲烷和硝基甲烷激发态解离的瞬态光栅研 究结果表明,利用瞬态光栅技术不仅可以观测到由 反应物电子跃迁引起的受激发射或激发态吸收谱 带,而且还可以在频域上观测到一系列由电子基态 上振动能级引起的光谱结构.通过在频域上对这些 光谱结构进行识别和指证,可以获得分子解离的中 间态信息.同时,在时域能够获取光谱的动力学曲 线,对其进行傅里叶变换,能够反映出处于电子激 发态势能面上的分子的振动状态及波包的运动过 程.此外,除了反应物的信息,光谱中还体现出了 反应生成的产物的信息.这些示范性的工作验证了 利用宽谱带WLC作为探测的瞬态光栅技术可以有 效地对凝聚相材料中的解离动力学进行研究,不仅 可以对反应物的激发态进行实时监测,还可以得到 微量的终产物或中间产物的信息.

此外,利用瞬态光栅技术不仅可以在常态下对 凝聚相材料进行研究,由于这项技术是一种非接触 的探测手段,因此很容易将该技术扩展到高温高压 的实验条件下进行.例如,将瞬态光栅技术和金刚 石对顶砧技术结合,可以用于研究材料的相变动力 学及高压合成的机理.高温、高压及超快等极端条 件往往被视为物质存在的新维度,它们之间的结合 有望将物质科学的研究推向更深入的层次.

参考文献

- Dantus M, Rosker M J, Zewail A H 1987 J. Chem. Phys. 87 2395
- [2]Zewail A H 1980 Phys. Today $\mathbf{11}$ 27
- [3] Materny A, Chen T, Schmitt M, Siebert T, Vierheilig A, Engel V, Kiefer W 2000 Appl. Phys. B 71 299
- [4] Torralva B R, Allen R E 2002 J. Mod. Opt. **49** 593
- [5] Gruebele M, Wolynes P G 2004 Acc. Chem. Res. 37 261
- [6] Xu S C, Lin M C 2005 J. Phys. Chem. B 109 8367
- [7] Hause M L, Herath N, Zhu R S, Lin M C, Suits A G 2011 Nat. Chem. 3 932
- [8] Schweihgofer F, Dworak L, Braun M, Zastrow M, Wahl J, Burghardt I, Braun K R, Wachtveitl J 2015 Sci. Rep. 5 9368
- [9] Elles C G, Grim F F 2006 Annu. Rev. Phys. Chem. 57 273
- [10] Crim F F 2011 Nat. Chem. 3 344
- [11] Greaves S J, Rose R A, Oliver T A A, Glowacki D R, Ashfold M N R, Harvey J N, Clark I P, Greetham G M, Parker A W, Towrie M, Orr-Eving A J 2011 Science 331 1423
- [12] Jiang L L, Liu W L, Song Y F, He X, Wang Y, Wang C, Wu H L, Yang F, Yang Y Q 2014 Chem. Phys. 429 12
- [13] Wang Y, Song Y F, Liu W L, Liu Y Q, Duo L P, Jiang
 L L, Yang Y Q 2015 Chem. Phys. Lett. 633 126
- [14] Wang Y, Liu W L, Song Y F, Liu Y Q, Duo L P, Jiang L
 L, Yu G Y, Yang Y Q 2015 J. Chem. Phys. 143 051101
- [15] Wu H L, Song Y F, Yu G Y, Wang Y, Wang C, Yang Y Q 2016 Chem. Phys. Lett. 652 152
- [16] Zeng Y Y, Song Y F, Yu G Y, Zheng X X, Guo W C, Zhao J, Yang Y Q 2016 J. Mol. Struct. 1119 240
- [17] Guo Y Q, Bhattacharya A, Bernstein E R 2009 J. Phys. Chem. A 113 85
- [18] Lin M F, Lee Y T, Ni C K, Xu S C, Lin M C 2007 J. Chem. Phys. 126 064310
- [19] Robel I, Subramanian V, Kuno M, Kamat P V 2006 J. Am. Chem. Soc. 128 2385
- [20] McCamant D W, Kukura P, Yoon S, Mathies R A 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 4971

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Photodissociation dynamics of organic molecules in condensed phase by femtosecond transient grating spectroscopy^{*}

Wu Hong-Lin¹⁾ Song Yun-Fei¹⁾ Wang Yang²⁾ Yu Guo-Yang^{1)†} Yang Yan-Qiang^{1)‡}

1) (National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering

Physics, Chengdu 610200, China)

2) (Qingdao Research Center for Advanced Photonic Technologies, Laser Institute of Shandong Academy of Sciences,

Qingdao 266000, China)

(Received 9 November 2016; revised manuscript received 6 December 2016)

Abstract

In condensed phase, the dissociation mechanism of molecule is different from that of isolated molecule due to the effect of interaction between molecules. How to effectively trace the reaction process and products in condensed phase is a technical problem which needs to be solved urgently. In this paper, femtosecond transient grating spectroscopy is used to investigate dissociation dynamics in condensed phase. Transient grating spectroscopy, as a coherent spectral technique, has some advantages such as high signal-noise ratio and free background, thus it can identify trace numbers of reaction products in dissociation. The investigation about model molecules such as iodomethane and nitromethane demonstrates that the transient grating technique can observe relaxation in electronic excited state and also has ability to track reactants, products, and vibration of molecule or perssad. The dissociation dynamics in condensed phase material is significant for understanding the reaction mechanism in the fields of biochemistry and detonation. Thus the femtosecond transient grating technique, as a wide application prospect in these fields. In addition, the transient grating technique, as a non-contact diagnostic approach, can be easily adapted to high temperature and high pressure conditions, etc. Thus, the transient grating technique also has a potential value in the fields of phase transform dynamics and high pressure synthesis, etc.

Keywords: femtosecond transient grating, molecular reaction dynamics, iodomethane, nitromethane

PACS: 33.80.Gj, 78.47.jj, 82.53.Uv

DOI: 10.7498/aps.66.033301

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21673211, 11404307, 11304058), the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. U1330106), and the National Defense Basic Scientific Research and Nuclear Science Challenging Program of China (Grant No. JCKY2016212A501).

[†] Corresponding author. E-mail: yuguoyang@caep.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yqyang@caep.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



高压下富氢化合物的结构与奇异超导电性

段德芳 马艳斌 邵子霁 谢慧 黄晓丽 刘冰冰 崔田

Structures and novel superconductivity of hydrogen-rich compounds under high pressures

Duan De-Fang Ma Yan-Bin Shao Zi-Ji Xie Hui Huang Xiao-Li Liu Bing-Bing Cui Tian

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 036102 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.036102 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036102 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

单轴压缩下固态硝基苯的第一性原理研究

First-principle simulation of solid nitrobenzene under uniaxial compression 物理学报.2017, 66(3): 036101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036101

Li₂C₂中电声耦合及超导电性的第一性原理计算研究

First-principles study of electron-phonon coupling and superconductivity in compound Li₂C₂ 物理学报.2015, 64(21): 214701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.214701

铁基超导体 FeSe0.5 Te0.5 表面隧道谱的研究

Investigation of scanning tunneling spectra on iron-based superconductor FeSe_{0.5}Te_{0.5} 物理学报.2015, 64(9): 097401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097401

高压下 NH₄ClO₄ 结构、电子及弹性性质的第一性原理研究 First principles investigations of structural, electronic and elastic properties of ammonium perchlorate under high pressures 物理学报.2016, 65(12): 126102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.126102

非中心对称超导序参量研究

Order parameters of non-centrosymmetric superconductors 物理学报.2015, 64(21): 217403 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217403

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

高压下富氢化合物的结构与奇异超导电性^{*}

段德芳 马艳斌 邵子霁 谢慧 黄晓丽 刘冰冰 崔田

(吉林大学物理学院,超硬材料国家重点实验室,长春 130012)

(2016年11月16日收到;2016年12月3日收到修改稿)

在富氢化合物中,一方面由于非氢元素的存在会对氢的子晶格产生化学预压作用,这些体系比纯氢更容易金属化.另一方面由于含氢量较多,富氢化合物可能会具有像金属氢那样较高的超导转变温度,有望成为超导家族的新成员——氢基超导体.高压下富氢化合物的结构及超导电性已成为物理、材料等多学科的研究热点,最近理论和实验发现硫氢化合物在高压下的超导转变温度达到200 K,创造了高温超导新纪录,进一步推动了人们对富氢化合物超导电性的研究.本文主要介绍了近年来高压下几种典型富氢化合物的结构、稳定性、原子间相互作用、金属化及超导电性,希望未来能在富氢化合物中寻找到具有更高超导转变温度的超导体.

关键词: 高压, 富氢化合物, 晶体结构, 超导电性 **PACS:** 61.50.Ks, 74.70.Ad, 74.62.Fj

DOI: 10.7498/aps.66.036102

1引言

1911年,荷兰物理学家Onnes首次在4.2 K的 低温附近观测到了汞的超导现象,自此寻找高温 超导体成为物理与材料领域的热点课题.2015年, Marzin^[1]在《Nature》上发表文章,总结了继传统 超导体发现以来的四个重要阶段,如图1所示.第 一个阶段,1986年发现了超导转变温度(*T*_c)35 K 的铜氧化物超导体^[2],很快包括中国科学家在内 的研究团队将铜氧化物超导体的*T*_c提升到90 K以 上^[3–5],高压下更是被提高到164 K^[6],实现了液 氮温区(77 K)超导体的梦想.赵忠贤院士等科学家 凭借"液氮温区氧化物超导体的发现及研究"荣获 1989年度国家自然科学一等奖.第二个阶段,2001 年在简单层状结构 MgB₂ 中发现超导临界温度为 39 K^[7],深入研究发现其是电声相互作用驱动的传 统 Bardeen -Cooper-Schrieffer (BCS)理论超导体. 第三个阶段, 2008年发现了铁基超导体^[8], 随后中 国科学家抓住机遇,发现一系列转变温度40 K以 上的铁基超导体^[9,10],并发现高压下T_c可以提高 到55 K^[11], 尽管比铜氧化物超导体的最高临界温 度低,但是改变了磁性离子(Fe离子)对超导不利 的观点,为探索新的超导体开阔了思路.赵忠贤 院士、陈仙辉院士、王楠林、闻海虎和方忠为代表 的中国科学家凭借"40 K以上铁基高温超导体的 发现及若干基本物理性质研究"荣获2013年度国 家自然科学一等奖. 第四个阶段, 最近在高压下发 现富氢化合物H₃S最高超导转变温度达到203 K (-70°C)^[12,13], 打破了此前铜基超导体164 K的 温度纪录,与MgB2一样是传统BCS理论超导体, 为获得室温超导体迈出了坚实的一步. 除此之外, 薛其坤院士等[14]还发现外延于钛酸锶衬底上的单 层 FeSe 薄膜, 由于界面增强效应, 其超导转变温度 可以达到70 K,远高于体材料,被称为界面高温超 导体,开拓了高温超导领域的新方向.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 51632002, 11674122, 51572108, 11204100, 11504127, 11634004) 和教育部长江学者和创新团队发展 计划 (批准号: IRT_15R23) 资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: cuitian@jlu.edu.cn

^{© 2017} 中国物理学会 Chinese Physical Society



图 1 超导材料的发现年代和临界温度 圆球代表传统超导体,五角星代表铜基超导体,三角形代表铁基超导体,方形代表界面超导体



根据BCS理论,材料的超导转变温度与其德 拜温度成正比, 而德拜温度又与物质的质量成反 比,因此可以预言自然界中最轻的元素氢可能具有 很高的超导转变温度. 但是固态氢在常压下为分子 晶体,氢分子内存在很强的共价键,并且是绝缘体, 不可能成为超导材料.为了实现超导,需借助压力 等外界条件. 高压能够非常有效地缩短原子间距 离、增加相邻电子轨道重叠,进而改变原子(分子) 间的相互作用和电子结构,形成常规条件下难以形 成的具有新结构与新性质的高压新相. 早在1935 年, Wigner 和 Huntington^[15] 就提出氢分子晶体在 高压下转变成原子晶体,呈现金属状态,即金属氡. 1986年,康奈尔大学的Ashcroft^[16]认为金属氢极 有可能是室温超导体. 但是, 目前实验压力已经达 到388万大气压(GPa)左右,仍然没有获得氢金属 化的直接证据^[17].随着对金属氢这个重大物理问 题研究的不断深入,人们开始寻找氢金属化的新途 径. 2004年, Ashcroft^[18]又提出在富氢化合物中的 非氢元素与氢元素之间存在相互作用,从而会对氢 的子晶格产生化学预压作用,这类体系比纯氢更容 易金属化,是潜在的高温超导体,有望成为超导家 族的新成员——氢基超导体.

不可否认,实验上确定高压下富氢化合物的结构、金属化及超导电性存在一定的困难,理论在这个领域的研究走在了前沿,并做出了很多重要的工作.理论上最常用的计算超导转变温度T_c的方法

是 Allen-Dynes 修正后的 McMillan 方程

$$T_{\rm c} = \frac{\omega_{\rm log}}{1.2} \left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right]^{[19]},$$

在这个方程中λ表示电声耦合常数; $ω_{log}$ 表示声子 振动频率的对数平均值,其与超导转变温度 T_c 成 正比; μ^* 表示屏蔽库仑势,它是一个经验参数,对 于富氢化合物通常选择0.10—0.15. 从这个方程可 知电声耦合常数λ、声子振动频率的对数平均值 $ω_{log}$ 和屏蔽库仑势 μ^* 这三个参数共同控制超导转 变温度 T_c .

由于氢原子只有一个电子, 兼具碱金属和卤素 氧化性双重特性, 高压下与其他元素形成富氢化合 物时,会形成复杂的多中心电子键,从而表现出各 种不同的晶体结构及性质. 根据氢原子成键特征, 可以把高压下的富氢化合物大致分为三类:含有原 子氢的富氢化合物、含有H2分子单元的富氢化合 物和含有H₃分子单元的富氢化合物.对于含有原 子氢的富氢化合物,根据非氢元素与氢元素的相互 作用,又分为共价型富氢化合物和离子型富氢化合 物,在这类富氢化合物中,氢原子表现出金属氢的 特征,而非氢元素使得这个具有金属氢特征的结构 在较低的压力下稳定存在,并具有较高的超导转变 温度. 对于含有H2分子单元的富氢化合物中, 非 氢元素与氢元素之间的相互作用变得比较复杂,而 且很多富氢化合物在高压下都会出现H2分子单元. 对于含有H₃分子单元的富氢化合物,根据非氢元 素的电负性,表现出线性的 H_3 阴离子和三角形的 H_3^+ 阳离子,如与碱金属Rb形成了[Rb]⁺[H₃]⁻,与 卤族元素Cl形成[H₃]⁺[Cl]⁻[H₂].本文介绍这几类 新型富氢化合物在高压下的晶体结构、稳定性、原 子之间的相互作用、金属化及超导电性.

2 含有原子氢的富氢化合物

2.1 共价型富氢化合物

典型的共价型富氢化物包括硫氢化合物、硒氢 化合物以及硼氢化合物等[12,20-22]. 2014年,我们 课题组首次理论预测了新型氢化物H₃S在高压下 形成具有金属特性的立方相,空间群为Im-3m,如 图2(a)所示. 首次预言其在200 GPa的超导转变 温度为191-204 K, 突破200 K, 并且Tc随压力的 增大而单调降低^[12],如图2所示.进一步明确了产 生 H_3S 晶体的两个主要途径: $3H_2S \rightarrow 2H_3S + S$, $2H_2S + H_2 \rightarrow 2H_3S$, 即, 可以对硫化氢直接加压 到43万大气压以上就能获得^[20],也可以通过硫化 氢加氢在更低的压力(3.5 GPa)下获得^[20,23].并 且H₃S晶体能稳定存在到300 GPa,其他氢含量 更高的H₄S, H₅S和H₆S化合物都不能稳定存在. 2015年,德国马克斯-普朗克研究所的Eremets课 题组^[13]通过电学测量、迈斯纳效应测量和氢同位 素效应测量,将H₂S样品加压到155 GPa以上,发 现在温度达到203 K (-70°C左右)时变成超导体 (图2),并且Tc也是随着压力的增大而减小,与我 们前期理论预测值符合^[12],认为高的超导温度来 源于H₃S, 证实了我们的理论预言. 最近, 由日本大 阪大学Shimizu课题组^[24]通过高压同步辐射X射 线衍射(XRD)和电阻测量证实了高温超导相来源 于H₃S,其结构就是我们理论预言的立方相^[12],并 且确认了 H_2S 分解为 H_3S+S 的机理^[20],如图2(c) 所示. Troyan 等^[25]利用同步辐射脉冲产生的核共 振散射检测超导迈斯纳效应,发现153 GPa硫化氢 向超导态转变且Tc为140 K. 最近, 我们课题组进 行了高压硫化氢原位迈斯纳效应测量^[26],在多个 压力点得到了清晰的抗磁性信号,发现随着压力 的增大T_c先增大后降低,在149 GPa下最高T_c为 183 K, 为H₃S的高温超导电性提供了极其重要的 实验证据,如图3(d)所示.

目前,实验和理论研究一致认为硫氢化合物在 高压下 200 K的超导转变温度来源于 H₃S的立方 相 Im-3m,并且确定高压下H₂S分解为H₃S+S的 机理.但是目前还有两个问题不是很清楚:第一个 问题,对于之前德国 Eremets 研究小组观测到另一 个低温的超导相(30—70 K)结构还没有一致结论, 可能是未分解完的 P1-H₂S^[27],也可能是介于H₂S 和H₃S 之前的 P1-H₅S₂^[28],理论预测这两个结构 的 T_c 与实验测量值符合得都比较好;第二个问题, 高压下H₂S的分解产物不是很清楚,110 GPa 以下 除了H₃S,还存在H₄S₃,H₅S₈,H₃S₅和HS₂等其他 化学计量比的硫氢化合物^[29,30].对于这两个问题, 还需要进行更多的实验和理论研究.

高压下H₃S具有200 K左右的T_c值是目前报 道的最高的超导转变温度.从电子结构上看,H—S 之间杂化作用强,电子布居高,可认为H—S形成 了强的极性共价键^[12,31].类似于MgB₂,体系存在 强共价键的同时具有金属性质,H₃S被认为是又一 个具有共价金属性的传统超导体^[31].H—S的杂化 作用不仅使得H以独立原子形式分布在S框架中, 还使得H₃S体系费米面处电子态密度发生重构,费 米能级附近形成几乎不受压力影响的van-Hove峰, 保证了体系优异的金属性^[32,33].从电声耦合相互 作用角度分析,H₃S中H原子对电声耦合常数的贡 献为82%,S原子贡献为18%^[12],可以看出H原子 对超导电性起着关键作用.综上所述,我们可以把 H₃S看作氢的原子相,而S能够使得这个原子相在 较低的压力下稳定存在.

之后,人们希望在与硫同族的H-Se和H-Te体 系中发现一些较好的超导材料,对于H-Te体系我 们将在后面介绍. 类似H₃S体系, H₃Se在166 GPa 以上也出现 Im-3m 结构^[21],但 Se 较大的原子半 径使得H₃Se的中频段声子谱和高频段声子谱分 离, H₃Se的电声耦合常数较H₃S有所下降, 但是 在200 GPa时仍可以有110 K的超导转变温度. 除了H₃Se和常压下就存在的H₂Se, H-Se体系中 可能还存在HSe $(T_c \sim 40 \text{ K})$ 以及富Se的HSe₂ $(T_{\rm c} \sim 5 \text{ K})^{[21]}$, HSe中H—Se之间共价键强度减 弱, 声子谱较H₃Se出现明显软化, 电声耦合常数减 小,降低了体系的超导转变温度^[21].由于共价金属 性的存在是上述体系出现高Tc值的主要因素,理 论计算认为掺杂微量与S(Se)电负性相近且质量更 轻的元素例如P(As),原本母体体系的 T_c 值会进一 步提高[34].



图 2 (a) H₃S 立方相的晶体结构; (b) 硫化氢在 150 GPa 的磁化率随温度的变化 (黑色点)^[13]; (c) 硫化 氢在 150 GPa 下的 XRD 衍射图谱^[24]; (d) 理论预测和实验测量的硫氢化物的超导转变温度随压力的变 化^[12,13,24,26,27]

Fig. 2. (a) The crystal structure of cubic phase of H_3S ; (b) temperature dependence of the magnetization of sulfur hydride at a pressure of 155 GPa in zero-field cooled (ZFC) and 20 Oe field cooled (FC) modes (black circles)^[13]; (c) XRD patterns of sulfur hydride at 150 GPa^[24]; (d) pressure dependence of superconducting transition temperature T_c of sulfur hydride by theoretical predicted and experimental measured ^[12,13,24,26,27].

对于B-H体系,除了常规的B₂H₆化合物外, 在高压下也可能出现新型硼氢化合物^[22].理论 预测BH在50 GPa到153 GPa之间可以与B₂H₆ 共存,在153 GPa后B₂H₆ ($P2_1/c$)分解,生成 BH(*Ibam*)和H₂^[22].*Ibam*-BH在168 GPa转变 为P6/mm结构,具有很强的B—B和B—H共价 键,其在175 GPa的 T_c 为14.1—21.4 K.当压力达 到350 GPa后,原本不稳定的B₂H₆重新变得稳定, 形成了正交结构Pbcn^[35].在这个结构中H原子 与B之间形成共价键,在费米面附近显示出非局 域状态,使得体系成为良好的导体,为产生较大的 电声耦合常数提供可能.理论预测在360 GPa时, Pbcn-B₂H₆超导转变温度可达到125 K^[35].

在共价型氢化物 H_nX_m中, H将不会以独立的 方式存在, 而是与 X 元素形成较强的 H—X 共价 键, 结构具有很明显的整体性. 这种整体性使得体 系的光学支振动模式都对应H—X键的振动而非 H本身.由于成键,更多的电子分布在H的周围,使 得在费米能级附近的电子能够更充分地感受到H 的振动.从谱函数上看,这种整体性使得体系中对 电声耦合有贡献的频率范围变大,电声耦合常数 变大.加之体系同时具备金属性,在费米面附近有 更多的电子,使得此类体系有着非常奇异的超导 电性.

2.2 离子型富氢化合物

代表性的离子型富氢化合物有Si₂H₆,AlH₃ 和GaH₃.我们课题组首次提出Si₂H₆在高压下形 成*Pm-3m*结构,Si原子占据简单立方格点位置, H原子位于面心位置,更加振奋人心的是理论上 预测这个简单结构的乙硅烷(Si₂H₆)在275 GPa的 超导转变温度*T*_c高达139 K^[36].理论预测AlH₃ 和GaH₃在高压下形成了A15结构(空间群为Pm-3n),GaH₃在压力达到120GPa时T_c高达102K, 而AlH₃理论预测的超导转变温度在110GPa时 只有24K.造成如此大差异的原因主要有两方面: 1)在对应的压力点,GaH₃费米面处的电子态密度 要比AlH₃大,而较大的电子态密度通常被认为是 产生较大超导转变温度的一个必要条件;2)AlH₃的电声耦合主要是由布里渊区高对称点X附近的 声子振动模主控的^[37],而GaH₃的电声耦合是由 全空间振动模式引起的,这种差异可能导致GaH₃的电声耦合常数要比AlH₃大得多,从而导致GaH₃的超导转变温度要比AlH₃高.但是实验测量上直 到164GPa,都没有观测到AlH₃的超导电性,而 GaH₃的超导电性还有待于实验的证实.

另外一类典型的离子型富氢化合物为碱 土金属氢化物CaH₆^[38], MgH₆^[39]和过渡金属氢 化物YH₆^[40],它们在高压下形成体心立方结 构空间群为*Im-3m*. 在这类富氢化合物*M*H₆ (M = Mg, Ca, Y)中有一个共同特点——*M*原子 占据体心立方结构的格点位置,H原子位于立方 结构的六个面,形成了一个空间笼状结构.对于 *M*H₆ ($M = Mg, Ca \pi Y$),每个面存在4个H原 子,氢原子之间通过弱共价键相连,它们的距离在 300,150 和120 GPa分别为1.1,1.24和1.31 Å,类 似于氢的原子相.理论上预测*M*H₆ (M = Mg, Ca和Y)电声耦合常数在300,150和120 GPa分别为 3.29,2.69和2.93,超导临界温度分别达到263,235 和264 K.遗憾的是尽管这类富氢化合物呈现出较 高的超导转变温度,但是一直没有得到实验证明.

3 含有H₂分子单元的富氢化合物

高压下很多富氢化合物中H—H的距离相比 同等压力下的固态氢中氢分子内部的H—H距离要 长,而H与H之间还存在很强的共价键相互作用, 所以这种H对通常被定义为H₂分子单元.H₂分子 单元在富氢化合物中比较常见的,据不完全统计在 不同化学配比的氢化物中至少70多种高压结构包 含H₂分子单元(仅限于二元氢化物),这些氢化物 主要包括LiH_n^[41],NaH_n^[42],KH_n^[43,44],RbH_n^[45], CsH_n^[46],MgH₄^[47],CaH_{4,12}^[38],SrH₄^[48,49], BaH_n^[50],InH_{3,5}^[51],GeH₄^[52],SnH₄^[53,54], PbH₄^[55],AsH₈^[56],SbH₄^[57],BiH_n^[58],TeH_n^[59], PoH_n^[60],H_{3,7}Cl^[61],H_nI^[62,63],SiH₄(H₂₎₂^[64,65]和 GeH₄(H₂)₂^[66]等.这里只介绍几种典型的含有H₂ 单元的富氢化合物,如图**3**所示.



图 3 (a) $P6_3/mmc$ -SbH₄的晶体结构; (b) P6/mmm-H₄I的晶体结构; (c) Ccca-SiH₄(H₂)₂的晶体结构; (d) $P6_3/mmc$ -SbH₄在150 GPa的Eliashberg光谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 和积分的电声耦合常数 $\lambda(\omega)$ ^[58]

Fig. 3. The crystal structure of (a) $P6_3/mmc$ -SbH₄, (b) P6/mmm-H₄I, and (c) Ccca-SiH₄(H₂)₂; (d) the Eliashberg phonon spectral function $\alpha^2 F(\omega)$ and the electron-phonon integral $\lambda(\omega)$ of $P6_3/mmc$ -SbH₄ at 150 GPa [58].

除了H₂分子单元,还存在多余的氢与非氢 元素形成共价键或者离子键,如C2/c-GeH₄^[52], $P6_3/mmc$ -SnH₄^[54]和 $P6_3/mmc$ -SbH₄^[57],它们在 220,200和150 GPa的电声耦合常数分别为1.12, 0.87 和1.26,超导转变温度分别达到64,62和 118 K.对于这三种氢化物,它们的声子谱主要 被分为三部分:低频区主要是由非氢元素的振 动引起的,中频区的振动主要与H的振动有关, 而高频区域主要是由H₂分子单元的振动导致 的.H₂分子单元的振动对电声耦合的贡献非 常小,C2/c-GeH₄, $P6_3/mmc$ -SnH₄和 $P6_3/mmc$ - SbH₄中H₂分子单元对电声耦合的贡献仅仅达到 了 4%, 3.7%和 2%. $P6_3/mmc$ -SbH₄的成键形式 比较特殊, Sb原子与氢原子之间形成弱的共价键, 与H₂分子单元之间的作用主要是离子相互作用, 如图 3 (a)所示. H₂分子单元的存在有利于提高 氢化物中声子振动频率的对数平均值 (ω_{log}), 在相 应的压力点它们的数值分别达到了 897, 1135和 1118.6 K.

高压下, SnH₄, TeH₄, H₄I形成六角结构 P6/mmm^[53,59,62], 如图3(b)所示, 在这类结构中 所有的H全部形成H2分子单元,它们在120,170 和120 GPa的电声耦合常数分别为1.20, 1.46 和 0.50, 超导转变温度分别为80, 104和6 K. 与其 他含有H2分子单元的富氢化物类似, P6/mmm- SnH_4 , P6/mmm-TeH₄和P6/mmm-H₄I中, H₂分 子单元的振动对电声耦合的贡献也非常小,分别为 7%,5%和9.4%,但是它的出现被认为是有利于提 高 ω_{log} . P6/mmm-SnH₄是一个亚稳结构, 出现了 由费米面嵌套和科恩异常引起声子软化行为, 声子 软化有利于提高电声耦合强度,从而提高了其超导 转变温度^[53]. Te-H体系没有形成类似于S-H^[12,20] 和 Se-H^[21]体系最稳定的 MH_3 (M = S, Se) 化学 配比的氢化物, 而是形成了 P6/mmm-TeH₄ 这种 离子型的氢化物^[59],主要是因为Te元素的原子半 径要比S与Se大得多,而且Te元素的电负性要比 S和Se小. P6/mmm H₄I的超导转变温度很低, 主 要是由弱的电声子相互作用引起的. 高压下H-I 体系中还存在一个新的氢化物H₂I,它存在两个 高压相正交 Pnma (100—246 GPa) 和六角 R-3m (246—300 GPa)^[62]. 在 Pnma 相中, 所有H形成 H₂分子单元, 碘形成了单原子碘晶格. R-3m相中, H₂分子单元消失,形成了原子相.进一步的电声相 互作用计算表明Pnma和R-3m在240 GPa的Te 分别为3.8 K和33 K,发现原子相 R-3m 超导转变 温度比它的前一个相 Pnma (含有 H₂ 分子单元)提 高了近8倍.

另外, 实验上在 6.8 GPa 和 7.5 GPa 以上还分 别合成了常压下难以形成的含 H₂ 分子更多的氢化 物 SiH₄(H₂)₂ 和 GeH₄(H₂)₂ ^[64,66], 随后理论研究了 它们在高压下的结构及超导电性. 在这类氢化物 中, MH₄ (M = Si, Ge) 还保持其分子特征, MH₄ 与 H₂ 分子单元之间主要是范德瓦耳斯相互作用. 对于 SiH₄(H₂)₂ 的低压区 (6.8 GPa), 实验和理论 提出多个可能结构: F-43m ^[64,67], I-4m² ^[68-70], $Pmn2_1^{[69]}$. 另外理论还预测了高压金属结构 P1 (125 GPa)和Ccca (248 GPa)^[71],如图3(c)所示, Ccca在250 GPa的 T_c 为98—107 K, H₂分子单元的振动对电声耦合的贡献仅有1%.对于GeH₄ (H₂)₂,理论也提出了很多高压结构,其中 $P2_1/c$ 结构稳定存在于220 GPa以上,理论预测它在250 GPa的 T_c 为76—90 K^[72].

通过总结对比可以发现三个规律: 1)含有H₂ 分子单元氢化物的声子谱通常分为三个振动区域, 低频区主要是由非氢元素的振动引起的,中频区 的振动主要与H的振动有关,而高频区域主要是 由H₂分子单元的振动导致的; 2)体系中的H₂分 子单元对体系的电声耦合强度 λ 的贡献非常小(小 于10%),对电声耦合贡献最大的是中频区的振动; 3)尽管H₂分子单元对电声耦合的贡献很小,但是 它的出现通常意味着体系具有较高的振动频率,从 而导致一个较大的 ω_{log} ,能够提高超导转变温度 T_c .

4 含有H₃分子单元的富氢化合物

1911年,约瑟夫·汤姆逊^[73]首次通过质谱仪 发现了三氢阳离子H₃⁺. 1935 年, 库尔森^[74]提出 三氢阳离子具有平面正三角形空间构型的理论,其 H—H键长为0.873 Å. 20世纪80年代, 通过频率 调制检测技术获得了H⁺ 的光谱, 随后的90年代 早期则是在木星、土星和天王星的电离层中发现 了H₃⁺, 2006 年冈武史^[75] 宣布星际介质中普遍存 在H₃⁺. 对于三氢H₃ 阴离子, 理论提出直线型构 型,并且认为H₃不稳定可能会分解成H₂单元和 H-,到20世纪90年代,第一性原理计算发现H-在势能面上具有极小值[76],而一直到2003年才通 过实验观测到它的存在[77,78].理论预测高压下 在金属氢化物 RbH_{3.5}^[45], CsH₃^[46], BaH_{6.8}^[50] 和 InH₃^[51], KH₆^[44]等出现了直线型的H₃分子单元, 在H₂F, H₃F, H₅F, H₅Cl和H₅Br 中发现了三角形 的H₃⁺分子单元^[61,79-81],但只有P4/mmm-BaH₆ 和R-3-InH3 在高压下金属化, 超导转变温度分别 为38 K和40 K^[50,51].

对于 Rb-H体系^[45], RbH₅在15—220 GPa范 围内最稳定,当压力大于220 GPa时,焓值最低的 是 RbH₃,其稳定状态可以持续到250 GPa,且这 两种配比的化合物都出现了直线型的 H₃ 单元,如 图 4 (a) 所示.其中, RbH₅-*Cmcm* 结构在100 GPa 下, H₃ 单元中 H—H键的键长为0.91 Å. RbH₃存 在两个高压相 $I4_1/amd$ 和Cmmm,这两个相最大的不同之处在于:沿 H_3^- 分子轴线方向,前者的Rb⁺和 H_3^- 是交替出现的,而后者则是重复出现的.此外,在220 GPa 压强以内,RbH₅-*Cmcm*,RbH₃- $I4_1/amd$ 和 RbH₃-*Cmmm* 均未表现出金属性.与RbH₃ 类似的是,CsH₃ 以 [H₃]⁻[Cs]⁺的形式稳定存在于 30—150 GPa 压力范围内,低于 40 GPa 时,焓值最低结构是*Cmmm*,40 GPa 以上 $I4_1/amd$ 相稳定,二者的焓值极为接近^[46].CsH₃-*Cmmm* 结构中Cs⁺形成稍稍扭曲的三角形,并以AAA 方式堆垛,H₃⁻穿插在层间.对于H₃⁻,层内与层间H—H键的键长分别为0.931和1.758 Å.



图 4 (a) 在气体相、lp-RbH₉和lp-RbH₅, H⁻···H₂ 结构单元 (插图) 中 z - d 的值随 z + d 的值的变化 ^[45]; (b) Cc-H₅Cl 结构的电子局域函数值随压力的变化 ^[61] Fig. 4. (a) Difference between the z and d distances in an H⁻···H₂ fragment (see inset) plotted versus their sum for an isolated H₃⁻ molecule in the gas phase, lp-RbH₉ and lp-RbH₅ ^[45]; (b) electron localization function maps of Cc-H₅Cl with increasing pressure ^[61].

BaH₆ 最稳定的结构是 Fddd, 以 $[H_3]_2^{2-}[Ba]^{2+}$ 的形式存在^[50]. 其中, H₃⁻ 在晶体中按人字形排 列, 70 GPa时, H₃⁻ 分子内和分子间H—H键的 距离分别为0.93和1.86 Å. 当压强增至80 GPa, BaH₆开始变得不稳定,被BaH₈所替代,继续加压 至150 GPa, BaH₆又重新落在凸包图上,此时出 现了两个竞争相—P4/mmm和Imm2. 与Fddd 结构不同, Imm2结构中的 H_3^- 并不对称, 其分子内H—H键的键长在150 GPa时分别为0.91和0.94Å, 而 P4/mmm相中H的存在形式可以看成是 H_2 分子和H⁻. 在压力作用下, 上述三种结构均可实现金属化, 且 BaH₆-P4/mmm在100 GPa时超导转变温度达到了30—38 K, 电声耦合贡献主要来自 H_2 单元和 $[H]^-$ 阴离子.

在 In-H体 系 中^[51], InH₅-P2₁/m结 构 在 120 GPa时开始保持稳定直至233 GPa,进一步 加压会导致 InH₅的分解, InH₃-R-3结构将其取 而代之,然后一直保持稳定到300 GPa. InH₃在 200 GPa时的 R-3相中出现了直线型的H₃⁻单元, In 原子形成配位数为6的网状结构.其中,H₃单 元中最短的H—H键键长是0.872 Å, In原子之间 最短的距离为2.545 Å.此外,通过电子局域函数和 Bader 分析得出 In和H之间形成的是离子键,且电 荷从 In转移到H 原子.通过计算其能带结构,发现 InH₃-R-3在200 GPa下是金属化的,随后理论预测 其超导转变温度为34.1—40.5 K,并且 T_c 随压力的 增加而减小,主要原因是电声耦合常数 λ 和费米面 处的电子态密度 $N(E_F)$ 随压力的增加而相对减小.

KH₆存在两个稳定的高压相^[44],70—166 GPa 范围内C2/m相焓值最低,当压强大于166 GPa时, C2/c结构开始变得稳定,一直持续到300 GPa. 其 中, C2/m 相中不仅有H2分子单元, 还出现了直 线型的H3分子单元,H2和H3单元共同组成一维 网状结构. 由于钾原子对氢原子的化学预压缩作 用, 使得电子从K转移到H, 甚至部分H₂单元解 体,从而形成H3单元.100 GPa时,H3单元中H原 子之间的距离分别为0.85和1.00 Å. 当压强增至 166 GPa时, H₃结构单元解离形成H₂单元, 架构 成一维网状结构,并与K原子一起层层堆垛,这就 是新的C2/c结构. 通过电子结构计算,发现C2/m 相为绝缘体, 而C2/c相在其稳定的压强范围内是 一种金属结构.对于C2/c相,2个H原子成键,组 成一维导电链结构,并且理论预测其在166 GPa的 超导转变温度为58.66—69.84 K.

2015年,在高压下首次发现正三角形 H_3^+ 分 子单元稳定存在于新型卤族氢化物 H_5 Cl和 H_5 Br 中^[61,79,80],另外在 H_2 F, H_3 F和 H_5 F中也发现了 H_3^+ 分子单元,分别以 $[H_3]^{\delta+}[HF_2]^{\delta-}$ ($\delta = 0.75$), $[H_3]^{\delta+}[F]^{\delta-}$ ($\delta = 0.73$)和 $[H_3]^{\delta+}[HF_2]^{\delta-}[H_2]$ 的形 式存在,尽管它们在能量上都是亚稳态^[61].新 型氢化物 H_5 Cl以 $[H_3]^+[Cl]^-[H_2]$ 的形式稳定存在 于 120—250 GPa 压力范围内^[61,80], 结构空间群为 *Cc.* 220 GPa下H₅Cl化合物中H₃⁺ 分子键长分别 为0.879, 0.876 和 0.880 Å, 形成了准等边三角形, 与孤立的H₃⁺ 分子键长非常接近.通过比较原子间 键长、Mulliken布居、电子局域函数和Bader 电荷 分析随压力的变化, 清晰地看到了H₃⁺ 分子单元的 形成过程, 如图 4 (b)所示.发现压力导致的电荷 从H原子转移到Cl,使得H—Cl共价键键长逐渐拉 伸,最后断裂形成了H₃⁺ 和 Cl⁻.另外富氢化合物 H₂Cl, H₃Cl和H₇Cl在高压下也能稳定存在,这几 个高压结构存在H₂分子单元, H₂Cl在341 GPa 以 上形成六角 *R*-3*m*结构, 理论预测其在450 GPa 的 T_c 为43.9—44.8 K^[81].

 $HBr 与 H_2S$ 类似,高压下变得不稳定,在 64 GPa会分解为新型溴氢化物H₂Br和单质Br^[79]. 与H₅Cl相似,在H₅Br中也出现了[H₃]⁺[Cl]⁻[H₂] 形式,在103—140 GPa范围内以Cc结构存在(与 H_5Cl-Cc 等结构), 之后转变为能量更低的 $Pmn2_1$ 结构. 在140 GPa时, H5Br-Pmn21 结构中的 H3+ 分子键长分别为0.903, 0.903和0.911 Å. 另外富 氢化合物H₂Br, H₃Br, H₄Br和H₇Br在高压下也 能稳定存在,都存在H2分子单元.H2Br以C2/c 结构稳定存在于30—180 GPa, 在这个结构中包 含两个HBr分子链和一个H2分子单元,它们之间 靠范德瓦耳斯力结合形成了主客结构. 之后变 得不稳定,一直到240 GPa才以Cmcm结构稳定 存在,理论预测其在240 GPa的Tc为12.1 K. 与 H—Cl化合物不同,在H-Br化合物中出现了H₄Br, 以P63/mmc结构稳定存在于240—300 GPa, 理论 预测其在 240 GPa 的 Tc 为 2.4 K.

与 H_nF 和 H_nCl 不同,高压下的H-I化合物中 没有发现 H_3^+ 分子单元. HI大约在6.7 GPa就会 分解为元素单质 H_2 和 I_2 ,在高压下又形成了含氢 量较高的化合物 H_2I , H_4I 和 H_5I ,而富碘的化合物 HI₂和HI₃不能稳定存在^[62], H_2I 和 H_4I 的高压结 构及超导电性已在前面介绍.

5 结论与展望

本文对高压下几种典型的含有原子氢、H₂分 子单元和H₃分子单元的富氢化合物在晶体结构、 稳定性、原子间相互作用、金属化、超导电性等 方面进行了简单的介绍.通过对比可以发现,含 有原子氢的富氢化合物在高压下普遍具有较高 的超导转变温度,如实验和理论都证实Im-3m-H₃S在高压下的T_c高达200 K,理论预测Im-3m- MH_6 (M = Mg, Ca, Y) ± 300 , 150 ± 120 GPa 的T_c分别达到263,235和264K,Pm-3m-Si₂H₆在 275 GPa高达139 K, Pm-3n-GaH3在120 GPa时 T_c 为102 K. 对于含有H₂分子单元的富氢化合 物,有些超导转变温度较高,如P63/mmc-SbH4, 在150 GPa的Tc达到118 K, Ccca-SiH₄(H₂)₂在 250 GPa的T_c为107 K, 与之形成对比的是, 某些 氢化物如 P6₃/mmc-H₄I 的 T_c 较低, 在 120 GPa 只 有6K,H2分子单元在这类氢化物中扮演什么角色 还需要继续深入研究. 目前来看, 含有H₃分子单元 的富氢化合物不具备较高的超导转变温度. 另外, 高压下富氢化合物的高对称性结构都呈现出非常 高的超导转变温度,尤其是立方相结构,例如六角 的 P63/mmc-SbH4 和正交 Ccca-SiH4(H2)2 在高压 下的T_c突破了100 K, 而体心立方Im-3m-H₃S和 $Im-3m-MH_6$ (M = Mg, Ca, Y)在高压下的 T_c 都 突破了 200 K. 早在 20 世纪 70 年代, 著名的超导材 料专家 Matthias 根据已知的金属及合金的超导转 变温度的特点总结了6个规律,即著名的Matthias rules^[82,83], 尽管现在看来这几条规律都已经被打 破,但是其中有一条"high symmetry is good, cubic symmetry is best"对于富氢化合物来说还是适用 的. 总之, 最近理论和实验发现高压下硫氢化物的 超导转变温度为200 K,这给高压富氢化合物的研 究注入了新的力量, 期望以后总结经验规律, 设计 或者探索出可能具备更高超导转变温度的氢基超 导体.

参考文献

- [1] Mazin I I 2015 Nature **525** 40
- [2] Bednorz J G, Müller K A 1986 Z. Physik. B 64 189
- [3] Zhao Z X, Chen L Q, Cui C G, Huang Y Z, Liu J X, Chen G H, Li S L, Guo S Q, He Y Y 1987 *Chin. Sci. Bull.* **32** 177 (in Chinese) [赵忠贤, 陈立泉, 崔长庚, 黄玉 珍, 刘锦湘, 陈赓华, 李山林, 郭树权, 何业治 1987 科学通 报 **32** 177]
- [4] Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S, Huang Y Z, Chen G H, Tang R M, Liu G R, Cui C G, Chen L, Wang L Z, Guo S Q, Li S L, Bi J Q 1987 *Chin. Sci. Bull.* **32** 412 (in Chinese) [赵忠贤,陈立泉,杨乾声,黄玉珍,陈赓华,唐 汝明,刘贵荣,崔长庚,陈烈,王连忠,郭树权,李山林,毕建清 1987 科学通报 **32** 412]
- [5] Hor P H, Meng R L, Wang Y Q, Gao L, Huang Z J, Bechtold J, Forster K, Chu C W 1987 *Phys. Rev. Lett.* 58 1891

- [6] Gao L, Xue Y Y, Chen F, Xiong Q, Meng R L, Ramirez D, Chu C W, Eggert J H, Mao H K 1994 *Phys. Rev. B* 50 4260
- [7] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J 2001 Nature 410 63
- [8] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 J. Am. Chem. Soc. 130 3296
- [9] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F 2008 Nature 453 761
- [10] Chen G F, Li Z, Wu D, Li G, Hu W Z, Dong J, Zheng P, Luo J L, Wang N L 2008 Phys. Rev. Lett. 100 247002
- [11] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Zheng C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 Chin. Phys. Lett. 25 2215
- [12] Duan D, Liu Y, Tian F, Li D, Huang X, Zhao Z, Yu H, Liu B, Tian W, Cui T 2014 *Sci. Rep.* 4 6968
- [13] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, Ksenofontov V, Shylin S I 2015 Nature 525 73
- [14] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [15]Wigner E, Huntington H B 1935 J. Chem. Phys. **3** 764
- [16] Ashcroft N W 1968 Phys. Rev. Lett. 21 1748
- [17] Dalladay-Simpson P, Howie R T, Gregoryanz E 2016 Nature 529 63
- [18] Ashcroft N W 2004 Phys. Rev. Lett. 92 187002
- [19] Allen P B, Dynes R C 1975 Phys. Rev. B 12 905
- [20] Duan D, Huang X, Tian F, Li D, Yu H, Liu Y, Ma Y, Liu B, Cui T 2015 Phys. Rev. B 91 180502
- [21] Zhang S, Wang Y, Zhang J, Liu H, Zhong X, Song H F, Yang G, Zhang L, Ma Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 15433
- [22] Hu C H, Oganov A R, Zhu Q, Qian G R, Frapper G, Lyakhov A O, Zhou H Y 2013 Phys. Rev. Lett. 110 165504
- [23] Strobel T A, Ganesh P, Somayazulu M, Kent P R C, Hemley R J 2011 Phys. Rev. Lett. 107 255503
- [24] Einaga M, Sakata M, Ishikawa T, Shimizu K, Eremets M I, Drozdov A P, Troyan I A, Hirao N, Ohishi Y 2016 *Nat. Phys.* **12** 835
- [25] Troyan I, Gavriliuk A, Rüffer R, Chumakov A, Mironovich A, Lyubutin I, Perekalin D, Drozdov A P, Eremets M I 2016 Science 351 1303
- [26] Huang X, Wang X, Duan D, Bertil. S, Xin L, Huang Y, Li F, Zhou Q, Liu B, Cui T 2016 arXiv:1610.02630 [cond-mat.supr-con]
- [27] Li Y, Hao J, Liu H, Li Y, Ma Y 2014 J. Chem. Phys. 140 174712
- [28] Ishikawa T, Nakanishi A, Shimizu K, Katayama-Yoshida H, Oda T, Suzuki N 2016 Sci. Rep. 6 23160
- [29] Li Y, Wang L, Liu H, Zhang Y, Hao J, Pickard C J, Nelson J R, Needs R J, Li W, Huang Y, Errea I, Calandra M, Mauri F, Ma Y 2016 *Phys. Rev. B* **93** 020103
- [30] Goncharov A F, Lobanov S S, Kruglov I, Zhao X M, Chen X J, Oganov A R, Konôpková Z, Prakapenka V B 2016 Phys. Rev. B 93 174105

- [31] Bernstein N, Hellberg C S, Johannes M D, Mazin I I, Mehl M J 2015 Phys. Rev. B 91 060511
- [32] Papaconstantopoulos D A, Klein B M, Mehl M J, Pickett W E 2015 Phys. Rev. B 91 184511
- [33] Quan Y, Pickett W E 2016 Phys. Rev. B 93 104526
- [34] Ge Y, Zhang F, Yao Y 2016 Phys. Rev. B 93 224513
- [35] Abe K, Ashcroft N W 2011 Phys. Rev. B 84 104118
- [36] Jin X, Meng X, He Z, Ma Y, Liu B, Cui T, Zou G, Mao H K 2010 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 107 9969
- [37] Kim D Y, Scheicher R H, Ahuja R 2008 Phys. Rev. B 78 100102
- [38] Wang H, John S T, Tanaka K, Iitaka T, Ma Y 2012 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 109 6463
- [39] Feng X, Zhang J, Gao G, Liu H, Wang H 2015 RSC Adv.
 5 59292
- [40] Li Y, Hao J, Liu H, Tse J S, Wang Y, Ma Y 2015 Sci. Rep. 5 9948
- [41] Zurek E, Hoffmann R, Ashcroft N W, Oganov A R, Lyakhov A O 2009 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 106 17640
- [42] Baettig P, Zurek E 2011 Phys. Rev. Lett. 106 237002
- [43] Hooper J, Zurek E 2012 J. Phys. Chem. C 116 13322
- [44] Zhou D, Jin X, Meng X, Bao G, Ma Y, Liu B, Cui T 2012 Phys. Rev. B 86 014118
- [45] Hooper J, Zurek E 2012 Chem. A: Europ. J. 18 5013
- [46] Shamp A, Hooper J, Zurek E 2012 Inorg. Chem. 51 9333
- [47] Lonie D C, Hooper J, Altintas B, Zurek E 2013 Phys. Rev. B 87 054107
- [48] Hooper J, Terpstra T, Shamp A, Zurek E 2014 J. Phys. Chem. C 118 6433
- [49] Wang Y, Wang H, Tse J S, Iitaka T, Ma Y 2015 Phys. Chem. Chem. Phys. 17 19379
- [50] Hooper J, Altintas B, Shamp A, Zurek E 2013 J. Phys. Chem. C 117 2982
- [51] Liu Y, Duan D, Tian F, Liu H, Wang C, Huang X, Li D, Ma Y, Liu B, Cui T 2015 *Inorg. Chem.* 54 9924
- [52] Gao G, Oganov A R, Bergara A, Martinez-Canales M, Cui T, Iitaka T, Ma Y, Zou G 2008 Phys. Rev. Lett. 101 107002
- [53] Tse J S, Yao Y, Tanaka K 2007 Phys. Rev. Lett. 98 117004
- [54] Gao G, Oganov A R, Li P, Li Z, Wang H, Cui T, Ma Y, Bergara A, Lyakhov A O, Iitaka T, Zou G 2010 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 107 1317
- [55] Zaleski-Ejgierd P, Hoffmann R, Ashcroft N W 2011 Phys. Rev. Lett. 107 037002
- [56] Fu Y, Du X, Zhang L, Peng F, Zhang M, Pickard C J, Needs R J, Singh D J, Zheng W, Ma Y 2016 Chem. Mater. 28 1746
- [57] Ma Y, Duan D, Li D, Liu Y, Tian F, Huang X, Zhao Z, Yu H, Liu B, Cui T 2015 arXiv:1506.03889 [condmat.supr-con]
- [58] Ma Y, Duan D, Li D, Liu Y, Tian F, Yu H, Xu C, Shao Z, Liu B, Cui T 2015 arXiv:1511.05291 [cond-mat.suprcon]
- [59] Zhong X, Wang H, Zhang J, Liu H, Zhang S, Song H F, Yang G, Zhang L, Ma Y 2016 Phys. Rev. Lett. 116 057002

- [60] Liu Y, Duan D, Tian F, Wang C, Wu G, Ma Y, Yu H, Li D, Liu B, Cui T 2015 RSC Adv. 5 103445
- [61] Duan D, Huang X, Tian F, Liu Y, Li D, Yu H, Liu B, Tian W, Cui T 2015 J. Phys. Chem. A 119 11059
- [62] Duan D, Tian F, Liu Y, Huang X, Li D, Yu H, Ma Y, Liu B, Cui T 2015 Phys. Chem. Chem. Phys. 17 32335
- [63] Shamp A, Zurek E 2015 J. Phys. Chem. Lett. 6 4067
- [64] Strobel T A, Somayazulu M, Hemley R J 2009 Phys. Rev. Lett. 103 065701
- [65] Wang S, Mao H K, Chen X J, Mao W L 2009 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 106 14763
- [66] Strobel T A, Chen X J, Somayazulu M, Hemley R J 2010 J. Chem. Phys. 133 164512
- [67] Chen X Q, Wang S, Mao W L, Fu C L 2010 Phys. Rev. B 82 104115
- [68] Michel K, Liu Y, Ozolins V 2010 Phys. Rev. B 82 174103
- [69] Li Y, Gao G, Li Q, Ma Y, Zou G 2010 Phys. Rev. B 82 064104
- [70] Yao Y, Klug D D 2010 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 107 20893
- [71] Li Y, Gao G, Xie Y, Ma Y, Cui T, Zou G 2010 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 107 15708

- [72] Zhong G, Zhang C, Chen X, Li Y, Zhang R, Lin H 2012
 J. Phys. Chem. C 116 5225
- [73] Thomson J J 1911 Philos. Mag. 21 225
- [74] Coulson C A 1935 Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 31 244
- [75] Oka T 2013 Chem. Rev. 113 8738
- [76] Stärck J, Meyer W 1993 Chem. Phys. 176 83
- [77] Wang W, Belyaev A K, Xu Y, Zhu A, Xiao C, Yang X F 2003 Chem. Phys. Lett. 377 512
- [78] Golser R, Gnaser H, Kutschera W, Priller A, Steier P, Wallner A, Čížek M, Horáček J, Domcke W 2005 *Phys. Rev. Lett.* 94 223003
- [79] Duan D, Tian F, Huang X, Li D, Yu H, Liu Y, Ma Y, Liu B, Cui T 2015 arXiv:1504.01196 [cond-mat.supr-con]
- [80] Wang Z, Wang H, Tse J S, Iitaka T, Ma Y 2015 Chem. Sci. 6 522
- [81] Zeng Q, Yu S, Li D, Frapperb G, Oganov A R 2015 arXiv:1508.01395 [cond-mat.mtrl-sci]
- [82] Pickett W E 2001 Physica B 296 112
- [83] Mazin I I 2010 Nature 464 183

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Structures and novel superconductivity of hydrogen-rich compounds under high pressures^{*}

Duan De-Fang Ma Yan-Bin Shao Zi-Ji Xie Hui Huang Xiao-Li Liu Bing-Bing Cui Tian[†]

(State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China) (Received 16 November 2016; revised manuscript received 3 December 2016)

Abstract

Metallic hydrogen can be realized theoretically at high pressure, which suggests that it will be a room-temperature superconductor due to the high vibrational frequencies of hydrogen atoms. However, the metallic state of hydrogen is not observed in experiment at up to 388 GPa. Scientists have been exploring various new ways to achieve hydrogen metallization. Hydrogen-rich compounds can be metallized at much lower pressures because of chemical pre-compression. Moreover, because such materials are dominated by hydrogen atoms, some novel properties can be found after metallization, such as high T_c superconductivity. Therefore, hydrogen-rich compounds are potential high-temperature superconductors, and this method is also believed to be an effective way to metallize hydrogen, which has aroused significant interest in lots of fields, such as physics, material science, etc. In a word, hydrogen-rich compounds are expected to become a new member of superconductor family: hydrogen-based superconductor. Very recently, the theoretical prediction and the successful experimental discovery of high-temperature superconductivity at 200 K in a sulfur hydride compound at high pressure have set a record, which inspired further efforts to study the superconductivity of hydrogen-rich compounds. The present review focuses on crystal structures, stabilities, interaction between atoms, metallization, and superconductivity of several typical hydrogen-rich compounds at high pressures. Furthermore, higher T_c superconductors can be expected to be found in hydrogen-rich compounds in the future.

Keywords: high pressure, hydrogen-rich compounds, crystal structure, superconductivity

PACS: 61.50.Ks, 74.70.Ad, 74.62.Fj

DOI: 10.7498/aps.66.036102

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51632002, 11674122, 51572108, 11204100, 11504127, 11634004) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT_15R23).

[†] Corresponding author. E-mail: cuitian@jlu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



过渡金属硼化物的结构与性质

陶强 马帅领 崔田 朱品文

Structures and properties of functional transition metal borides

Tao Qiang Ma Shuai-Ling Cui Tian Zhu Pin-Wen

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 036103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.036103 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036103 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

高压下准一维纳米结构的研究

Studies of quasi one-dimensional nanostructures at high pressures 物理学报.2017, 66(3): 039101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.039101

基于拉曼频移的白宝石压腔无压标系统高温高压实验标定

Raman spectra based pressure calibration of the non-gauge sapphire anvil cell at high temperature and high pressure 物理学报.2015, 64(14): 149101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.149101

下地幔压力条件下 (**Mg**_{0.97}, **Fe**_{0.03})O 方镁铁矿的光学性质

Optical properties of (Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O ferropericlase under the pressure of the Earth's lower mantle 物理学报.2015, 64(11): 119101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.119101

连铸低碳钢一次枝晶演变数值模拟及其受力分析

Morphology simulation and mechanical analysis of primary dendrites for continuously cast low carbon steel

物理学报.2016, 65(16): 166101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.166101

MnTe电子结构和磁性的第一性原理研究

Electronic structure and magnetic properties of MnTe from first-principles calculations 物理学报.2016, 65(6): 066101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066101

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

过渡金属硼化物的结构与性质^{*}

陶强 马帅领 崔田 朱品文†

(吉林大学物理学院,超硬材料国家重点实验室,长春 130012)(2016年10月18日收到;2016年11月25日收到修改稿)

过渡金属硼化物 (TMBs) 是一类具有强耐磨性、抗腐蚀性、耐高温、高硬度的多功能材料. 过渡金属与硼 原子间电荷转移量的多样性决定了过渡金属硼化物中化学键的成键方式和成键强弱, 最终导致过渡金属硼化 物丰富的结构以及潜在的多功能特性. 过渡金属硼化物的制备、晶体结构和力学性能一直是该领域的研究热 点. 硼原子间的强共价键决定了过渡金属硼化物的合成需要高能量; 晶体结构中化学键的强弱与过渡金属硼 化物的硬度性质息息相关; 多种化学键成键方式使过渡金属硼化物展现出了丰富的多功能性质. 本文主要从 过渡金属硼化物的合成、结构、硬度性质和多功能性质四个方面, 以不同硼原子亚结构单元为出发点, 总结和 分析了过渡金属硼化物的研究现状. 我们认为, 利用高温高压制备 TMBs, 诱导过渡金属与硼原子之间的电子 转移, 构造 (准) 三维的化学键, 是设计制备新型多功能硬质过渡金属硼化物的有效方法.

关键词:过渡金属硼化物,高温高压,结构,硬度 PACS: 61.50.Ah, 62.20.Qp, 91.60.Ed, 91.60.Gf

1引言

硬质或超硬材料 ($H_V > 40$ GPa) 由于其硬度 高、抗磨损能力强以及优异的化学稳定性等特点, 在切削、打磨等方面起着重要作用. 此类材料的 发展关系到航空航天、地质勘探以及各种零部件 的粗加工和精加工,是一类国家工业发展的战略 性材料^[1,2]. 传统的超硬材料大都为轻元素组成的 , 共价晶体, 例如金刚石和立方氮化硼^[3-5], 其特点 是具有三维(three-dimensional, 3D)空间共价键结 构,此类材料的硬度与共价键的强度和共价键的 密度具有密切关系. 研究理想晶体(不考虑晶界和 缺陷)的硬度只需要对其共价键展开研究,例如文 献[5,6]利用理论计算成功地模拟出了BC₉N的硬 度, 与实验结果相符合. 2005年, Kaner 等^[7]提出, 除了传统的共价晶体中存在超硬材料以外,过渡金 属轻元素(B, C, N)化合物体系有可能存在高硬度 甚至是超硬材料. 原因在于过渡金属中存在高价电

DOI: 10.7498/aps.66.036103

子密度,具有较高的抵抗体积压缩性;轻元素之间 的共价键具有较强的抗剪切能力,此两类元素形成 的化合物中有可能兼备两种元素的优势,形成高硬 度材料.特别是具有3D轻元素结构且轻元素含量 较高的化合物,更有可能具备高硬度.然而,此类 过渡金属轻元素化合物中,不仅具备共价键,同时 也存在离子键和金属键,其力学性质是三键共存化 合物的复杂综合效应,探究此类材料的力学性质较 为复杂.但是,过渡金属轻元素化合物的复杂性也 决定了其结构和性质的多样性,使此类材料中存在 了无限的可能.

硼元素作为一个"缺电子"的元素,不仅可以 形成多种共价键杂化形式(sp, sp², sp³),还同时具 备得失电子能力,与过渡金属可以形成丰富多样 的化合物.相比于C,N化合物,过渡金属硼化物 (transition-metal borides, TMBs)具备更多的高硼 结构.硼原子与过渡金属的摩尔比可以大于2,但 是过渡金属碳/氮化合物极少有轻元素比含量超

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 51032001, 51172091, 41572357)资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: zhupw@jlu.edu.cn

^{© 2017} 中国物理学会 Chinese Physical Society

过2以上的结构.因此在高轻元素含量化合物的研 究中, TMBs 具备独特的优势. 另外, 不同的硼含量 造成TMBs中存在不同维度的硼原子亚单元结构, 在低硼含量的TMBs 中, 硼原子可以以零维形式 存在,即相邻硼原子之间不成键,每个硼原子只与 过渡金属有相互作用,例如Mo₂B^[8].在MoB中, 硼原子可以形成褶皱的一维(one-dimensional, 1D) 链式结构^[9]:同样在高硼相中硼原子可以形成二 维(two-dimensional, 2D)类硼烯亚单元^[10]以及褶 皱的准三维(quasi-3D) 类硼烯亚单元^[11]. 当硼含 量高于4时可以形成以硼原子为骨架的3D TMBs, 硼原子之间的3D空间共价键可以减小材料的力学 各向异性,此类材料曾被认为是最有希望的潜在超 硬材料. TMBs丰富的结构特性, 使此类材料不仅 在力学方面备受关注,同样在多功能性质方面也具 有独特的优势,例如低硼相Ti₃Co₅B₂展现出了优 异的磁学性质^[12], NbB_{2+x}具备超导性质^[13], TiB₂ 展现出了电催化性能^[14]等. 这类多功能性质是由 于硼原子的多价态结合方式以及过渡金属的高价 电子密度可以使过渡金属和硼原子之间存在不同 的电荷转移,不仅可改变TMBs的力学性质,同时 对TMBs的热学、电学、磁学、化学活性起着重要作 用.因此TMBs是一类覆盖力、热、电、磁的多功能 材料. 丰富的结构、电荷转移情况使TMBs成为了 寻找硬质多功能材料的宝库,随着研究的进一步开 展,更多的多功能TMBs 将会被开发出来.

迄今为止,在TMBs方面已经开展了大量的研究,发现了丰富的结构,并且大部分TMBs都为高硬度的材料.同时在此基础上已经开展了部分新功能的探索,对其多功能性有了初步的认识.然而TMBs中依然存在一些问题需要解决.

一是TMBs的制备,合成TMBs需要跨越高能量势垒,一般需要极端条件(高温、高压)或长时间的固相烧结,例如WB4的合成需要在1300°C,72h才能制备出来^[14];单一相制备困难,由于部分TMBs单一相合成区间窄,制备TMBs时,容易制备出多相混合的样品.并且部分TMBs为亚稳相,其结构需要在极速降温淬火情况下才能保持住,若缓慢降温容易造成分解,形成多相混合;体材料制备困难,对于部分TMBs,利用传统烧结方法形成致密体材料并不容易,这也就限制了TMBs的部分物理性质的表征,例如电阻率、硬度等,限制了TMBs多功能性质的开发.目前制备TMBs较为

有效的实验手段是高温高压法,高温高压不仅有利于跨越TMBs的高能量势垒,同时可以形成极速降温淬火,保留亚稳相结构;而且高压对提高材料的致密性、形成体材料具有独特的优势.目前利用高温高压法已经制备出了大量的TMBs,例如WB₂,TiB₂,FeB₄^[15-17]等.

二是TMBs中部分结构一直存在争议,并且 依然存在许多未知的新结构. 例如,理论计算 表明, WB4中由于硼-硼二聚体之间大量p电子 局域,消耗了硼层之间的电子,高硼相WB₄不稳 定,其真正的结构应该为WB3^[18].然而实验上却 得到许多不同的结果.如Lech等^[19]利用中子衍 射认定结构为WB4.2; Cheng等^[20]利用球差校正 高分辨电子显微镜 (Ac-HRTEM) 测试报道的结构 为WB_{3+x}; Zeiringer 等^[21] 报道的结构为W_{1-x}B₃; 此外,具有AlB₂结构的MoB₂(P6/mmm)被认为 是动力学不稳定的,然而实验上却可以制备出 MoB₂^[22,23]; 同样, 被认为应该具有高硬度的类 ReB2结构的MnB2在实验上却一直未能合成出 来^[24-26]. TMBs在结构上的问题主要是由于过渡 金属原子与硼原子的原子半径差别较大,致使硼原 子在做X射线衍射(XRD)时,其散射截面较小,难 以探测到硼原子.因此进一步研究和确认TMBs的 结构对理解TMBs的本质具有重要意义.

三是 TMBs 的硬度性质. 2007年, Chung 等^[27] 合成出了 ReB₂, 在 0.49 N 的载荷下获得了 48 GPa 的维氏硬度,然而其高载荷(4.9 N)下的硬度值 只达到了26.0—32.5 GPa, 并非超硬材料; WB4 在低载荷(0.49 N)下同样表现出了43.3 GPa 的高硬度,但是其硬度收敛值却只有28.1 GPa (4.9 N)^[14,28]. CrB₄ 和 FeB₄ 中硼原子具备 3D 空 间骨架结构,曾被认为是TMBs中最有希望成为超 硬材料的候选材料,理论预测CrB4的硬度能达到 48 GPa^[29], 然而实验结果显示CrB₄的硬度收敛 值为23.3 GPa^[30]. 虽然FeB₄在20 N的载荷下可 以测出部分硬度结果在43—70 GPa^[17], 然而理论 计算表明,在压头剪切的作用下,B--B键和Fe--B 键会由于结构的膨胀而变弱,影响其硬度,理论预 测 FeB4 的硬度只有 17 GPa 左右 [31]. 迄今为止, 在 TMBs中并未发现超硬相,但是大部分TMBs都已 经达到了硬质合金的硬度,具有一定的工业应用价 值. 另一方面, TMBs作为三键(共价键、离子键、金 属键)共存的化合物,其硬度机理相对于共价晶体

或离子晶体较为复杂,研究TMBs的硬度机理对进一步理解三种化学键对材料力学性质的协同作用 具有重要意义,也对进一步探究TMBs的本质具有 重要意义.

四是TMBs的多功能性质的开发. 目前对 TMBs的研究主要集中于结构和力学性质,多功 能性质方面的开发不足. 虽然在TMBs中已经发现 了超导和磁性材料,但是大量TMBs的多功能性质 却是未知的,急需开发TMBs的新性质. 出现此状 况的原因在于制备单一相的TMBs体材料较为困 难,限制了对TMBs多功能性质的研究. 在TMBs 中开发多功能硬质材料,不仅具有实际应用价值, 而且对深入理解TMBs材料的本质具有重要的科 学意义.

本文从TMBs的合成、结构、硬度以及多功能 性质四个方面对TMBs开展介绍,综述近十几年 TMBs的研究状况,简述TMBs的发展方向.

2 TMBs的制备

过渡金属和硼都具有非常高的熔点,并且 TMBs中具备强共价键,形成TMBs需要跨越很 高的能量势垒,因此TMBs的制备需要高能量或极 端条件.例如,从相图(图1)可以看出^[32],Mo-B 体系的化合物存在于温度高于1400°C以上的范 围. 在制备过渡金属硼化物的方法中, 电弧熔炼 法可以产生极高的温度,在制备TMBs方面是一种 有效手段^[33,34].例如、Zhu等^[35]利用电弧熔炼法 制备得了单一相的 MnB; Simonson 等^[36] 同样利用 电弧熔炼法制备出了高硼相MoB4和WB4,并利 用此方法将不同的元素掺杂入MoB4形成超导材 料 M_x Mo_{1-x}B₄ (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Re; x = 0.05, 0.10, 0.15); 具备顺磁和抗磁性的三元化 合物 $TM_3TM'_3B_4$, $TM_7TM'_6B_8$ (TM = Nb, Ta; TM' = Ru, Rh, Ir也可以通过电弧熔炼法制备 得到[37]. 另一类具备高温的实验方法是浮区法, AlB₂结构的CrB₂, TiB₂, ZrB₂可以利用浮区法制 备出来^[38].并且浮区法还可以制备出长度在4 cm 左右的柱形ZrB₁₂大单晶(图2(a))^[39,40],这也是 由于此类方法能够产生极高的温度.

利用固相烧结的方法也能制备 TMBs. 若烧 结温度较高,则可以在短时间 (几个小时)内获得 TMBs,但是若烧结温度相对较低,部分 TMBs 就 需要长时间 (几天)烧结来提供足够的能量. 例如利 用 B_4C 和 TiO₂制备 TiB₂需要 2000 °C^[41]. 若温度 为1100 °C,在氩气保护的状态下,利用 Mo 粉和 B 粉制备 Mo₂B₅ 就需要 14 天,在 1300 °C 制备 W₂B₅



Fig. 1. Phase diagram of molybdenum borides [32].

036103-3

时, 需要保温 3 天^[42]; NbB_{2+x} 在 1000 °C 下保温 30 h 才能合成出来^[43]; 而具有空间硼原子 3D 结构 的高硼相 MnB₄ 若单在高温下制备需要在 1000 °C 下烧结 14—28 天^[44,45], 若烧结 28 天, 则可以获得 粒径在 0.2 mm 左右的单晶 (图 2 (b))^[44]; 另外, 高 硬度的 ReB₂ 若在真空炉里 1000 °C 烧结, 则需要 5 天的时间^[27].

可以发现,要利用固相烧结法在只有高温的情况下短时间(几个小时)内直接烧结合成TMBs,则 需要温度在1500°C以上.若温度低于1500°C,则 需要长时间的固相烧结,时间往往需要几天.为了 降低温度和缩短合成时间,Kudaka等^[46]利用球磨 先将样品源充分研磨混合,再利用固相烧结的方 法,在900—1200°C,2h将Mo粉和B粉烧结成了 MoB₂,此方法不仅降低了合成温度,同时也缩短了 烧结时间.TiB₂也可以利用先球磨后烧结的方法 在1200—1800°C,3h就能合成出来(图2(c))^[41]. 另外,用加入Al作为助熔剂的方法,Okada等^[47] 在1000—1500°C,10h制备出了MoB₂单晶,有效 利用Al热剂降低了温度,并缩短了时间.



图 2 TMBs 的合成样品 (a) 浮区法长出的 ZrB_{12} 单晶; (b) 高温烧结制备的 MnB_4 单晶; (c) 高温烧结制备的 TiB_2 粉末; (d), (e), (f) 分别是高温高压制备的 FeB_4 , MoB_2 和 WB_2 ^[15,17,39-41,44] Fig. 2. Synthesized sample of TMBs: (a) Single crystal of ZrB_{12} ; (b) single crystal of MnB_4 ; (c) powder of TiB_2 ; panels (d), (e), (f) are FeB_4, MoB_2, and WB_2 respectively, which are synthesized by high pressure and high temperature ^[15,17,39-41,44].

制备TMBs最有效的方法就是引入极端条件, 特殊的极端条件往往是合成高温材料的有效合成 方法,并且是制备一些特殊的新物质、亚稳相的必 备制备手段.对于制备TMBs而言,高温高压法展 现了其独特的优势.高温高压方法在合成高强度 共价键的共价化合物方面一直是行之有效的办法, 例如金刚石和立方氮化硼的合成. 高压可以缩短 原子间距, 增加电子云交叠, 更有利于强化学键的 形成; 另外, 高温高压合成有利于制备出高致密性 的体材料, 可以开展电学、力学等多功能性质的测 试. TMBs 的制备需要高温, 若同时加入高压将极 大地促进 TMBs 的合成. 首先在合成时间方面, 高 温高压方法可以极大地缩短合成时间,例如,可以 在10-15 GPa、1500 °C以上、小于1 h的时间内 合成出 FeB_4 (图2(d)). 此材料在低压力3 GPa时 是很难制备得到的^[17].并且硼原子在此材料中是 以3D空间网状结构存在,因此,高压在形成空间 3D结构强共价键方面体现出了极强的优势. MnB₄ 中的硼也具有3D空间网状结构,在低压力3 GPa、 1080--1500°C、需要4--240h才能合成出MnB4 多晶样品, 若在高压力10-12 GPa、1600 °C, 只需 要1h就可制备出MnB4单晶样品^[48]. 层状材料 MoB₂和WB₂,在5 GPa、1600 °C时,只需要1 h 就可以制备得到(图2(e)和图2(f))^[15].同时利用 高温高压方法,在温度小于1400°C、4.8 GPa、短 时间(1h以内)内制备出了锰硼体系的一系列化 合物^[49],可以发现高温高压适合制备各种结构的 TMBs.

TMBs作为多功能硬质材料,将TMBs制备成 薄膜具有重要的实际应用价值. Jiang等^[10]利用 磁控溅射方法以304钢为基底,制备出了厚度为 2.8 μm的WB₂薄膜;磁控溅射还制备出了存在硼 原子缺失的MoB_{2-x}薄膜^[50]. Mayrhofer等^[51]利 用磁控溅射制备出了直径5 nm 左右的TiB₂纳米 柱薄膜,并认为是一种超硬薄膜.

除此之外,还有自蔓延烧结、化学水热等方 法制备TMBs^[16,52].总体上来说,制备TMBs需 要高能量.虽然目前已经有许多种方法可以制备 出TMBs,但是制备TMBs依然存在一些难点.比 如,由于部分TMBs的合成区间较窄,并且TMBs 中存在亚稳相,单一相的TMBs不容易合成,例如 合成FeB₄时总会伴有FeB^[17];部分高硼相难以以 等化学计量的比例制备得出,例如制备WB₃/WB₄ 时,硼比例总需要过量^[33,34],过量的硼会对部分 性质测试带来影响;高致密的体材料不容易制备, TMBs,致密的体材料是获得准确性质的关键,例 如不同的致密性会影响TiB₂的电阻率和硬度性 质^[53].

3 TMBs的结构

TMBs可以成为寻找硬质多功能材料的宝库 的原因在于TMBs中存在大量的结构.结构是决 定TMBs性质的关键因素,也只有通过结构才能 进一步深入探究TMBs具有不同性质的根本原因. TMBs具备丰富结构的原因在于过渡金属与硼元 素的结合.过渡金属具备较高的价电子密度,可以 形成丰富的多价态结构;硼原子在元素周期表的位 置介于铍(金属)和碳(非金属)之间,其性质较为独 特,单质总会以非晶的形式存在,并且既可以得电 子,又可以失电子.过渡金属与硼原子结合,可以 将共价键、金属键、离子键三种结合方式存在于同 一种化合物中.TMBs中可以存在自由电子、局域 电子以及TM与B之间的电荷转移.这样的性质也 就造成了TMBs中可以存在大量的结构.

根据硼原子在TMBs中形成的结构不同可以 大致分为1D, 2D, 3D结构(图3),低硼相主要可以 形成1D的TMBs,例如,FeB 中硼原子可以形成 1D链式结构^[54,55].过渡金属二硼化物(TMB₂)一 般可以形成2D结构^[56],高硼含量下,硼原子可以 形成3D空间结构^[57,58].以下主要介绍TMB₂和高 硼相的结构.

3.1 TMB₂

大部分TMB2中, 硼原子可以形成2D的亚结 构单元, 例如类硼烯的结构(图3(d)). 硼原子最外 层具备三个电子,形成硼烯结构时,三个电子与最 近邻的硼原子形成σ键之后,没有多余的电子可以 形成化学键,因此,只有通过过渡金属原子提供电 子,才有可能与过渡金属成键. 另外,电荷转移量的 差别可能会造成类硼烯层发生褶皱,形成 quasi-3D 的褶皱硼层(图3(d)和图3(e)). 这类材料中比较 典型的就是类AlB2结构, 硼原子形成类硼烯层, 过 渡金属原子形成密排层,过渡金属原子位于硼原子 六圆环中心, 硼原子层与过渡金属原子层交替堆垛 排列而成. 具备 AlB₂ 结构的 TMB₂ 有 TiB₂, CrB₂, MnB_2 , α -MoB₂, ZrB₂, HfB₂, VB₂, NbB₂, TaB₂, WB₂^[59]. 通过理论计算发现, 此类材料中部分结 构是不稳定的.例如,其中具有AlB2结构的MnB2 是一个亚稳相,其最稳定结构是类ReB2结构^[60]. 然而实验上只制备出了AlB2结构的MnB2,并未 发现 ReB_2 结构的 MnB_2 ^[49]. 由于 ReB_2 具有高硬 度^[27],若能制备出类ReB₂的MnB₂,则有可能发 现另一种高硬度材料.为了探究如何制备出ReB2 型的 MnB₂, Fan 等^[26] 通过理论计算分析了 MnB₂ 两种结构的合成条件,发现类 ReB2的 MnB2 需要





在低于800°C的常压状态下才能合成,若合成压力 达到38 GPa时,只能合成出类AlB2的MnB2.另 外,理论计算同时也分析了类AlB2结构的MnB2 在实验上可以被制备出来的原因. Gou等^[25]分 析了分别利用广义梯度近似(GGA)和广义梯度 近似加排斥作用(GGA+U)下的MnB2的结构稳 定性,发现在GGA+U下类 AlB_2 结构的 MnB_2 比 类ReB₂的MnB₂能量更低,其结构更为稳定.另 外两个不稳定结构是类AlB2的WB2和MoB2.关 于MoB₂的结构一直存在争议,最早报道的MoB₂ 为类AlB₂结构的 α -MoB₂^[61], 然而理论计算表明 α -MoB₂存在声子虚频,动力学不稳定,理论上认 为此结构是不存在的^[23,62].由于合成MoB₂需要 极高的温度,在很长一段时间极少有关于 α -MoB₂ 的实验报道,都认为此结构不存在.理论计算表 明,类AlB2结构的WB2中,每个原子的焓值比基

态高了0.286 eV,并且声子计算表明存在虚频,其 结构动力学不稳定^[63]. 与MnB₂类似, 理论计算 也表明AlB2结构的WB2在高压100 GPa下是稳 定存在的^[64].然而,在实验上却合成了AlB₂结构 的 MoB_2 和 WB_2 ^[10,22].为了分析 AlB_2 结构的不 稳定性问题, Liang等^[65]认为此类不稳定的TMB₂ 应该是具备多形态的TMB₃,并且在理论上获得了 与实验XRD相对应的结果.理论计算也利用原子 缺失对此争议的结构有所解释,例如,在类AlB2结 构中, 若过渡金属位于 V 和 VI 副族时, 产生硼原子 缺失可以增强过渡金属与硼原子之间的化学键结 合,带有硼原子缺失的此类结构是稳定的.然而对 于IV副族, 若产生硼原子缺失, B—B键的反键态 将会增强,此类结构就不稳定了[66].也就表明若类 AlB₂的MoB₂和WB₂中存在硼原子缺失,那么结 构是稳定的. Shein 和 Ivanovskii^[67] 计算了类 AlB₂ 结构中金属缺失的情况: $Nb_{1-x}B_2$ 和 $Mo_{1-x}B_2$, 发现金属原子缺失会造成结构的不稳定. Liang 等^[65] 认为类AlB₂的TMB₂结构不稳定的原因在 于价电子浓度(VEC),此类结构的VEC达到10时 才是稳定的,若VEC小于10,则成键态是部分占据 的,结构不稳定;若VEC大于10,则反键态的占据 将会增加,结构依然不稳定.WB2和MoB2就属于 VEC大于10,结构不稳定,而TiB2的VEC正好为 10, 所以其结构是稳定的. TiB2不仅在常压下是 稳定的,其结构稳定性一直可以保持到215 GPa才 发生相变.同样在高压下稳定的还有ScB2和YB2, 其结构分别在208 GPa和163 GPa下都保持稳定, ZrB2高压下的稳定性可以达到300 GPa. 高压下 结构的不稳定归结于高压造成TM向B的电荷转 移增多^[68]. 类AlB₂结构的稳定性依然需要在实验 上进一步研究,由于此结构为层状结构,电荷转移 决定了层之间相互作用的强弱,也就决定了其力 学、电学以及表面性质.研究TM与B之间的电荷 转移具有重要意义.

另一类2D硼层亚单元,是类硼烯结构发生褶 皱,形成褶皱的硼层.硼层的褶皱与电荷转移量 和B—B之间共价键的方向性有关.例如,MoB₂ 除了类 AlB₂ 结构的 α -MoB₂ 以外, 还存在 β -MoB₂. β -MoB₂中不只存在类硼烯层,同时还存在褶皱的 类硼烯层. 1947年,首次制备出β-MoB2时认为其 以Mo₂B₅的形式存在^[61]. Mo₂B₅中,褶皱硼层的 六圆环中心还存在一个B3原子. 然而直到2007年, Frotscher 等^[42] 研究了 Mo₂B₅ 和 W₂B₅,利用中子 衍射实验证明了Mo₂B₅中B₃原子不存在,其结 构的原子比例应该是1:2. 并且理论计算也发 现 Mo_2B_5 的动力学不稳定, β -MoB₂ 是最稳定的结 构^[23,62].理论预测β-MoB2可以在68 GPa稳定存 在,高于68 GPa 时会转变成 α -ThSi₂结构^[69].通 过长时间的退火, α -MoB₂会向 β -MoB₂转化, 即类 硼烯的硼层可以转变为褶皱的类硼烯硼层并伴随 着Mo层的平移^[22].另一种具备褶皱硼层的典型 材料是ReB₂, ReB₂是褶皱的硼层与铼原子层交替 堆垛而成^[70]. ReB₂是目前实验上发现的惟一一 个除了金属层之外只具备褶皱硼层的TMBs材料, 褶皱硼层的形成是由于Re的特殊电子结构形成了 特殊的电子转移,并且此类褶皱的硼层具备了准 3D的结构,对ReB2的性质具有重要影响.实验结 果表明 ReB_2 的a轴比c轴更容易压缩,其结构在 25 GPa下依然稳定^[27].

3.2 高硼相

TMBs中,由于硼元素的多价态结合方式, 硼含量的摩尔比值可以大于2,形成高硼含量的 TMBs(图4).过渡金属碳化物或过渡金属氮化物 中轻元素比例大于2的化合物极少.硼含量的增加 使部分TMBs中的硼不再以2D形式存在,出现3D 空间硼结构,这种特殊的结构对材料的电学、力学 和磁学都有影响.

WB4/MoB4被认为是存在3D空间网状结构 的高硼相^[28]. 类硼烯的硼原子层被贯穿于钨原 子层的B-B二聚体连接,使结构存在3D共价特 性. B—B二聚体具备极短的键长(小于1.7 Å). 然而理论计算发现WB4和MoB4具备正的形成 能,分别为0.41 eV/atom和0.28 eV/atom,表明其 热力学不稳定;并且存在声子虚频,其动力学不 稳定; 通过弹性常数的计算发现其力学也不稳 定.利用电荷局域分析发现,WB4不稳定的原因 在于大量的电荷转移到了B—B二聚体之间形成 了局域电荷,降低了层之间的相互作用.并且, 还预测出WB₃(P6₃/mmc-4u)才是真正的稳定结 构^[18]. Li等^[63]通过理论计算搜索了可能存在的 钨硼体系的所有结构,发现最稳定的高硼相应该是 WB₄(P6₃/mmc-2u)和WB₃(R-3m-6u),然而迄今 为止,这两个结构在实验上却并未合成出来.实验 上制备出的WB4更接近于P63/mmc-4u,结合理 论结果, Cheng等^[20]发现了等化学计量比的WB₃ 的存在,因为B—B二聚体在Ac-HRTEM实验结 果中并没有出现,因此WB4(P63/mmc-4u)的结构 被排除.同时利用Ac-HRTEM发现,在W层中没 有B—B二聚体的位置存在部分B原子占据,形成 WB_{3+x} (x < 0.5), 并且 WB_{3+x} 可以解释晶格常数 c/a在高压下出现不同的实验结果是由于部分占 据的硼的含量在不同实验中是不同的^[20].然而在 此报道之后,对于WB3+x 却未见进一步的实验报 道. 另一类分析此结构的方法是通过 XRD 或中子 衍射进行精修,利用 XRD 精修可以发现存在 W 原 子缺失,形成W_{1-x}B₃的结构,在高分辨透射电子 显微镜(HRTEM)结果中也可以发现大量的晶格 缺陷^[21,71]. 然而硼原子具有较小的散射截面, 利 用X射线检测部分硼原子的不完全占据状态是比 较困难的. 中子在探测硼原子方面具有较强的能 力.结合 XRD 结果, Lech 等^[19]利用中子衍射发现 原认为的 WB₄/WB₃ 中存在扭曲的 14 面体的硼笼, 这些硼笼是由在 W 层中部分占据的硼原子三聚体 连接而成,因此,此结构是 WB_{4.2}.然而在制备高

硼相时,一般都存在过量的硼,过量的硼对中子衍 射结果会产生一定的影响.到目前为止,对于高硼 相WB₄/WB₃依然没有进一步的实验报道,继续深 入分析其结构和性质对理解高硼相具有重要意义.



图 4 (a) Mn-B体系凸包图; (b) Fe-B体系凸包图; (c) W-B体系各个结构的能量和声子谱^[54,60,63] Fig. 4. (a) The enthalpies of formation in Mn-B system; (b) the enthalpies of formation in Fe-B system; (c) formation enthalpy of W-B system, and phonon band structures of W-B system^[54,60,63].

另外具有3D空间网状结构的是CrB₄, FeB₄ 和MnB₄, 此类结构中硼原子形成笼状结构, 笼状 硼原子相互连接形成3D空间结构. 1968年, 利 用XRD结果, CrB₄ 被定义为正交晶系*Immm*结 构^[72]. Niu 等^[29]利用电子衍射在 CrB₄ 的 [101] 晶 向上发现了 (010) 和 (-111) 晶面,并且利用 XRD 精修进一步证明 CrB₄ 的结构为 *Pnnm*. 同时,通 过理论计算也发现 *Pnnm* 比 *Immm* 具有更低的 能量,因此Pnnm比Immm更稳定.为了进一步 确认CrB₄的结构,Knappschneider等^[30]制备出了 CrB4单晶,利用XRD 探测了CrB4单晶的结构,再 次证明CrB4的结构是Pnnm. 另一个与CrB4类 似的结构是FeB₄, FeB₄中同样存在扭曲的3D空 间硼结构. 通过理论计算可知 Pnnm 是 FeB4 最 稳定的结构^[54,73].并且FeB4能一直稳定到压力 100 GPa^[74]. 1970年,利用 XRD 测试发现 MnB₄ 为C2/m结构,此结构是由12个硼原子组成扭曲的 硼笼, 目金属原子处在硼笼中间组成的 MnB₁₂ 亚 单元, MnB4 是由 MnB12 亚单元堆叠而成^[75]. 理论 计算曾认为MnB4应该具有类似于CrB4的Pnnm 结构^[29],然而经过实验结果的进一步分析发现 MnB_4 的结构是 $P2_1/c$. 此类TMB₄都具有空间 3D硼结构,在TMBs的高硼相中还存在硼含量更 高的高硼相, 例如ZrB₁₂, TiB₁₂^[76,77]等, 其中硼能 形成12面体结构. 高硼相由于存在空间硼结构, 在 力学、电学和磁学方面都具备独特的性质.

TMBs形成大量结构的关键原因之一在于过 渡金属与硼原子之间的电荷转移,不同的电荷转移 对制备不同的结构具有重要影响.因此选择适合的 过渡金属元素形成合适的电荷转移是制备不同结 构TMBs的关键所在.

4 TMBs的硬度

TMBs备受关注的原因在于高硬度. 2005年, Kaner等^[7]预测在轻元素与过渡金属的化合物具 有高硬度,甚至可能是超硬材料. 2007年, Chung 等^[27]制备出了ReB₂,并且低载荷下其维氏硬度 超过40 GPa, 被称为超硬材料. ReB2表现出高 硬度的原因被归结于其结构中存在褶皱的硼层. ReB2的出现激起了大量对TMBs硬度的研究,例 如, Lazer 等 ^[70] 计算了 MB_2 (M = Hf, Ta, W, Re, Os, Ir)的硬度; Zhang 等^[78] 计算了 ReB₂ 的抗剪切 情况; Aydin和Simsek^[79]计算了类ReB₂结构的稳 定性以及硬度等性质. 然而对于硬度而言, 低载荷 和高载荷的硬度结果是不同的,随着载荷的升高硬 度结果会降低,当载荷升高到一定值时不再降低 的硬度值被称作硬度收敛值,硬度收敛值才是材 料实际硬度的体现,不同材料中只有比较硬度收 敛值才有意义.因此真正的超硬材料应该是硬度 收敛值大于40 GPa的材料. 对于 ReB₂, 虽然在低 载荷 0.49 N时其硬度能够达到 48 GPa, 但是 4.9 N 时 ReB₂ 的硬度为 31 GPa^[27]. 然而也有报道显示 ReB₂ 的收敛值只达到了 26.6 GPa^[14]. 因此 ReB₂ 并非超硬材料. 虽然根据硬度收敛值显示 ReB₂ 并 非超硬材料, 但是其硬度高于 25 GPa, 在层状结构 中也是少有的^[27]. 这主要归功于 ReB₂ 沿着 (001) 晶面具有较强的抗压头剪切能力, 也表明 ReB₂ 层 之间具备较强的化学键.

根据之前的报道,具有3D硼原子结构的 TMBs更有可能具备高硬度^[7,17,28,80]. ReB₂能 体现出高硬度的原因也在于其结构中存在褶皱 的硼层,体现出了准3D的效应. 那么是否具备 1D和2D硼结构的TMBs的硬度就会小于3D硼结 构的TMBs的硬度,3D空间硼结构的TMBs是否 会具有高硬度,甚至是超硬材料?另外,高硼含 量是否会带来高硬度?对于低硼相,TMBs中只 存在零维(无B—B化学键)或1D硼结构,但是其 硬度也在20 GPa左右,例如,Mn₂B和MnB的硬 度分别为17 GPa和18 GPa^[81]. CrB的硬度也在 19.6 GPa^[82].在不同温度和压力下合成出的WB 具备不同的硬度值,其收敛值都在20 GPa以上,最 优合成条件下4.9 N时其硬度可达到28.2 GPa^[83]. 因此低硼相中也存在高硬度的TMBs.

对于硼含量相对较高的TMB₂,从结构上可知, TMB₂大部分都是层状结构材料,然而此类TMB₂ 材料与传统层状材料不同^[84],传统层状材料其层 之间具有较弱的层间相互作用, 层与层之间容易 相对滑移,沿层方向力学性质较差. TMB2 中硼原 子之间形成强电子局域,具有稳固的共价键,过渡 金属之间以金属键结合,过渡金属与硼原子之间 不仅存在电荷转移,具备离子特性,理论计算得出 过渡金属的d轨道与硼原子的p轨道有杂化,表明 层之间可能还具有一定的共价性^[34].因此,虽然 TMB₂层状结构材料也具备力学性质的各向异性 (沿层方向较容易相对滑移)^[85],但是其力学性质将 会强于传统层状材料. MoB2的两个结构就是典型 的层状材料,由于 β -MoB₂中存在褶皱的硼层,而 α -MoB₂中只有类石墨烯的硼层,因此,比较两种材 料的硬度,对探究准3D硼结构对硬度的影响具有 重要意义.实验结果显示,在低载荷 (< 1.96 N)下 α -MoB₂ 和 β -MoB₂ 的维氏硬度值相差小于 3 GPa, 但是当载荷提高到4.9 N时, α -MoB₂和 β -MoB₂的 硬度值相差大约7 GPa. 载荷在 4.9 N时, α -MoB₂ 的硬度为15.2 GPa, 而 β -MoB₂的硬度值可达到 22.0 GPa^[22]. 因此, α -MoB₂和 β -MoB₂的硬度实 际相差为7 GPa. 可以发现具备褶皱硼层的 β -MoB₂具有更高的硬度. 根据理论计算, β -MoB₂具 备高硬度的原因在于 β -MoB₂的抗剪切能力强于 α -MoB₂^[22],由于MoB₂为层状材料,高剪切强度 来源于层之间的强相互作用. 因此增强此类材料 中层之间的电荷转移,是提高其硬度的关键. 层状 TMB₂中, TiB₂的结构非常稳定,其VEC为10,是 最稳定的类AlB₂结构. 结构稳定的原因在于其层 之间具有稳固的化学结合. 因此, TiB₂是TMBs中 硬度较高的材料,其硬度收敛值可达到26 GPa^[53]. 对于多晶材料,硬度不仅与材料的本征力学性质有 关,晶粒大小和材料的致密性对硬度也具有重要影 响^[86].例如,TiB₂的硬度随着合成压力的增加而 增加,这归结于样品致密性的提高.随着合成温度 的提高和时间的延长,硬度值出现先增大后减小的 规律,这是由于温度的提升和时间的延长使TiB₂ 的致密性提高,增强了硬度;但是继续增加温度和 时间使TiB₂的致密性基本保持不变,而晶粒增大, 晶界效应减弱,材料的硬度反而降低(图5)^[53].



图 5 高温高压制备的 TiB₂ 的扫描电子显微镜图以及 TiB₂ 硬度随合成时间、温度和压力的变化 ^[53] Fig. 5. Scanning Electron microscope results of TiB₂ with different dwell time under high pressure and high temperature, and the hardness pattern of TiB₂ with different synthesized time, temperature, and pressure ^[53].

高硼相的硬度是 TMBs 中最为关注的方面, 2011年, Mohammadi 等^[28]制备出WB4并称其在 0.49 N时发现WB4的硬度超过40 GPa, 为超硬 材料, 引起了对WB4 的大量研究, 但是在高载荷 4.9 N时, WB4的硬度却低于30 GPa. Gu等^[14]也 制备出WB4, 并获得其硬度收敛值为26 GPa, 因 此WB4并非超硬材料. 然而由于WB4的结构被理 论否定, 因此, 以WB3的结构去分析其硬度更为可 靠. 但是WB3为层状结构, 并且其结构中不存在 褶皱的硼层, 因此, 接近30 GPa的硬度是难以理解 的. 由于制备WB3时往往需要过量的硼, 过量的硼 会在高温下形成β-B^[19],β-B为高硬度材料,其硬 度值超过30 GPa,因此测试硬度时β-B可能会对 WB₃的硬度结果造成影响.实验结果显示,将硬度 压痕只压在WB₃上(避免β-B对硬度的影响)获得 的WB₃的硬度值为25.5 GPa^[71].作为不具备褶皱 硼层的层状TMBs材料,WB₃具备高于25 GPa的 硬度,表明了WB₃层之间具备较强的电荷转移,拥 有相对较强的抗剪切能力.理论计算结果显示,W 与B之间存在大量的电荷转移,可以提高WB₃的 抗剪切能力,但是硼层中存在扭曲的sp²杂化,降 低了B—B共价键的强度(图6)^[71].



图 6 WB₃ 的 X 射线光电子能谱结果以及具备扭曲硼原子共价键的电荷局域密度图^[71]

Fig. 6. X-ray photoelectron spectroscopy results of WB_3 and electron localization function of WB_3 with distorted B—B covalent bonds^[71].



图 7 (a) FeB₄ 的硬度结果; (b) WB₄ 的硬度结果; (c) ReB₂ 的硬度结果^[27,28,88] Fig. 7. (a) The hardness of FeB₄; (b) the hardness of WB₄; (c) the hardness of ReB₂ ^[27,28,88].

由于WB₄的结构被理论否定,WB₃只是一 个层状材料,所以,潜在的超硬特性材料寄希望于 CrB₄,FeB₄和MnB₄上.理论计算表明,具备3D硼 原子空间结构的CrB₄和MnB₄,由于可以形成类 似于金刚石的3D空间共价键,故此类材料中可能 存在超硬材料.然而,实验结果却显示在4.9 N时, CrB₄的硬度值为23.3 GPa,此结果与层状TMBs 的硬度值相接近.CrB₄中3D空间硼原子共价键 结构没有表现出超硬特性的原因在于在压头剪切 的情况下,B—B共价键发生了由两芯电子向三芯 电子的转变,减弱了B—B共价键的方向性,因此 降低了B—B共价键的强度;另外,压头造成的横 向膨胀拉长了B—B共价键,也降低了B—B共价 键的强度^[87].虽然文献[48]报道MnB₄的硬度为 34.6 GPa,但是之后的实验结果显示MnB₄的硬度 为25.3 GPa^[45],因此MnB₄也不是超硬材料.同 样,文献[17]报道FeB₄的硬度为65 GPa,进一步的 实验结果显示其硬度只为15.4 GPa (图7 (a))^[88]. FeB₄的低硬度源于FeB₄ 具备较弱的铁硼键,以及 压头作用下Fe—B和B—B化学键被拉伸,降低了 化学键强度^[89].

TMBs中低硼相的硬度并不低于高硼相, 硼含 量的高低并不能决定TMBs的硬度(图7)^[63].低 硼相的硬度和过渡金属与硼原子之间的化学键结 合的强弱有关,即过渡金属与硼原子之间的电荷转 移情况. 层状 TMBs 的硬度与层之间的化学键结合 强弱有关,也决定于过渡金属与硼原子之间的电荷 转移情况, 高硼相、甚至具备 3D 硼结构的 TMBs 并 不一定具备高硬度. 原因在于形成3D空间硼结构 的部分B-B化学键的特殊性:在TMBs中,部分 B---B共价键为扭曲的共价键,即方向性不好的共 价键,此类共价键相对于传统方向性较好的共价键 要弱,在压头剪切的作用下,此类共价键更容易发 生断裂. 例如, Yu等^[90]利用旋转压机发现了Zr的 结构相变,并且新相的剪切强度由于方向性化学键 的存在而提高. 产生此类共价键的原因在于过渡金 属与硼原子之间的电荷转移量不足, 使硼原子之间 电子的局域性减弱,因此调控好过渡金属与硼原子 之间的电荷转移,对形成稳定的结构、提高B--B键 的强度(材料的硬度)具有重要作用.

5 TMBs的多功能性质

TMBs具备丰富的结构,并且过渡金属与硼原 子间可以形成不同的电荷转移量,决定了TMBs具 备丰富的多功能性质.除了高硬度以外,大部分 TMBs为良好的导体,甚至高硼相ZrB₁₂还表现出 了10⁻⁸Ω·m的电阻率,为良导体,此材料具备良好 的导电性的原因在于结构中存在导电通道^[39].过 渡金属硼化物还展现出了超导性质,例如等化学 计量比的NbB2没有超导特性,但是含有过量硼的 NbB_{2+x} 却展现出了 8.9—11 K的超导特性 [91,92]; Mo₂B也具有5.6 K的超导性质^[93];利用4%的V 替换ZrB2中的Zr形成的Zr0.96V0.04B2展现出了 8.7 K的超导电性^[94]; MoB₄中掺入Nb或Ti, 可以 表现出 7.9 K的超导电性 [36]. 高硼相 FeB4 也展现 出了2.9 K的超导电性^[17]. YB₆也具备7.1 K的超 导性质,并且YB6的超导转变温度随着压力的增加 呈现出降低的规律^[95-99].在一些三元的TMBs中 也存在超导性质,例如TaRuB具有4K的超导转变 温度^[100]. 另外TMBs中还具备磁性材料, 例如纳 米尺度的 α -FeB展现出了铁磁性,分析认为FeB中 产生磁性的原因可能是由于堆垛层错钉扎住了磁 畴^[101]. 另外在TiB2中还发现了电催化产氢的性 质^[14]. TMBs中还存在大量新结构, 蕴含着大量的 新性质,开发TMBs的新性质将会发现新型硬质多 功能材料.

6展望

尽管已知的TMBs中未发现超硬相,但是 TMBs依然是寻找多功能硬质材料的宝库. 由于 过渡金属与硼原子之间存在的多种电子转移方式, 因此在TMBs中依然存在大量的未知新结构、新性 质. 另外,对已知的TMBs性质的研究依然不足. 目前对TMBs性质研究工作主要集中于力学和抗 氧化性等方面,然而大部分TMBs都是良导体,其 潜在的多功能性质未被开发.例如,TMBs中存在 超导材料、磁性材料、催化材料等.此外,TMBs可 能是潜在的多功能2D新材料,因为TMBs中存在 大量的层状结构,这些层状结构是2D材料的基础. 因此设计、制备新型TMBs,具有十分重要的意义. 在各种 TMBs 制备方法中, 高温高压制备方法可有 效地诱导过渡金属与硼原子之间的电子转移,构建 更加丰富的晶体结构,是设计制备硬质多功能新 TMBs材料的有效途径.

参考文献

- Solozhenko V L, Andrault D, Fiquet G, Mezouar M, Rubie D C 2001 Appl. Phys. Lett. 78 1385
- [2] Haines J, Léger J M, Bocquillon G 2001 Annu. Rev. Mater. Res. 31 1

- [3] Occelli F, Loubeyre P, Letoullec R 2003 Nat. Mater. 2 151
- [4] Boyen H G, Deyneka N, Ziemann P, Banhart F 2002 Diamond Relat. Mater. 11 38
- [5] Gao F M, He J L, Wu E D, Liu S M, Yu D L, Li D C, Zhang S Y, Tian Y J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 015502
- [6] Aleksandrov I V, Goncharov A P, Makarenko I N, Zisman A N, Jakovenko E V, Stishov S M 1989 *High Pres*sure Res. 1 333
- [7] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert S H 2005 Science 308 1268
- [8] Zhou D, Wang J S, Cui Q L, Li Q 2014 J. Appl. Phys. 115 113504
- [9] Çamurlu Erdem Hasan 2011 J. Alloys Compd. 509 5431
- [10] Jiang C L, Pei Z L, Liu Y M, Xiao J Q, Gong J, Sun C 2013 Phys. Status Solidi A 210 1221
- [11] Zang C P, Sun H, Tse J S, Chen C F 2012 Phys. Rev. B 86 014108
- [12] Fokwa B P T 2010 Eur. J. Inorg. Chem. 2010 3075
- [13] Escamilla R, Huerta L 2006 Supercond. Sci. Technol. 19 623
- [14] Gu Q F, Krauss G, Steurer W 2008 Adv. Mater. 20 3620
- [15] Yin S, He D W, Xu C, Wang W D, Wang H K, Li L, Zhang L L, Liu F M, Liu P P, Wang Z G, Meng C M, Zhu W J 2013 *High Pressure Res.* **33** 409
- [16] Gu Y L, Qian Y T, Chen L Y, Zhou F 2003 J. Alloys Compd. 352 325
- [17] Gou H Y, Dubrovinskaia N, Bykova E, Tsirlin A A, Kasinathan D, Schnelle W, Richter A, Merlini M, Hanfland M, Abakumov A M, Batuk D, Tendeloo G V, Nakajima Y, Kolmogorov A N, Dubrovinsky L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 157002
- [18] Zhang R F, Legut D, Lin Z J, Zhao Y S, Mao H K, Veprek S 2012 Phys. Rev. Lett. 108 255502
- [19] Lech A T, Turner C L, Mohammadi R, Tolbert S H, Kaner R B 2015 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 112 3223
- [20] Cheng X Y, Zhang W, Chen X Q, Niu H Y, Liu P T, Du K, Liu G, Li D Z, Cheng H M, Ye H Q, Li Y Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 171903
- [21] Zeiringer I, Rogl P, Grytsiv A, Polt J, Bauer E, Giester G 2014 J. Phase Equilib. Diff. 35 384
- [22] Tao Q, Zhao X P, Chen Y L, Li J, Li Q, Ma Y M, Li J J, Cui T, Zhu P W, Wang X 2013 RSC Adv. 3 18317
- [23] Zhang M G, Wang H, Wang H B, Cui T, Ma Y M 2010 J. Phys. Chem. C 114 6722
- [24] Wang B, Li X, Wang Y X, Tu Y F 2011 J. Phys. Chem. C 115 21429
- [25] Gou H Y, Steinle-Neumann G, Bykova E, Nakajima Y, Miyajima N, Li Y, Ovsyannikov S V, Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N 2013 Appl. Phys. Lett. 102 061906
- [26] Fan J, Bao K, Jin X L, Meng X X, Duan D F, Liu B B, Cui T 2012 J. Mater. Chem. 22 17630
- [27] Chung H Y, Weinberger M B, Levine J B, Kavner A, Yang J M, Tolbert S H, Kaner R B 2007 Science 316 436
- [28] Mohammadi R, Lech A T, Xie M, Weaver B E, Yeung M T, Tolbert S H, Kaner R B 2011 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 108 10958

- [29] Niu H Y, Wang J Q, Chen X Q, Li D Z, Li Y Y, Lazar P, Podloucky R, Kolmogorov A N 2012 *Phys. Rev. B* 85 144116
- [30] Knappschneider A, Litterscheid C, Dzivenko D, Kurzman J A, Seshadri R, Wagner N, Beck J, Riedel R, Albert B 2013 *Inorg. Chem.* 52 540
- [31] Li B, Sun H, Chen C F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 014106
- [32] Yeh C L, Hsu W S 2008 J. Alloys Compd. 457 191
- [33] Xie M, Mohammadi R, Mao Z, Armentrout M M, Kavner A, Kaner R B, Tolbert S H 2012 Phys. Rev. B 85 064118
- [34] Mohammadi R, Xie M, Lech A T, Turner C L, Kavner A, Tolbert S H, Kaner R B 2012 J. Am. Chem. Soc. 134 20660
- [35] Zhu H, Ni C Y, Zhang F M, Du Y W, Xiao J Q 2005 J. Appl. Phys. 97 10M512
- [36] Simonson J W, Wu D, Poon S J, Wolf S A 2010 J. Supercond. Novel Magn. 23 417
- [37] Zheng Q, Kohout M, Gumeniuk R, Abramchuk N, Borrmann H, Prots Y, Burkhardt U, Schnelle W, Akselrud L, Gu H, Andreas L J, Grin Y 2012 *Inorg. Chem.* 51 7472
- [38] Okamoto N L, Kusakari M, Tanaka K, Inui H, Otani S 2010 Acta Mater. 58 76
- [39] Ma T, Li H, Zheng X, Wang S M, Wang X C, Zhao H Z, Han S B, Liu J, Zhang R F, Zhu P W, Long Y W, Cheng J G, Ma Y M, Zhao Y S, Jin C Q, Yu X H 2017 Adv. Mater. 29 1604003
- [40] Daghero D, Gonnelli R S, Ummarino G A, Calzolari A, Dellarocca V, Stepanov V A, Filippov V B, Paderno Y B 2004 Supercond. Sci. Technol. 17 S250
- [41] Subramanian C, Murthy T S R C, Suri A K 2007 Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 25 345
- [42] Frotscher M, Klein W, Bauer J, Fang C M, Halet J F O, Senyshyn A, Baehtz C, Albert B 2007 Z. Anorg. Allg. Chem. 633 2626
- [43] Takagiwa H, Nishibori E, Okada N, Takata M, Sakata M, Akimitsu J 2006 Sci. Technol. Adv. Mater. 7 22
- [44] Knappschneider A, Litterscheid C, George N C, Brgoch J, Wagner N, Beck J, Kurzman J A, Seshadri R, Albert B 2014 Angew. Chem. Int. Ed. 53 1684
- [45] Knappschneider A, Litterscheid C, Brgoch J, George N C, Henke S, Cheetham A K, Hu J G, Seshadri R, Albert B 2015 Chem. Eur. J. 21 8177
- [46] Kudaka K, Iizumi K, Sasaki T, Okada S 2001 J. Alloys Compd. 315 104
- [47] Okada S, Atoda T, Higashi I, Takahashi Y 1987 J. Mater. Sci. 22 2993
- [48] Gou H Y, Tsirlin A A, Bykova E, Abakumov A M, Tendeloo G V, Richter A, Ovsyannikov S V, Kurnosov A V, Trots D M, Konôpková Z, Liermann H P, Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N 2014 Phys. Rev. B 89 064108
- [49] Meng X X, Bao K, Zhu P W, He Z, Tao Q, Li J J, Mao Z P, Cui T 2012 J. Appl. Phys. 111 112616
- [50] Malinovskis P, Palisaitis J, Persson P O Å, Lewin E, Jansson U 2016 J. Vac. Sci. Technol. A 34 031511
- [51] Mayrhofer P H, Mitterer C, Wen J G, Greene J E, Petrov I 2005 Appl. Phys. Lett. 86 131909
- [52] Yeh C L, Wang H J 2011 J. Alloys Compd. 509 3257
- [53] Li J J, Zhao X P, Tao Q, Huang X Q, Zhu P W, Cui T, Wang X 2013 Acta Phys. Sin. 62 026202 (in Chinese)
 [黎军军, 赵学坪, 陶强, 黄晓庆, 朱品文, 崔田, 王欣 2013 物 理学报 62 026202]
- [54] Kolmogorov A N, Shah S, Margine E R, Bialon A F, Hammerschmidt T, Drautz R 2010 Phys. Rev. Lett. 105 217003
- [55] Kapfenberger C, Albert B, Pöttgen R, Huppertz H 2006 Z. Kristallogr. 221 477
- [56] Bauer A, Regnat A, Blum C G F, Schönmeyer S G, Pedersen B, Meven M, Wurmehl S, Kuneš J, Pfleiderer C 2014 Phys. Rev. B 90 064414
- [57] Yang M, Wang Y C, Yao J L, Li Z P, Zhang J, Wu L L, Li H, Zhang J W, Gou H Y 2014 J. Solid State Chem. 213 52
- [58] Zhao W J, Xu B 2012 Comput. Mater. Sci. 65 372
- [59] Vajeeston P, Ravindran P, Ravi C, Asokamani R 2001 Phys. Rev. B 63 045115
- [60] Niu H Y, Chen X Q, Ren W J, Zhu Q, Oganov A R, Li D Z, Li Y Y 2014 Phys. Chem. Chem. Phys. 16 15866
- [61] Kiessling R 1947 Acta Chem. Scand. 1 893
- [62] Liang Y C, Yuan X, Fu Z, Li Y, Zhong Z 2012 Appl. Phys. Lett. 101 181908
- [63] Li Q, Zhou D, Zheng W T, Ma Y M, Chen C F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 136403
- [64] Zhao E J, Meng J, Ma Y M, Wu Z J 2010 Phys. Chem. Chem. Phys. 12 13158
- [65] Liang Y C, Wu Z B, Yuan X, Zhang W Q, Zhang P H 2016 Nanoscale 8 1055
- [66] Dahlqvist M, Jansson U, Rosen J 2015 J. Phys.: Condens. Matter 27 435702
- $[67]\,$ Shein I R, Ivanovskii A L $2006\ Phys.\ Rev.\ B$ 73 144108
- [68] Zhang M G, Wang H, Wang H B, Zhang X X, Iitaka Toshiaki, Ma Y M 2010 Inorg. Chem. 49 6859
- [69] Zhang M G, Yan H Y, Wei Q, Wang H 2012 J. Appl. Phys. 112 013522
- [70] Lazar P, Chen X Q, Podloucky R 2009 Phys. Rev. B 80 012103
- [71] Tao Q, Zheng D F, Zhao X P, Chen Y L, Li Q, Li Q, Wang C C, Cui T, Ma Y M, Wang X, Zhu P W 2014 *Chem. Mater.* 26 5297
- [72] Andersson S, Lundström T 1968 Acta Chem. Scand. 22 3103
- [73] Ding L P, Kuang X Y, Shao P, Huang X F 2014 Inorg. Chem. 53 3471
- [74] Zhang X Y, Qin J Q, Ning J L, Sun X W, Li X T, Ma M Z, Liu R P 2013 J. Appl. Phys. 114 183517
- [75] Andersson S, Carlsson J O 1970 Acta Chem. Scand. 24 1791
- [76] Tsindlekht M I, Leviev G I, Asulin I, Sharoni A, Millo O, Felner I, Paderno Y B, Filippov V B, Belogolovskii M A 2004 Phys. Rev. B 69 212508
- [77] Wang J F, Jia J F, Ma L J, Wu H S 2012 Acta Chim.
 Sin. 70 1643 (in Chinese) [王剑锋, 贾建峰, 马丽娟, 武海顺 2012 化学学报 70 1643]

- [78] Zhang R F, Legut D, Niewa R, Argon A S, Veprek S 2010 Phys. Rev. B 82 104104
- [79] Aydin S, Simsek M 2009 Phys. Rev. B 80 134107
- [80] Gou H Y, Li Z P, Niu H, Gao F M, Zhang J W, Ewing RC, Lian J 2012 Appl. Phys. Lett. 100 111907
- [81] Cely A, Tergenius L E, Lundstrom T 1978 J. Less-Common. Metals 61 193
- [82] Han L, Wang S M, Zhu J L, Han S B, Li W M, Chen B J, Wang X C, Yu X H, Liu B C, Zhang R F, Long Y W, Cheng J G, Zhang J Z, Zhao Y S, Jin C Q 2015 Appl. Phys. Lett. 106 221902
- [83] Chen Y, He D W, Qin J Q, Kou Z L, Bi Y 2011 Int. J. Refract. Met. Hard Mater 29 329
- [84] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 Phys. Rev. Lett. 105 136805
- [85] Šimůnek A 2009 Phys. Rev. B 80 060103
- [86] Lu K, Lu L, Chen J 2006 Scr. Mater. 54 1913
- [87] Li B, Sun H, Zang C P, Chen C F 2013 Phys. Rev. B 87 174106
- [88] Wang Q Q, He J L, Hu W T, Zhao Z S, Zhang C, Luo K, Lü Y F, Hao C X, Lü W M, Liu Z Y, Yu D L, Tian Y J, Xu B 2015 J. Materiomics 1 45
- [89] Zhang M, Lu M C, Du Y H, Gao L L, Lu C, Liu H Y 2014 J. Chem. Phys. 140 174505
- [90] Yu X H, Zhang R F, Weldon D, Vogel C S, Zhang J Z, Brown W D, Wang Y B, Reiche M H, Wang S M, Du S Y, Jin C Q, Zhao Y S 2015 *Sci. Rep.* 5 12552
- [91] Mudgel M, Awana P S V, Bhalla L G, Kishan H 2008 Solid State Commun. 147 439
- [92] Escamilla R, Lovera O, Akachi T, Durán A, Falconi R, Morales F, Escudero R 2004 J. Phys.: Condens. Matter 16 5979
- [93] Escamilla R, Carvajal E, Cruz-Irisson M, Morales F, Huerta L, Verdin E 2016 J. Mater. Sci. 51 6411
- [94] Jung S G, Vanacken J, Moshchalkov V V, Renosto S T, Santo A M C, Machado J S A, Fisk Z, Aguiar Albino J 2013 J. Appl. Phys. 114 133905
- [95] Otani S, Korsukova M M, Mitsuhashi T, Kieda N 2000 J. Cryst. Growth 217 378
- [96] Souma S, Komoda H, Iida Y, Sato T, Takahashi T, Kunii S 2005 J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 144 503
- [97] Gasparov V, Sheikin L, Otani S 2007 Physica C 460 623
- [98] Xu Y, Zhang L J, Cui T, Li Y, Xie Y, Yu W, Ma Y M, Zou G T 2007 Phys. Rev. B 76 214103
- [99] Gabáni S, Takáčová I, Pristáš E, Gažo E, Flachbart K, Mori T, Braithwaite D, Míšek M, Kamenev V K, Hanfland M, Samuely P 2014 Phys. Rev. B 90 045136
- [100] Zheng Q, Gumeniuk R, Rosner H, Schnelle W, Prots Y, Burkhardt U, Grin Y, Jasper L A 2015 J. Phys.: Condens. Matter 27 415701
- [101] Rades S, Kraemer S, Seshadri R, Albert B 2014 Chem. Mater. 26 1549

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Structures and properties of functional transition metal borides^{*}

Tao Qiang Ma Shuai-Ling Cui Tian Zhu Pin-Wen[†]

(State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China) (Received 18 October 2016; revised manuscript received 25 November 2016)

Abstract

Transition metal borides (TMBs) are hard or potential superhard materials due to abrasion resistant, corrosion preventive, oxidation resistance and high hardness. However, few TMBs are superhard materials, so, discussing the strength of TMBs to understand hardness mechanism is necessary. Moreover, there are superconductors, magnetic materials, and catalysts in TMBs. But uncovering more functions in TMBs is important for finding a new kind of functional hard or superhard material. While, high energy is necessary to synthesize TMBs due to strong B-B covalent bonds and high melting of transition metal. Thus high temperature or extreme condition is necessary for synthesizing single crystal or bulk sample with high density, which is important for testing physical properties. Various ways of hybridizing boron atoms and high content of valence electron of transition metal are used to induce a large number of structures and potential new properties in TMBs. Boron atoms can form different substructures with different content of boron in TMBs, such as one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional (3D) structures. These different boron atom substructures can affect the stability of structure and physical properties, especially hardness, because of the strong covalent bonds between boron atoms. Thus the structure and hardness of TMBs have always received much attention. The multiple electron transfer between transition metal and boron induces diverse chemical bonds in TMBs. All of covalent bonds, ionic bonds, and metal bonds in TMBs determine the mechanic performances, electricitic and magnetic properties, and chemical activity of TMBs. In this work, synthesis method, stability of structure, hardness, and functional properties of TMBs are discussed. The using of high pressure and high temperature is an effective method to prepare TMBs, because under high pressure and high temperature the electrons can transfer between transition-metal atoms and boron atoms in TMBs. There are not only stable TMBs which are even under very high pressure, but also many metastable structures in TMBs. Hardness values of TMBs are discussed by different content of boron, the high boron content or even 3D boron structure is not superhard material. Because insufficient electron transfer can form the distorted B—B covalent bond which is weaker than directional covalent bonds like C—C in diamond. Thus electron transfer is significant in TMBs for designing hard or even superhard materials. Besides high hardness, there are superconductor, magnetic material, and catalyzers in TMBs, but there are many potential properties of TMBs which are unknown. Further study to uncover the new properties of TMBs is significant for finding a new kind of functional hard material.

Keywords: transition metal borides, high pressure and high temperature, structure, hardness

PACS: 61.50.Ah, 62.20.Qp, 91.60.Ed, 91.60.Gf

DOI: 10.7498/aps.66.036103

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51032001, 51172091, 41572357).

[†] Corresponding author. E-mail: zhupw@jlu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica





基于二水草酸镁 (MgC₂O₄·2H₂O) 的无水碳酸镁 (MgCO₃) 的高压制备和表征 梁文 李泽明 王璐颖 陈琳 李和平 High pressure synthesis of anhydrous magnesium carbonate (MgCO₃) from magnesium oxalate dihydrate (MgC₂O₄·2H₂O) and its characterization Liang Wen Li Ze-Ming Wang Lu-Ying Chen Lin Li He-Ping

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 036202 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.036202 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036202 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

平板冲击下氧化铝陶瓷弹性前驱波衰减的细观机理

Mesomechanism of elastic precursor decay in alumina under plate impact loading 物理学报.2016, 65(16): 166201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.166201

磁驱动准等熵加载下Z切石英晶体的折射率

Refractive index of Z-cut quartz under magnetically driven quasi-isentropic compression 物理学报.2016, 65(4): 046201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046201

高密度氦相变的分子动力学研究

Molecular dynamics study on the phase transition of high density helium 物理学报.2015, 64(1): 016202 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016202

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

基于二水草酸镁 $(MgC_2O_4 \cdot 2H_2O)$ 的无水碳酸镁 $(MgCO_3)$ 的高压制备和表征^{*}

梁文1) 李泽明1)2) 王璐颖1)2) 陈琳1)2) 李和平1)†

1) (中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081)

2) (中国科学院大学,北京 100049)

(2016年9月22日收到;2016年10月11日收到修改稿)

无水碳酸镁因为其重要的研究价值和广泛的应用而备受关注,因此探索无水碳酸镁的制备方法已经成为 材料加工的一个重要课题.以二水草酸镁为起始原料,使用高温高压反应法成功地合成了高纯度的无水碳酸 镁,对所得样品分别进行了粉末X射线衍射和Raman光谱的表征.通过热重分析以及尝试不同合成条件,给 出了二水草酸镁-碳酸镁 P-T 相图并解释了高温高压合成碳酸镁的原理.利用偏光显微镜观察样品碳酸镁形 貌、晶粒度以及晶体解理面,同时对样品的单晶粒做微区电子探针分析,给出了样品的镁含量.

关键词:无水碳酸镁,高压合成 PACS: 62.50.-p, 81.10.Jt, 61.05.cp

1引言

无水碳酸镁 (MgCO₃) 作为一种功能材料因其 应用广泛而备受关注^[1-6].在工业上,碳酸镁是一 个重要的原料,主要用于制药、食品添加剂、工业橡 胶等制造业.近些年来,碳酸镁作为一种新型的无 机阻燃剂引起了众多研究者的重视^[7,8].与传统的 有机卤系阻燃剂相比,它具有无毒、无腐蚀性、对环 境无污染等优点.同时,与无机无卤阻燃剂中的重 要类型——氢氧化铝和氢氧化镁相比,无水碳酸镁 不仅具有热分解速度快、吸热降温、吸热热容大等 优点,而且还能够分解释放大量的二氧化碳隔离空 气,起到有效的灭火作用.因此,无水碳酸镁是目 前已报道的最好的阻燃剂材料.

在地球科学领域,碳酸镁作为一种矿物组成被称为菱镁矿,它对地球碳循环尤其是深部碳循环的研究有着极其重要的地球物理学和地球化学意义. 在地球内部尤其是下地幔环境,碳的存在形式主要

DOI: 10.7498/aps.66.036202

为碳酸盐、碳化铁、金刚石等,其中菱镁矿被认为 是在下地幔的温度压力条件下最为稳定的碳的主 要储备形式^[9-13].研究表明,在下地幔存在的菱镁 矿往往和菱铁矿 (FeCO₃) 类质同象形成铁菱镁矿 (Fe_xMg_{1-x}CO₃),而铁菱镁矿在高温高压下的自旋 相变对下地幔弹性、地震波波速的研究以及建立下 地幔模型有着重要的价值^[14-16].

然而,目前市场上的碳酸镁产品除了天然的菱 镁矿以外,全部都是水合碳酸镁 (MgCO₃·3H₂O)或 者水合碱式碳酸镁 (*x*MgCO₃·*y*Mg(OH)₂·*z*H₂O), 几乎没有现成的无水碳酸镁产品出售.而天然的菱 镁矿总是含有不同程度的 Fe²⁺和 Mn²⁺等杂质,难 以达到分析纯试剂的标准,无法满足实验研究所需 样品的高质量、高纯度的要求.

尽管在常规条件下,无水碳酸镁的制备相当困 难,但由于其重要的研究和应用价值,探索无水碳 酸镁的制备方法已经成为材料加工的一个重要课 题:在实验室尝试开发无水碳酸镁新的制备方法并 改进其制备工艺,获得高纯度、高结晶度和高质量

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 中国科学院地球化学研究所 135 项目、国家重点研究发展计划 (批准号: 2016YFC0600100) 和中国科学院重大科研装备研制项目 (批准号: YZ200720) 资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: liheping@vip.gyig.ac.cn

的碳酸镁样品,以便满足实验研究的各种需要.

在过去的研究中,已经报道了无水碳酸镁的一 些不同的制备方法^[17-19].尽管这些方法能够成功 地获得纯度较高的碳酸镁样品,但还是存在一些明 显的不足,比如,样品的结晶程度很差,晶粒尺寸太 小无法满足微区测试和表征的要求,以及实验操作 和条件控制复杂等.因此,在保证碳酸镁样品高纯 的前提下,尽可能地提高样品的结晶程度并且改善 合成工艺也是一个值得考虑的重要问题.

本文报道一种利用高温高压固相反应制备 无水碳酸镁的新的方法.通过粉末X射线衍射 (XRD)表征,所得到的样品为MgCO₃单相,不含 其他杂质.通过电子探针分析,得到了样品单晶粒 微区的镁含量信息.利用偏光显微镜观察样品的 形貌,样品的结晶程度较好,最大晶粒尺寸达到了 200 µm.更重要的是,在偏光显微镜下,特别清晰 地看到了碳酸镁晶体的菱形解理面,这是三方晶系 方解石型材料的自然解理(1011)面.这个重大的突 破意味着,高温高压固相反应法将为进一步开展无 水碳酸镁高质量的单晶的生长提供了必要的实验 基础和技术保障.此外,该方法简化组装并使用低 成本耗材,大幅降低了实验成本,同时控制反应时 间在1h以内,有效地提高了材料的合成效率.

2 实验过程

通过在高温高压下的固相反应获得碳酸 镁,其过程如下:使用分析纯的二水草酸镁 (MgC₂O₄·2H₂O,99.9%)作为起始原料,使用压片 机将草酸镁粉末压成圆柱形 (Φ 6 mm × 3 mm),用 银箔 (0.025 mm 厚度)将其包裹做成样品.以NaCl 为传压介质,石墨为加热器,内置K型镍铬-镍硅热 偶(由于此高压实验组装使用了 NaCl等低成本耗 材,大幅降低了实验成本).将样品置于高压组装块 中,在六面顶压机中进行高温高压反应,反应时间 为1 h.为了讨论碳酸镁在 *P-T* 相图中的相稳定区 域,我们尝试了 0.5, 1.0 和 1.5 GPa 压力下不同的温 度条件.实验完成后,将获得的样品取出,清除样 品表面银箔,即可得高压样品.

对获得的高压样品进行了粉末 XRD 表征,对 XRD结果进行定量分析,结果见图1(a). 对碳酸 镁样品进行 Raman 散射表征,结果见图2.为了深 入地解释碳酸镁在高压固相反应的合成原理,我 们对原料二水草酸镁和合成的碳酸镁做了常压下 的热重(TG)分析,结果见图3(a)和图3(b),同时, 尝试了0.5, 1.0和1.5 GPa压力下不同的反应温度 条件, 最终在P-T相图上给出了碳酸镁在高温高 压下稳定的相区,结果见表1和图4(a). 通过分 析1.0 GPa压力下不同合成温度获得的碳酸镁样 品的XRD主峰(104)的相对峰强((104)峰强/(113) 峰强)和半高宽,给出了这组样品结晶度的最佳温 度条件,结果见图4(b).图5(a)和图5(b)给出了 制成的碳酸镁样品在偏光显微镜下的形貌照片.为 了给出碳酸镁的微区成分,对碳酸镁薄片做了微区 电子探针分析,结果见表2和图6.

3 结果与分析

3.1 粉末 XRD 结果

图 1 (a) 为高温高压反应后获得的碳酸镁的 粉末 XRD 图谱, 样品合成条件为1.0 GPa, 800°C, 1 h. 衍射角 2θ 范围为10°—80°, 所有的衍射峰都可 以按照 MgCO₃ 的标准谱进行指标化, 其晶体结构



图 1 (a) 高压合成产物碳酸镁的粉末 XRD 图谱; (b) MgCO3 的三方晶系的晶体结构图

Fig. 1. (a) Powder X-ray diffraction for the sample MgCO₃ synthesized at 1.0 GPa and 800 $^{\circ}$ C for 1 h, using Si (99.999%) as zero-offset calibration; (b) MgCO₃ rhombohedral structure.

036202 - 2

为三方晶系,空间群为 $R\bar{3}c$ (no. 167),结构如 图1(b)所示.使用单晶硅粉末(99.999%)为XRD 的零点矫正标准,对所有的衍射峰进行高斯-洛伦 兹函数峰位置拟合,结构精修计算所得晶格参数为 a = 4.6365(8)Å, c = 15.0262(11)Å,单胞体积为 279.7Å³,理论密度为3.003 g/cm³.

3.2 Raman 散射结果

图2为高温高压反应后获得的碳酸镁样品 的单晶粒的Raman散射图谱,样品合成条件 为1.0 GPa, 800 °C, 1 h. 以单晶硅(99.999%) 的520 cm⁻¹峰为零点矫正,在波数范围200— 2000 cm⁻¹内, 我们观察到6个Raman散射峰, 分 别位于 210, 326, 737, 1093, 1444 和 1760 cm⁻¹. 对 散射峰的位置用洛伦兹函数进行了拟合,根据已经 报道的三方结构方解石碳酸盐一族(方解石族,包 括CaCO₃, MgCO₃, FeCO₃, MnCO₃等)的Raman 振动模式的研究^[20,21],6个Raman散射峰对应的 Raman活性振动模式分别为:位于210 cm⁻¹散射 峰对应于面间平动模式T;位于326 cm⁻¹散射峰 对应于面间振动模式L;位于737 cm⁻¹散射峰对应 于面内对称弯曲模式ν₄;位于1093 cm⁻¹散射峰对 应于面内对称拉伸模式₁;位于1444 cm⁻¹散射峰 对应于面内反向对称拉伸模式_{V3};位于1760 cm⁻¹ 散射峰对应于面外弯曲模式 2ν2.





3.3 碳酸镁 *P-T* 相图的研究以及对其高压 合成原理的解释

为了解释利用高温高压固相反应法合成碳酸 镁的原理,通过TG分析以及尝试0.5,1.0,1.5 GPa 压力下不同的反应温度条件的实验,我们对二水 草酸镁-碳酸镁在 P-T 相图的稳定性进行了定量研究.

首先,分别对原料二水草酸镁和高压合成的碳酸镁进行TG分析.

图3(a)中黑线为二水草酸镁和合成的碳酸镁的TG曲线,采用氩气气氛升温速度为5°C/min,温度范围40—1000°C,测试样品质量为20mg.从TG图可以看出,二水草酸镁一共有两次明显的失重行为,第一次位于温度范围约200—250°C,TG由起始100%变为76.1%,第二次位于温度范围约450—550°C,TG由76.1%变为26.9%.为了精确分析二水草酸镁TG产物,原位红外检测结果如图3(b)所示,图中给出了波数-温度-红外吸收的关系.可以明显看出:温度在200—300°C范围,在波数1500 cm⁻¹ 附近出现了H₂O





Fig. 3. (a) TG analyses of MgC₂O₄·2H₂O and MgCO₃ at the heating rate of 5 °C/min in argon atmosphere;
(b) *in-situ* infrared spectrum of MgC₂O₄·2H₂O TG analysis.

的红外吸收峰;温度在400—600°C范围,在波数 600,2200以及3700 cm⁻¹附近明显可见CO₂的红 外吸收峰,而在波数2200 cm⁻¹附近存在CO的红 外吸收峰,位置和CO₂的红外吸收峰有所重叠.

通过以上TG实验结果可以确定二水草酸镁 在常压下的热分解过程. 温度在200—250°C范围 内,发生脱水反应: $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow MgC_2O_4 +$ $2H_2O$, TG曲线失重变为76.1%,失去两分子水的 TG理论值为75.7%. 温度在450—550°C范围内, 发生分解反应: $MgC_2O_4 \rightarrow MgO+CO_2 + CO$, TG 曲线失重变为26.9%,失去一分子 CO_2 和一分子 CO的TG理论值为27.2%,实验值和理论值相符.

图 3 (a) 中红线为高压合成的碳酸镁的 TG 曲线, 在氩气气氛下升温速度为5°C/min, 温度范围40—1000°C, 测试样品质量为20 mg. 从 TG 图可以看出, 样品共有一次明显的失重行为, 位于温度范围约450—550°C, TG 由起始100% 变为47.9%. 理论计算分解产物为 MgO 的 TG 理论值为47.8%, 实验值和理论值符合得很好.

由二水草酸镁和碳酸镁的TG分析可知, 二者 都在温度约450—550°C发生分解, 二者分解温度 区间几乎重叠. 所以, 在常压下, 无法由二水草酸 镁通过热分解直接得到碳酸镁.

高温高压条件是材料合成的一种极其有效的 手段,尤其对于那些常压下极不稳定或者不存在的 材料,可以尝试在高压下 *P-T* 相图中寻找其稳定相 区,发现高压下的隐藏相 (hidden phase),如果此隐 藏相足够稳定能够淬灭到常压条件下,便成功地完 成了该材料的高压合成.下面我们尝试在高压条件 下合成碳酸镁.

一般情况下, 高压条件能够使得某些材料的热稳定性得到很大的提高. 在设定的压力条件下, 碳酸镁的热分解温度得到大幅度提高, 可以使碳酸镁和二水草酸镁分解温度区间发生分离. 这使得在二水草酸镁-碳酸镁 *P-T* 相图中能够找到某一相区域, 恰好能够使二水草酸镁相分解而碳酸镁相稳定. 在这个相区域所对应的温度*T*和压力*P*条件下, 便能够成功地合成碳酸镁.

表1为二水草酸镁在0.5, 1.0和1.5 GPa压力 和不同温度条件下的分解产物,图4(a)给出了对 应的草酸镁-碳酸镁-氧化镁的*P-T*相图,其中,常 压下二水草酸镁和碳酸镁均在450—550°C分解, 简单地设定二者的常压分解温度为450°C,图中 标出了二水草酸镁-碳酸镁的相稳定区域以及二者 的相边界,红色虚线为碳酸镁-氧化镁示意的相边 界,由于1.0和1.5 GPa时温度很高,实验上并未具 体给出(高于800°C,组装中的传压介质NaCl会熔 化). 由 P-T 相图可以明显看出,常压下碳酸镁的分 解温度只有450°C, 0.5 GPa压力下, 其在700°C 仍然稳定, 而在1.0 GPa和1.5 GPa的压力下其直 到800°C都未分解.由于碳酸镁的热稳定性在高 压下大幅度地提高,使得二水草酸镁的热分解(常 压下脱水-分解两步过程)在高压下变成了一步, $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow MgCO_3 + CO + 2H_2O$, 分解温度 和脱水温度相当,约在200-300°C之间,并且高 压下不存在常压TG中看到的亚稳相 MgC_2O_4 ,这 个温度在高压下几乎没有变化(图4(a)中黑色虚线 所示). 进一步分析, 在高压条件下, 碳酸镁分解温 度由450°C提升到了至少700°C,而草酸镁的分 解温度由450°C降低到了200—300°C,由于高压 使得二水草酸镁相和碳酸镁相原本重叠的热分解 区域在P-T相图中发生了分离,导致在很宽的相区 域内都能够使碳酸镁相稳定,并且压力越高,碳酸 镁的相区域越宽,越利于碳酸镁相的稳定,这也解 释了菱镁矿能够在下地幔如此之高的温压条件下 保持稳定的原因.因此,我们可以通过高温高压下 直接分解二水草酸镁的方法轻松地完成碳酸镁的 制备,而这个过程是常压条件下难以完成的.

表1 不同高压合成条件下 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的物相结果 Table 1. Results of assessment phase by high pressure synthesis from $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ under various conditions.

合成条件	产物 (XRD 结果)
0.5 GPa, 200 °C, 1 h	$MgC_2O_4 \cdot 2 H_2O$
0.5 GPa, 300 °C, 1 h	$MgCO_3$
0.5 GPa, 700 °C, 1 h	$MgCO_3$
0.5 GPa, 800 °C, 1 h	MgO
1.0 GPa, 200 °C, 1 h	$MgC_2O_4 \cdot 2 H_2O$
1.0 GPa, 300 °C, 1 h	$MgCO_3$
1.0 GPa, 400 °C, 1 h	$MgCO_3$
1.0 GPa, 500 °C, 1 h	$MgCO_3$
1.0 GPa, 700 °C, 1 h	$MgCO_3$
1.0 GPa, 800 °C, 1 h	$MgCO_3$
1.5 GPa, 200 °C, 1 h	$MgC_2O_4 \cdot 2 H_2O$
1.5 GPa, 300 °C, 1 h	$MgCO_3$
1.5 GPa, 800 °C, 1 h	$MgCO_3$



图4 (a) 草酸镁-碳酸镁-氧化镁在 0.5, 1.0 和 1.5 GPa下的 *P-T*相图; (b) 在相同 XRD 测试条件下, 1.0 GPa下的一 组碳酸镁样品 (104) 主峰的相对峰强 ((104) 峰强/(113) 峰 强) 及其半高宽 (FWHM) 和合成温度的关系

Fig. 4. (a) MgC₂O₄·2H₂O-MgCO₃-MgO *P-T* phase diagram at high pressure of 0.5, 1.0 and 1.5 GPa; (b) the (104) relative intensity (104)/(113) and its FWHM of a series of samples at various synthesis temperature under 1.0 GPa.

值得注意的是,在1.0 GPa压力条件和相同的 反应时间下,反应温度为300,400,500,600,800°C 的一组样品都是MgCO₃的纯相.在相同的XRD 测试条件(0.02°/step,采集时间2s)下,比较这组 样品的XRD图谱的主峰(104)的相对峰强((104) 峰强/(113)峰强)和半高宽来判断样品的结晶度, 如图4(b)所示.在相同的压力条件下,随着反应 温度的升高,(104)主峰相对峰强增加,而其半高宽 FWHM变小(在400°C有变化,但不影响整体的规 律).这说明合成温度越高,高压得到的碳酸镁样品 的结晶程度越好,在800°C下合成的碳酸镁样品 的结晶程度最好.

3.4 碳酸镁形貌表征和晶粒度

在偏光显微镜下观察1.0 GPa, 800 °C下合成的碳酸镁样品粉末形貌. 图5(a)为碳酸镁样品在 单偏光显微镜反光镜下的显微照片, 图5(b)为碳 酸镁样品在单偏光显微镜透光镜下的显微照片. 在 单偏光显微镜-反光镜下可以看出, 样品平均颗粒 为20 μm, 少数晶粒长大尺寸达到了200 μm, 呈板 状菱形体的聚集体, 有彩色光晕. 在单偏光显微 镜-透光镜下可以清晰地看到样品120°的菱形解理 面, 这是天然菱镁矿常见的自然解理面 (10Ī1). 由 此可以判断, 高压合成的碳酸镁样品结晶程度很 好, 这使得在单晶粒上表征 Raman 光谱以及微区 电子探针的测试成为可能. 另外, 还可以通过控制 温度压力以及反应时间、降温速率等实验条件, 使 晶粒进一步生长, 这为将来尝试生长高质量的碳酸 镁单晶提供了必要的实验手段和实验基础.



图5 高压合成的碳酸镁样品 (a) 在偏光显微镜-反光镜 下的显微照片和 (b) 透光镜下的显微照片

Fig. 5. Micrographs of FeCO₃ under single polarizing microscope with (a) reflected light (b) and transmitted light.

3.5 用电子探针分析碳酸镁样品

为了解高压合成产物碳酸镁样品薄片的成分 特征,我们用电子探针对其进行了成分分析.以 MgO为镁含量的标准样,表2为样品中镁含量的电 子探针分析结果,图6为样品的背散射电子图像以 及探针探测位置.结果表明,在碳酸镁样品薄片的 背散射电子图像中可以观察到所有晶粒的抛光面 的灰度一致,说明样品的镁含量均一.不同区域共 计的10个点的MgO质量百分数探针分析结果平均 值为47.2%, 计算可得样品成分为Mg_{0.99}CO₃, 在 误差范围内与理论相符.

表 2 高压合成产物碳酸镁样品的电子探针分析结果 Table 2. Results of electron probe analysis of assynthesized MgCO₃.

探针位置	Mg含量 (MgO 质量分数%)
1	46.877
2	47.059
3	47.074
4	47.197
5	47.364
6	47.609
7	47.226
8	47.091
9	46.982
10	47.322



图 6 高压合成产物碳酸镁的背散射电子图像 Fig. 6. The backscattered electronic of as-synthesized MgCO₃.

4 结 论

我们利用高温高压固相反应法成功合成了无 水碳酸镁,合成的样品具有纯度高、结晶程度好等 特点,并且合成方法和条件控制比以往报道的方法 相对简单.结合热重分析以及不同合成条件下的 实验结果,找到了碳酸镁在 P-T 相图中的相稳定区 域,合理地解释了高压合成无水碳酸镁的原理,并 给出了 0.5, 1.0 和 1.5 GPa 压力下的合成条件, P-T 相图中碳酸镁的成相区域很宽,这使得实验操作能 够很好地控制和重复.利用偏光显微镜观察样品形 貌和晶粒度,清晰地看到了无水碳酸镁晶体的解理 面,这些工作为将来高质量碳酸镁单晶的生长奠定 了必要的实验基础.

参考文献

- Wang A, Pasteris J D, Meyer H O A, Dele-Duboi M L 1996 Earth Planetary Sci. Lett. 141 293
- [2] Freitag F, Kleinebudde P 2003 Eur. J. Pharmaceut. Sci. 19 281
- [3] Lou Z, Chen C, Chen Q 2005 J. Phys. Chem. B 109 10557
- [4] Qian J, McMurray C E, Mukhopadhyay D K, Wiggins J K, Vail M A, Bertagnolli K E 2012 Int. J. Refractory Metals Hard Mater. 31 71
- [5] Surface J A, Skemer P, Hayes S E, Conradi M S 2013 Environ. Sci. Technol. 47 119
- [6] de Leeuw N H, Parker S C 2000 J. Chem. Phys. 112 4326
- [7] Morgan A B, Cogen J M, Opperman R S, Harris J D 2007 Fire Mater. 31 387
- [8] Rigolo M, Woodhams R T 1992 Polymer Eng. Sci. 32 327
- [9] Berg G W 1986 *Nature* **324** 50
- [10] Alt J C, Teagle D A H 1999 Geochim. Cosmochim. Acta63 1527
- [11] Pal'yanov Y N, Sokol A G, Borzdov Y M, Khokhryakov A F, Sobolev N V 1999 *Nature* 400 417
- Isshiki M, Irifune T, Hirose K, Ono S, Ohishi Y, Watanuki T, Nishibori E, Takata M, Sakata M 2004
 Nature 427 60
- [13] Oganov A R, Ono S, Ma Y, Glass C W, Garcia A 2008 Earth Planetary Sci. Lett. 273 38
- [14] Lin J F, Struzhkin V V, Jacobsen S D, Hu M Y, Chow
 P, Kung J, Liu H, Mao H, Hemley R J 2005 Nature 436 377
- [15] Lavina B, Dera P, Downs R T, Prakapenka V, Rivers M, Sutton S, Nicol M 2009 Geophys. Res. Lett. 36 L23306
- [16] Lavina B, Dera P, Downs R T, Yang W, Sinogeikin S, Meng Y, Shen G, Schiferl D 2010 Phys. Rev. B 82 064110
- [17] Chai L, Navrotsky A 1993 Contribut. Mineral. Petrol. 114 139
- [18] Sandengen K, Jøsang L O, Baard K 2008 Ind. Eng. Chem. Res. 47 1002
- [19] Xing Z, Hao Q, Ju Z, Xu L, Qian Y 2010 Mater. Lett. 64 1401
- [20] Herman R G, Bogdan C E, Sommer A J, Simpson D R 1987 Appl. Spectrosc. 41 437
- [21] Rividi N, van Zuilen M, Philippot P, Menez B, Godard G, Poidatz E 2010 Astrobiology 10 293

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

High pressure synthesis of anhydrous magnesium carbonate (MgCO₃) from magnesium oxalate dihydrate $(MgC_2O_4 \cdot 2H_2O)$ and its characterization^{*}

Liang Wen¹⁾ Li Ze-Ming¹⁾²⁾ Wang Lu-Ying¹⁾²⁾ Chen Lin¹⁾²⁾ Li He-Ping^{1)†}

1) (Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 22 September 2016; revised manuscript received 11 October 2016)

Abstract

Stimulated by the extensive application and research value, the study of anhydrous magnesium carbonate (MgCO₃) has been a subject of great concern recently, so that a basic problem in designing a method of effectively synthesizing MgCO₃ is very worth considering. In previous studies, different methods were reported to synthesize MgCO₃ successfully but they still have some obvious deficiencies. The micro-particle sizes are too small to satisfy the basic requirements of micro-analysis. Thus, it is needed to explore the new methods of artificially synthesizing MgCO₃ with the simple process and the high efficiency.

By using magnesium oxalate dihydrate (MgC₂O₄·2H₂O) as starting material, MgCO₃ sample is successfully synthesized by a solid reaction under high temperature and high pressure for the first time in this work. The properties of as-synthesized sample are investigated by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy: neither of them shows any impurities existing in the sample. Significantly, the crystallinity quality is greatly improved in the terms of the maximum grain sizes up to 200 micrometers, which could provide a base for MgCO₃ single crystal growth in the future. Moreover, compared with the results of previous studies, the reaction time of high pressure synthesis is controlled within 1 h so that the efficiency of the synthesis is greatly improved.

Based on thermogravimetric analyses and the results of high pressure experiment under the various pressures and temperatures, the P-T phase diagrams of MgC₂O₄·2H₂O-MgCO₃-MgO at high pressures of 0.5, 1.0 and 1.5 GPa are obtained, and in this case, it is reasonable to explain the principle of MgCO₃ synthesis under high pressure strictly. From the P-T diagram, high pressure can greatly improve the thermal stability of material, and the decomposition temperature of MgCO₃ obviously increases with pressure increasing. However, due to decomposition temperature of MgCO₃ increasing more quickly than that of MgCO₄·2H₂O, the stable phase regions of MgC₂O₄·2H₂O and MgCO₃ are separated from each other, and hence, the corresponding temperature and pressure can be controlled to decompose the phase of MgC₂O₄·2H₂O while stabilizing the phase of MgCO₃ so as to obtain MgCO₃ successfully.

Besides, by using polarizing microscope, the morphology of MgCO₃ sample as well as its crystal cleavage plane ($10\overline{1}1$) is observed clearly, and it is noted that as-synthesized MgCO₃ has good optical properties and high-quality crystallinity. The electron probing analysis for MgCO₃ thin section is performed to quantify the Mg content and the calculation indicates that the sample composition is Mg_{0.99}CO₃.

Keywords: anhydrous magnesium carbonate, high pressure synthesis

PACS: 62.50.–p, 81.10.Jt, 61.05.cp

DOI: 10.7498/aps.66.036202

^{*} Project supported by the 135 Program of the Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, the National Key Research and Development Plan of China (Grant No. 2016YFC0600100), and the Large-scale Scientific Apparatus Development Program, Chinese Academy of Sciences (Grant No. YZ200720).

[†] Corresponding author. E-mail: https://liberationalistics.com

物理学报 Acta Physica Sinica



高压调控的磁性量子临界点和非常规超导电性 程金光

Pressure-tuned magnetic quantum critical point and unconventional superconductivity

Cheng Jin-Guang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 037401 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.037401 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037401 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

铁基超导体 FeSe_{0.5} Te_{0.5} 表面隧道谱的研究

Investigation of scanning tunneling spectra on iron-based superconductor FeSe_{0.5}Te_{0.5} 物理学报.2015, 64(9): 097401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097401

介观薄圆环中的间隙性超导

Intermittent superconductivity in mesoscopic thin-film rings 物理学报.2012, 61(15): 157401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157401

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

高压调控的磁性量子临界点和非常规超导电性^{*}

程金光†

(中国科学院物理研究所,极端条件物理重点实验室,北京 100190)

(2016年11月2日收到;2016年11月19日收到修改稿)

通过化学掺杂或者施加高压等调控手段抑制长程磁有序可以实现磁性量子临界点,在其附近往往伴随出现诸如非费米液体行为或者非常规超导电性等奇特物理现象.相比于化学掺杂,高压调控具有不引入晶格无序和精细调控等优点.利用能提供良好静水压环境的立方六面砧和活塞-圆筒高压低温测量装置,首先系统研究了具有双螺旋磁有序结构的 CrAs 和 MnP 单晶的高压电输运行为,分别在 $P_c \approx 0.8$ GPa 和 8 GPa 实现了它们的磁性量子临界点,并在 P_c 附近分别观察到 $T_c = 2$ K 和 1 K 的超导电性,相继实现了铬基和锰基化合物超导体零的突破;然后,详细测量了 FeSe 单晶高压下的电阻率和交流磁化率,绘制了详尽的温度-压力相图,揭示了电子向列序、长程反铁磁序和超导相之间的相互竞争关系,特别是在接近磁有序消失的临界点 $P_c \approx 6$ GPa 附近观察到 $T_c^{max} = 38.5$ K 的高温超导电性,表明临界反铁磁涨落对 FeSe 中的高温超导电性起重要作用.

关键词: 高压调控, 磁性量子临界点, 非常规超导, 非费米液体行为 PACS: 74.40.Kb, 74.25.Dw, 74.62.Fj, 74.70.Xa DOI: 10.7498/aps.66.037401

1引言

近年来,量子临界性被认为是强关联电子体 系中许多反常物理现象的普适性特征而备受关 注^[1,2].对于目前己知的非常规超导体系^[3-6],包 括重费米子和有机化合物超导体、铜基和铁基高温 超导体等,它们的超导相图都可以在量子临界的框 架下得到统一的理解,即超导电性往往出现在反铁 磁序消失的临界点附近.实验上,利用化学掺杂或 者施加高压等调控手段,将发生在有限温度的连续 相变(通常为反铁磁序)抑制到绝对零度附近,就可 以实现量子临界点,如图1所示.虽然量子临界点 是发生在零温的电子相变,但是与之相关的量子临 界涨落可以在非常大的温度范围内影响物理性质, 造成一系列奇特的物理现象.例如,描述正常金属 中低温电子合作行为的朗道费米液体理论往往会 失效,取而代之的是一系列反常的非费米液体行为 和电子有效质量的显著增加^[7],对这些反常现象的 描述超越了朗道费米液体理论框架.此外,由于量 子临界点附近的超导电性与长程反铁磁序毗邻,人 们普遍认为反铁磁临界涨落是造成电子配对的重 要机理,支持非常规超导^[5].因此,探索并实现磁 性量子临界点不仅可以系统地揭示反常物理行为 的规律,为发展新颖的理论框架提供机遇,而且还 可能发现非常规超导电性,从而为探索新型的非常 规超导体系提供重要的思路.

尽管化学掺杂是抑制长程磁有序进而诱导非 常规超导电性常用的手段,然而高压调控具有独特 的优势:一方面,施加物理压力原则上不会引入晶 格无序、造成相分离或者提供额外的电荷载流子, 因此是一种相对"干净"和"均匀"的调控手段,有 利于揭示材料内禀性质的演化过程;另一方面,通 过非常小步长的增加压力还可以实现精确的物性

* 国家自然科学基金 (批准号: 11574377)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2014CB921500) 和中国科学院先导 B 项目 (批准号: XDB07020100) 资助的课题.

†通信作者. E-mail: jgcheng@iphy.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

调控,从而以"可控"的方式趋近量子临界点并详细 研究临界区域非常窄范围内的奇异物理性质,这一 点在许多重费米子体系中尤为重要^[3].



图1 量子临界点示意图 通过化学掺杂 x、施加高压 P或者磁场 H等调控手段 δ 将发生在有限温度 T_N 的有序 相变抑制到零温附近,就可以实现量子临界点 (QCP),在 临界点 δ_c 附近往往发现奇特的物理现象,例如非费米液 体行为、电子有效质量 m^*/m_0 的显著提高,甚至非常规 超导电性

Fig. 1. A schematic drawing of quantum critical point (QCP), which arises when a continuous phase transition at $T_{\rm N}$ is suppressed to occur at zero temperature by the application of external tuning parameter δ , such as the chemical doping x, pressure P, or magnetic field H. Exotic phenomena such as the non-Fermi-liquid behaviors, a dramatic enhancement of the effective mass m^*/m_0 , and unconventional superconductivity are frequently observed near the QCP.

值得注意的是,近年来越来越多的高压实验研 究表明,保持良好的静水压环境是高压物性测量中 获得材料本征压力效应的关键^[8-10]. 很典型的一 个例子是CaFe₂As₂,能否利用高压诱导其出现超 导电性完全取决于静水压的好坏^[8].采用气体或 者液体传压介质的高压技术通常能提供相对较好 的静水压环境. 目前, 在测量高压下的电输运性质 时,能提供较好静水压环境的高压技术主要有活 塞-圆筒^[11]和立方六面砧压腔^[12].前者能提供约 3 GPa的最高压强,是目前已经商业化的、应用较 广泛的高压技术,本文中将不再赘述;后者能实现 高达16 GPa的压强^[13],样品空间较大,操作相对 简易,在本文第二部分将详细介绍.近年来,基于 金刚石对顶砧 [14] 的高压电输运测量技术得到迅速 推广,其优点是能实现100 GPa以上的超高压,而 且高压装置体积小,因而容易与商用恒温器和磁体 配合使用,但是由于样品空间的制约通常采用固体 传压介质,这不可避免地会造成较大的压力不均匀 性(例如,单轴压力和切向应力等)^[15].

本文概述近三年来我们利用活塞-圆筒和六面 砧高压技术探索压力诱导的磁性量子临界点和非 常规超导电性方面的最新研究进展^[16–18].第二部 分介绍在中国科学院物理研究所建立的国内第一 台基于立方六面砧压腔的高压低温物性测量装置; 第三和第四部分分别介绍利用高压抑制双螺旋磁 体CrAs和MnP的长程磁有序,并在它们的磁性量 子临界点附近首次发现超导电性;第五部分将给出 FeSe单晶的完整温度-压力相图,揭示电子向列序、 反铁磁序与高温超导的相互竞争关系;第六部分是 结论和展望.

2 立方六面砧高压低温物性测量装置

基于立方六面砧压腔的高压-低温物性测量技 术起源于日本东京大学物性研究所,由 Mori教授 等^[19]在20世纪90年代设计并逐步发展起来.如 图2(a)所示,其核心部件由六个压砧构成,通过 一对对称的具有45°斜面的导向块将这六个压砧 向中心推动来同步挤压固体密封块,密封块中心 放置了聚四氟乙烯胶囊,样品悬挂在充满液体传 压介质的胶囊中. 这种三轴加压和样品浸泡在液 体传压介质中的方式能保证良好的静水压环境, 即压力的各向同性和均匀性[12]. 然而由于高压 腔体积庞大,实现低温时需要消耗大量的液氮和 液氦低温制冷剂(例如,从室温降至2K需30L以 上的液氦), 这成为阻碍此技术推广的一个重要原 因. Mori 教授的继任者 Uwatoko 教授进一步发展 了此技术,在2008年设计了一种微型立方六面砧 压腔^[20],在保持最高压强不变的情况下大大缩小 了高压腔体的体积,不仅大大降低了低温实验成 本,而且更容易与极低温和强磁场等综合极端条件 相结合^[21].

我们在 2014年将此技术引进到中国科学院物 理研究所极端条件物理重点实验室,成功搭建了国 内第一套基于立方六面砧的大腔体高压低温物性 测量装置.如图 2 (b)所示,此装置将微型六面砧压 腔、交换气体型恒温器和室温孔超导磁体集成在 一起,实现了最高压强 *P*_{max} = 15 GPa、最低温度 *T*_{min} = 1.4 K和最高磁场 *H*_{max} = 9 T等综合极端 条件下的物性测量,包括电阻率、磁阻、霍尔电阻、 交流磁化率、交流比热等.最近,我们与人民大学 于伟强教授课题组合作,成功地将此装置应用于高 压下的核磁共振测量,详细研究了FeSe单晶在高 达8 GPa下的微观磁性,获得了有意义的结果.因此,基于立方六面砧的高压低温物性测量装置将成为获得10 GPa量级静水压下高压效应的重要研究手段.



图 2 (a) 立方六面砧装置的加压示意图, 其中六个压砧同步挤压中心的立方密封块, 样品放置在密封块中心充满液体传压 介质的聚四氟乙烯胶囊中; (b) 中国科学院物理研究所搭建的基于立方六面砧压腔的高压低温物性测量装置, 包括六面砧高 压腔、气体交换腔恒温器和超导磁体, 可实现最高压强 $P_{\text{max}} = 15$ GPa、最低温度 $T_{\text{min}} = 1.4$ K 和最高磁场 $H_{\text{max}} = 9$ T 的综合极端条件

Fig. 2. (a) A schematic drawing of the cubic anvil cell (CAC) consisting of six anvils converging onto the cubic gasket, in which the sample was suspended in a Teflon cell filled with the liquid pressure transmitting medium; (b) a picture of the CAC apparatus established in the IOP CAS by integrating the CAC with the L-Helium cryostat and a superconducting magnet. This system enables us to measure physical properties under multiple extreme conditions including the $P_{\text{max}} = 15$ GPa, $T_{\text{min}} = 1.4$ K and $H_{\text{max}} = 9$ T.

3 CrAs中高压诱导超导电性的发现^[16]

在常温常压条件下, CrAs 具有 MnP型 (B31) 正交晶体结构, 如图3 (a) 插图所示, 晶格参数 为a = 5.649 Å, b = 3.464 Å, c = 6.2084 Å (空间群 Pnma). 常压下随着温度降低, CrAs 在 $T_N \approx 265$ K发生一级反铁磁相变^[22–24], 中子粉 末衍射表明其在 T_N 以下具有双螺旋型的反铁磁结 构, Cr离子的磁矩约为1.7 μ_B , 在ab平面内旋转, 螺旋传播方向为c轴. 很奇特的是, 伴随着反铁磁 转变, 其晶体结构在 T_N 处发生强烈的等结构变化, 特别是b轴突然膨胀约4%, 而a和c轴分别突然缩 短约0.3%和0.9%, 造成体积膨胀约1%. 虽然在铁 基超导体的母体化合物中, 反铁磁 (自旋密度波)转 变的同时也伴随着结构相变, 即从四方到正交晶 体结构的变化, 不同的是 CrAs 在 T_N 处发生的是等 结构变化, 晶体结构的对称性并没有降低. 对高质 量 CrAs 单晶的电阻率测试表明^[25],其在室温以下的整个温区表现出良好的金属性电导,电阻率和磁化率在一级反铁磁转变处都呈现突然跳变,升降温时 T_N 存在约10 K的热滞.通常情况下,这种与结构变化紧密关联的磁相变往往对压力是非常敏感的.早期对 CrAs 多晶的高压电阻率测试确实表明^[26], T_N 随着压力的升高而逐渐降低,在约5 kbar (1 bar = 10⁵ Pa)时就消失了,这意味着高压可能在 CrAs 中诱导磁性量子临界点.然而,早期的高压研究并没有关注临界点附近的低温物性.

从 2013年6月开始,我们利用活塞-圆筒高压 腔对高质量的 CrAs 单晶^[25] 开展了仔细的高压电 阻率和磁化率测试,最终在其磁有序被压制的临 界点附近首次观察到超导电性^[16].图3(a)显示的 是 0 $\leq P \leq$ 7 kbar 范围内 CrAs 单晶在整个温区的 $\rho(T)$ 曲线. 从图3(a)可以清晰地看到: T_N 随着压 力的增加逐渐向低温移动, 6.97 kbar 时已降至约 70 K; 当 P > 7 kbar 时,从 $\rho(T)$ 曲线上已经看不

出明显反常,这意味着高压已经完全抑制了反铁磁 序. 值得注意的是, 当P < 3 kbar时, $\rho(T)$ 表现出 与常压类似的强烈一级相变特征;而当P>3 kbar 时, $\rho(T)$ 在 T_N 处则表现为相对平滑的拐点, 而且随 着压力的增加越来越弱,但是升、降温时TN处仍然 存在较大热滞,表明其一级相变的特征仍然维持. 上述结果与早期的高压研究^[26] 类似, 证实了高压 确实可以完全抑制长程磁有序. 图3(b)和图3(c) 显示了不同压力下的低温 $\rho(T)$ 数据,证实了磁性 量子临界点附近确实出现了超导电性. 可以看出, CrAs的ρ(T)在常压下降到0.3 K也没有任何超导 迹象; 在0 < P < 3 kbar区间, 当高温 $\rho(T)$ 在 T_N 处表现为突然跳变时,虽然低温 $\rho(T)$ 在T < 3 K 出现多台阶的下降,但是并没有达到零电阻;在 3 < P < 7 kbar 区间, 当高温 $\rho(T)$ 在 T_N 处表现为 相对平滑的拐点时,低温 $\rho(T)$ 经过多台阶的下降, 最终在约1K达到零电阻,表明实现了超导电性, 而这种多台阶式的ρ(T)下降归因于反铁磁相与超 导相的共存; 当 P> 7 kbar 时, 反铁磁序完全消失, 超导转变表现为非常陡峭的下降,约11 kbar时的

超导转变温度为 $T_c = 1.5$ K (本文中定义达到零电 阻的温度为超导转变温度); 当P > 11 kbar时, T_c 随着压力的增加而逐渐降低. 我们还测试了高压下 的交流磁化率, 进一步确认了P > 8 kbar 以上的超 导相占样品体积的90%以上, 证实为体超导. 而且, 在3 < P < 7 kbar之间超导体积因子逐渐增加, 也 印证了超导相与反铁磁相是共存的, 与 $\rho(T)$ 中观 察到的多台阶下降一致.

根据上述测试结果,我们绘制了 CrAs 单晶的 温度-压力相图.如图 4 (a) 所示,随着压力升高, T_N 逐渐降低,外推至零温的临界压强 $P_c \approx 8$ kbar. 如图 4 (b) 所示,在 3 kbar < $P < P_c$ 区间,超导相 与反铁磁相共存,造成超导转变温度宽度 ΔT_c (定 义为电阻率下降 10% 和 90% 的温度范围)较大 (约 1 K),超导相的抗磁体积因子 $|4\pi\chi|$ 随压力的升高 而逐渐增加;最终当 $P > P_c$ 时, $|4\pi\chi|$ 超过 90% 且 保持恒定,而且 ΔT_c 小于 0.1 K,表明进入体超导 态; T_c 在 11 kbar 附近呈现出较宽的极大值,然后 随压力的升高逐渐缓慢降低.



图3 (a) $0 \le P \le 7$ kbar 范围内 CrAs 单晶在整个温区的电阻率 $\rho(T)$ 数据,图中数值表示压强,单位为 kbar,箭头指示反铁磁有 序温度 T_N ,从中可以清晰地看出压力逐渐抑制 T_N ,插图为 CrAs 的晶体结构; (b), (c) $0 \le P \le 21$ kbar 范围内 CrAs 单晶在低温 区的 $\rho(T)$ 数据,从中可以看出超导转变的演化过程^[16]

Fig. 3. (a) Resistivity $\rho(T)$ of the CrAs single crystal under various hydrostatic pressures up to 7 kbar in the whole temperature range highlighting the variation with pressure of the antiferromagnetic transition temperature $T_{\rm N}$ indicated by the arrows. Inset shows a schematic crystal structure of CrAs. (b) and (c) $\rho(T)$ data at low temperatures in the whole investigated pressure range highlighting the evolution with pressure of the superconducting transition ^[16].



图4 (a) CrAs 单晶的温度压力相图, 其中 AF 和 SC 分 别代表双螺旋反铁磁序和超导相; (b) 从交流磁化率数 据估计的 0.4 K时的超导抗磁体积因子 $|4\pi\chi|_{T=0.4 \text{ K}}$ 和 10%—90% 超导转变温度宽度 ΔT_c 随压力的变化; (c) 低 温正常态电阻率温度指数 n 随压力的变化; (d) 按照 ρ - $T^{1.5}$ 画出的 P = 9.5 kbar 的正常态 $\rho(T)$, 可以看到很好 的线性关系; (a)—(c) 中红色圆圈、蓝色方块和绿色三角 符号分别代表三个不同样品测试的结果 ^[16]

Fig. 4. (a) Temperature-pressure phase diagram of CrAs crystal. AF and SC represent the antiferromagnetism and superconductivity, respectively. $T_{\rm c}$ has been scaled by a factor of 20 for clarity. (b) The superconducting shielding fraction at 0.4 K, $|4\pi\chi|_{T=0.4}$ K, and the superconducting transition temperature width, $\Delta T_{\rm c}$ as a function of pressure. Here $\Delta T_{\rm c}$ is defined as the 10%–90% superconducting transition width. (c) Pressure dependence of the low-temperature resistivity exponent, n, obtained from the power-law fitting to the normal-state resistivity below 10 K. (d) A plot of ρ versus $T^{1.5}$ for the normal-state $\rho(T)$ curve at P = 9.5 kbar. The symbols of circle (red), square (blue), and triangle (green) in (a), (b), (c) represent three independent samples with residual resistivity ratio = 240, 327, and 250,respectively^[16].

CrAs 的超导相图与前面提到的许多非常规超导体系的相图非常类似,包括圆顶状的 $T_c(P)$ 曲线,这意味着近邻反铁磁序的临界涨落可能是造成超导配对的重要媒介.通过对CrAs 正常态的低温电阻率拟合,即 $\rho(T) = \rho + AT^n$,发现电阻率的温度指数在3—20 kbar 很宽的压力区间接近 $n = 1.5 \pm 0.1$,如图4(c)和图4(d)所示.这与三维

反铁磁体系中由于磁涨落对准粒子的非相干散射 给出的理论值非常接近,表明在 P_c 附近的反铁磁 涨落对电输运性质具有重要影响.此外,Kotegawa 等^[27]对CrAs进行了高压核四极矩共振研究,发 现1/(T_1T)在 T_c 处并没有呈现出Bardeen-Cooper-Schrieffer常规超导体特有的Hebel-Slichter相干 峰,进一步支持CrAs中观察到的超导态具有非 常规配对机理.由于电子能带结构计算表明CrAs 中费米面附近的电子态密度主要来源于Cr-3d电 子^[28],因此CrAs成为第一个铬基化合物超导体, 从而启发人们探索新型的铬基非常规超导体.例 如,浙江大学曹光旱教授课题组^[29–31]合成了一类 新型的准一维超导体 A_2 Cr₃As₃(A = K,Rb,Cs), 表现出反常高的上临界磁场 μ_0H_{c2} ,成为最近强关 联电子体系的一个研究热点.

4 MnP中高压诱导超导电性的发现^[17]

在CrAs工作的基础上,我们继续对与CrAs具 有相同晶体结构和类似双螺旋反铁磁基态的MnP 单晶开展了详细的高压研究. 在展示高压实验结果 之前,我们首先对常压下的物理性质做简单介绍. 在常温常压下, MnP也具有正交B31-型晶体结构, 晶格常数为a = 5.26 Å, b = 3.17 Å, c = 5.92 Å. 在不加外磁场情况下降温, MnP先后经历了两个 磁相变^[32,33]:首先,在 $T_{\rm C} \approx 290$ K附近发生顺磁 到铁磁转变, Mn^{3+} 磁矩沿着 b 轴平行排列, 在低温 时饱和磁矩达到约1.3 μ_B/Mn ; 然后在 $T_s \approx 50$ K 从铁磁态转变为双螺旋反铁磁结构,类似于CrAs, Mn磁矩在ab平面内旋转,螺旋传播方向沿着c轴, 但是螺旋的周期远大于CrAs. MnP在整个温区也 具有金属性电导, 电阻率 $\rho(T)$ 在 $T_{\rm C}$ 处表现出明显 的拐点; 而 c-轴 $\rho_c(T)$ 在 T_s 处出现台阶式跃变^[34]. 因此, 通过跟踪高压下电阻率曲线上的这些反常, 我们就可以获得 $T_{\rm C}$ 和 $T_{\rm s}$ 随压力的变化关系,从而 探索磁性量子临界点和可能的超导电性.

图 5 (a) 给出了 0 $\leq P \leq 10.7$ GPa 范围 MnP 单晶电阻率 $\rho(T)$. 我们测量的 MnP 样品是采用 Sn 助溶剂法生长的高质量的针状单晶,电流方向 沿着最长的 b 轴方向. 高压电阻率测试采用的是立 方六面砧压腔. 从图 5 (a) 可以清晰地看出,常压 下的 $\rho(T)$ 在铁磁相变 $T_{\rm C} = 291$ K 具有明显拐点, 对应图 5 (b) 所示的 d ρ /dT 曲线上的尖峰; 当压力



图5 (a), (b) $0 \le P \le 10.7$ GPa 范围内 MnP 单晶在 整个温区的电阻率 $\rho(T)$ 和相应的温度导数 d ρ /dT, 图中 数值表示压强,单位为 GPa,从中可以清晰看出压力逐渐 抑制磁有序温度 (竖直箭头指示); (c) $0 \le P \le 1.07$ GPa 范围内的 c-轴电阻率 $\rho_c(T)$,从中可以看出双螺旋反铁磁 有序温度 T_s 随压力的变化; (d)不同压力下的交流磁化率 $\chi'(T)$,从中可以看到新的反铁磁转变 T^{*}[17]

Fig. 5. (a) Resistivity $\rho(T)$ and (b) the temperature derivative $d\rho/dT$ of the MnP single crystal under various pressures up to 10.7 GPa highlighting the variation with pressure of the magnetic transition indicated by the vertical arrows; (c) the *c*-axis $\rho_c(T)$ data at low temperatures highlighting the evolution with pressure of the double helical transition at T_s ; (d) temperature dependence of the ac magnetic susceptibility $\chi'(T)$ measured under various pressures, which evidences the appearance of a new magnetic transition at T^* [17].

升高到2.8 GPa时, $\rho(T)$ 形状基本保持不变, 只是 $T_{\rm C}$ 降到约250 K; 然而, 当P = 5.0 GPa 时, $\rho(T)$ 和 d ρ /dT 曲线都表现出显著不同的行为, 前者在约 200 K 出现拐点, 对应在 d ρ /dT 曲线上的上跳, 正 如后面交流磁化率所示, 这些不同的电阻率特征是 由于铁磁相变在 P > 3 GPa时变为反铁磁相变造 成的.因此,我们将P > 3 GPa的磁有序转变温度 定义为 $T_{\rm m}$.如图5(a)和图5(b)所示,随着压力的 增加 $T_{\rm m}$ 逐渐降低,7.4 GPa时已降至约70 K.当 $P \ge 8.1$ GPa时, $\rho(T)$ 上已经不能看出任何明显反 常,这意味着高压已经完全抑制了长程磁有序.

值得一提的是, Banus^[35]早在1972年就曾利 用固体传压介质 (AgCl)对MnP单晶开展过高压研 究,发现其磁有序温度在3—5 GPa时不但没有降 低反而随压力增加稍微升高,与我们看到的单调降 低完全不同.这表明MnP磁有序相变的压力响应 对静水压环境是非常敏感的.早期实验采用的固体 传压介质造成的非静水压环境不利于抑制磁有序, 而只有在较好的静水压条件下才能实现磁性量子 临界点.通过这一对比可以凸显立方六面砧压腔的 优势.

为了跟踪T。随压力的演化关系,我们还利用 活塞-圆筒压腔测试了 MnP 单晶的 c-轴 $\rho_c(T)$. 如 图 5 (c) 所示, 常压下 $\rho_c(T)$ 在 T_s 处表现为小的台阶 式跳跃;随着压力的升高T。迅速向低温移动,在约 1 GPa时完全消失. 图 5 (d) 显示了 MnP 单晶不同 压力下的交流磁化率 $\chi'(T)$,从中可以直接跟踪 $T_{\rm C}$ 和 T_s 随压力的变化. 常压下, $\chi'(T)$ 分别在 T_C 和 T_s 处出现上升和下降,中间的平台即对应铁磁有序 区; 与图 5(a) 中电阻率结果一致, T_C 和 T_s 均随压 力的增加逐渐向低温移动, Ts 在约1.4 GPa时完全 消失. 出乎意料的是, 在 P = 1.8 GPa时 $\chi'(T)$ 重 新在 $T^* \approx 50$ K出现下降, 意味着出现了一个新 的反铁磁转变, 而且T*随着压力的增加迅速向高 温移动,最终在约3 GPa时与T_C汇合,导致铁磁 相完全被压制,取而代之的是新的反铁磁序,对应 于图 5(a) 中 P > 3 GPa 电阻率曲线上的 $T_{\rm m}$. 最新 的高压中子衍射^[36]、核磁共振^[37], µ子自旋旋转 (μSR)^[38] 和磁性X 射线衍射^[39] 表明, 高压下出现 的新的反铁磁相仍然具有螺旋磁有序结构,不过与 低压时T < T_s的螺旋磁有序结构有差别.

通过上述详细的高压下电阻率和交流磁化率 测量,我们可以看到高压可以完全抑制 MnP 的长 程磁有序,在 $P_c \approx 8$ GPa 实现磁性量子临界点.为 了详细研究 P_c 附近的极低温性质,我们采用体积 较小的对顶砧式高压腔与稀释制冷机配合,并采用 氩气作为传压介质,尽量保证较好的静水压环境, 同时测试了极低温 (T < 100 mK)的电阻率 $\rho(T)$ 和 交流磁化率 4 $\pi\chi$,如图 6 所示.



图 6 临界压力 P_c 附近 MnP 单晶的极低温 (a) 电阻率 $\rho(T)$ 和 (b) 交流磁化率 $4\pi\chi(T)^{[17]}$

Fig. 6. Temperature dependence of (a) the resistivity $\rho(T)$ and (b) the ac magnetic susceptibility $4\pi\chi$ on MnP at low temperatures under various pressures near the critical pressure P_c ^[17]

从图 6 (a) 可以看出, 在 P = 7.6 GPa 时, $\rho(T)$ 在约1 K开始缓慢下降; 当压力升到7.8 GPa 时, $\rho(T)$ 在约1K出现陡降,表明可能发生了超导转 变; 然而当继续增加压力时, 此转变往低温移动, 这意味着超导转变只存在非常窄的压力区间. 遗 憾的是,图6(a)所示的 $\rho(T)$ 并没有达到零电阻,这 可能是由于对顶砧式压腔的单轴加压方式和传 压介质在低温固化造成高压腔内存在一定的压力 不均匀分布,而MnP超导转变存在的压力范围又 非常窄造成的.不过,图6(b)所示的交流磁化率 数据提供了MnP体超导的直接证据. $4\pi\chi(T)$ 在 P = 7.6 GPa时开始观察到超导抗磁信号, 当压力 升高到7.8 GPa时超导抗磁体积因子达到了95%, 表明进入体超导态;当继续升高压力到8.6 GPa时, 超导抗磁体积因子保持不变,但是超导转变温度 T_{sc} 降至0.5 K以下.这些结果与图6(a)中的电阻 率数据完全符合,进一步证实了观察到的电阻率陡 降来源于超导转变,而且超导只存在Pc附近非常 窄的压力区间,意味着超导电性的出现与磁性量子 临界点具有非常紧密的联系.



图7 (a) MnP单晶的温度-压强相图,其中给出了 磁有序温度 $T_{\rm C}$, $T_{\rm m}$, T^* , $T_{\rm s}$ 和超导转变温度 $T_{\rm sc}$ 随压 力的演化关系,高压首先将铁磁 (FM)序压制,然后在 3—4 GPa将铁磁序改变为反铁磁序 (AFM),最后在 $P_{\rm c} \approx 8$ GPa将长程磁有序完全抑制,同时低温出现超 导电性 (SC); (b), (c) 通过对正常态电阻率在低温极限下 利用 $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ 拟合获得的剩余电阻率 ρ_0 和电阻 率系数 A 随压力的变化,它们在 $P_{\rm c}$ 附近均表现出显著增 强; (a) 中插图为 P = 8.1 GPa 的 $\rho(T)$ 按照 $\rho T^{1.5}$ 做图, 显示出很好的线性关系 ^[17]

Fig. 7. (a) Temperature-pressure phase diagram of MnP single crystal. Pressure dependences of the magnetic transition temperatures, $T_{\rm C}$, $T_{\rm m}$, T^* , $T_{\rm s}$ and the superconducting transition temperature $T_{\rm sc}$; $T_{\rm sc}$ has been scaled by a factor of 20 for clarity. (b), (c) Variation with pressure of the residual resistivity ρ_0 and the *A* coefficient extracted from a linear fitting to the $\rho(T^2)$ curves at the low-temperature limit. Inset of (a) shows the low-temperature $\rho(T)$ data at 8.1 GPa in the form of ρ versus $T^{1.5}$ [17].

根据以上数据, 我们绘制了 MnP 单晶的温度-压强相图.如图 7 (a) 所示, 外加高压可以逐渐抑 制双螺旋反铁磁序 (T_s) 和铁磁序 (T_c), 前者在约 1.4 GPa 完全消失, 后者在 2—3 GPa 转变为新的螺 旋反铁磁序 (T_m), 直到 $P_c \approx 8$ GPa 时完全消失; 同 时, 在 P_c 附近非常窄 (约1 GPa) 的压力区间观察到 $T_{sc} = 1$ K 的超导电性.同样地, MnP 的超导相图 与CrAs及前面提及的非常规超导体系非常相似, 特别是超导存在的压力区间很窄这一点与重费米 子超导体,例如CeIn₃和CePd₂Si₂相似^[3].不同之 处是,MnP的磁有序在高压下表现出更丰富的变 化,是目前研究的热点^[36-39].

不论MnP在高压下螺旋反铁磁序的具体形式 如何,超导电性只出现在Pc附近很窄的压力范围 表明反铁磁临界量子涨落与超导配对机理具有重 要联系. 如图7(a)的插图所示, 在 P_c 附近的正常 态电阻率确实表现出 $\rho(T) \propto T^{1.5}$ 的非费米液体行 为,与三维反铁磁量子临界点附近准粒子的非相干 散射给出的理论值符合[7]. 此外, 根据费米液体理 论对低温正常态电阻率进行零温极限的拟合分析, 表明电子有效质量m*/mo在Pc附近表现出非常显 著的增强,如图7(b)和图7(c)所示.由于在P。附 近观察到的非费米液体行为和电子有效质量的大 幅度提高均是反铁磁量子临界点的典型特征,这些 结果均表明MnP中高压诱导的超导电性很可能是 反铁磁临界涨落作为配对媒介的非常规机理.同 样, 电子能带结构计算表明 MnP 费米面附近的电 子态密度主要来源于 Mn-3d 电子 [40], 因此 MnP 成 为第一个锰基化合物超导体,这将启发人们去探索 更多的锰基非常规超导体.

5 FeSe单晶的高压研究^[18]

在铁基高温超导体的母体化合物中,随着温度 降低往往会发生四方-正交结构相变,造成旋转对 称性的破缺,形成电子向列序,而且在向列序发生 的同时或者稍低温度还会出现长程反铁磁序.通过 化学掺杂或者施加压力等调控手段将反铁磁序和 电子向列序抑制掉会诱导高温超导电性.因此,澄 清向列序、磁有序和超导电性的相互关联或竞争关 系是理解铁基非常规超导机理的关键^[41].

FeSe 是铁基超导体系中晶体结构最简单的 一员,但是却表现出诸多奇特反常的物理性质, 成为近年来的研究焦点.一方面,虽然 FeSe 在 $T_{\rm s} \approx 90$ K 也发生四方-正交结构相变^[42],但是与 其他铁基超导体系截然不同的是, FeSe 在向列相内 并没有形成长程反铁磁序^[43].目前,对 FeSe 非磁 基态的原因以及电子向列序到底是起源于自旋涨 落还是轨道序仍存在较大争议^[44].另一方面,无需 化学掺杂或施加高压, FeSe 在正交对称性的向列 相内就可以出现 $T_c \approx 9$ K的超导电性^[45].通过对 FeSe 单晶进行碱金属^[46],有机分子或其他离子插 层^[47]、施加高压^[48]、电场调控^[49]、或者在SrTiO₃ 衬底上生长单层 FeSe 薄膜^[50]等多种途径,都可以 大幅度提高其 T_c 至30—40 K以上,甚至达到液氮 温区^[51],从而进入高温超导行列.那么,FeSe 是如 何从低温超导体转变为高温超导的呢?

通过对 FeSe-基高温超导体电子结构的大量研 究表明电子掺杂是实现高温超导的关键^[49,52].但 是,目前已有的基于离子插层和掺杂、电场调控以 及单层膜等调控手段得到的实验结果并不能给出 高温超导与母体的电子向列序、甚至压力下出现 的磁有序之间的具体关系.对FeSe施加高压并没 有引入额外的电荷载流子,仍然可以实现近40K 的高温超导^[48];而且,高压µSR测试显示^[53,54], FeSe在约1 GPa下可以形成长程反铁磁序,并且 发现在P < 2.5 GPa时磁有序温度 $T_{\rm m}$ 与超导转 变温度Tc都随压力增加而升高,遗憾的是需要更 高的压力才能澄清T_m与T_c的具体关系^[55].因此, 我们利用活塞-圆筒和立方六面砧高压低温测量 装置,详细测试了FeSe单晶高压下的电阻率和交 流磁化率,绘制了完整的温度-压力相图,具体阐 明了电子向列序、高压诱导的磁有序和超导相之 间的相互竞争关系,揭示了高温超导是如何逐步 实现的.

图 8 (a) 给出了利用活塞-圆筒压腔测试的 0 $\leq P < 1.9$ GPa范围内的电阻率 $\rho(T)$. 常压 下, $\rho(T)$ 在电子向列序转变温度 $T_{\rm s} \approx 90$ K出现上 翘 (箭头所示), 然后在 $T_{\rm c} = 8.5$ K实现零电阻超导. 随着压力升高, $T_{\rm s}$ 逐渐向低温移动,P > 1.5 GPa 时降至50 K以下;同时, $\rho(T)$ 在 $T_{\rm m} \approx 20$ K出现 另一个上翘,与高压 μ SR观察到磁有序的温度接 近 ^[53,54],并随着压力升高逐步向高温移动.在此 压力区间, $T_{\rm c}$ 呈现非单调变化,1.89 GPa时升至约 15 K. 这些结果与已经报道的高压下的 μ SR^[53,54]、 电阻率^[55]等实验结果一致.

图 8 (b) 显示的是利用立方六面砧压腔测试的 1.8 $\leq P \leq 8.8$ GPa范围内的 $\rho(T)$,从中可以清晰 地跟踪 $T_{\rm m}$ 和 $T_{\rm c}$ 随压力完整的演化规律.如图 8 (b) 所示, P = 1.8 GPa的 $\rho(T)$ 数据与活塞-圆筒压腔 测试的结果类似,不过电阻率在 $T_{\rm m}$ 处的上翘更加 显著,这可能是由于六面砧压腔能提供更好的静水 压环境.随着压力升高, $T_{\rm m}$ 继续向高温移动,不过 电阻率在 $T_{\rm m}$ 处的上翘越来越弱,在 $P \ge 2.8$ GPa 时转变为下降的拐点,而且下降的幅度越来越大, 不过转变温度逐渐趋近饱和, P = 4.8 GPa时达 到45 K;在此压力区间, $T_{\rm c}$ 基本保持不变,维持在 约20 K附近. 然而,当压力从4.8升至5.8 GPa时, $\rho(T)$ 表现出较复杂的特征, $T_{\rm m}$ 降至约41 K,表现 为电阻率突降之前的拐点(对应d ρ /dT 曲线上的小 峰), $T_{\rm c}$ 跳至约28 K; 当P = 6.3 GPa 时, $\rho(T)$ 上 只能观察到超导转变, $T_{\rm c}^{\rm max}$ 达到38.5 K, 然后随 着压力升高缓慢降低, 8.8 GPa时降至 33.2 K. 当继续升高压力至约 12 GPa时, 四方 FeSe 发生结构 相变, 从层状结构转变为三维的正交结构 (空间群 *Pbnm*). 如图 8 (c) 所示, 此高压相不超导, ρ(T) 表 现出半导体型温度依赖关系, 且电阻率随着压力 的增加而升高. 另外, 我们还利用日本东京大学的 恒压型立方六面砧高压装置对气相传输法生长的 FeSe 单晶开展了高压电阻率测试, 得到非常一致的 结果, 如图 8 (d) 所示.



图 8 FeSe 单晶高压下的电阻率 $\rho(T)$ (a) 采用活塞 -圆筒压腔测试到 1.9 GPa; (b), (c) 采用中国科学院物理研究所的微型立方六 面砧压腔测试到 15 GPa; (d) 采用日本东京大学的恒压型立方六面砧压腔测试到 8 GPa; 不同颜色的箭头对应 $T_{\rm s}$, $T_{\rm m}$ 和 $T_{\rm c}$ ^[18] Fig. 8. Temperature dependence of resistivity $\rho(T)$ in FeSe single crystals under high pressure: (a) $\rho(T)$ curves below 100 K at different pressures up to 1.9 GPa measured in the self-clamped piston-cylinder cell; (b), (c) data up to 8.8 GPa and 15 GPa measured in the self-clamped cubic anvil cell in IOP CAS; (d) $\rho(T)$ curves below 200 K up to 8 GPa measured in the constant-loading cubic anvil cell in ISSP, Univ. Tokyo. Except for (c) the data are vertically shifted for clarity. The resistive anomalies at transition temperatures $T_{\rm s}$, $T_{\rm m}$, and $T_{\rm c}$ are indicated by the arrows ^[18].

为了进一步证实图8(b)中电阻率的上翘或下降对应于反铁磁序,特别是2.8 $\leq P \leq 4.8$ GPa之间电阻率的下降不是超导相变的起始点,我们还在每个压力下测试了不同磁场的 $\rho(T)$,如图9所示. 从P = 1.8 GPa的 $\rho(T)$ 曲线可以看出,随着磁场的增加, $T_{\rm m}$ 是不变的,而 $T_{\rm c}$ 逐渐向低温移动.当P = 2.8 GPa时,随着磁场的增加,零场时 $T_{\rm m}$ 处的电阻率下降逐渐变为上翘,而且 $T_{\rm m}$ 随磁场不变,证实零场时观察到的电阻率反常对应的是反铁磁序而非超导转变的起始.从P = 5.8 GPa时不同磁场下的 $\rho(T)$ 曲线上,我们也进一步确认电阻率在约38 K的突降对应于部分样品的超导转变, $T_{\rm m}$ 对应于电阻突降之前的拐点,如图9(d)中箭头所示.通过施加磁场压低 $T_{\rm c}$,我们在P = 6.3 GPa,H = 9 T 的 ρ(T) 曲线也可以看到反铁磁序的特征, 图 9 (i) 中箭头所示, 表明反铁磁序已降至超导转变以下. 此外, 我们还测试了高压下的交流磁化率, 超导抗 磁信号出现的温度与达到零电阻的温度 T_c 非常一 致^[18].

根据上述测试结果,我们绘制了FeSe单晶目 前最完整温度-压力相图.如图10所示,随着压力 升高,电子向列序温度 T_s 逐渐降低,1.5 GPa时降 到50 K以下,同时在 $T_m \approx 20$ K开始出现长程磁 有序,这表明向列序和反铁磁序之间存在竞争关 系.随着压力的继续增加, T_s 外推至2 GPa时将完 全消失,而 T_m 则逐渐升高,在约4.5 GPa时到达最 高的45 K,之后又逐渐降低,呈现出圆顶状 $T_m(P)$, 其两端分别外推至1 GPa和8 GPa附近.伴随着 压力下电子向列序的消失和磁有序的出现,超导转变温度 T_c 表现出一系列相应的特征变化:随着 T_s 的降低 T_c 首先升高,在约1 GPa附近达到一个局域极大值,然后逐渐降低,这对应于 T_m 开始出现的下临界压力,意味着磁有序会抑制超导;当 T_s 在2 GPa完全消失时, T_c 出现第一次台阶式跳跃,升至约20 K,表明电子向列序和超导之间也存在竞争关系;在 T_m 保持升高的2—5 GPa 压力区间, T_c 几乎保持不变,进一步表明反铁磁序和超导之间存在竞争关系;当压力升高到约6 GPa时, T_m 开始降低,同时 T_c 出现第二次台阶式跳跃,实现最高 $T_c^{max} = 38.5$ K的超导转变;之后, T_c 随着压力的增加而缓慢降低;最终,在约12 GPa时层状FeSe发生结构相变,转变为具有三维晶体结构的非超导

的六角 FeSe.

图 10 给出的温度-压力相图详细展示了 FeSe 单晶中电子向列序、磁有序和超导相之间的相互 竞争关系,具体揭示了 FeSe 单晶中的高温超导是 通过依次抑制电子向列序和反铁磁序而逐步实现 的.特别是,高温超导近邻长程磁有序与其他铁基 超导体系类似,而且磁有序消失的临界压力附近的 正常态电阻率表现出很好的线性温度依赖关系,见 图 8 (b),表明临界反铁磁涨落可能对实现高温超 导起重要作用.值得注意的是,FeSe 中磁有序温度 *T*_m和最高超导*T*_c非常接近,意味着磁有序和超导 配对之间具有非常相近的能量尺度,这与其他铁基 超导体系是不同的.



图 9 FeSe 单晶在高压和不同磁场下的低温 $\rho(T)$ 数据((a)—(d), (i)—(l))和相应的H-T相图((e)—(h), (m)—(p)),从图中可以看出随着磁场增加,磁有序温度 $T_{\rm m}$ 保持不变,而超导转变温度 $T_{\rm c}$ 逐渐降低^[18] Fig. 9. Effects of magnetic fields on the magnetic and superconducting transitions under different high pressures. The magnetic transition temperature $T_{\rm m}$ is field independent and marked by the green arrow (a)–(d)^[18].

037401 -- 10



图 10 FeSe 单晶的温度-压力相图, 其中 T_s, T_m, T_c 分 别代表电子向列序 (nematic)、长程磁有序 (SDW) 和超导 (SC) 转变温度^[18]

6 结论与展望

高压调控是实现磁性量子临界点、探索非常规 超导电性非常有效的研究手段.为了能够在较大的 压力范围开展高压研究,我们在中国科学院物理研 究所建立了国内第一台基于立方六面砧的大腔体 高压低温物性测量装置,实现了多重极端条件(最 高压强15 GPa,最低温度1.4 K和最强磁场9 T) 下的电输运和磁性测试,其三轴加压和样品浸泡在 液体传压介质中的方式能保证良好的静水压环境, 有利于获得材料本征的高压效应.此外,由于样品 空间相对较大,开发更多能够与立方六面砧高压装 置配合使用的物性测量技术,例如10 GPa以上的 高压核磁共振测量,是将来应着重发展的高压技术 方向.

借助于能提供较好静水压环境的立方六面 砧和活塞-圆筒高压低温物性测量装置,我们首 先对具有双螺旋反铁磁序的巡游电子磁体 CrAs 和 MnP 开展了详细的高压物性调控研究,分别在 $P_{\rm c} \approx 0.8$ GPa 和 8.0 GPa 抑制了它们的长程磁有 序,并在 $P_{\rm c}$ 附近观察到 $\rho \propto T^{1.5}$ 的非费米液体行 为和电子有效质量的显著提高,这些现象是反铁磁 量子临界点的典型特征.最重要的是,我们还在 $P_{\rm c}$ 附近首次观察到 $T_{\rm c} = 2$ K (CrAs)和1 K (MnP)的 超导电性,相继实现了铬基和锰基化合物超导体零 的突破.这两个发现打破了人们认为铬基和锰基化 合物不会出现超导这一普遍认识,从而启发人们探 索新型的铬基和锰基非常规超导体.新型准一维超 导体系 A₂Cr₃As₃ (A = K, Rb, Cs)的发现也表明 这一研究领域是很有潜力的.此外,这两个工作也 进一步印证了通过高压实现磁性量子临界点确实 是探索非常规超导体非常有效的手段.因此,非常 有必要对更多的巡游电子磁体开展系统深入的高 压调控研究,我们可以预期将会发现更多的有趣的 物理现象.

此外,对FeSe单晶的高压研究表明,高压还可 以大幅度提高非常规超导体的*T*_c,揭示多种电子序 之间的相互竞争关系.通过绘制FeSe单晶完整的 温度-压力相图,具体阐明了电子向列序、磁有序和 超导相之间的相互竞争关系,并揭示了FeSe单晶 中的高*T*_c是通过依次抑制电子向列序和磁有序而 逐步实现的.特别是FeSe的最高*T*_c出现在反铁磁 序消失的临界压力附近,且正常态电阻率呈现线性 温度依赖关系,表明临界反铁磁涨落与其高温超导 具有重要关联.这些现象与其他FeAs基高温超导 体系类似,有助于统一理解FeSe-和FeAs-基高温超 导的机理.

本文中的工作是作者在过去三年中与多位合作者共 同完成的.感谢中国科学院物理研究所雒建林研究员和 吴伟提出对CrAs进行高压研究并提供了高质量的CrAs和 MnP单晶样品;感谢中国科学院物理研究所的孙建平和叶 光洲同学开展的大量高压低温物性测量工作,特别是孙建 平同学在搭建立方六面砧装置过程中付出了大量努力.感 谢日本东京大学的Uwatoko教授在搭建立方六面砧高压测 量装置方面给予的大力帮助、Matsubayashi博士在利用对 顶砧压腔和稀释制冷机测量 MnP 极低温物性方面的帮助、 以及 Matsuura和 Shibauchi教授在利用恒压型六面砧压腔 测量气相传输 FeSe 单晶方面的合作.感谢美国橡树岭国家 实验室的闫加强博士和 Sales 博士提供了高质量的 FeSe 单 晶样品.最后,感谢中国科学院物理研究所和中组部"青年 千人计划"在搭建高压实验室时给予的经费支持.

参考文献

- [1] Coleman P, Schofield A J 2005 Nature 433 226
- [2] Sachdev S, Keimer B 2011 Phys. Today 64 29
- [3] Mathur N D, Grosche F M, Julian S R, Walker I R, Freye D M, Haselwimmer R K W, Lonzarich G G 1998 *Nature* 394 39
- [4] Norman M R 2011 Science **332** 196

Fig. 10. Temperature–pressure phase diagram of bulk FeSe, in which $T_{\rm s}$, $T_{\rm m}$, and $T_{\rm c}$ represent the transition temperatures for nematic order, long-range antiferro-magnetic order and the superconductivity ^[18].

- [5] Monthoux P, Pines D, Lonzarich G G 2007 Nature 450 1177
- [6] Gegenwart P, Si Q, Steglich F 2008 Nat. Phys. 4 186
- [7] Lohneysen H V, Rosch A, Vojta M, Wölfle P 2007 *Rev. Mod. Phys.* **79** 1015
- [8] Yu W, Aczel A A, Williams T J, Bud'ko S L, Ni N, Canfield P C, Luke G M 2009 Phys. Rev. B 79 020511
- [9] Matsubayashi K, Terai T, Zhou J S, Uwatoko Y 2014 *Rhys. Rev. B* 90 125126
- [10] Wang B S, Matsubayashi K, Cheng J G, Terashima T, Kihou K, Ishida S, Lee C H, Iyo A, Eisaki H, Uwatoko Y 2016 Phys. Rev. B 94 020502
- [11] Uwatoko Y 2002 Rev. High Pressure Sci. Technol. 12 306
- [12] Mori N, Takahashi H, Takeshita N 2004 High Pressure Res. 24 225
- [13] Cheng J G, Matsubayashi K, Nagasaki S, Hisada A, Hirayama T, Hedo M, Kagi H, Uwatoko Y 2014 *Rev. Sci. Instrum.* 85 093907
- [14] Mao H K, Bell P M 1981 Rev. Sci. Instrum. 52 615
- [15] Rotundu C R, Cuk T, Greene R L, Shen Z X, Hemley R J, Struzhkin V V 2013 *Rev. Sci. Instrum.* 84 063903
- [16] Wu W, Cheng J G, Matsubayashi K, Kong P P, Lin F K, Jin C Q, Wang N L, Uwatoko Y, Luo J L 2014 Nat. Commun. 5 5508
- [17] Cheng J G, Matsubayashi K, Wu W, Sun J P, Lin F K, Luo J L, Uwatoko Y 2015 Phys. Rev. Lett. 114 117001
- [18] Sun J P, Matsuura K, Ye G Z, Mizukami Y, Shimozawa M, Matsubayashi K, Yamashita M, Watashige T, Kasahara S, Matsuda Y, Yan J Q, Sales B C, Uwatoko Y, Cheng J G, Shibauchi T 2016 Nat. Commun. 7 12146
- [19] Mori N, Takahashi H, Miyane Y 1990 Kotai Butsuri 25 185
- [20] Uwatoko Y, Matsubayashi K, Aso N, Nishi M, Fujiwara T, Hedo M, Tabata S, Takagi K, Tado M, Kagi H 2008 *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 18 230
- [21] Matsubayashi K, Hisada A, Kawae T, Uwatoko Y 2012 Rev. High Pressure Sci. Technol. 22 206
- [22] Boller H, Kallel A 1971 Solid State Commun. 9 1699
- [23] Selte K, Kjekshus A, Jamison W E, Andresen A, Engebretsen J E 1971 Acta Chem. Scand. 25 1703
- [24] Watanabe H, Kazama N, Yamaguichi Y, Ohashi M 1969 J. Appl. Phys. 40 1128
- [25] Wu W, Zhang X D, Yin Z H, Zheng P, Wang N L, Luo J L 2010 Sci. China: Phys. Mech. Astron. 53 1207
- [26] Zavadskii E A, Sibarova I A 1980 Sov. Phys. JETP 51 542
- [27] Kotegawa H, Nakahara S, Akamatsu R, Tou H, Sugawara H, Harima H 2015 Phys. Rev. Lett. 114 117002
- [28] Ito T, Ido H, Motizuki K 2007 J. Magn. Magn. Mater. 310 558
- [29] Bao J K, Liu J Y, Ma C W, Meng Z H, Tang Z T, Sun Y L, Zhai H F, Jiang H, Bai H, Feng C M, Xu Z A, Cao G H 2015 Phys. Rev. X 5 011013
- [30] Tang Z T, Bao J K, Liu Y, Sun Y L, Ablimit A, Zhai H F, Jiang H, Feng C M, Xu Z A, Cao G H 2015 *Phys. Rev. B* 91 020506
- [31] Tang Z T, Bao J K, Wang Z, Bai H, Jiang H, Liu Y, Zhai H F, Feng C M, Xu Z A, Cao G H 2015 Sci. China: Mater. 58 16

- [32] Huber E E J, Ridgley H D 1964 Phys. Rev. 135 A1033
- [33] Felcher G P 1966 J. Appl. Phys. 37 1056
- [34] Takase A, Kasuya T 1980 J. Phys. Soc. Jpn. 48 430
- [35] Banus M D 1972 J. Solid State Chem. 4 391
- [36] Matsuda M, Ye F, Dissanayake S E, Cheng J G, Chi S, Ma J, Zhou H D, Yan J Q, Kasamatsu S, Sugino O, Kato T, Matsubayashi K, Okada T, Uwatoko Y 2016 *Phys. Rev. B* **93** 100405
- [37] Fan G Z, Zhao B, Wu W, Zheng P, Luo J L 2016 Sci. China: Phys. Mech. Astron. 59 657403
- [38] Khasanov R, Amato A, Bonfa P, Guguchia Z, Luetkens H, Morenzoni E, de Renzi R, Zhigadlo N D 2016 *Phys. Rev. B* 93 180509
- [39] Wang Y S, Feng Y J, Cheng J G, Wu W, Luo J L, Rosenbaum T F 2016 Nat. Commun. 7 13037
- [40] Yanase A, Hasegawa A 1980 J. Phys. C 13 1989
- [41] Davis J C, Lee D H 2013 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 110 17623
- [42] McQueen T M, Williams A J, Stephens P W, Tao J, Zhu Y, Ksenofontov V, Casper F, Felser C, Cava R J 2009 Phys. Rev. Lett. 103 057002
- [43] Imai T, Ahilan K, Ning F L, McQueen T M, Cava R J 2009 Phys. Rev. Lett. **102** 177005
- [44] Glasbrenner J K, Mazin I I, Jeschke H O, Hirschfeld P J, Fernandes R M, Valenti R 2015 Nat. Phys. 11 953
- [45] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, Chen T K, Huang T W, Wu P M, Lee Y C, Huang Y L, Chu Y Y, Yan D C, Wu M K 2008 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 105 14262
- [46] Guo J G, Jin S F, Wang G, Wang S C, Zhu K X, Zhou T T, He M, Chen X L 2010 Phys. Rev. B 82 180520
- [47] Burrard-Lucas M, Free D G, Sedlmaier S J, Wright J D, Cassidy S J, Hara Y, Corkett A J, Lancaster T, Baker P J, Blundell S J, Clarke S J 2012 Nat. Mater. 12 15
- [48] Medvedev S, McQueen T M, Troyan I A, Palasyuk T, Eremets M I, Cava R J, Naghavi S, Casper F, Ksenofontov V, Wortmann G, Felser C 2009 Nat. Mater. 8 630
- [49] Lei B, Cui J H, Xiang Z J, Shang C, Wang N Z, Ye G J, Luo X G, Wu T, Sun Z, Chen X H 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 077002
- [50] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [51] Ge J F, Liu Z L, Liu C H, Gao C L, Qian D, Xue Q K, Liu Y, Jia J F 2014 Nat. Mater. 14 285
- [52] Liu X, Zhao L, He S L, He J F, Liu D F, Mou D X, Shen B, Hu Y, Huang J W, Zhou X J 2015 J. Phys.: Condens. Mater. 27 183201
- [53] Bendele M, Amato A, Conder K, Elender M, Keller H, Klauss H H, Luetkens H, Pomjakushina E, Raselli A, Khasanov R 2010 Phys. Rev. Lett. 104 087003
- [54] Bendele M, Ichsanow A, Pashkeich Yu, Keller L, Strassle T, Gusev A, Pomjakushina E, Conder K, Khasanov R, Keller H 2012 *Phys. Rev. B* 85 064517
- [55] Terashiam T, Kikugawa N, Kasahara S, Watashige T, Shibauchi T, Matsuda Y, Wolf T, Bohmer A E, Hardy F, Meingast C, Lohneysen H V, Uji S 2015 J. Phys. Soc. Jpn. 84 063701

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Pressure-tuned magnetic quantum critical point and unconventional superconductivity^{*}

Cheng Jin-Guang[†]

(Key Laboratory of Extreme Conditions Physcis, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China) (Received 2 November 2016; revised manuscript received 19 November 2016)

Abstract

Magnetic quantum critical point (QCP) arises when a long-range magnetic order occurring at finite temperature can be suppressed to absolute zero temperature by using chemical substitutions or exerting high pressure. Exotic phenomena such as the non-Fermi-liquid behaviors or the unconventional superconductivity are frequently observed near the magnetic QCP. In comparison with chemical substitutions, the application of high pressure has some advantages in the sense that it introduces no chemical disorder and can approach the QCP in a very precise manner. In this article, our recent progress in exploring the unconventional superconductors in the vicinity of pressure-induced magnetic QCP is reviewed. By utilizing the piston-cylinder and cubic-anvil-cell apparatus that can maintain a relatively good hydrostatic pressure condition, we first investigated systematically the effect of pressure on the electrical transport properties of the helimagnetic CrAs and MnP. We discovered for the first time the emergence of superconductivity below $T_{\rm c} = 2$ K and 1 K near their pressure-induced magnetic QCPs at $P_{\rm c} \approx 0.8$ GPa and 8 GPa for CrAs and MnP, respectively. They represent the first superconductor among the Cr- and Mn-based compounds, and thus open a new avenue to searching novel superconductors in the Cr- and Mn-based systems. Then, we constructed the most comprehensive temperature-pressure phase diagram of FeSe single crystal based on detailed measurements of high-pressure resistivity and alternating current magnetic susceptibility. We uncovered a dome-shaped magnetic phase superseding the nematic order, and observed the sudden enhancement of superconductivity with $T_c^{\text{max}} = 38.5$ K accompanied with the suppression of magnetic order. Our results revealed explicitly the competing nature of nematic order, antiferromagnetic order, and superconductivity, and how the high- $T_{\rm c}$ superconductivity is achieved by suppressing the long-range antiferromagnetic order, suggesting the important role of antiferromagnetic spin fluctuations for the Cooper paring. These aforementioned results demonstrated that high pressure is an effective approach to exploring or investigating the anomalous phenomena of strongly correlated electronic systems by finely tuning the competing electronic orders.

Keywords: high-pressure measurements, magnetic quantum critical point, unconventional superconductivity, non-Fermi-liquid behaviors

PACS: 74.40.Kb, 74.25.Dw, 74.62.Fj, 74.70.Xa

DOI: 10.7498/aps.66.037401

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574377), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2014CB921500), and the Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB07020100).

[†] Corresponding author. E-mail: jgcheng@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society



复合超硬材料的高压合成与研究

刘银娟 贺端威 王培 唐明君 许超 王文丹 刘进 刘国端 寇自力

Syntheses and studies of superhard composites under high pressure

Liu Yin-Juan He Duan-Wei Wang Pei Tang Ming-Jun Xu Chao Wang Wen-Dan Liu Jin Liu Guo-Duan Kou Zi-Li

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 038103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.038103 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.038103 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

硼氢协同掺杂 lb 型金刚石大单晶的高温高压合成与电学性能研究

Synthesis and electrical properties study of Ib type diamond single crystal co-doped with boron and hydrogen under HPHT conditions

物理学报.2016, 65(11): 118103 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118103

高压熔渗生长法制备金刚石聚晶中碳的转化机制研究

Research on mechanism of carbon transformation in the preparation of polycrystalline diamond by melt infiltration and growth method under high pressures 物理学报.2016, 65(6): 068101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.068101

高温高压下氮氢协同掺杂对 {100} 晶面生长宝石级金刚石的影响

Effects of nitrogen and hydrogen co-doped on {100}-oriented single diamond under high temperature and high pressure

物理学报.2015, 64(22): 228101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.228101

温度对 lb 型和 lla 型金刚石大单晶 (100) 表面特征的影响

Effect of temperature on the (100) surface features of type Ib and type IIa large single crystal diamonds 物理学报.2015, 64(19): 198103 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198103

添加Fe(C5H5)2合成氢掺杂金刚石大单晶及其表征

Crystal growth and characterization of hydrogen-doped single diamond with Fe(C₅H₅)₂ additive 物理学报.2015, 64(12): 128101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.128101

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

复合超硬材料的高压合成与研究^{*}

刘银娟 贺端威† 王培 唐明君 许超 王文丹 刘进 刘国端 寇自力

(四川大学原子与分子物理研究所,高压科学与技术实验室,成都 610065)

(2016年10月24日收到; 2016年11月21日收到修改稿)

复合超硬材料作为一种性能优异的结构材料,被越来越广泛地应用于切削加工、油气钻探等领域.目前大部分复合超硬材料是通过高温高压方法制备.本文主要介绍了近年来复合超硬材料的高压合成与研究取得的成果和进展,重点包括纳米、亚微米、微米聚晶金刚石与立方氮化硼、立方相氮化硅-金刚石超硬复合材料以及金刚石-立方氮化硼超硬合金(复合)材料等,这些新型的复合超硬材料已经被成功合成,各种性能检测表明这些复合超硬材料的硬度、热稳定性等主要性能已明显超越传统超硬材料,可成为有广阔应用前景的新一代复合超硬材料.文中还介绍了近些年研究复合超硬材料出现的一些新的思路、方法与途径,并对复合超硬材料的进一步研究做出了展望.

关键词:复合超硬材料,高温高压,金刚石,立方氮化硼 PACS: 81.05.ug, 61.50.Ks, 62.50.-p, 81.05.Je

DOI: 10.7498/aps.66.038103

1引言

通常维氏硬度高于40 GPa的材料被定义为超 硬材料.复合超硬材料由于其极高的硬度、良好的 热稳定性以及耐磨性, 被广泛地应用于采矿、油气 开采、地质钻探以及各种材料的切、削和磨等方面. 金刚石和立方氮化硼是我们熟知的超硬材料, 金刚 石因其碳原子核外电子经过sp³杂化之后形成高原 子密度和强共价键的立方结构而具有已知材料中 最高的硬度(维氏硬度约为70-100 GPa) 以及其 他一些优越性能^[1], 如高体弹模量、高熔点、高热 导率等,但其热稳定性和化学惰性差,空气氛围下 600°C开始氧化,并且易与铁族类合金发生化学反 应,所以不能高速切削钢铁类材料[1-25];立方氮化 硼(cBN)拥有优良的热稳定性和化学惰性,能够高 速切削钢铁类材料,但其维氏硬度仅有金刚石的一 半.因此,研究者们非常渴望制备出兼具高硬度、高 热稳定性、高断裂韧性等优异性能的新型复合超硬 材料.

长期以来,科学家们对材料的硬度及构成规 律进行了系统的探索研究.一方面,科学家们发现 B, C, N, O等轻元素因具有较小的原子半径和极 强的相互键合能力,极易形成强共价键和高原子密 度的三维网状致密结构,从而能够最大程度地抵抗 外界的剪切和压缩.因此,研究者致力于在轻元素 体系中寻找制备超硬材料,如B6O及其复合材料 B_6O-B_4C , BC_2N , BC_5 等新型复合超硬材料的成 功制备^[4-21].另一方面,根据量子限制效应和霍 尔-佩奇尺寸效应,研究者们通过不断地减小烧结 晶粒的尺寸来提高复合超硬材料的各种性能,如纳 米聚晶金刚石^[26]、纳米聚晶立方氮化硼^[27]、纳米 孪晶金刚石^[28]和纳米孪晶立方氮化硼等^[29]材料 的合成与应用. 近期, 通过金刚石和立方氮化硼合 成了新型超硬材料"金刚石-立方氮化硼合金",兼 具金刚石和立方氮化硼的优异性能^[20],以及高性 能亚微米立方氮化硼块体材料的合成^[24],开辟了 制备复合超硬材料的新途径.

本文主要介绍纳米、亚微米、微米聚晶金刚石 和立方氮化硼,立方相氮化硅-金刚石超硬复合材

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 51472171, 11427810)资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: <u>duanweihe@scu.edu.cn</u>

^{© 2017} 中国物理学会 Chinese Physical Society

料以及金刚石-立方氮化硼超硬合金等(复合)材料的研究进展以及应用前景.

2 复合超硬材料研究的发展历程

20世纪50年代,美国GE公司通过高温高压方 法成功合成金刚石和立方氮化硼,并且先后公布了 宝石级金刚石成功合成和温度梯度法生长金刚石 大单晶的详细工艺.随后,中国、德国、前苏联、日本 等国家相继研制出自己的第一颗金刚石和立方氮 化硼,并在工业应用领域大力推广^[30].而单晶金刚 石和立方氮化硼一方面尺寸较小难以应用在切削 加工上,另一方面受晶体解理面的影响,加工效果 不理想.所以工业上应用复合超硬材料,例如聚晶 金刚石 (PCD)、聚晶金刚石复合片 (PDC)、聚晶立 方氮化硼 (PcBN)等来作为加工材料,并且复合超 硬材料各向同性,韧性好,被广泛地应用在切削加 工、地质钻探勘查、采矿和隧道挖掘、石油和天然气 开采等领域.

一般超硬材料纯相烧结成型难度比较大,条件 苛刻(一般需要2000°C和7.7 GPa以上). 由于过 去实验技术的限制,通常工业上在烧结金刚石和立 方氮化硼时,都要添加触媒或者黏结剂[31].一方 面,添加触媒或者黏结剂有利于降低烧结条件,另 一方面,一定量黏结剂的存在可以提高金刚石和 立方氮化硼的抗冲击性和热稳定性,研究者们可 以通过选择不同的黏结剂和含量来控制金刚石和 立方化硼复合材料的一些性能. 如在烧结金刚石 时,用硅作为黏结剂可以有效地提高PDC的热稳 定性,用钴作为黏结剂可以使PDC具有较高的耐 磨性;用金属作黏结剂的高cBN 含量的PcBN一般 韧性和导热性好,用陶瓷作黏结剂的低cBN含量的 PcBN 具有较高的耐高温磨损和较强的抗化学磨损 优点.因此,可以根据加工材料的要求选择不同黏 结剂和含量的复合招硬材料.

随着高压科学与技术的发展,如多级增压装置的应用,推动了复合超硬材料的发展,同时复合超硬材料的发展又推动了高压技术的发展,如使用聚晶金刚石作为二级顶锤可获得80 GPa的压力^[32],使用纳米聚晶金刚石作为末级顶锤可以获得125 GPa的压力^[33].目前的大腔体压力温度完全满足复合超硬材料的烧结条件,因此,在近些年出现了许多新型的复合超硬材料,如同质多型聚晶纳米氮化硼^[27]、纳米孪晶立方氮化硼^[29]、亚微

米级立方氮化硼^[24]和金刚石-立方氮化硼合金^[20] 等.为了检测样品的各种性能以及工业应用,在 提高压力的同时,不断扩大样品的尺寸也是复合 超硬材料研究的重点,如2003年《Nature》报道了 Irifune等^[34]利用Kawai型大腔体静高压装置成功 合成了直径1mm的透明无色纳米聚晶金刚石,经 过近十年的改进,Irifune将聚晶金刚石的尺寸由毫 米量级增大到厘米量级^[35].具有超高硬度和各向 同性等优点的厘米量级的纳米聚晶金刚石已实现 了工业应用,而这样的进步正是来自于静高压装置 腔体的不断扩大以及压力的提升.因此,复合超硬 材料的研究与高压技术的研究是相辅相成的.

我国复合超硬材料的研究和生产起步于20世纪60年代.1963年,我国成功合成出第一颗国产人造金刚石^[30],1966年,成功合成出第一颗国产立方氮化硼并于1969年正式投入工业生产^[30].研究方法有高温高压法、温度梯度法、气相沉积法等.如近期,利用高温高压合成的新型超硬材料"金刚石-立方氮化硼合金"^[20]和纳米孪晶立方氮化硼^[29],利用温度梯度法研究触媒高度对烧结金刚石温度的影响^[36],铁镍合金对合成金刚石质量的影响^[37-39]以及二氧化碳氛围对气相沉积法合成金刚石的影响等^[40].

我国复合超硬材料的研究和生产,主要是通 过我国自主研发的铰链式六面顶压机设备进行的. 长期以来国内大腔体静高压装置产生的压力不足 10 GPa. 直到2007年,本文作者所在课题组将8个 截角立方体二级增压装置和铰链式六面顶压机相 结合,形成二级6-8型大腔体静高压装置,并在此 基础上对国内外常用的组装进行了针对性的改进, 将其应用于二级6-8型六面顶压机,产生高温高压 极端环境,达到了近10 GPa的超高压力^[41].西南 交通大学洪时明研究小组[42]于2009年设计了基 于三柱式两面顶压机的2-6-8型大腔体静高压装置 并产生了约12 GPa的压力. 本文作者所在课题组 通过不断改进内部组装方式,利用碳化钨作为增压 装置,压力可达18 GPa,随后利用该装置成功制备 出纳米聚晶金刚石、立方相氮化硅以及B-C-N固 溶体等复合超硬材料. 鉴于碳化钨硬度的限制, 在 二级 6-8 型二级增压装置中无法获得超过 25 GPa 的高压力, 迫切需要对末级压砧的材料进行研究 改进,以获得超高压力^[43]. 2012年,本文作者所在 课题组使用烧结金刚石作为二级顶锤成功标定了

5.5/1.5组装的35 GPa的超高压力,扩展了国内大 腔体静高压装置的压力产生范围.目前国内一级 装置压力可达12 GPa,二级装置压力可达35 GPa. 通过在6×2500 T铰链式六面顶压机进行二级集 成,本课题组于2014年设计出具有压力发生效率 高,样品腔体达到厘米量级36/20(正八面体传压介 质边长/末级压截角边长,单位:mm)的组装,促进 国内复合超硬材料的研究.同年,利用该组装合成 出样品尺寸达厘米级的聚晶金刚石块体材料.

3 复合超硬材料的高压合成研究与 应用

3.1 纳米聚晶金刚石的高温高压研究

金刚石拥有各种优异的性能,例如高热导率 (33.2 W/cm·K)、高熔点(3730°C)、高体弹模量 (442 GPa)、高硬度(70—100 GPa)等^[1-19],而被广 泛地应用于各种领域.然而金刚石化学和热稳定 性差,难以加工铁族及其合金材料,其制备的压砧 在外加热条件下压腔内部温度只能到600°C左右, 因此限制了其在高速切削铁系材料的发展.单晶金 刚石尺寸小、性能各向异性,工业上常用的是聚晶 金刚石,但聚晶金刚石的硬度较低,制约着金刚石 系列材料的应用^[1,34,44-57],所以工业上迫切需要 制备拥有化学稳定性优于金刚石、硬度与单晶金刚 石相当甚至超越金刚石的新型复合超硬材料.

从1963年, Bundy^[58]开始利用大腔体静高压 技术在静高压条件下通过快速加热方法或者通过 石墨棒电阻加热研究在没有催化剂或者触媒的情 况下石墨直接转换为金刚石,后来一些研究者还 利用激光加热原位金刚石压砧研究石墨的直接转 变^[59-61]. 但是由于当时实验条件的限制,所能 达到的压力较低, 高温持续时间太短, 得到的样 品残留有大量的石墨. 直到2003年, 爱媛大学的 Iirfune等在《Nature》杂志上报道了在高温高压下 石墨直接转化合成直径为1 mm, 厚度为0.3 mm 左右的透明聚晶金刚石^[34,46],因为样品晶粒尺寸 只有10-50 nm,因而称之为纳米聚晶金刚石材料 (NPD)^[34,47]. 这在科学界引起了强烈反响^[62]. 这 种纳米聚晶金刚石物相单一,结构均匀,晶粒尺寸 为10-50 nm,不仅具备高致密度、高硬度、高热稳 定性等特点,而且具有很高的断裂韧性、各向同性 和耐磨性,并可加工成各种形状等^[63,64].努普硬度

测试透明的NPD样品的硬度为110—140 GPa,达 到甚至超越了单晶金刚石的硬度. 更重要的是, 单 晶金刚石各向异性,而纳米聚晶金刚石材料由金刚 石晶粒之间形成的高强度金刚石-金刚石键连接而 成的,在宏观物理性能方面表现出各向同性,因而 在样品的各个方向力学性质都很均匀. 此外, 纳米 聚晶金刚石拥有优良的高温抗弯强度,相比普通金 刚石加工材料,纳米聚晶金刚石用于脆硬材料的精 细加工效果也非常理想^[65-68]. 2003 年, 日本爱媛 大学合成出的纳米聚晶金刚石样品直径只有1 mm 左右,研究人员对合成装置如一级加压装置以及 二级合成腔体进行设计和不断改进之后, 2006 年 可以合成出3 mm 直径的纳米聚晶金刚石材料.更 大吨位一级加压装置的安装, 使得 Irifune 小组在 2010年能够合成出10 mm 左右的纳米聚晶金刚石 样品,并能够稳定地进行大批量的生产^[35].目前 Irifune研究小组可以合成出直径和高均在10 mm 以上的纳米聚晶金刚石圆柱, 与其合作的住友电工 公司已经大批量生产纳米聚晶金刚石块体材料,并 已制成刀具投入市场[69].

纳米聚晶金刚石的出现有效地推动了高压科 学与技术的进步与发展.如Nakamoto等^[70]首次 利用纳米聚晶金刚石作为对顶砧装置压砧材料,产 生了高达210 GPa 的超高压. 随后Okuchi 等^[71] 利用纳米聚晶金刚石作为大腔体对顶砧装置压砧 材料,在保持样品体积高于0.1 mm³立方毫米的情 况下,装置的最高压力达到14 GPa. 最近,德国拜 罗伊特大学地学研究中心[72]将合成的纳米聚晶金 刚石半球作为金刚石压砧装置的二级顶砧材料,将 金刚石压砧装置的最高压力提升至600 GPa以上, 打破了由天然金刚石单晶作为顶砧材料制作的对 顶砧装置长期保持的550 GPa的记录.此外,纳米 聚晶金刚石可以加工成任意形状,如球形、立方体、 锥体等^[73]. Kunimoto等^[74]将纳米聚晶金刚石作 为6-8-2型大腔体静高压装置的三级压砧材料,获 得了125 GPa的压力,目前是大腔体静高压的最高 记录.

纳米聚晶金刚石材料的优良性能及潜在的应 用价值,吸引了世界各国相关研究单位的继续研 究.目前世界上多个国家在试图合成这种材料,但 只有日本爱媛大学地球动力学研究中心真正掌握 相关技术并能大规模生产纳米聚晶金刚石.人们 研究了不同碳源,如石墨^[34,75]、无定形碳^[76]、炭

黑^[76],碳纳米管^[61],C₆₀^[77]等在高温高压下直接 转变生成纳米聚晶金刚石,并对纳米聚晶金刚石 的微观结构^[34,75]、碳源的转变机理、材料的增硬 机理等方面进行了初步研究^[44,45]. 如德国拜罗伊 特大学地学研究所的研究人员利用C60作为碳源, 在高温高压下合成出金刚石纳米棒聚合材料[77,78]. Tanigaki 等^[79]利用石墨碳直接转变合成出纳米孪 晶聚晶金刚石材料. 相关研究小组对石墨及无定形 碳在高温超高压极端条件下直接转变生成纳米聚 晶金刚石的转变机理也有报道^[34,75]. 但是主要从 结构分析的角度出发, 唯相地分析了碳源转变生成 金刚石的转变机理,过程和相关结构的形成、相关 过程的热力学和动力学分析还未涉及,同时,对于 碳源直接转变需要极端温压条件的原因、纳米聚晶 金刚石的形成机理且具备优良性能的原因等方面, 都还没有完整的物理解释^[48].

2013年,本文作者所在课题组通过采用高能球 磨的石墨和结晶度良好的石墨作为碳源在高温高 压下系统地研究了纳米聚晶金刚石合成的热动力 学过程^[48,56,57],利用自行设计的基于国产铰链式 六面顶压机的二级增压装置,在国内首次合成了纳 米聚晶金刚石块体材料,并在压力16 GPa、温度 2500°C的条件下成功合成了透明的纳米聚晶金刚 石,图1所示是合成的纳米聚晶金刚石的光学照片.



图 1 NPD 的光学照片^[48] Fig. 1. The optic photo of NPD^[48].

本课题组讨论了高能球磨、真空高温处理、温度等因素对纳米聚晶金刚石合成的影响,发现高能 球磨过程明显细化了石墨晶粒、破坏了石墨的典型 片状结构,改善了颗粒分布均匀性,如图2样品的 微观形貌包括致密均匀的金刚石颗粒^[48],合成的 纳米聚晶金刚石样品硬度与天然金刚石单晶硬度 相当.除此之外,高能球磨提高了初始粉末活性, 在合成压力为16 GPa 时可降低约400°C的合成 温度,使得纳米聚晶金刚石可以在较低温度下直接转变合成.因此,对晶体石墨进行高能球磨预处理可有效降低纳米聚晶金刚石的合成难度和相应的成本.



图 2 经高能球磨后的石墨在 16 GPa/2300 °C 条件处理 所得样品的扫描电镜照片^[48]

Fig. 2. The scanning electron microscope picture of sample sintered at 16 GPa and 2300 $\,^{\circ}\mathrm{C}\,^{[48]}.$

同时,本课题组系统地研究了晶体石墨转变生成纳米聚晶金刚石的转变区间^[48],如图3所示.发现石墨直接转变生成金刚石有压力极低点,对应合成纳米聚晶金刚石的温度只能取有限温度点.随着压力的升高,石墨转变生成金刚石的最低温度将降低,与此同时,对应的合成温度区间也将不断拓展^[34,47,56,77,80–83].



图 3 石墨金刚石稳定区及纳米聚晶金刚石形成区间 图 [34,47,56,77,80-83]

Fig. 3. The stable region of graphite and diamond, and the formation region of Nano-polycrystalline diamond [34,47,56,77,80–83].

随后,本课题组利用纳米金刚石作为初始材 料直接在高温高压下烧结以制备纳米聚晶金刚石, 图4是批量烧结的纳米聚晶金刚石样品抛光后的 光学照片,其样品硬度与加载力的函数如图5所示, 这些NPD 在3 kg 加载力下仍然有 100 GPa 的维氏 硬度, 最终的渐进硬度也达到 86 GPa^[48,56,57].



图 4 批量烧结的纳米金刚石聚晶样品抛光后的光学照片^[48]





图 5 在 18 GPa/2300 °C条件下烧结爆轰纳米金刚石所得 样品的维氏硬度与加载力的关系^[48]

Fig. 5. Vicker hardness of samples sintered nano-diamond at 18 GPa and 2300 $^{\circ}$ C with different applied load ^[48].

最后,还对金刚石微粉在超高压高温下的烧结 行为进行了研究,发现金刚石微粉在高温高压烧 结实验的整个过程中, 金刚石晶粒将经历破碎-形 变-烧结等几个阶段,而压力在其烧结过程中起到 重要的作用^[48]. 当烧结压力为10 GPa时, 样品中 金刚石颗粒出现大面积破碎的现象,得到针状、条 状以及许多不规则结构的金刚石碎片. 金刚石颗 粒的破碎可以填充样品中的空隙,起到提高样品致 密度的作用,但10 GPa的压力不足以使金刚石颗 粒全部碎裂,仍然存在大尺寸的颗粒,当压力升高 到15 GPa时,样品中的金刚石颗粒几乎全部碎裂, 得到粒度在1 µm 甚至纳米级大小的金刚石颗粒, 15 GPa的压力下能够得到较高致密度的样品,因 而可以得到成型较好的样品. 当压力为18 GPa时, 样品中的金刚石颗粒将充分破碎成纳米级颗粒,使 得烧结样品能够充分地致密,纳米颗粒更容易烧 结,在烧结中可以得到成型很好的烧结样品.因而 这种通过直接烧结金刚石微粉来获得纳米聚晶金

刚石的方法为合成高性能纳米聚晶金刚石材料提供了一条有效途径.

燕山大学田永君教授课题组^[26,28]利用洋葱状的纳米碳作为初始材料,在高温高压下合成了孪晶厚度为5 nm的纳米孪晶金刚石,并发现其中有单斜相金刚石与纳米孪晶金刚石.纳米孪晶金刚石的维氏硬度和热稳定性也优于天然金刚石,并且能够同时在硬度和断裂韧度性能上取得突破,一方面与晶体中普遍存在的纳米孪晶微结构密切相关^[84,85],另一方面霍尔-佩奇效应和纳米尺寸量子局域效应使超细纳米孪晶表面硬化加强^[26,28],同时沿着密集的孪晶晶界分布区域的位错滑移提高了样品的断裂韧度.通过控制在共价键材料中形成纳米孪晶,可以打破以前认为高硬度就意味着材料只能具有低的断裂韧度的固有定律^[26,28].

国内研究者对纳米聚晶金刚石的研究取得了 一定的成果和进步,目前国内合成NPD样品的直 径可达3 mm左右,性能上可以与爱媛大学地学研 究中心的同类样品媲美.随着大腔体压机的不断改 造以及二级腔体体积的研发,国内大尺寸NPD样 品的合成指日可待^[86].

3.2 聚晶立方氮化硼的高温高压研究

类似于金刚石系列材料, 1957年, 美国通用电 气公司的Wentorf等^[87,88]在高温高压下合成出了 cBN. cBN拥有优良的热稳定性, 其热稳定性在空 气氛围中可达1100°C左右, 以及较高的硬度、大 的弹性模量、断裂韧度和高熔点, 而且它能够有效 车削铁族类材料, 弥补了金刚石材料不能切削铁族 合金的缺陷; 然而 cBN 又不能完全取代金刚石^[27], 因为它的硬度约约金刚石的一半, 其车削效率严重 受限. 所以研究者希望能够通过各种方法在不降低 其热稳定的基础上, 利用不同种类的初始材料或者 前驱体合成立方氮化硼或聚晶立方氮化硼, 以期提 高其硬度, 有效增加其车削效率.

为了提高 PcBN 材料的硬度, 研究者们尝试了 许多方法, 根据霍尔-佩奇效应(晶粒尺寸越小, 其 强度越大), 利用纳米尺寸的 cBN 为初始材料烧结 制备的 PcBN 材料, 其硬度得到显著提高^[84,85,89]. 例如, Dubrovinskaia 等^[27] 报道了优异性能的超 硬致密的同质多型纳米聚晶氮化硼复合材料的合 成, 结果显示相比于单晶 cBN, 其硬度增加了一 倍, 其硬度成倍增加主要是由于量子限制效应和 霍尔-佩奇尺寸效应的双重作用[84,85]. 超高压力 和温度下晶粒尺寸急速减小到14 nm以及同时生 成的纳米级和亚微纳米级的致密相的六方氮化硼 和立方氮化硼,最终导致了这种复合材料机械性 能的倍增,其硬度高达85 (±2.5) GPa. 而且同质 多型纳米聚晶氮化硼复合材料还拥有高断裂韧度 $(K1C = 15 \text{ MPa·m}^{1/2})$ 和耐磨系数(WH = 11). 要想得到更小晶粒尺寸的立方氮化硼材料,应该 尽量降低合成温度,在18 GPa下多晶型前驱氮化 硼完全转变为立方氮化硼,但是却没有形成纳米 结构的立方氮化硼. 所以在更高的压力下, 更应该 降低温度去合成纳米结构的cBN,因为在更高的压 力下更利于提供前驱体转变的驱动力和成核的环 境,而且还能使得晶粒扩散迟滞.按照这样的思路, Solozhenko等^[53]在更高的压力下(20 GPa)把温度 降低到了1500°C来合成纳米立方氮化硼,样品的 维氏硬度相比于传统的微米晶cBN(40-50 GPa) 增加了近一倍,这主要是尺寸效应限制了位错的延 伸引起的. 最近, 燕山大学田永君小组利用一种具 有天然折叠BN层和层错堆垛形成洋葱网结构的 纳米BN前驱体在高温高压下合成超硬纳米孪晶 cBN^[29],样品微结构主要由平均厚度为3.8 nm的 孪晶区域构成,在0.5 kg的加载力下,其维氏硬度 高于100 GPa, 如图6, 热稳定性接近1294 °C^[29], 断裂韧度大于12 MPa·m^{1/2},超过了商业用碳化钨 硬质合金的断裂韧度约10 MPa·m^{1/2 [90]},并发现 纳米孪晶cBN的硬化伴随着纳米孪晶的厚度减小 而增加.

除了利用纳米结构的先驱体烧结 PcBN 材料 来提高其硬度,本文作者所在课题组利用亚微米 级的立方氮化硼作为初始材料在压力8 GPa、不 同温度条件下探索了亚微米级立方氮化硼的无 黏结剂烧结^[24].其在8 GPa/2000 °C条件下合 成的亚微米结构的聚晶立方氮化硼,当加载力为 2.94 N时,样品的维氏硬度高达112 (±3) GPa^[24], 高于纳米孪晶立方氮化硼在相同加载力下的硬度 (102 GPa)^[60],其硬度可与单晶金刚石相媲美,断 裂韧度是单晶立方氮化硼的5倍,而且具有较高的 热稳定性能^[24].与上述合成的纳米结构的立方氮 化硼复合材料相比较,在较低的温度压力条件下, 利用亚微米级的立方氮化硼也可以合成兼具优良 机械性能和高热稳定性能的聚晶立方氮化硼,制 备的大尺寸样品和较低温度压力条件更有利于工 业化生产和应用. 图7是烧结亚微米聚晶立方氮 化硼抛光后的光学照片, 其直径达6.5 mm, 厚度 为4 mm, 可以加工成工业用切削刀具^[24] 而被实际 应用.



图 6 纳米孪晶 cBN 的维氏硬度与加载力的函数关系式^[29] Fig. 6. The Vicker hardness of nt-cBN sample as a function of applied load^[29].



图 7 8 GPa, 2000 °C条件下合成的亚微米 PcBN 的光 学照片^[24]

Fig. 7. Optical microscopic image of a sm-cBN sample sintered at 8 GPa and 2000 $^{\circ}$ C (about 6.5 mm in diameter and 4 mm thick) ^[24].

亚微米级聚晶立方氮化硼的晶粒尺寸约在 200—500 nm,处于亚微米尺寸,在晶粒之间有孪晶 区域和堆垛层错,如图 8 (a)—(c)所示.样品晶粒中 的堆垛层错或者孪晶区域处于纳米尺寸,即亚微米 聚晶立方氮化硼沿着垂直于孪晶区域和堆垛层错 方向被分割成了密集的纳米区域,类同于纳米孪晶 立方氮化硼的微结构^[29].亚微米聚晶立方氮化硼 样品在更大加载力下的渐进硬度为 75(3) GPa,此 硬度值高于单晶 cBN 的硬度 (约 50 GPa),已进入 单晶金刚石的硬度区间 (60—120 GPa),如图 9 (a). 样品在空气氛围中的热重分析显示,其热稳定性为 1325 °C,高于单晶的立方氮化硼 (1100 °C)和纳米 聚晶立方氮化硼 (1190 °C) 的热稳定性,如图 9 (b) 图所示.



图 8 (a) 8 GPa/2000 °C 条件下合成的亚微米 cBN 的透射电子显微镜图谱; (b) 8 GPa/2000 °C 条件下合成的 亚微米 cBN 的透射电子显微镜图谱显示孪晶区; (c) 8 GPa/2000 °C 条件下合成的亚微米 cBN 的高分辨透射电子 显微镜图谱 ^[24]

Fig. 8. Transmission electron microscopy (TEM) characterization of the sample sintered at 8 GPa and 2000 °C: (a) Low-magnification TEM image of the sm-cBN sample; (b) TEM image of substructure in a submicron grain; (c) high-resolution TEM image of a sm-cBN, inset: the corresponding selected area electron diffraction pattern ^[24].



图 9 (a) 8 GPa/2000 °C 条件下合成的亚微米 cBN 的 维氏硬度对加载的函数; (b) 8 GPa/2000 °C 条件下合成 的亚微米 cBN 的热重分析 ^[24]

Fig. 9. Properties of a sample sintered at 8 GPa and 2000 °C: (a) Vickers hardness as a function of applied load force, inset: an optical micrograph of the Vickers indentation with cracks produced at a load of 49 N; (b) the thermogravimetric curve for sm-cBN sample. Inset: table showing oxidation temperatures of different cBN samples ^[24].

由亚微米聚晶立方氮化硼和工业用 PcBN 车 削工业淬硬钢效果可知^[24],如图 10 所示,两者车 削淬硬钢的效率都很高,但是随着切削时间的推 移,亚微米聚晶立方氮化硼的后刀面磨损最大宽度 一直小于 PcBN 的磨损宽度,当车削 25 min 后,亚 微米聚晶立方氮化硼刀具后刀面的磨损缓慢增加, 而工业用 PcBN 则快速增加,所以亚微米聚晶立方 氮化硼材料在干式车削淬硬钢铁族类材料方面具 有明显优势,而且这些亚微米聚晶立方氮化硼材料 合成条件较低,所以具有工业应用的潜力.



图 10 8 GPa/2000 °C 条件下合成的亚微米 cBN 的车 削淬硬钢测试 ^[24]

Fig. 10. The width of wear on the as prepared sm-cBN sample and commercial cBN as functions of cutting time. Inset: photographs of the sm-cBN samples at a cutting time of 25 min $^{[24]}$.

利用不同的前驱体,例如热解石墨相氮化硼、 洋葱状氮化硼、亚微米立方氮化硼等合成的具有纳 米、纳米孪晶以及亚微米孪晶结构的立方氮化硼类 复合超硬材料,在保持立方氮化硼优异热稳定性能 的同时,又有效地提高了其硬度,这些材料的硬度 基本都在70 GPa以上,因此为未来复合超硬材料 的合成研究指明了方向,并为此类材料在工业领域 的应用打下了基础.

除了利用不同种类的前驱体烧结聚晶立方氮 化硼材料,研究者们还通过改变组装方式来烧结聚 晶立方氮化硼材料.通常情况下,一般先将cBN和 触媒或黏结剂均匀混合,然后进行高温高压烧结. 然而,此种混合法在高压烧结过程中会出现初始材 料配比难把握、混料不均而导致的机械性能降低 等问题.因此有研究者们通过改变组装方式来提 高复合超硬材料的硬度、热稳定性等主要性能,如 Hibbs和Wentorf^[91]在高温高压条件下利用基体 中的Al和Co烧结PcBN复合片,当温度达到Al和 Co的熔点,基体中Al-Co就会扩散到cBN层,从而 制备出了cBN含量较高的PcBN刀具材料. Rong 和Yano^[92]也发现Co扩散进cBN层有助于cBN的 致密化.基于以上启发,本文作者所在课题组通过 利用混合法和溶渗法对比烧结聚集立方氮化硼的 实验发现:在高温高压烧结过程中,利用熔渗组装 方法cBN颗粒间更容易出现直接键合,如图11,高 压熔渗法有利于高温高压条件下 cBN 晶粒变形和



图 11 利用熔渗组装方法在压力 5.5 GPa、温度 1500 °C条件下烧结的样品的 (a) 扫描电子显微镜分析图和 (b) 金 相分析图 ^[93]





图 12 (a) 利用熔渗组装在压力 5.5 GPa, 温度 1500 °C 条件下烧结的样品采用不同的加载力 (4.9, 9.8, 29.4, 49 和 98 N) 测量的维氏硬度; (b) 利用熔渗组装在压力 5.5 GPa、温度 1500 °C 条件下烧结的样品的差热分析图; (c) 制备的样品的光学 图; (d) 利用熔渗组装在压力 5.5 GPa、温度 1500 °C 条件下烧结的样品加工成 PcBN 刀具图 ^[93]

Fig. 12. (a) Vickers hardness of the samples sintered at 5.5 GPa and 1500 $^{\circ}$ C with a applied load of (4.9, 9.8, 29.4, 49, and 98 N); (b) the differential scanning calorimetry analysis of the sample sintered at 5.5 GPa and 1500 $^{\circ}$ C by layer-by-layer assembly method; optical pictures show the (c) as-recovered sample and (d) the cutting tools processed form the sample sintered at 5.5 GPa and 1500 $^{\circ}$ C by layer-by-layer assembly method [93].

晶粒间孔隙闭合^[93],同时在cBN 晶粒相互挤压处 形成局部高应力区,从而在黏结剂渗入到cBN层 时促使cBN颗粒之间的键合.利用高压溶渗法 制备出维氏硬度超过40 GPa的cBN-Si复合超硬 材料^[93],如图12(a),维氏硬度达到cBN单晶硬度 (45—50 GPa)的80%以上,而通常烧结的PcBN维 氏硬度只有35 GPa 左右;如图12(b),其热稳定性 可达1300°C;并且制备的样品尺寸直径和高度均 高于5 mm,如图12(c),足够加工成工业用切削工 具;图12(d)是加工成的刀具实物图.切削性能测 试结果显示,利用高压溶渗法制备的cBN-Si复合 超硬材料切削性能优于商业的PcBN整体刀具,如 图13.

随后,该课题组利用高压溶渗法系统地研究了 不同粒度 cBN 对 cBN-Si 超硬复合材料微观结构以 及机械性能的影响^[94];发现相对于细粒度 cBN,粗 粒度 cBN 在高压下更容易发生形变,导致颗粒间空 隙的闭合,增加了样品整体的致密性,如图14,从 而提高了样品的硬度等机械性能.样品的硬度和热 稳定性随着 cBN 颗粒尺寸的增加而提高,并且高压 溶渗法可以使 cBN 与黏结剂分布均匀,提高样品整体的机械性能,如图 15.





Fig. 13. Evolution of flank wear of the samples as functions of cutting length. The insert optical photographs were the flank (down) face wear of (a) commercial sample and (b) our sintered sample at 5.5 GPa and 1500 $^{\circ}C$ ^[93].



图 14 不同粒度 cBN 烧结样品的扫描电子显微镜照片 (a) 0—1 μm; (b) 1—2 μm; (c) 2—4 μm; (d) 4—6 μm; (e) 6—8 μm; (f) 6—12 μm^[94]

Fig. 14. Scanning electron microscope graphs of the samples sintered at 5.5 GPa and 1500 $\,^{\circ}C$ with (a) 0–1 μm ; (b) 1–2 μm ; (c) 2–4 μm ; (d) 4–6 μm ; (e) 6–8 μm ; (f) 6–12 $\mu m^{[94]}$.



图 15 (a) 样品硬度随 cBN 粒度增大的变化值和 (b) 硬度压痕 (1 kgf = 9.80665 N) ^[94] Fig. 15. (a) Vickers hardness of the samples and (b) optical images (1 kgf = 9.80665 N) ^[94].

从上述的结果可知,利用不同的前躯体为初始 材料和改变优化组装方式制备优良性能的聚晶立 方氮化硼材料是一种新的、有效的途径,同时制备 的样品尺寸也达到了工业应用的范畴,这是复合超 硬材料研究中的一大进步,将促进未来立方氮化硼 类复合超硬材料的研究.

4 新型超硬材料的设计与合成

B, C, N, O因其较小的原子半径, 可形成高原 子密度强共价键的三维网状致密结构,因而超硬 材料一般由B, C, N, O体系的材料通过烧结、固 溶强化、合金化合得到,如图16所示为由B-C-N-O 等轻元素所构成的超硬材料系统^[1-25]. 自从1989 年Liu和Cohen^[4]在理论上预测了 β -C₃N₄是一种 超硬材料,其硬度可能比金刚石还要高,将成为第 一硬的材料,此预测结果发表之后在国际物理、化 学、材料科学研究领域引起巨大反响和重要启示, 激起了研究者在轻元素体系中寻找超硬材料的浓 厚兴趣. 例如后期合成的一些具有良好热稳定、 化学惰性和高硬度的材料,如B6O及其复合组分 B₆O-B₄C, BC₂N, BC₅等新型超硬材料^[4-21].由 于在B-C-N-O体系中产生超硬材料的可行性,而且 这些材料未解的晶体结构、优良的物理化学性能吸 引了众多研究者的兴趣.

4.1 Si-C-N复合材料的高温高压研究

自合成立方相氮化硅(c-Si₃N₄)以来,已对其 性质进行了系统的研究^[95-99],但是关于c-Si₃N₄ 的硬度值却一直存有争议.由Jiang等^[100]通过一 台LECO宏观压痕测试仪测得 c-Si₃N₄ 的硬度值为 35.31 GPa, 但是他们没有给出硬度测试相应的加 载力, Zerr 等^[101] 通过纳米压痕法在加载力为3 kg 和5 kg 下测得的 c-Si₃N₄ 硬度值分别为 37 GPa 和 36 GPa. 另外, 不同理论计算小组通过计算得 出的 c-Si₃N₄ 硬度也是不同的, 分别为 30, 30.9 和 33.3 GPa^[102-104]. c-Si₃N₄ 硬度测试最大的困难是 实验合成的纯相 c-Si₃N₄ 样品容易裂成碎片, 从而 限制了硬度测试中可施加在样品上的加载力.



图 16 由 B-C-N-O 等轻元素所构成的超硬材料系 统^[1-25]

Fig. 16. The superhard materials composed of the light element B-C-N-O $^{[1-25]}$.

基于此,2013年本文作者所在课题组利用六方 相的氮化硅为初始材料在18 GPa/2000 °C的压力 温度条件下合成出纯相的立方相氮化硅(c-Si₃N₄) 块体材料,并重新测定了它的维氏硬度值^[105].合 成的立方氮化硅的纳米聚晶烧结体没有出现块体 碎裂的现象,对合成的c-Si₃N₄样品的维氏硬度测 试结果表明纯相立方氮化硅的维氏硬度为31 GPa 左右,低于之前报道的硬度值,但是与理论计算的 结果比较符合.并且在18 GPa/2000 °C的压力温 度条件下合成了半透明的纯相立方相氮化硅样品, 如图17 所示.



图 17 样品 (18 GPa, 2000 °C, 1 min) 的光学照片 ^[105] Fig. 17. The photo picture of sample sintered at 18 GPa, 2000 °C and 1 min ^[105].

在理论预测的几种超硬物质中,氮化碳(β-C₃N₄)被认为具有与金刚石相当的硬度^[4,6,106]. 过去的几十年里,人们一直在努力尝试各种方法,以期可以通过实验合成出这种可能的超硬材料^[107-110],但是迄今为止未能成功合成. 自从 1999年Zerr等^[50]成功地合成出立方相的氮化硅 (c-Si₃N₄)以来,采用其他轻元素取代c-Si₃N₄中Si 原子的位置以获得具有超硬性的立方相氮化物,已 经进行了系统的研究^[51,54,55].在这一系列的氮化 物中只有少数几种氮化物被成功地合成,而大多数 氮化物还有待合成,例如CSi₂N₄,理论计算得出它 的维氏硬度值为52.07 GPa^[111].因此探索可以合 成此类氮化物的实验方法仍然是一项非常具有挑 战性的工作.

因此,本文作者所在课题组利用石墨和六方 相氮化硅 (α-Si₃N₄)的混合粉末通过高温高压处 理,以探索用高温高压合成β-C₃N₄和CSi₂N₄的可 能性^[105],并研究合成出了颜色呈黄绿色,直径为 1.2 mm、高为2 mm的圆柱体样品,图18(a)是在 18 GPa/2000 °C的压力温度条件下合成的氮化硅 和碳烧结样品的光学照片.经高温高压处理过的 氮化硅和碳的样品主要成分是立方相的Si₃N₄和 金刚石如图18(b),并且不管是石墨还是六方相的 氮化硅,在18 GPa/2000 °C条件下都是由六方结 构直接转化成立方结构,没有出现C原子替代立 方相Si₃N₄中Si原子的现象.样品的晶粒尺寸约为 20 nm,如图19,可以看出晶粒与晶粒之间结合紧 密,没有气孔,说明该条件下立方氮化硅和金刚石 的烧结样品非常密实.





图 18 (a) 氮化硅和碳在 18 GPa/2000 °C 条件下合成 的样品的光学照片; (b) 18 GPa, 2000 °C 条件下烧结后 的氮化硅和碳的样品的 X 射线衍射图样 ^[105]

Fig. 18. (a) The optic photo and (b) X-ray diffraction picture of Si_3N_4 -C sintered at 18 GPa and 2000 °C [105].



图 19 18 GPa/2000 °C条件下合成的氮化硅和碳的样品的透射电子显微镜图片^[105] Fig. 19. The TEM picture of Si₃N₄-C sintered at 18 GPa and 2000 °C^[105].

发现金刚石与立方相氮化硅的复合纳米聚晶 烧结体的硬度为41—42 GPa,比纯相立方氮化硅 的硬度高出许多.硬度测试中压痕附近的裂纹长 度也表明,掺入纳米金刚石不仅能提高立方氮化 硅烧结体的硬度,还能提高烧结体的断裂韧性,如 图 20 (a)—(c)所示.分析认为在金刚石和立方氮化 硅的纳米聚晶烧结体中较硬的纳米金刚石均匀地 分布在较软的 c-Si₃N₄ 晶粒组成的基底中, 当硬度 计的金刚石压头加载在样品上时,烧结体的内部应
该处于等应力状态,因而可以通过金刚石和立方氮 化硅的纳米聚晶烧结体的硬度与金刚石的体积百 分比之间的关系方程 $H = (f_h/H_h + f_s/H_s) - 1$ (其



图 20 (a) 18 GPa/2000 °C 条件下烧结的氮化硅和金 刚石样品硬度测试数据,空心的图形表示单次测量值,实 心的图形表示平均值; (b)纯相立方氮化硅样品上加载为 9.8 N时的压痕; (c) 18 GPa/2000 °C 条件下烧结的氮化 硅和金刚石样品上加载为 9.8 N时的压痕^[105]

20 µm

 $20 \ \mu m$

Fig. 20. (a) The Vicker hardness of sample with different applied load; (b) the indentation of pure c-Si₃N₄ with the applied load of 9.8 N; (c) the indentation of Si₃N₄-C sintered at 18 GPa and 2000 °C with the applied load of 9.8 N ^[105].



图 21 金刚石和立方氮化硅的纳米聚晶烧结体的硬度随 金刚石体积百分比的变化^[105]

Fig. 21. The Vicker hardness of Si_3N_4 -diamond as a function of percentage of diamond ^[105].

中, H 是混合相的有效硬度, H_h和 H_s分别是硬质 相和软质相的硬度值, f_h和 f_s分别是硬质相和软 质相的体积百分比^[28])计算金刚石和立方氮化硅 的纳米聚晶烧结体的硬度,并得到金刚石和立方氮 化硅的纳米聚晶烧结体的硬度随金刚石体积百分 比的变化关系如图 21. 从图 21 可以看出,当金刚 石硬度取 100 GPa, c-Si₃N₄的硬度取 30.8 GPa时, 计算得出的金刚石和立方氮化硅的纳米聚晶烧结 体的有效硬度同实验测得值比较一致,这也从另一 方面说明纯相的 c-Si₃N₄ 的硬度仅为 31 GPa 左右.

4.2 超高压下 B-C-N 三元化合物及固溶体 (合金)的合成

人们对 B-C-N体系超硬材料的研究始于 20世 纪 80 年代^[14,27,88,112-116],早期的研究主要是利用 不同方法合成初始材料,以及不同初始材料在高温 高压下的烧结合成^[14,112-116],但是都没有得到是 否合成 B-C-N 三元化合物或者固溶体的确切结论. 直到 2001 年,Solozhenko等^[16]报道了利用原位金 刚石压砧激光加热合成了单相的超硬 BC₂N 三元 化合物,他们采用石墨相的 BC₂N 作为前驱体在不 同的高温高压条件下原位观测类金刚石相 BC₂N 的生成,结果发现在压力高于 18 GPa、温度高于 1900°C 以上可以合成立方相的超硬 BC₂N 单相化 合物^[16,90],如图 22.但是他们得到的立方相 BC₂N 的晶格常数为 3.642(2) Å,比按照 Vegard's 定律计 算的金刚石和立方氮化硼理想混合的化合物晶格 大出 1.48%.

Zhao等^[17]于2002年报道了利用高能球磨的 非晶态的BC₂N和BC₄N作为初始材料在高温高 压下合成了纳米结构的超硬立方相BC₂N和BC₄N 三元化合物.在20GPa/1900°C条件下保温5min 得到直径约为1.5mm、高1.2mm的样品,通过金 刚石和cBN作为初始材料在高温高压下烧结的样 品对比,证实了B-C-N三元化合物的存在.

如图 23 所示, 样品的X射线衍射具有较宽的 衍射峰^[17], 利用谢乐公式计算样品的晶粒尺寸约 为4—8 nm, 证实了样品确实是纳米结构材料.此 外在样品衍射峰低角度 5°—10°之间有 2 个小的衍 射峰出现, 以及 220 峰的存在说明样品中可能具有 BN 层超结构的超晶格存在. BC₂N和BC₄N样品 材料的结构符合闪锌矿的立方结构, 晶格常数分别 为3.595(7) Å 和 3.586(9) Å, 介于金刚石的晶格常



图 22 利用原位高压金刚石压砧激光加热在不同温度和 压力下以类石墨相 BC₂N 为初始材料合成立方相 BC₂N 的 X 射线衍射图谱^[16]

Fig. 22. Laser heating sequence of diffraction patterns taken at several pressures and temperatures. Bottom and top patterns correspond to $g-BC_2N$ and $c-BC_2N$, respectively ^[16].



图 23 以高能球磨的石墨和立方氮化硼为初始材料合成 立方相 BC₂N 的同步辐射 X 射线衍射图谱^[17]

Fig. 23. Monochromatic synchrotron X-ray diffraction patterns taken in angledispersive mode at the Advanced Photon Source at Argonne National Laboratory. The top diffraction pattern was taken with the nanostructured superhard BC₂N sample rocking with amplitude of 5 µm. The middle pattern was taken with a stationary sample. The bottom pattern is a standard diffraction pattern (CeO₂) and shows instrumental resolution. The grain size of the BC₂N sample deduced from the Scherrer equation ranges from 4 to 8 nm. Two minor peaks between $2\theta = 5^{\circ}$ and 10° and appearance of the (220) pc peak may reflect the existence of superstructure of BN-layers ^[17]. 数 (a = 3.567 Å) 和 cBN 的晶格常数 (a = 3.616 Å)之间,符合 Vegard's 定律测算的金刚石和 cBN 理想 固溶体的晶格常数值.

如图 24 所示是高温高压下合成的 BC₂N 样品 实物图,呈淡黄色,直径约 1.5 mm,抛光之后对其 进行了维氏硬度测试,在1 kg 加载力下, BC₂N 和 BC₄N 的维氏硬度分别为 62 和 68 GPa,相同加载 力下单晶金刚石的维氏硬度为 85 GPa, cBN 的维 氏硬度为 47 GPa,所以合成的超硬 B-C-N 系列材 料是仅次于金刚石的第二硬的材料.



图 24 以高能球磨的石墨和立方氮化硼为初始材料合成 立方相 BC₂N 的实物图^[17]

Fig. 24. Optical micrograph of the BC₂N sample synthesized under high P-T conditions. The yellow ring is the cross section of the platinum holder ^[17].

综上所述,研究者主要采用类石墨相的B-C-N 前驱体,或者石墨和六方氮化硼的混合物作为初始 材料,至少要在20 GPa/2000 °C左右的高压高温 条件下才能合成B-C-N系列化合物或者合金,而且 这些初始材料在高温高压下会发生结构相变,导致 较大的体积塌缩,从而很难合成较大尺寸的B-C-N 系列样品.在工业应用领域,加工车削刀具要求样 品的尺寸至少2.5 mm,由于超高压高温合成技术 的限制,在较高的压力条件下,很难合成出尺寸足 够大(直径约3 mm)的样品.



图 25 BC₄N 样品光学图片 ^[117] Fig. 25. The optic photo of BC₄N ^[117].

2012年,本文作者所在课题组利用自主研发 的二级6-8型大腔体静高压装置,首次利用微米 晶的金刚石和立方氮化硼为初始材料合成纳米结 构 (40 nm) BC₄N 块体透明样品,在5 kg 加载力下 测得样品维氏硬度 (约85 GPa) 已与金刚石单晶 (70—100 GPa) 相当^[117].图 25 所示为合成纳米 结构超硬相BC₄N 块体样品的实物图;扫描电子 显微镜分析证明BC₄N是纳米尺寸,如图 26 (a) 和 图 26 (b) 所示.

随后,本课题组通过改进自主研发的基于铰链式六面顶压机二级10/4增压装置,设计了一种适用于合成大块体材料的10/4增压装置,通过扩大样品腔体,并更换加热材料,使得合成样品直径从原来的1.2 mm增大到3.0 mm左右,改进之后的10/4组装的腔体内部在最高压力20 GPa的条件下合成温度也可达2300 °C,并能够持续稳定地工作,从而为合成较大尺寸的金刚石-cBN合金样品奠定了基础^[105].2015年,本课题组利用改进后的二级增压装置,在高温高压下首次成功制备了金刚石-cBN超硬合金(尺寸:约3 mm),并对其性能进

行了表征^[20,118].同步辐射X射线衍射分析没有观察到新相的出现,如图27(a)所示;但拉曼结果显示新出现的一些声子振动模式逐渐代替了金刚石和cBN的振动模式,如图27(b)所示,这些新的声子





Fig. 26. Scanning electron microscope images of fracture surface for BC4 N synthesized (a) at 18 GPa and 2000 K and (b) at 20 GPa and 2200 K $^{[117]}$.



图 27 在不同压力温度条件下, (a) 样品的 X 射线衍射图, (b) 样品的拉曼图谱, (c) 样品的硬度测试结果, (d) 样品的热稳定性测试 结果 [20,118]

Fig. 27. Phase identification, Raman spectra, Vickers hardness of the recovered samples, and thermostability analysis: (a) Synchrotron angle-dispersive X-ray diffraction patterns of the recovered diamond-cBN alloy samples; (b) Raman spectra showing the tendency in diamond-cBN alloy samples; (c) the Vickers hardness of a diamond-cBN alloy bulk sample prepared at 19 GPa/2300 K as a function of applied load (F); (d) thermogravimetric curves for diamond, cBN, and a diamond-cBN alloy bulk sample synthesized at 19 GPa/2300 K [20,118].

振动模式超出了金刚石与cBN的声子振动特征,与 BC5 固溶体的振动模式相似. 其热稳定性高于金 刚石的热稳定性(596°C)并低于cBN的热稳定性 (1070°C), 介于二者之间, 如图 27 (d). 在 9.8 N的 加载力下,其硬度为78 GPa,如图27(c),高于相 同加载力下cBN单晶的硬度(47 GPa),接近相同 加载下单晶金刚石的硬度(85 GPa). 金刚石-cBN 合金继承了金刚石和cBN优异性能,兼具了高硬 度和高热稳定性. 并且从X 射线光电子能谱分析 可知: 金刚石-cBN 合金的 B, C, N 元素的 1s 轨道 的结合能均与初始材料金刚石和cBN不同,说明 除了 sp^3 杂化的 C \equiv C 和 B \equiv N 三键之外, 在金刚 石-cBN合金中有新的B—C和C—N共价键的形 成. 他们认为金刚石与cBN 晶粒界面之间由于高 温高压的驱动力作用促使这些原子产生了较高的 界面能,原子之间通过相互扩散、渗透,重新结合形 成了B---C---N键合固溶体夹层^[107],在表层形成 了键合,导致了样品的晶格异常,并且晶粒之间已 没有明显的晶界,类似于烧结PCD中的D---D键 和PcBN中的BN—BN键合,金刚石-cBN合金中 出现新的D—BN键合^[20,118].



图 28 (a), (b) 在 20 GPa/2200 °C 合成的 diamondcBN 合金样品光学照片; (c), (d) 金刚石 -cBN 超硬合金 刀具前刀面实物图^[20,118]

Fig. 28. Photographs of diamond-cBN bulk samples and diamond-cBN alloy cutters: (a), (b) Bulk diamond-cBN alloy samples synthesized at 20 GPa/2200 $^{\circ}$ C with a diameter of 3 mm, over a copper screen to exhibit its transparency; (c), (d) polished rake faces of diamond-cBN alloy cutters ^[20,118].



图 29 (a), (b) 在 20 GPa/2200 °C 合成的样品与工业用 PCD 和 PcBN 高速车削淬硬轴承钢车削寿命的对比; (c), (d) 在 20 GPa/2200 °C 合成的样品与工业用 PCD 和 PcBN 高速车削花岗岩车削寿命的对比 ^[20,118]

Fig. 29. The cutting performance of diamond-cBN alloy compared to commercial PcBN and PCD: (a), (c) Average flank wear versus time (min) for diamond-cBN alloy, PCD, and PcBN tools during dry cutting of hardened steel and granit; (b), (d) tool life performance for diamond-cBN alloy, PCD, and PcBN tools during dry cutting of hardened steel and granite ^[20,118].

最后,本课题组用合成的金刚石-cBN合金样 品高速切削工业所用淬硬轴承钢GCr15和花岗岩 (芝麻白)^[20,118]. 首先把合成的金刚石-cBN合金样 品加工成工业所用的高精度车削刀具,如图28是 在 20 GPa/2200 °C条件下合成的 diamond-cBN 合 金样品光学照片与几乎透明的金刚石-cBN 超硬 合金刀具前刀面实物图,并与商业用多晶金刚石 (PCD) 刀具和 cBN 刀具 (PcBN)(购于 Element Six Ltd.) 进行了车削对比. 结果显示金刚石-cBN 超硬 合金刀具车削淬硬轴承钢时, 前刀面平均磨损量与 PcBN 刀具相当, 明显优于 PCD 刀具, 切削钢质材 料的性能可以与商用 PcBN 刀具相媲美, 而 PCD 刀具切削淬硬钢直接失效,不适合于高速切削淬硬 钢质类材料,如图 29(a)和图 29(b). 车削花岗岩结 果显示其性能与寿命明显优于 PCD 和 PcBN 刀具, 如图 29 (c) 和图 29 (d). 因此金刚石-cBN 超硬合金 是一种继承了金刚石和立方氮化硼优良性能的新 一代复合超硬材料^[20,118].

目前大腔体高压实验装置的改进和技术的进步,使在过去由于实验条件限制不能研究的复合超硬材料成为可能,通过对初始材料的处理、固溶强化等新的途径研究新型复合超硬材料来提高样品的综合性能,同时出现了各种新型的复合超硬材料,并有望实现工业应用.

5 结论与展望

近几十年,我国超硬复合材料的研究无论是金 刚石和立方氮化硼第一代超硬复合材料,还是新型 超硬复合材料都取得了突破性进展.在努力追赶国 际研究水平的同时,也开辟了超硬复合材料研究的 新思路、新途径,如我国的纳米聚晶金刚石的研究 可以与日本的相媲美,但同时又研究出了纳米洋葱 状的聚晶金刚石和立方氮化硼,以及亚微米级的聚 晶立方氮化硼.并且高压实验水平也上升到一个新 阶段,从无到有,从有到高,实验设备已经完善,如 我国大腔体压机的压力已提升到35 GPa,样品尺 寸已达到厘米级别,这无疑将推动高压超硬材料合 成的发展.但是复合超硬材料的高压合成还需进一 步、深入地研究探索以下3个问题.

1) 高纯透明的纳米聚晶金刚石材料的透明度、 尺寸和应用

材料的大规模应用是研究的最终目标,目前国 内高纯透明纳米聚晶金刚石还仅限于实验室内的 研究,未能像日本一样真正地走向产业化,因此对 于高纯透明纳米聚晶金刚石材料的研究不能中断, 如提高高纯透明纳米聚晶金刚石材料的尺寸,将纳 米聚晶金刚石制成切削刀具,对纳米聚晶金刚石的 实际车削性能进行研究.利用纳米聚晶金刚石作为 顶砧材料,制作产生百万大气压的超高压装置等.

2)复合超硬材料的硬度、断裂韧性、热稳定性等性能的提升

近几年,高纯复合超硬材料的发展取得了极大的进步,但是我们不能就此摒弃含有黏结剂或触媒的复合超硬材料的研究,对于一些特殊要求的应用加工领域,这种复合超硬材料发挥着不可替代的作用.目前这种复合超硬材料研究的硬度普遍偏低,因此在不降低材料其他性能的情况下提高含有黏结剂或触媒的复合材料的硬度是重点.

3) 新型超硬材料性能的提升

随着高压实验技术的发展,更具有优势的新型 超硬材料层出不穷,如富硼超硬材料、B-C-N合金 固溶体材料等,进一步提高这些新型超硬材料的综 合性能,使这些材料像金刚石和立方氮化硼及其复 合材料一样广泛应用是今后研究的主要方向.

感谢四川大学原子与分子物理研究所刘方明博士的 讨论.

参考文献

- [1] McMillan P F 2002 Nat. Mater. **1** 19
- [2] McMillan P F 2003 Chem. Commun. 8 919
- [3] McMillan P F 2006 Chem. Soc. Rev. **35** 855
- [4] Liu A Y, Cohen M L 1989 *Science* **245** 841
- [5] Vepřek S 1999 J. Vac . Sci. Technol. A 17 2401
- [6] Liu A Y, Wentzcovitch R M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10362
 [7] Ma H A, Jia X P, Chen L X, Zhu P W, Guo W L, Guo X B, Wang Y D, Li S Q, Zou G T, Zhang G, Bex P 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 11269
- [8] Fang L, Ohfuji H, Shinmei T, Irifune T 2011 Diam. Relat. Mater. 20 819
- [9] Hubert H, Devouard B, Garvie L A J, Keeffe M, Buseck P R, Petuskey W T, McMillan P F 1998 *Nature* 391 376
- [10] He D W, Zhao Y S, Daemen L, Qian J, Shen T D, Zerda T W 2002 Appl. Phys. Lett. 81 643
- [11] Chen C, He D W, Kou Z L, Peng F, Yao L, Yu R, Bi Y 2007 Adv. Mater. 19 4288
- [12] Solozhenko V L, Kurakevych O O, Andrault D, Godec L Y, Mezouar M 2009 Phys. Rev. Lett. 102 015506
- [13] Zinin P V, Ming L C, Kudryashov I, Konishi N, Sharma S K 2007 J. Raman Spectrosc. 38 1362
- [14] Badzian A R 1981 Mater. Res. Bull. 16 1385
- [15] Sasaki T, Akaishi M, Yamaoka S, Fujiki Y, Oikawa T 1993 Chem. Mater. 5 695

- [16] Solozhenkoa V L, Andrault D, Fiquet G, Mezouar M, Rubie D C 2001 Appl. Phys. Lett. 78 1385
- [17] Zhao Y, He D W, Daemen L L, Shen T D, Schwarz R B, Zhu Y, Bish D L, Huang J, Shen G, Qian J, Zerda T W 2002 J. Mater. Res. 17 3139
- [18] Solozhenko V L 2009 High Pressure Res. 29 612
- [19] Knittle E, Kaner R B, Jeanloz R, Cohen M L 1995 Phys. Rev. B 51 12149
- [20] Wang P, He D W, Wang L P, Kou Z L, Li Y, Xiong L, Hu Q W, Xu C, Lei L, Wang Q M, Liu J, Zhao Y S 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 101901
- [21] Liu X B, Jia X P, Zhang Z F, Zhao M, Guo W, Huang G F, Ma H A 2011 Cryst. Growth. Des. 11 1006
- [22] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert S H 2005 Science 308 1268
- [23] Qin J Q 2010 Ph. D. Dissertation (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [秦家千 2010 博士学位论文 (成 都:四川大学)]
- [24] Liu G D, Kou Z L, Yan X Z, Lei L, Peng F, Wang Q M, Wang K X, Wang P, Li L, Li Y, Li W T, Wang Y H, Bi Y, Leng Y, He D W 2015 Appl. Phys. Lett. 106 121901
- [25] Brazhkin V V, Lyapin A G, Hemley R J 2002 Philos. Mag. A 82 231
- [26] Zhao Z S, Xu B, Tian Y J 2016 Annu. Rev. Mater. 46 4
- [27] Dubrovinskaia N, Solozhenko V L, Miyajima N, Dmitriev V, Kurakevych O O, Dubrovinsky L 2007 Appl. Phys. Lett. 90 101912
- [28] Huang Q, Yu D L, Xu B, Hu W T, Ma Y M, Wang Y B, Zhang Z S, Wen B, He J L, Liu Z Y, Tian Y J 2014 Nature 510 250
- [29] Tian Y, Xu B, Yu D L, Ma Y M, Wang Y B, Jiang Y B, Hu W T, Tang C C, Gao Y F, Luo K, Zhao Z S, Wang L M, Wen B, He J L, Liu Z Y 2013 *Nature* 493 385
- [30] Fang X H 1998 Superhard Materials Science and Technology (Vol. 1) (Beijing: China Building Materials Press) p341 (in Chinese) [方啸虎 1998 超硬材料科学与技术(上卷) (北京: 中国建材工业出版社) 第 341 页]
- [31] Wang G Z, Li G, Zhang X F 1995 The Synthetic and Application of cBN (Zhengzhou: Henan Science and Technology Press) p35 (in Chinese) [王光祖,李刚,张相法 1995 立方氮化硼的合成与应用 (郑州:河南科学技术出版 社) 第 35 页]
- [32] Tange Y, Irifune T, Funakoshi K I 2008 High Pressure Res. 28 245
- [33] Kunimoto T, Irifune T 2010 J. Phys.: Confer. Ser. 215 012190
- [34] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S, Inoue T, Sumiya H 2003 Nature 421 599
- [35] Zhou C Y http://bbs.sciencenet.cn/blog-92454-416742. html [2016-9-20]
- [36] Li Y D, Jia X P, Yan B M, Chen N, Fang C, Li Y, Ma H A 2016 Chin. Phys. B 25 048103
- [37] Li Y, Jia X P, Feng Y G, Fang C, Fan L J, Li Y D, Zeng X, Ma H A 2015 *Chin. Phys. B* 24 088104
- [38] Hu M H, Bi N, Li S S, Su TC, Zhou A G, Hu Qi, Jia X Peng, Ma H A 2015 *Chin. Phys. B* 24 038101

- [39] Fan X H, Xu B, Niu Z, Zhai T G, Tian B 2012 Chin. Phys. Lett. 29 048102
- [40] Zhang C, Zheng Y B, Jiang Z G, Lü X Y, Hou X, Hu S, Liu J W 2010 Chin. Phys. Lett. 27 088103
- [41] Wang F L, He D W, Fang L M, Chen X F, Li Y J, Zhang W, Zhang J, Kou Z L, Peng F 2008 Acta Phys. Sin. 57 5429 (in Chinese) [王福龙, 贺端威, 房雷鸣, 陈晓芳, 李拥 军, 张伟, 张剑, 寇自力, 彭放 2008 物理学报 57 5429]
- [42] Lü S J, Luo J T, Su L, Hu Y, Yuan C S, Hong S M 2009
 Acta Phys. Sin. 58 6852 (in Chinese) [吕世杰, 罗建太, 苏磊, 胡云, 袁朝圣, 洪时明 2009 物理学报 58 6852]
- [43] Guan J W, He D W, Wang H K, Peng F, Xu C, Wang W D, Wang K X, He K 2012 Acta Phys. Sin. 61 100701 (in Chinese) [管俊伟, 贺端威, 王海阔, 彭放, 许超, 王文丹, 王凯雪, 贺凯 2012 物理学报 61 100701]
- [44] Sumiya H, Irifune T, Kurio A, Sakamoto S, Inoue T 2004 J. Mater. Sci. 39 445
- [45] Sumiya H, Irifune T 2007 J. Mater. Res. 22 2345
- [46] Sumiya H, Irifune T 2004 Diam. Relat. Mater. 13 1771
- [47] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S, Inoue T, Sumiya H, Funakoshi K I 2004 Phys. Earth Planet. In. 143 593
- [48] Xu C 2014 Ph. D. Dissertation (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [许超 2014 博士学位论文 (成都:四 川大学)]
- [49] Mukhanov V A, Kurakevych O O, Solozhenko V L 2008 J. Superhard Mater. 30 368
- [50] Zerr A, Miehe G, Serghiou G, Schwarz M, Kroke E, Riedel R, Fueß H, Kroll P, Boehler R 1999 Nature 400 340
- [51] Ching W Y, Mo S D, Tanaka I, Yoshiya M 2001 Phys. Rev. B 63 064102
- [52] Tang M J, He D W, Wang W D, Wang H K, Xu C, Li F J, Guan J W 2012 Scr. Mater. 66 781
- [53] Solozhenko V L, Kurakevych O O, Le Godec Y 2012 Adv. Mater. 24 1540
- [54] Ching W Y, Mo S D, Ouyang L, Rulis P, Tanaka I, Yoshiya M 2002 J. Am. Ceram. Soc. 85 75
- [55] Zerr A, Riedel R, Sekine T, Lowther J E, Ching W Y, Tanaka I 2006 Adv. Mater. 18 2933
- [56] Xu C, He D W, Wang H K, Guan J W, Liu C M, Peng F, Wang W D, Kou Z L, He K, Yan X Z, Bi Y, Liu L, Li F J, Hui B 2012 Int. J. Refract. Met. H. 36 232
- [57] Xu C, He D W, Wang H K, Wang W D, Tang M J, Wang P 2014 Chin. Sci. Bull. 59 5251
- [58] Bundy F P 1963 J. Chem. Phys. 38 631
- [59] Utsumi W, Yagi T 1991 Science **252** 1542
- [60] Yusa H, Takemura K, Matsui Y, Morishima H, Watanabe K, Yamawaki H, Aoki K 1998 Appl. Phys. Lett. 72 1843
- [61] Yusa H 2002 Diam. Relat. Mater. 11 87
- [62] Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf R H 1955 *Nature* 176 51
- [63] Wikipedia https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond [2016-9-20]
- [64] Bundy F P, Wentorf Jr R H 1963 J. Chem. Phys. 38 1144
- [65] Sumiya H, Harano K 2012 Diam. Relat. Mater. 24 44

- [66] Harano K, Satoh T, Sumiya H 2012 Diam. Relat. Mater 24 78
- [67] Sumiya H 2012 SEI Tech. Rev. 74 15
- [68] Harano K, Satoh T, Sumiya H, Kukino S T 2010 SEI Tech. Rev. 77 98
- [69] Sumitomo Electric Industries Ltd http://globalsei.com/news/press/12/prs006_s.html. [2016-9-20]
- [70] Nakamoto Y, Sumiya H, Matsuoka T, Shimizu K, Irifune T, Ohishi Y 2007 J. Appl. Phys. 46 640
- [71] Okuchi T, Sasaki S, Osakabe T, Ohno Y, Odake S, Kagi H 2010 J. Phys.: Confer. Ser. 215 012188
- [72] Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Prakapenka V B, Abakumov A M 2012 Nat. Commun. 3 1163
- [73] Skalwold E A 2012 Gems. Gemol. 48 128
- [74] Kunimoto T, Irifune T, Sumiya H 2008 High Pressure Res. 28 237
- [75] Sumiya H, Irifune T 2008 SEI Tech. Rev. 66 85
- [76] Guillou C L, Brunet F, Irifune T, Ohfuji H, Rouzaud J N 2007 Carbon 45 636
- [77] Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Langenhorst F, Jacobsen S, Liebske C 2005 *Diam. Relat. Mater.* 14 16
- [78] Dubrovinskaia N, Dub S, Dubrovinsky L 2006 Nano Lett. 6 824
- [79] Tanigaki K, Ogi H, Sumiya H, Kusakabe K, Nakamura N, Hirao M, Ledbetter H 2013 Nat. Commun. 4
- [80] DeCarli P S, Jamieson J C 1961 Science 133 1821
- [81] Bundy F P, Bassett W A, Weathers M S, Hemley R J, Mao H K, Goncharov A F 1996 Carbon 34 141
- [82] Khaliullin R Z, Eshet H, Kühne T D, Behler J, Parrinello M 2010 Phys. Rev. B 81 100103
- [83] Ghiringhelli L M, Los J H, Meijer E J, Fasolino A, Frenkel D 2005 Phys. Rev. Lett. 94 145701
- [84] Hall E O 1951 Proc. Phys. Soc. B 64 747
- [85] Petch N J 1953 J. Iron Steel. Inst. 174 25
- [86] He F, He D W, Ma Y G, Yan X Z, Liu F M, Wang Y K, Liu J, Kou Z L, Peng F 2015 *Chin. J. High Press. Phys.* **29** 161 (in Chinese) [何飞, 贺端威, 马迎功, 晏小智, 刘方明, 王永坤, 刘进, 寇自力, 彭放 2015 高压物理学报 **29** 161]
- [87] Wentorf Jr R H 1961 J. Chem. Phys. 34 809
- [88] Wentorf Jr R H, De Vries R C, Bundy F P 1980 Science 208 873
- [89] Krauss A R, Auciello O, Gruen D M, Jayatissa A, Sumant A, Tucek J, Gardos M N 2001 Diam. Relat. Mater. 10 1952
- [90] Solozhenko V L, Dub S N, Novikov N V 2001 Diam. Relat. Mater. 10 2228
- [91] Hibbs Jr L E, Wentorf Jr R H 1974 High Temp-High Press 6 409
- [92] Rong X Z, Yano T 2004 J. Mater. Sci. 39 4705
- [93] Liu Y J, He D W, Lei L, Chen X F, Xu C, Wang P, Liu F M, Zhang Y, Hu Y 2015 Int. J. Refract. Met. H. 50 247

- [94] Liu Y J, He D W, Wang P, Yan X Z, Xu C, Liu F M, Hu Q W, Liu J 2016 Int. J. Refract. Met. H. 61 1
- [95] Kushwaha A K 2015 Indian J. Pure. Appl. Phys. 53 585
- [96] Schwarz M, Miehe G, Zerr A, Kroke E, Poe B T, Fuess H, Riedel R 2000 Adv. Mater. 12 883
- [97] Soignard E, Somayazulu M, Dong J J, Sankey O F, McMillan P F 2001 J. Phys.: Condens. Matter 13 557
- [98] Jiang J Z, Lindelov H, Gerward L, Ståhl K, Recio J M, Mori-Sanchez P, Carlon S, Mezouar M, Dooryhee E, Fitch A, Frost D J 2002 Phys. Rev. B 65 161202
- [99] Paszkowicz W, Minikayev R, Piszora P, Knapp M, Bähtz C, Recio J M, Marques M, Mori-sanchez P, Gerward L, Jiang J Z 2004 Phys. Rev. B 69 052103
- [100] Jiang J Z, Kragh F, Frost D J, Ståhl K, Lindelov H 2001 J. Phys.: Condens. Matter. 13 L515
- [101] Zerr A, Kempf M, Schwarz M, Kroke E, Göken M, Riedel R 2002 J. Am. Ceram. Soc. 85 86
- [102] Dong J J, Deslippe J, Sankey O F, Soignard E, McMillan P F 2003 Phys. Rev. B 67 094104
- [103] Gao F M, Xu R, Liu K 2005 Phys. Rev. B 71 052103
- [104] He J L, Guo L C, Yu D L, Liu R P, Tian Y J, Wang H T 2004 Appl. Phys. Lett. 85 5571
- [105] Wang W D 2014 Ph. D. Dissertation (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [王文丹 2014 博士学位论文 (成 都:四川大学)]
- [106] Cohen M L 1985 Phys. Rev. B 32 7988
- [107] Kroke E, Schwarz M 2004 Coordin. Chem. Rev. 248 493
- [108] Goglio G, Foy D, Demazeau G 2008 Mat. Sci. Eng. R. 58 195
- [109] Sung C M, Sung M 1996 Mater. Chem. Phys. 43 1
- [110] Horvath-Bordon E, Riedel R, Zerr A, McMillan P F, Auffermann G, Prots Y, Bronger W, Kniep R, Kroll P 2006 Chem. Soc. Rev. 35 987
- [111] Zhang X Y, Chen L, Ma M Z, Zhu Y, Zhang S H, Liu R P 2011 J. Appl. Phys. 109 113523
- [112] Riedel R, Bill J, Passing G 1991 Adv. Mater. 3 551
- [113] Perrone A, Caricato A P, Luches A, Dinescu M, Ghica C, Sandu V, Andrei A 1998 Appl. Surf. Sci. 133 239
- [114] Popov C, Saito K, Yamamoto K, Ouchi A, Nakamura T, Ohana Y, Koga Y 1998 J. Mater. Sci. 33 1281
- [115] Yao B, Chen W J, Liu L, Ding B Z, Su W H 1998 J. Appl. Phys. 84 1412
- [116] He J L, Tian Y J, Yu D L, Wang T S, Liu S M, Guo L C, Li D C, Jia X P, Chen G T, Yanagisawa O 2001 *Chem. Phys. Lett.* **340** 431
- [117] Tang M J 2012 Ph. D. Dissertation (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [唐明君 2012 博士学位论文 (成 都:四川大学)]
- [118] Wang P 2015 Ph. D. Dissertation (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [王培 2015 博士学位论文 (成都: 四川大学)]

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Syntheses and studies of superhard composites under high pressure^{*}

Liu Yin-Juan He Duan-Wei[†] Wang Pei Tang Ming-Jun Xu Chao Wang Wen-Dan Liu Jin Liu Guo-Duan Kou Zi-Li

 $(Laboratory\ of\ High\ Pressure\ Science\ and\ Technology,\ Institute\ of\ Atomic\ and\ Molecular,\ Sichuan\ University,$

Chengdu 610065, China)

(Received 24 October 2016; revised manuscript received 21 November 2016)

Abstract

Materials having Vickers hardness (H_V) higher than 40 GPa are considered to be superhard. Superhard material is exclusively covalent and displays superior hardness, incompressibility, and wear resistance, which make this kind of material essential for a wide range of industrial applications, such as turning, cutting, boring, drilling, and grinding. Most of superhard materials are prepared under extreme pressure and temperature conditions, not only for scientific investigations, but also for practical applications. With the development of high pressure science and technology, the field of superhard composites is more active and more efficient, energy saving and environmental protection. Ultrahigh pressure and ultrahigh temperature method plays an important role in the scientific research and industrial production of superhard materials. It provides the driving forces for the light elements forming novel superhard phases and the way of sintering high-density nanosuperhard materials. In this paper, the recent achievements and progress in high-pressure synthesis and research of superhard materials are introduced mainly in the nanopolycrystalline diamond, nanopolycrystalline cubic boron nitride (cBN), ultrahard nanotwinned cubic boron nitride, submicron polycrystalline cubic boron nitride, cBN-Si composites material, cubic-Si₃N₄-diamond nanocomposites and diamond-cubic boron nitride superhard alloy (composite) material prepared under ultrahigh pressure and high temperature, by using multi-anvil apparatus based on the hinged-type cubic press. These superhard composite materials are successfully synthesized by high temperature and high pressure, and a variety of performance tests show that their hardness values and thermal stability properties exceed those of the traditional superhard materials. At the same time, some new ideas, approaches to the study of superhard composite materials in recent years have been introduced, such as nanostructuring approaches and special treatments of the starting material for high-performance superhard materials, using the formation of alloys or solid solution to fill the performance gap between different materials for enhancing comprehensive performance (i.e., hardness, fracture toughness, and thermal stability), or changing and optimizing the assembly method to improve the uniformity of performance. Finally, the prospect of superhard composite material is also discussed. In the research field of superhard materials, on the one hand, the relationship between macrohardness and microstructure of superhard materials is studied continuously to establish hardness models with atomic parameters, which can be used to guide the design or prediction of novel superhard crystals. On the other hand, highly comprehensive performance and larger size of super-hard composite materials are synthesized for practical application.

Keywords: superhard composites, high temperature and high pressure, diamond, cubic boron nitride PACS: 81.05.ug, 61.50.Ks, 62.50.-p, 81.05.Je DOI: 10.7498/aps.66.038103

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51472171, 11427810).

[†] Corresponding author. E-mail: duanweihe@scu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

高压下有机-无机杂化钙钛矿CH₃NH₃Pbl₃的结构及光学性质研究 郭宏伟 刘然 王玲瑞 崔金星 宋波 王凯 刘冰冰 邹勃

High-pressure structural and optical properties of organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃

Guo Hong-Wei Liu Ran Wang Ling-Rui Cui Jin-Xing Song Bo Wang Kai Liu Bing-Bing Zou Bo

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 030701 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.030701 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.030701 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

合成腔体尺寸对 lb 型六面体金刚石单晶生长的影响

Effects of cavity size on the growth of hexahedral type-lb gem-diamond single crystals 物理学报.2016, 65(7): 070705 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.070705

B₂O₃添加宝石级金刚石单晶的生长特性

Syntheses of B₂O₃-doped gem-diamond single crystals http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.050701 物理学报.2016, 65(5): 050701

电驱动金刚石对顶砧低温连续加压装置

In situ tuning hydrostatic pressure at low temperature using electrically driven diamond anvil cell 物理学报.2016, 65(3): 037701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037701

新型 Fibonacci 准周期结构一维等离子体光子晶体的全方位带隙特性研究 Omnidirectional photonic bandgap of the one-dimensional plasma photonic crystal based on a novel Fibonacci guasiperiodic structure 物理学报.2016, 65(24): 244204 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.244204

空芯光子带隙光纤色散特性的实验研究

Experimental research on the dispersion property of hollow core photonic bandgap fiber 物理学报.2016, 65(19): 194212 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.194212

局域共振型加筋板的弯曲波带隙与减振特性

Flexural wave band gaps and vibration reduction properties of a locally resonant stiffened plate 物理学报.2016,65(17):176202 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.176202

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

高压下有机-无机杂化钙钛矿CH₃NH₃PbI₃的 结构及光学性质研究*

郭宏伟¹) 刘然¹) 王玲瑞¹) 崔金星¹) 宋波²) 王凯^{1)†} 刘冰冰¹) 邹勃¹)

(吉林大学超硬材料国家重点实验室,长春 130012)
 2)(苏州大学材料与化学化工学部,苏州 215123)

(2016年10月9日收到; 2016年11月9日收到修改稿)

近年来,随着有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的飞速发展,对此类材料基本物性的探索引起了科学家 们的广泛关注.本文利用金刚石对顶砧装置对甲胺基碘化铅(CH₃NH₃PbI₃)进行高压实验,研究了室温下压 力诱导 CH₃NH₃PbI₃的结构变化以及压力对其光学性质的调控,实验最高压力为7 GPa. 原位高压同步辐射 X 射线衍射实验结果显示, CH₃NH₃PbI₃样品在 0.3 GPa 由四方相转变为正交相,在4 GPa 左右开始非晶化. 结合原位高压吸收和荧光光谱,分析了压力对 CH₃NH₃PbI₃ 带隙大小的调控作用.进一步利用原位高压拉曼 光谱和红外光谱实验研究了 CH₃NH₃PbI₃ 晶体中有机阳离子(CH₃NH⁺₃)在高压下的行为. 完全卸压后,样 品恢复到加压前的初始状态.研究结果可为深入了解有机-无机杂化钙钛矿的光学性质和结构稳定性提供一 些信息.

关键词: 金刚石对顶砧, 压致相变与非晶化, 带隙, 氢键 **PACS:** 07.35.+k, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.66.030701

1引言

近年来,随着人们对化石燃料能源的过度使用,已经造成了较为严重的能源枯竭、环境污染、 气候变暖等一系列问题.太阳能作为一种可持续 利用的清洁能源,可以有效地解决人们对新能源 的迫切需求.随着科技水平的提高,研究人员已 经不断尝试开发具有高效转化率的太阳能电池材 料和制备各类新型电池器件^[1-3].近几年,一种 新型的太阳能电池材料——有机-无机杂化钙钛矿 (*AMX*₃),得到了科学家们的广泛关注.利用这种 材料制备的新型太阳能电池具有优异的光电性能. 2009年,此类有机-无机杂化钙钛矿材料作为吸光 材料首次被用于太阳能电池中,但光电转化效率 仅为3.8%^[4].2012年, Kim等^[5]制备了基于甲胺 基碘化铅(CH₃NH₃PbI₃)吸光层的固态异质结太 阳能电池,这一方法的突破性进展,使太阳能电池 的光电转化效率提高至9.7%.自2012年之后,随 着各国科学家在该领域不断的深入研究,基于有 机-无机杂化钙钛矿材料的太阳能电池能量转化效 率已提高到20%以上^[6-9].并且,利用此类材料制 备的太阳能电池成本较低,为大量投入工业制造提 供了较大的可行性.

有机-无机杂化钙钛矿材料出色的光电性质 与其晶体结构有着密切关系,晶体结构的微小变 化都会导致光电性质发生较大的改变.如Pathak 等^[10]通过对 $CH_3(C_8H_{17})NH_3PbX_3$ 的有机阳离子 进行掺杂后,对带隙起到调控的作用.而Hao 等^[11]则是通过对 $CH_3NH_3SnI_xBr_{3-x}$ 的无机组分

* 国家自然科学基金(批准号: 91227202, 21673100, 11204101)和长白山学者计划(批准号: 2013007)资助的课题.

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

[†]通信作者. E-mail: kaiwang@jlu.edu.cn

进行卤族元素的掺杂来讨论光电转化效率的 变化. Ogomi等^[12]通过改变Pb和Sn元素的比 例, 对 $CH_3NH_3Sn_xPb_{1-x}I_3$ 的光电转化效率进行 研究. 此外,这类材料的结构和性质还容易受 到外界环境因素(例如温度、湿度和压力)的影 响. Dai 等^[13] 通过改变温度探究 CH₃NH₃PbBr₃ 和CH₂(NH₂)₂PbBr₃结构的变化. Wozny等^[14]探 究了湿度对CH₂(NH₂)₂PbI₃薄膜的结构性能的影 响. 压力作为独立于化学组分、温度、湿度的物理 学参量,可以引起分子间相互作用和化学键性能的 改变,进而改变物质的结构^[15,16]. 文献 [17, 18] 通 过改变压力证明CH₃NH₃PbBr₃结构从Pm3m转 变为Im3,在压力为2 GPa左右时出现压致非晶 化. Wang等^[19]利用金刚石对顶砧(DAC)装置对 三维的钙钛矿材料CH₂(NH₂)₂PbBr₃进行了较为 系统的高压实验,探究了样品结构与光学性能的 关系.

CH₃NH₃PbI₃是这类钙钛矿材料中的明星材 料,其具有着特殊的带隙特征^[20],在紫外可见近 红外区域都具有强烈的吸收^[21-23]。同时,该材 料具有较高的消光系数^[24],材料本身就具备优 良的光学特性. CH₃NH₃PbI₃晶体结构属于钙钛 矿型 (AMX_3) . 其中甲胺基 $(CH_3NH_3^+)$ 位于 A 位 置, Pb原子占据M位置. [PbI₆]⁴⁻ 是八面体共角 连接组成的一个三维网络结构框架, CH₃NH₃ 离 子填充在这个框架的空隙中,结构如图1所示.据 文献 [25-27] 报道, CH₃NH₃PbI₃ 的带隙能量主要 受八面体[PbI₆]⁴⁻的调控,并且其光电性能与样 品的结构密切相关.到目前为止,尽管已有文 献报道CH₃NH₃PbI₃晶体会在高压下发生结构相 变^[28-32],但其相变机理及高压下晶体结构光学性 质的变化关系尚需要进一步系统的研究.此外,已 有文献对于有机阳离子(CH₃NH⁺)在高压下的行 为研究也较少.

本文利用 DAC 装置系统地研究了 CH₃NH₃ PbI₃ 的晶体结构和光学性质随压力的变化.利 用同步辐射 X 射线衍射 (XRD) 技术,结合 Rietveld 精修方法确定了高压新相的晶体结构和相变机 理.通过对原位高压吸收和荧光光谱的分析, 详细地探究压力对 CH₃NH₃PbI₃光学性质的改 变.通过原位高压拉曼 (Raman) 光谱和原位高 压红外 (IR) 吸收光谱测试,研究压力对有机阳离 子 (CH₃NH⁴₃) 的影响及其与无机框架的相互作用 关系.本文旨在进一步研究CH₃NH₃PbI₃的稳定性,以更好地了解高效钙钛矿太阳能电池材料的性质.



图 1 四方相 CH₃NH₃PbI₃的晶体结构 Fig. 1. The crystal structure of the tetragonal CH₃NH₃PbI₃ viewed along different directions.

2 实验方法

CH₃NH₃PbI₃样品 (纯度 > 99%) 购买于西安 宝莱特光电科技有限公司, XRD 测试结果表明样 品在常压下为四方相.我们利用对称 DAC 装置进 行高压实验,金刚石砧面直径大小为0.4 mm. 经 预压后,在厚0.04 mm 的 SUS301 不锈钢垫片中心 钻出一个直径为0.15 mm 的圆孔作为样品腔.将样 品、传压介质和红宝石球放置于样品腔中.压力的 标定是利用标准的红宝石荧光标压技术.为了得到 最好的高压光谱数据,我们利用三种不同的传压介 质 (氩、硅油、溴化钾)分别进行高压拉曼光谱、同步 辐射 XRD、荧光光谱、吸收光谱和 IR 光谱实验.所 有实验均在常温下进行.

原位高压同步辐射XRD实验是在北京同步 辐射装置4W2线站进行的.利用FIT2D软件对二 维衍射图像进行转换,得到一维的XRD图谱^[33]. 高压XRD数据的指标化在Materials Studio软件 程序中的Reflex板块中进行.利用光纤光谱仪 (QE65000,海洋光学测量原位高压荧光和吸收光 谱),采用波长为532 nm的固体单纵模激光器作 为荧光激发光源.高压吸收光谱实验采用自行搭 建的微区实验光路,样品信号采集区域约30 μm. 通过安装在显微镜上(Eclipse Ti-U, Nikon)的单 反相机(Canon EOS 5D Mark II)拍摄获得高压下 样品的光学照片.在安装有红外显微镜的布鲁克 VERTEX 80v红外光谱仪上测试高压红外吸收光 谱.在配备液氮冷却探测器的光谱仪(iHR 550, Symphony II, Horiba JobinYvon)上进行高压拉曼 光谱的测量,实验激发波长为785 nm,到达样品上 的激光功率为10 mW.

3 实验结果与讨论

CH₃NH₃PbI₃在加压和卸压过程的高压同步 辐射 XRD 谱如图 2 所示. 实验最高压力为7 GPa. 常压下的XRD 谱表明初始的晶体结构是四方相, 空间群为I4cm. 可以明显地看出, 随着压力的升 高, 衍射峰逐渐向高角度方向移动, 这是因为压力 使原子间距减小. 然而, 在0.3 GPa时, 突然出现 了一些新衍射峰(图2中箭头所示),而一些初始的 衍射峰逐渐消失(如9.5°的(211)晶面衍射峰).需 要注意的是,随着压力增大,这些新的布拉格衍射 峰强度逐渐增加,在1 GPa时完全形成了一套新的 衍射谱. 通过对高压 XRD 谱图的分析, 可以证明 CH₃NH₃PbI₃在0.3 GPa时经历了一次结构相变, 到1 GPa时新相完全形成. 随着压力的逐渐增大, 压力除了引起衍射峰发生移动外,所有衍射峰的峰 型也逐渐变宽. 相变后, 高压相的衍射峰没有明显 的变化,这种现象一直持续到4 GPa. 当压力超过 4 GPa时,在12°左右出现了一个宽化的背底.同 时,所有原始峰的强度降低得非常快,并且随着压 力的增加其中大部分衍射峰逐渐消失,表明样品经 历一个压致非晶化过程^[28-32].在达到本实验的最 高压力7 GPa时,仍然存在一些相对强度较高的衍 射峰,这和其他有机-无机杂化钙钛矿材料的非晶 化过程类似^[17]. 卸压过程中, 当压力降至0.5 GPa 时,非晶态的CH₃NH₃PbI₃恢复到了晶态的高压 相. 完全卸压后, 样品恢复到了初始的四方相. 从 高压同步辐射 XRD 谱可以明显地看出,在0.3 GPa 时发生一次相变,在4 GPa时样品经历的是压致非

晶化过程,并且这两个压致结构变化过程都是可 逆的.





 $CH_3NH_3PbI_3$ (1 atm = 1.01325 × 10⁵ Pa).

为了更好地了解压力诱导相变的过程,我们对 高压相的晶体结构进行了解析.我们知道,压力、 温度等外界因素都会对晶体的结构产生影响. 除 了在常温常压下已知的四方相之外, CH₃NH₃PbI₃ 同时也存在高温赝立方相(四方相, P4mm)和一个 低温正交相(Pnma). 然而, 高压相的XRD 谱证明, 其晶体结构明显与这几个相不同.因此,我们对 1 GPa时的 XRD 谱进行了解析并进行 Rietvield 精 修. 如图3(b)所示, 精修结果显示相变后晶体结构 为正交相, 晶格常数 a = 12.253 Å, b = 12.256 Å, c = 12.269 Å, 空间群为 *Imm*2. 模拟的 XRD 谱 和实验得到的XRD谱符合得较好, 衍射峰的数 量和位置基本一致,最终修正因子 $R_{wp} = 4.28\%$, $R_{\rm p} = 3.14\%$. 图 3 (a) 是精修后得到的正交晶体结 构,对比常压相的四方结构,正交结构的晶胞大约 是初始结构的两倍 ($a \approx \sqrt{2}a_0, b \approx \sqrt{2}b_0, c \approx c_0$), [PbI₆]⁴⁻ 八面体结构发生了变形. 从图1(b)可以 看到,晶体结构为四方相时,共角连接的[PbI₆]⁴⁻ 八面体沿着c轴排列成线性链,而正交相时的八

面体在压力作用下逐渐倾斜并偏离之前的线性排列. 从图3(a-iii)可见,相变后的[PbI₆]⁴⁻ 八面体结构沿着 b轴出现扭曲.通过结构分析可以得出结论,高压下相变发生的物理机理是由于压力导致

[PbI₆]⁴⁻ 八面体的倾斜和扭曲. 有趣的是, 对比高 压正交相与低温正交相的八面体网络结构, 两者沿 着 *b* 轴具有相似的拓扑特征 (图 3 (a-ii)), 而沿着其 他两个轴却有着不同的排列.



图 3 (a) 分别沿 c, b, a 轴观察的 CH₃NH₃PbI₃ 高压结构 (为方便观察, 图中略去氢原子); (b) 高压正交相 XRD 的 Rietveld 精修, 空间群为 *Imm*2

Fig. 3. (a) High pressure crystal structure of $CH_3NH_3PbI_3$ viewed along the crystallographic axes c, b, and a, respectively. Hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) Rietveld refinement of the high pressure orthorhombic phase XRD with space group Imm2.



图4 晶胞体积随压力的变化,其中利用三阶 Birch-Murnaghan 方程对高压相的体积进行了拟合

Fig. 4. Pressure dependence of the unit cell volume of $CH_3NH_3PbI_3$ and the high pressure Imm2 phase is fitted by the third-order Birch-Murnaghan equation of state.

晶胞体积随压力的变化如图4所示.四方相的 晶胞体积随着压力增大逐渐减小.在0.3 GPa时, 晶胞体积突然减小,曲线出现明显的不连续变化, 这与在同步辐射XRD中观察到的相变点是一致的. 这种体积变化明显的不连续现象,表明了此次压致 相变是一阶相变.高压下转变为正交相后,晶格体 积随压力的增大逐渐减小,且减小的速率比在四方 相更快.Birch-Murnaghan物态方程为

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \\ \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} \left(B'_0 - 4 \right) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}.$$
(1)

我们利用三阶Birch-Murnaghan物态方程对P-V曲线进行拟合,得到体弹模量参数B及其对压力的导数B'分别为: $B_0 = (13.7 \pm 4.2)$ GPa,

 $B'_0 = 8.4 \pm 3.7.$ $V_0 = (1974 \pm 20)$ Å³,表示样品零压下的晶胞体积; V表示高压下样品的晶胞体积. 可以看到,体弹模量参数 B_0 及其对压力的导数 B'_0 数值较小,这表明CH₃NH₃PbI₃及同类的有机-无机卤化物钙钛矿材料都具有高的可压缩性^[34].

考虑到CH₃NH₃PbI₃在光电转换方面的优异 特性,我们进一步研究了样品在高压下的光学性 质.图5是高压下样品在DAC装置中的原位光学 照片.随着压力增加至4GPa,样品的颜色由不透 明黑色逐渐转变成透明的红色,这表明压力可明显 改变其光学性质.图6是样品在高压下的吸收和荧 光光谱.可以看到在整个压力区间内,吸收和荧光 光谱的变化是同步的.当压力增加到0.25GPa时, 吸收边和荧光峰红移了9nm.然而在0.3GPa时, 吸收边和荧光峰突然发生蓝移,这种现象一直持续 到1 GPa. 这与先前高压 XRD 所观察的相变结果 是一致的. 随着压力的进一步增加,吸收和荧光峰 再一次出现轻微的红移. 另外,在压力大于3 GPa 时,我们观察到原来的吸收边强度逐渐降低,在其 左边出现了一个新的吸收边,在对应位置出现了一 个新的荧光峰. 在4 GPa时,初始的吸收边和荧光 峰逐渐消失. 当压力达到5 GPa时新生成的吸收 边和荧光峰也完全消失. 对比高压同步辐射 XRD 实验的结果可知,高压下光学性质变化是由于相 变及非晶化过程造成了样品内部结构的改变. 此 外,从样品的高压吸收光谱可以明显地观察到非晶 化后样品吸收边消失,这些变化可以合理地解释 CH₃NH₃PbI₃ 由黑色转变为红色的现象.



图 5 高压下 CH₃NH₃PbI₃ 的原位光学照片 Fig. 5. In situ high pressure optical micrographs of CH₃NH₃PbI₃ in a diamond anvil cell.

为了更直观地观察 CH₃NH₃PbI₃ 晶体的带隙 如何随压力变化,图7给出了样品的带隙随压力 的变化.根据此前的相关文献[35]报道,带隙的 改变主要来源于 [PbI₆]⁴⁻ 八面体结构的调整,有 机阳离子对其影响比较微弱.在0.25 GPa之前, CH₃NH₃PbI₃ 晶体的带隙随压力的增大逐渐减小, 这是由于在较低压力时,高压使八面体 [PbI₆]⁴⁻ 收 缩从而造成带隙的减小.而在0.25—1 GPa压力 区间内,由于四方相转变为正交相,相转变造成晶 体结构的对称性下降,压力致使八面体网络结构 倾斜程度增大,从而造成 CH₃NH₃PbI₃ 晶体的带 隙变大.从1 GPa继续加压至3 GPa时,带隙呈现 出逐渐降低的趋势,这是由于在相变后,压力使八 面体 [PbI₆]⁴⁻进一步收缩而造成带隙的减小.但 相比于四方相,晶体的带隙要大.在3 GPa之后, CH₃NH₃PbI₃晶体的带隙逐渐增大,且增大的速率 较快.这是因为压力使八面体结构沿b轴的扭曲程 度增大,且八面体的倾斜程度进一步增大.在完全 卸压后,从光学照片、吸收和荧光光谱所观察到的 变化完全恢复到常压初始的状态.这表明样品经历 的是一个可逆压致相变与非晶化过程.通过观察对 比高压吸收和荧光光谱,结合高压同步辐射 XRD 实验的结果,我们可以利用压致结构的改变去合理 解释带隙的变化.



图 6 CH₃NH₃PbI₃ 在高压下的吸收光谱 (绿色) 和荧光 光谱 (红色)

Fig. 6. Selected optical absorption (green) and photoluminescence (PL) spectra (red) of $CH_3NH_3PbI_3$ at different pressures.



图 7 CH₃NH₃PbI₃的带隙随压力的变化

Fig. 7. Pressure dependence of the band gap energy.



图 8 CH₃NH₃PbI₃ 的原位 (a) 高压红外光谱和 (b) 高压拉曼光谱

Fig. 8. (a) Selected infrared spectra of $CH_3NH_3PbI_3$ at elevated pressures; (b) selected Raman spectra of $CH_3NH_3PbI_3$ at elevated pressures.

为进一步研究有机阳离子(CH₃NH⁺)在高压 下的变化及其与无机框架间的相互作用,我们又 对样品分别进行了原位高压红外吸收光谱和原 位高压拉曼光谱的研究,如图8所示.图8(a)是 CH₃NH₃PbI₃在高压下的红外吸收峰随压力的变 化图. 在1350—1650 cm⁻¹ 波数范围内有两个主 要的吸收峰,分别是C---H和N----H键的弯曲振动 峰. 在 3000 和 3400 cm⁻¹ 处有两个明显的吸收峰, 对应的是N—H键的伸缩振动峰^[36,37]. C—H 和 N—H键的弯曲振动峰随着压力的增加而持续红 移,伸缩振动峰在2GPa之前随压力的增加而逐渐 红移, 在2 GPa之后出现蓝移现象(如图中箭头标 记). 从图8(b)的高压拉曼光谱也可以看出, 随着 压力的增大, CH3和NH3基团的摇摆振动和C-H 及N—H键的弯曲振动在1200—1600 cm⁻¹的范围 内逐渐红移. 考虑到有机阳离子和无机结构框架 之间存在氢键N—H···I和C—H···I,在高压的作 用下,氢键的强度增加,从而导致振动峰出现红移 现象^[38,39].而N—H键的伸缩振动从红移到蓝移 的转变表明,随着压力的增大,氢原子与碘原子之 间的相互作用力逐渐加强.我们注意到,在相变点 0.3 GPa时, 红外吸收光谱并没有明显的变化. 这 可能是由于在较低压力范围时, CH₃NH⁺ 阳离子处 于相对较大的Pb---I形成的笼状结构中,两者之间 的相互作用力较弱所导致的. 另外, 我们指认拉曼 光谱中外模部分110 cm⁻¹处的振动峰是有机阳离 子CH₃NH₃⁺的振动峰, 其峰型随压力增大逐渐宽 化,而且大多数红外吸收峰随着压力的增加逐渐变 宽, 尤其在非晶化后这种现象更为明显. 这主要是 因为压力导致相对较软的有机阳离子 CH₃NH⁺₃发 生扭曲,从而造成振动峰的宽化.在完全卸压后, 扭曲的有机阳离子恢复到初始状态,这说明其经历 了一个可逆的压致相变和非晶化过程[17,18,34].

4 结 论

利用DAC、原位同步辐射XRD和原位光谱 等实验技术,我们系统地研究了有机-无机卤化 物钙钛矿材料CH₃NH₃PbI₃的高压结构和光学 性质.在0.3 GPa时样品发生可逆相变,并且通 过Rietveld精修确定高压相为正交结构(空间群 *Imm*2).高压相变的机理是[PbI₆]⁴⁻八面体倾斜 和CH₃NH₃PbI₃结构对称性降低.进一步加压至 4 GPa 以上, CH₃NH₃PbI₃ 经历了一个压致非晶化 过程.此外,我们对 CH₃NH₃PbI₃ 进行了原位光谱 研究.随着压力的增大,在0—0.25 GPa 压力范围, [PbI₆]⁴⁻ 八面体受压力的作用体积不断收缩,导致 CH₃NH₃PbI₃ 的带隙不断地减小.在0.25—1 GPa 时,相变的发生使晶体结构对称性下降,压力导致 [PbI₆]⁴⁻ 八面体的倾斜程度增加,使得样品的带隙 增加.进一步增大压力,八面体会继续收缩,带隙 轻微地减小.非晶化后,CH₃NH₃PbI₃ 吸收边的消 失将会降低其对太阳光的吸收能力.在完全卸压 后,CH₃NH₃PbI₃ 样品恢复到加压前的状态.我们 的实验结果将为深入了解 CH₃NH₃PbI₃ 晶体的结 构稳定性、带隙调控和光学性质提供有用的信息, 在一定程度上促进钙钛矿太阳能电池材料的研究.

参考文献

- Wang L, Zhang X D, Yang X, Wei C C, Zhang D K, Wang G C, Sun J, Zhao Y 2013 Acta Phys. Sin. 62 058801 (in Chinese) [王利, 张晓丹, 杨旭, 魏长春, 张德坤, 王广才, 孙建, 赵颖 2013 物理学报 62 058801]
- [2] Yu H Z 2013 Acta Phys. Sin. 62 027201 (in Chinese) [於 黄忠 2013 物理学报 62 027201]
- [3] Han A J, Sun Y, Li Z G, Li B Y, He J J, Zhang Y, Liu W 2013 Acta Phys. Sin. 62 048401 (in Chinese) [韩安 军, 孙云, 李志国, 李博研, 何静靖, 张毅, 刘玮 2013 物理学报 62 048401]
- [4] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 J. Am. Chem. Soc. 131 6050
- [5] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Baker R H, Yum J H, Moser J E, Grätzel M, Park N G 2012 Sci. Rep. 2 591
- [6] Jeon N, Noh J, Yang W, Kim Y, Ryu S, Seo J, Seok S 2015 Nature **517** 476
- [7] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 Science 345 542
- [8] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 Nature 501 395
- Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao
 P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 Nature 499 316
- [10] Pathak S, Sakai N, Rivarola F W R, Stranks S D, Liu J W, Eperon G E, Ducati C, Wojciechowski K, Griffit J T, Haghighirad A A, Pellaroque A, Friend R H, Snaith H J 2015 Chem. Mater. 27 8066
- [11] Hao F, Stoumpos C C, Cao D Y H, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 Nat. Photon. 8 489
- [12] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, Saitho T, Fujikawa N, Shen Q, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S S, Ma T L, Hayase S Z 2014 J. Phys. Chem. Lett. 5 1004
- [13] Dai J, Zheng H G, Zhu C, Lu J F, Xu C X 2016 J. Mater. Chem. C 4 4408

- [14] Wozny S, Yang M J, Nardes A M, Mercado C C, Ferrere S, Reese M O, Zhou W L, Zhu K 2015 *Chem. Mater.* 27 4814
- [15] McMillan P F 2002 Nat. Mater. 1 19
- [16] Demazeau G 2002 J. Phys.: Condens. Matter 14 11031
- [17] Wang Y G, Lu X J, Yang W G, Wen T, Yang L X, Ren X T, Wang L, Lin Z S, Zhao Y S 2015 J. Am. Chem. Soc. 137 11144
- [18] Swainson I P, Tucker M G, Wilson D J, Winkler B, Milman V 2007 Chem. Mater. 19 2401
- [19] Wang L R, Wang K, Zou B 2016 J. Phys. Chem. Lett. 7 2556
- [20] Amat A, Mosconi E, Ronca E, Quarti C, Umari P, Naeeruddin M K, Grätzel M, Angelis F D 2014 Nano Lett. 14 3608
- [21] Yang Z, Zhang W H 2014 Chin. J. Catal. 35 983
- [22] Shen Q, Ogomi Y, Chang J, Tsukamoto S, Kenji K, Oshima T, Osada N, Yoshino K, Katayama K, Toyoda T, Hayase S 2014 Chem. Chem. Phys. 16 19984
- [23] Park N 2013 J. Phys. Chem. Lett. 4 2423
- [24] Yang X D, Chen H, Bi E B, Han L Y 2015 Acta Phys.
 Sin. 64 038404 (in Chinese) [杨旭东, 陈汉, 毕恩兵, 韩礼元 2015 物理学报 64 038404]
- [25] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 Inorg. Chem. 52 9019
- [26] Baikie T, Fang Y, Kadro J M 2013 J. Mater. Chem. A 1 5628
- [27] Poglitsch A, Weber D 1987 J. Chem. Phys. 87 6373

- [28] Jiang S J, Fang Y N, Li R P, Xiao H, Crowley J, Wang C Y, White T J, GoddardIII W A, Wang Z W, Baikie T, Fang J Y 2016 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 55 6540
- [29] Ou T J, Yan J Y, Xiao C H, Shen W S, Liu C L, Liu X Z, Han Y H, Ma Y M, Gao C X 2016 Nanoscale 8 11426
- [30] Jaffe A, Lin Y, Beavers C M, Voss J, Mao W L, Karunadasa H I 2016 ACS Cent Sci. 2 201
- [31] Szafranski M, Katrusiak A 2016 J. Phys. Chem. Lett. 7 3458
- [32] Capitani F, Marini C, Caramazza S, Postorino P, Garbarino G, Hanfland M, Pisanu A, Quadrelli P, Malavasi L 2016 J. Appl. Phys. 119 185901
- [33] Hammersley A P, Svensson S O, HanflandM, Fitch A N, Hausermann D 1996 *High Pressure Res.* 14 235
- [34] Lee Y, Mitzi D B, Barnes P W, Vogt T 2003 Phys. Rev. B 68 020103
- [35] Foley B J, Marlowe D L, Sun K, Saidi W A, Scudiero L, Gupta M C, Choi J J 2015 Appl. Phys. Lett. 106 243904
- [36] Gottesman R, Gouda L, Kalanoor B S, Haltzi E, Tirosh S, Rosh-Hodesh E, Tischler Y, Zaban A 2015 J. Phys. Chem. Lett. 6 2332
- [37] Carpentier P, Lefebvre J, Jakubas R 1992 J. Phys.: Condens. Matter 4 2985
- [38] Lee J H, Bristowe N C, Bristowe P D, Cheetham A K 2015 Chem. Commun. 51 6434
- [39] Wang K, Liu J, Yang K, Liu B, Zou B 2014 J. Phys. Chem. C 118 18640

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

High-pressure structural and optical properties of organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃*

Guo Hong-Wei¹) Liu Ran¹) Wang Ling-Rui¹) Cui Jin-Xing¹) Song Bo²) Wang Kai¹)[†] Liu Bing-Bing¹) Zou Bo¹)

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

2) (College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

(Received 9 October 2016; revised manuscript received 9 November 2016)

Abstract

Recent advance in highly efficient solar cells based on organic-inorganic hybrid perovskites has triggered intense research efforts to ascertain the fundamental properties of these materials. In this work, we utilize diamond anvil cell to investigate the pressure-induced structural and optical transformations in methylammonium lead iodide $(CH_3NH_3PbI_3)$ at pressures ranging from atmospheric pressure to 7 GPa at room temperature. The synchrotron X-ray diffraction experiment shows that the sample transforms from tetragonal (space group I4cm) to orthorhombic (space group Imm2) phase at 0.3 GPa and amorphizes above 4 GPa. Pressure dependence of the unit cell volume of $CH_3NH_3PbI_3$ shows that the unit cell volume undergoes a sudden reduction at 0.3 GPa, which can prove the observed phase transition. We provide the high-pressure optical micrographs obtained from a diamond anvil cell. Upon compression, we can visually observe that the opaque black sample gradually transforms into a transparent red one above 4 GPa. We analyze the pressure dependence of the band gap energy based on the optical absorption and photoluminescence (PL) results. As pressure increases up to 0.25 GPa, the absorption edge and PL peak move to the longer wavelength region of 9 nm. However, abrupt blueshifts of the absorption edge and PL peak occur at 0.3 GPa, followed by a gradual blueshift up to 1 GPa, these phenomena correspond to the previously observed phase transitions. Phase transition increases the band gap energy of $CH_3NH_3PbI_3$ as a result of reductions in symmetry and tilting of the $[PbI_6]^{4-}$ octahedral. Upon further compression, the sample exhibits pressure-induced amorphization at about 4 GPa, which significantly affects its optical properties. Further high pressure Raman and infrared spectroscopy experiments illustrate the high pressure behavior of organic $CH_3NH_3^+$ cations. Owing to the presence of hydrogen bonding between organic cations and the inorganic framework, all of the bending and rocking modes of CH₃ and NH₃ groups are gradually red-shifted with increasing pressure. The transition of N—H stretching mode from blueshift to redshift as a result of the attractive interactions between hydrogen atoms and iodine atoms is gradually strengthened. Moreover, all the observed changes are fully reversible when the pressure is completely released. In situ high pressure studies provide essential information about the intrinsic properties and stabilities of organic-inorganic hybrid perovskites, which significantly affect the performances of perovskite solar cells.

Keywords: diamond anvil cells, pressure-induce phase transition and amorphization, band gap energy, hydrogen bond

PACS: 07.35.+k, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.66.030701

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91227202, 21673100, 11204101) and the Changbai Mountain Scholars Program, China (Grant No. 2013007).

[†] Corresponding author. E-mail: kaiwang@jlu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



单轴压缩下固态硝基苯的第一性原理研究

范俊宇 郑朝阳 苏艳 赵纪军

First-principle simulation of solid nitrobenzene under uniaxial compression

Fan Jun-Yu Zheng Zhao-Yang Su Yan Zhao Ji-Jun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 036101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.036101 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036101 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

高压下富氢化合物的结构与奇异超导电性

Structures and novel superconductivity of hydrogen-rich compounds under high pressures 物理学报.2017, 66(3): 036102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036102

高压下 NH₄ClO₄ 结构、电子及弹性性质的第一性原理研究 First principles investigations of structural, electronic and elastic properties of ammonium perchlorate under high pressures

物理学报.2016, 65(12): 126102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.126102

Ga空位对GaN:Gd体系磁性影响的第一性原理研究

Effect of Ga vacancy on the magnetism in GaN:Gd: First-principles calculation 物理学报.2016, 65(12): 127102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127102

强激光照射对 6H-SiC 晶体电子特性的影响

Effect of intense laser irradiation on the electronic properties of 6H-SiC 物理学报.2016, 65(10): 107101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107101

CoTiSb 基体中 Ni 元素诱导的单自旋通道研究 Single spin channels in Ni-doped CoTiSb semiconductor 物理学报.2016, 65(8): 087102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087102

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

单轴压缩下固态硝基苯的第一性原理研究*

范俊宇¹⁾ 郑朝阳²⁾ 苏艳^{1)†} 赵纪军¹⁾

1)(大连理工大学,三束材料改性教育部重点实验室,大连 116024)
 2)(中国工程物理研究院流体物理研究所,冲击波与爆轰物理国家实验室,绵阳 621900)

(2016年10月9日收到;2016年11月21日收到修改稿)

采用第一性原理密度泛函理论结合经典色散修正方法,对固态硝基苯在单轴压缩下的基本结构关系进行 了计算.静水压缩和单轴压缩都压缩到初始平衡体积的70%.将静水压下优化后的晶胞体积、晶格参数以及 平衡条件下的晶格能与实验值进行了比较,均符合较好.同时,为了充分地表征固态硝基苯的各向异性,将硝 基苯沿着三个晶格矢量的方向进行单轴压缩,把每个方向的应力张量、能带带隙、每个原子能量的改变分别作 为体积压缩比的函数进行了比较和分析.其中,最显著的各向异性效应是在体积压缩比为0.76时,沿X轴压 缩导致硝基苯能带带隙闭合,体系呈金属化;而静水压缩或沿Y轴和Z轴压缩时体系始终呈半导体状态,带 隙均大于1.59 eV.为了充分理解这一各向异性特性,我们计算了硝基苯晶体的局域态密度和电荷密度分布, 并对金属化现象做出了合理的分析和解释.在不同的压力加载条件下,通过对不同物理量的计算,发现X轴 方向是硝基苯晶体内部最敏感的方向.这些各向异性效应的研究将有助于人们在原子尺度上深入理解固态硝 基苯的物理化学性质.

关键词: 硝基苯, 单轴压缩, 静水压, 含能材料 PACS: 61.50.Ks, 61.50.Lt, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.66.036101

1引言

含能材料是一种运用于国防工业领域的重要 材料,其自身存储着较高的化学能量,受到外界扰 动可以快速地释放热量或气态产物.一般来说,含 能材料分为炸药、推进剂和烟火剂等.在过去的数 十年里,许多研究团队对含能材料的研究做了非常 多的努力和贡献^[1-4].充分理解材料的宏观特性与 微观结构变化之间的关系是含能材料的研究热点, 尤其是爆轰过程以及爆轰的初始阶段对于含能材 料的研究至关重要.明确材料的爆轰行为与分子结 构的关系,可以使我们更加深入地了解含能材料的 性能,从而有效地设计出新型高效的炸药^[5].然而, 由于含能爆炸物实验研究的危险性以及实验数据 的缺乏,理论模拟变得尤为重要,并且可以在一定 程度上指导和辅助实验的进行.典型的含能材料通 常是有机分子晶体,例如硝基甲烷、黑索金、FOX-7 等^[6-9].人们运用密度泛函理论,在原子和分子尺 度上研究含能有机分子晶体在高压环境下的物理 和化学性质,这对理解其高压行为(包括静水压缩 和单轴压缩)有很大的帮助.

固态硝基苯 (其化学式为C₆H₅NO₂) 通常作为 含能分子晶体的原型体系而受到关注和研究,并在 实验和理论方面均取得了一定的进展^[10-17].实验 上,通过X-射线衍射^[10,11]、微波^[12]、电子衍射^[13] 等技术测定硝基苯的晶体结构,如Boese等^[10]和 Trotter^[11]先后在不同的温度条件下测定了常压 下硝基苯的晶体结构.如图1所示,硝基苯的晶 体结构属于 P2₁/c 空间群、单斜晶系,且每个晶

†通信作者. E-mail: su.yan@dlut.edu.cn

^{*} 国防基础科研核基础科学挑战计划(批准号: JCKY2016212A501)、国家自然科学基金(批准号: 11674046)、中国博士后科学基金 (批准号: 2016M592704)和大连理工大学超算中心资助的课题.

^{© 2017} 中国物理学会 Chinese Physical Society

胞内包含4个硝基苯分子.在103 K时,硝基苯的 实验晶格参数是:a = 3.8014Å,b = 11.6153Å, c = 12.9843Å, $\beta = 94.98^{\circ}$.由于硝基苯分子间 存在弱相互作用,邻近的氢原子和氧原子能够 形成氢键,使得硝基苯晶体形成与三氨基三硝基 苯(TATB)晶体类似的层状结构^[10,18,19].高压下, Kozu等^[16]通过爆炸平面波生成器和金刚石对顶 砧装置测得硝基苯的雨贡纽曲线和静水压缩的*P*-V关系.Kobayashi和Sekine^[17]利用单脉冲激光拉 曼系统测定了硝基苯晶体的实时拉曼光谱,认为分 子间作用力使NO₂伸缩振动在冲击压缩下有较小 的蓝移.



图 1 硝基苯分子结构 (左) 和晶体结构 (右) 图 Fig. 1. The molecular structure (left) and crystal structure (right) of nitrobenzene.

在理论研究方面, Domenicano 等^[14] 通过分子 轨道方法研究了硝基苯分子的非平面构型. 而 Clarkson和Smith^[15]采用B3 LYP/6-311+G**计 算方案研究了硝基苯晶体的拉曼和红外振动光谱. Wang等^[20]运用色散修正的密度泛函理论 (DFT) 计算了硝基苯在静水压0—10 GPa范围内分子结 构的变化和拉曼振动模式. 虽然有关硝基苯晶体 的理论工作较少, 但是为硝基苯的研究工作打下了 基础.

固态硝基苯可以用作生产炸药的原料, 而液态 硝基苯往往是工业污水的成分之一, 因此这两种状 态的硝基苯的分解机理和过程被广泛关注^[21-24]. Pruitt和Goebbert^[21]结合质谱分析方法和密度泛 函理论计算, 发现固态硝基苯等芳香族化合物π轨 道上额外电子的作用, 导致阴离子的C—N解离能 比中性的C—N解离能要低. Dong 和Sang^[24]利 用连续式全混流型反应系统观测到硝基苯在超临 界水环境下能够首先分解为苯和硝酸盐, 而硝基和 超临界水的氧化作用使得反应进一步生成碳的一 氧化物和二氧化物. 尽管这些理论和实验工作对硝基苯晶体的研 究做了很大的努力,但在高压下固态硝基苯的结构 转变以及应力分布等理论研究却很少.含能分子晶 体单轴压缩^[25-27]的研究可以得到晶体沿着不同 方向的物理化学特性,所以对固态硝基苯晶体单轴 压缩行为的研究是很有必要的.由于固态硝基苯可 以看作是准正交的晶体结构,在本文中我们运用色 散能量修正下的密度泛函理论^[28,29]对单轴压缩下 的硝基苯晶体进行了系统的计算研究.

2 计算方法

本文中的DFT计算^[30]采用CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package)程序^[31] 来完成. 离子和电子相互作用采用平面波基 组下的模守恒赝势来近似描述, 广义梯度近似 下的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函^[32]用于 处理体系的交换关联势能. 对于分子间的非共 价弱相互作用的处理,采用Grimme^[28]提出的 经验的能量色散修正方案,即DFT-D2. 运用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 算法对晶体结 构充分弛豫,其中设定每个原子的能量收敛标准是 5.0×10⁻⁶ eV, 最大的力收敛标准是0.01 eV/Å, 最 大的晶胞应力收敛标准是0.02 GPa. 体系能量截 断能和布里渊区k点取样是决定控制DFT计算的 关键参数^[33],所以我们进行了一系列的收敛性测 试来保证计算的数值精度,发现截断能取700 eV和 k点平均间隔取 0.05 Å⁻¹时, 体系总能保持稳定, 其收敛精度为1.6 meV/atom.

初始的晶胞结构根据 Boese 等^[10]的实验数据 搭建,在对晶胞形状、晶格参数和原子坐标没有 约束的条件下,对晶体结构进行了充分地弛豫,从 而计算出0 K时平衡的晶体结构.其中,静水压缩 时,外界对晶体结构从0 GPa开始持续加压直到 20 GPa,且在压缩过程中,晶胞的体积、形状、晶胞 中原子的坐标可以充分地弛豫.对于单轴压缩,我 们保持单斜晶系和β角不变,分别只沿着三个坐标 轴的方向之一进行单轴压缩(X轴对应晶格矢量 a, Y轴对应晶格矢量 b, Z轴对应晶格矢量 c),在整个 压缩过程中,每一步的压缩都保持2%的比例,直至 达到其平衡体积的70%.单轴压缩时,固定晶胞形 状,仅弛豫原子的坐标. 3 结果与讨论

3.1 静水压缩下硝基苯的结构变化

表1对计算得到的固态硝基苯的晶格参数和 晶格能与实验数据做了比较.通过晶格参数的测 定,不仅可以了解分子晶体的几何结构,也可以 由此来判定所采用的理论方法对分子间相互作 用描述的可靠程度.初始的硝基苯晶胞运用PBE 泛函加色散修正方法得到充分的优化,与实验数 据^[10]进行比较,其中晶格参数*a*,*b*,*c*的误差分别 是-2.98%,0.01%,-1.67%,而晶胞体积的误差是 -4.35%.注意到实验是在103 K温度下,而我们 的计算温度是0 K,因此推测温度效应是导致常 压下晶格参数低估的原因之一.从计算结果来看, DFT-D方案低估了常压下的晶格参数.

体系的晶格能可以用来表征分子晶体中分子间相互作用的强度,其定义为气态分子与固态晶体之间的能量差.在本文中,将一个孤立的硝基苯分子放置在15Å×15Å×15Å的立方超元胞内模拟气态分子,计算得到的硝基苯晶格能是0.7243 eV,这与Caillet和Claverie^[34]实验测得的硝基苯晶体晶格能在0.6635—0.6852 eV之间相比,高估了5.71%.结合对晶格参数的描述,我们认为DFT-D在常压下对分子间相互作用的描述并不充分,导致计算的晶格参数和晶格能与实验值比较有不同程度的误差.

为了考察硝基苯晶体在高压下结构的变化并 检验色散修正方案在高压下描述晶体结构的可靠 性,图2给出了理论计算和实验^[16]的晶胞体积随 压力的变化.从图2可以看出,随着压力的增大,晶 胞体积单调递减.整体上,本文的计算很好地再现 了体积随压力变化的趋势.然而,在给定的压力下, 计算的晶胞体积比实验数据略小,推测这是由于 DFT-D框架下对分子间作用力的描述不充分和上 面提到的温度效应所导致的.但是,我们注意到随 着压力的增大,相同压力下理论值与实验值更加接近.例如在0GPa时,体积的偏差是-4.35%,而在接近4GPa时,偏差约为-1.93%,这也意味着高压下DFT-D对分子间相互作用力的描述比较可靠.



Fig. 2. The relationship between the system pressure and unit cell volume.

为了检验高压下晶格参数的变化是否具有可 靠性,图3给出了理论和实验的晶格参数随压力的 变化,发现晶格参数*a*,*b*,*c*随压力的变化趋势与 实验^[16]保持了较好的一致.同时,本文的结果也 同Wang等^[20]在DFT-D框架下对硝基苯晶体在 静水压缩下的计算结果基本一致.在5GPa压力 下,晶格参数*a*,*b*,*c*的体积压缩比分别为10.01%, 3.30%,6.74%,可见*a*方向的体积压缩比明显大于*b* 和*c*方向的体积压缩比.这主要源于硝基苯晶体中 分子间氢键网络主要沿着晶格参数*b*和*c*所在平面 内,导致氢键网络的层内*b*,*c*方向不易压缩,而层 间方向*a*易压缩.

有机分子晶体往往存在分子间的氢键相互作用,虽然这种相互作用的强度比离子键、共价键要低,但却在凝聚态物质如层状固体、分子晶体中起到主导作用.图1是硝基苯分子的结构图,根据第一性原理计算,硝基苯晶体中C—H···O氢键的存在会对晶体的分子构型产生一定的影响.我们注意到以下三点:

表1 零压下晶格参数和晶格能与实验数据的比较

Table 1. Comparison of experimental data with lattice parameter and lattice energy under the condition of zero pressure.

	$a/{ m \AA}$	$b/{ m \AA}$	$c/{ m \AA}$	$\beta/(^{\circ})$	$V/{ m \AA}^3$	$ ho/{ m g\cdot cm^{-3}}$	$E_{\rm latt}$ /eV
Expt. ^[10,15]	3.8014	11.6153	12.9843	94.9846	571.408	1.431	0.6635 - 0.6852
PBE-D2	3.6879	11.6169	12.7671	92.7709	546.328	1.498	0.7243



图 3 压力依赖下的晶格参数的变化关系以及实验数据与 理论值的比较

Fig. 3. Pressure dependence of lattice constants for Nitrobenzene. Experimental results compared with present theoretical results.

1) 在气态硝基苯分子中, C—C键的长度关于 C—N键对称分布, C1—C2, C2—C3, C5—C6和 C6—C1键长均为1.396 Å, C3—C4和C4—C5键 长均为1.400 Å; 当孤立的硝基苯分子形成晶体时, 6个C—C键的键长发生了对称性的伸缩, C1—C2, C2—C3, C5—C6键长均为1.399 Å, C6—C1键长 为1.398 Å, C3—C4和C4—C5键长均为1.393 Å;

2) 孤立硝基苯分子结合成晶体时, 5个C—H 键都一致地缩短了0.001—0.002 Å, 而C—N键的 缩短最为明显, 达到0.018 Å; 与此相反, 两个N—O 键却均伸长了0.006 Å;

3) O=N键和O-N键向内收缩使得 O=N-O角由124.85°减小至123.35°.

因此,从硝基苯形成晶体的分子几何构型变化 可以看出,分子间相互作用起到了关键作用,不能 忽视.

3.2 单轴压缩下硝基苯的结构性质

为了模拟单轴压缩对硝基苯结构的影响, 初始 的晶格参数按照固定的比例进行了压缩. 根据文献 中研究单斜晶系应力张量的方案^[25-27], 我们对每 个方向和每一步的单轴压缩时的主应力, 即应力张 量的本征值进行了测定. 将应力张量的三个本征 值 σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} 依次排序, 并且标记为 σ_1 , σ_2 , σ_3 . 图4给出了每个单轴压缩方向上应力张量的三个 主应力 σ_1 , σ_2 , σ_3 随体积压缩比 V/V_0 (取值范围在 1—0.7) 的变化. 同时, 静水压缩下的压力与体积压 缩比的关系作为对比也呈现在图4中. 对于不同的 压缩方向,应力张量的三个本征值随体积压缩比表 现出不同的变化趋势.三个主应力都随着体积压缩 比的减小而增大,但是不同的变化幅度和趋势表现 出硝基苯晶体各向异性的特征.其中,沿着Y轴和 Z轴方向,主应力值 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ 在不同方向之间的 差值保持在 1.2—6.4 GPa 区间内.沿X 轴方向的变



图 4 应力张量本征值 $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ (分别对应 a, b, c 晶格矢量) 随体积压缩比的变化

Fig. 4. Relationship between stress tensor eigenvalues σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} (corresponding to lattice vectors of \boldsymbol{a} , \boldsymbol{b} , \boldsymbol{c} , respectively) and compression ratio V/V_0 .

化呈现出更加明显的可压缩性,在体积压缩比 V/V_0 大于0.94时, 主应力 σ_1 沿X轴方向的增长 率明显高于沿Y轴和Z轴方向的增长率,并且在 体积压缩比V/V₀等于0.7时,沿X轴方向压缩得 到的主应力值 σ_1 高达40.95 GPa,相当于沿Y轴 (16.42 GPa) 和 Z 轴 (17.62 GPa) 所得的主应力值 的两倍之多.而对于主应力值 σ_2 和 σ_3 ,沿X轴压 缩所引发的应力变化趋势却大相径庭,在体积压缩 比 V/V_0 等于0.7时,主应力值 σ_2 沿X轴压缩的值 是4.40 GPa, 远远低于沿Y轴和Z轴对应的应力 值. 与 σ_2 类似, 主应力值 σ_3 在体积压缩比 V/V_0 达 到0.7时仅为5.52 GPa, 对于不同的压缩强度, σ_3 值的变化并不明显. 综上所述, 我们认为硝基苯晶 体中,沿氢键网络的层间方向,即X轴方向,相对 于Y轴和Z轴方向对于应力的变化更加敏感;且静 水压缩作为单轴压缩的对比,静水压力都略低于沿 Y轴和Z轴压缩的压力本征值.

在不同的压力加载条件下,对每个原子的能量 变化也进行了计算. 图5给出了沿着不同方向单 轴压缩以及静水压缩时,平均每个原子能量随体 积压缩比的变化. 在图5中, 同样可以观察到能量 变化在三个方向上的各向异性行为. 随着体积压 缩比V/V₀的增大,每个方向上原子的能量变化幅 度也同时增大,并且由于单轴压缩方向晶格的束 缚,单轴压缩时原子能量的变化总是大于静水压缩 时能量的变化幅度. 在体积压缩比 V/V₀等于0.86 时,沿X轴方向原子的能量变化开始明显高于沿Y 轴和Z轴方向,在V/V0为0.7时,能量变化率达到 0.24 eV/atom. 沿Y轴方向的能量变化曲线上,体 积压缩比在0.8-0.78之间,能量出现微小的波动, 即在体积压缩比0.8—0.78之间,每个原子的能量 变化率增大.我们注意到,在应力随体积压缩比的 变化中同样可以观测到类似的变化.

与此同时,我们还考察了硝基苯分子结构的 变化,如图6所示.可以发现在体积压缩比V/Vo 为0.78—0.8时,硝基苯分子C—N键键长的变化幅 度明显大于其他压缩区间,我们认为硝基苯分子 C—N键键长的变化与每个原子能量的变化以及 应力的变化有密切的关系,C—N键的键长幅度 变化增大导致每个原子能量和应力及其变化率增 大.在过去对含能分子晶体的理论研究中,比如 TATB^[18]和硝基甲烷^[35],C—N键对压力的变化 也比较敏感.因此我们推测在外界加载条件下, C—N键是影响硝基苯晶体物理化学性质变化的关键因素.



图 5 单轴压缩与静水压缩下,每个原子的能量变化 Fig. 5. Change in energy per atom upon uniaxial and hydrostatic compressions.



图 6 C—N 键长随体积压缩比的变化 Fig. 6. Change of C—N bond length under different kinds of compression.

能带带隙是描述晶体电子结构的重要物理量 之一.图7给出了不同方向的单轴压缩与静水压缩 下,硝基苯的能带带隙随体积压缩比的变化.相比 于静水压缩和沿X轴方向压缩,沿着Y轴和Z轴 压缩时体系的能带带隙缓慢地减小,而在体积压缩 比V/V₀大于0.8时,带隙的减小速率明显加快,并 且在体积压缩比V/V₀达到0.7时,带隙宽度趋于一 致.对于沿X轴方向压缩,带隙的变化趋势表现出 特有的规律,体积压缩比V/V₀在1—0.76区间时, 带隙宽度单调递减,减小率远远大于沿Y轴、Z轴 压缩和静水压缩.在整个压缩区间内,沿X轴带隙 宽度变化了2.25 eV,而沿Y轴、Z轴和静水压缩仅 仅变化了0.77, 0.54和0.86 eV.值得注意的是,沿 X 轴压缩并且体积压缩比V/V₀达到0.76, 对应的体系平均压力为9.27 GPa时, 体系的能带带隙闭合, 硝基苯晶体由半导体转变为金属. 这是由于硝基苯晶体中X 轴方向是氢键网络的层间方向, 因此在X 轴方向容易压缩使体系金属化.

为了进一步讨论金属化的晶体结构,图8给出 了发生金属化转变时硝基苯晶体的总态密度和分 态密度.从总态密度图可以看到:在费米能级附近,



图 7 单轴压缩与静水压缩下能带带隙随体积压缩比 V/V₀的变化

Fig. 7. Changes in band gap upon uniaxial and hydrostatic compressions as a function of V/V_0 .



图 8 硝基苯晶体金属化时的分态密度图, 虚线表示费米 能级

Fig. 8. Partial density of states (PDOS) of nitrobenzene at metallization condition. The Fermi energy is shown as a dashed vertical line.

价带顶的峰来源于p态电子的贡献,而价带顶其他 的峰值来源于s态和p态电子的贡献,同时导带底 的峰值也主要来自p态电子的贡献. Cui等^[36]在 β-HMX (奥克托今)晶体电子结构的研究中也得到 了类似的结论. 在分态密度图中, 我们可以看出在 价带顶和导带底的峰值主要来自C,O,N原子p态 电子的作用. 值得注意的是, C 原子s态和p态电 子对所有峰值的贡献都大于其他原子,特别是费米 能级上的电子态主要来自于C原子的p态.我们注 意到,在零压平衡条件(即 $V/V_0 = 1$)下,硝基苯层 间距离(即沿着a方向的近邻苯环之间的距离)为 3.326 Å, 当V/V₀等于0.76, 即体系金属化时, 苯环 间的距离缩短为2.680 Å. 所以, 我们构造了包含层 状结构的超胞来计算 $V/V_0 = 1$ 和0.76时体系的电 荷密度图,图9(a)和图9(b)分别表示硝基苯在常 压下和金属化时的电荷密度. 从图9可以看出, 在 结构金属化时,苯环上的部分电荷发生重叠,而硝 基上的电荷没有发生重叠,也就是说近邻苯环上的 π电子发生了一定的交叠.因此我们推断体系金属 化是由于C原子上离域π电子导致的.



图 9 (a) 常压下体系电荷密度图; (b) 金属化时体系电荷密度图 Fig. 9. (a) Charge density of system under ambient condition; (b) charge density of system at metallization.

3.3 硝基苯晶体单轴压缩下的剪切应力

剪切应力是引起材料塑性形变的重要驱动力, 也是表征材料或者晶体各向异性的主要物理量之 一. 对剪切应力的计算有利于我们进一步地理解含 能分子晶体中由冲击波引起的各向异性特征,可以 通过对晶体特定的晶向实施单轴压缩实现冲击波 加载.因此,我们根据应力张量的三个本征值,通 过方程 $\tau = (\sigma_i - \sigma_j)/2$ 来计算体系内部不同的剪 切应力值,其中, τ 表示剪切应力; $i \neq j$,两者取 值范围都是1,2,3.剪切应力 τ_{xy} 可通过i = 1和 j = 2计算得到,同理在i = 1, j = 3和i = 2, j = 3时可计算得到 τ_{xz} 和 τ_{yz} .根据计算结果,我们发 现剪切应力 τ_{xy} 和 τ_{xz} 在不同的压缩方向上远远大 于剪切应力 τ_{yz} ,使得硝基苯晶体的各向异性特征 更加明显,因此这里我们重点讨论 τ_{xy} 和 τ_{xz} 在不 同压缩方向的行为.图10(a)和图10(b)中给出了 τ_{xy} 和 τ_{xz} 在不同压缩方向上随体积压缩比 V/V_0 的 变化. 体积压缩比在1—0.92范围内, 剪切力 τ_{xy} 沿 X, Y, Z 轴三个单轴压缩方向基本没有差异并且保 持着较低的压力值,但体积压缩比 $V/V_0 = 0.92$ 后, 沿X轴方向的剪切力呈指数型增大,在体积压缩比 $V/V_0 = 0.7$ 时,该方向的剪应力值高达18.28 GPa, 而沿着Y轴和Z轴压缩的剪应力只有2.08 GPa和 0.05 GPa. 而对于剪应力 τ_{xz} ,其变化趋势与 τ_{xy} 非 常相似,在体积压缩比V/V0等于0.9以后,沿三个 方向压缩产生的剪应力表现出明显不同的变化趋 势,沿Y轴和Z轴增长幅度依然保持在0-4 GPa 内,体积压缩比 $V/V_0 = 0.7$ 时,剪应力 τ_{xz} 沿X轴 方向压缩也达到了17.72 GPa. 因此, 通过对剪切 应力的分析,我们进一步理解了硝基苯晶体的各向 异性,同时可以再次预言X轴方向是硝基苯晶体中 最敏感的方向.



图 10 单轴压缩下切应力随体积压缩比的变化 (a) τ_{xy} ; (b) τ_{xz}

Fig. 10. Change of shear stress with compression ratio upon uniaxial compression: (a) τ_{xy} ; (b) τ_{xz} .

4 结 论

本文通过密度泛函理论结合能量修正方案 DFT-D2,对硝基苯晶体在静水压缩和单轴压缩下 的结构和各向异性特征进行了系统的计算研究.在 静水压缩下,DFT-D方案低估了常压下的晶胞体 积和晶格参数*a*,*b*,*c*.而在高压下,计算的晶胞体 积与实验值很接近,比如在4GPa时误差在1%以 内,计算结果比较可靠.同时计算得到的硝基苯晶 体的晶格能与实验得出的晶格能相比,能量范围略 有高估,误差为5.7%.综合考虑这些计算得到的物 理量及其与实验的误差,我们可以认定PBE泛函 结合能量修正(DFT-D2)的方法对于描述硝基苯晶 体的结构以及随后的单轴压缩计算是可靠的.

我们对硝基苯晶体在X,Y,Z晶轴方向进行 了单轴压缩研究,在每一个压缩方向上,计算了相 应的应力张量、剪切应力、带隙宽度、每个原子的能 量. 计算结果显示了硝基苯晶体在单轴压缩下的各 向异性特征. 首先, 对于应力张量的三个本征值 σ_1 , $\sigma_2, \sigma_3,$ 沿 X 轴方向压缩的 σ_1 值远高于沿 Y 轴和 Z 轴的应力值,而沿X轴方向压缩得到的 σ_2 和 σ_3 值 又远小于其他两个方向. 其次, 对于体系的带隙宽 度,沿X轴方向压缩时,在体积压缩比V/V₀达到 0.76时,带隙闭合,体系呈金属化,源于近邻分子中 苯环之间离域π电子轨道的重叠. 而对于每个原子 的能量变化,同样也是沿着X轴压缩能量变化最 大. 最后, 我们对体系中最大的两个剪切应力 τ_{xy} $和 \tau_{xz}
 进行了分析, 发现沿X轴压缩得到的剪切应$ 力值都远远大于沿Y, Z轴方向.因此,我们推测硝 基苯晶体内部 X 轴方向比 Y 和 Z 轴方向更加敏感. 在实验上,沿着这三个晶轴方向进行冲击压缩,将 呈现出不同的宏观物性变化规律.

参考文献

- [1] Zheng Z Y, Zhao J J 2016 Chin. Phys. B 25 076202
- [2] Sikder A, Sikder N 2004 J. Hazard. Mater. 112 1
- [3] Politzer P, Murray J S, Seminario J M, Lane P, Grice M E, Concha M C 2001 J. Mol. Struc.: Theochem 573 1
- [4] Zheng Z Y, Zhao J J 2015 Chin. J. High Pressure Phys.
 29 81 (in Chinese) [郑朝阳, 赵纪军 2015 高压物理学报
 29 81]
- [5] Fried L E, Manaa M R, Pagoria P F, Simpson R L 2001 Annu. Rev. Mater. Res. 31 291

- [6] Zhang L, Chen L 2013 Acta Phys. Sin. 62 138201 (in Chinese) [张力, 陈朗 2013 物理学报 62 138201]
- [7] Cheng H P, Dan J K, Huang Z M, Peng H, Chen G H
 2013 Acta Phys. Sin. 62 163102 (in Chinese) [程和平, 但
 加坤, 黄智蒙, 彭辉, 陈光华 2013 物理学报 62 163102]
- [8] Meng Z R, Zhang W B, Du Y, Shang L P, Deng H 2015
 Acta Phys. Sin. 64 073302 (in Chinese) [孟增睿, 张伟斌, 杜宇, 尚丽平, 邓琥 2015 物理学报 64 073302]
- [9] Zhang L, Chen L 2014 Acta Phys. Sin. 63 098105 (in Chinese) [张力, 陈朗 2014 物理学报 63 098105]
- [10] Boese R, Bläser D, Nussbaumer M, Krygowski T M 1992 Struct. Chem. 3 363
- [11] Trotter J 1959 Acta Crystallogr. 12 884
- [12] Larsen N W 2010 J. Mol. Struct. 963 100
- [13] Borisenko K B, Hargittai I 1996 J. Mol. Struct. 382 171
- [14] Domenicano A, Schultz G, Hargittai I, Colapietro M, Portalone G, George P, Bock C W 1989 Struct. Chem. 1 107
- [15] Clarkson J, Smith W E 2003 J. Mol. Struct. 655 413
- [16] Kozu N, Arai M, Tamura M, Fujihisa H, Aoki K, Yoshida M 2000 Jpn. J. Appl. Phys. 39 4875
- [17] Kobayashi T, Sekine T 2000 Phys. Rev. B 62 5281
- [18] Liu H, Zhao J, Du J, Gong Z, Ji G, Wei D 2007 Phys. Lett. A 367 383
- [19] Chen F, Zhang H, Zhao F, Li Q I, Qu J Y 2008 J. Mol. Struc.: Theochem. 864 89
- [20] Wang W P, Liu F S, Liu Q J, Liu Z T 2016 Comput. Theor. Chem. 1075 98
- [21] Pruitt C J M, Goebbert D J 2013 Chem. Phys. Lett. 580 21

- [22] Fayet G, Joubert L, Rotureau P, Adamo C 2008 J. Phys. Chem. A 112 4054
- [23] Pein B C, Sun Y, Dlott D D 2013 J. Phys. Chem. A 117 6066
- [24] Dong S L, Sang D P 1996 J. Hazard. Mater. 51 67
- [25] Conroy M, Oleynik I, Zybin S, White C 2008 Phys. Rev. B 77 094107
- [26] Conroy M, Oleynik I, Zybin S, White C 2009 J. Phys. Chem. A 113 3610
- [27] Margetis D, Kaxiras E, Elstner M, Frauenheim T, Manaa M R 2002 J. Chem. Phys. 117 788
- [28] Grimme S 2011 Wires. Comput. Mol. Sci. 1 211
- [29] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 J. Chem. Phys. 132 154104
- [30] Parr R G, Yang W 1995 Annu. Rev. Phys. Chem. 46 701
- [31] Segall M, Lindan P J, Probert M A, Pickard C, Hasnip P, Clark S, Payne M 2002 J. Phys.: Condens. Mat. 14 2717
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* 77 3865
- [33] Monkhorst H J, Pack J D 1976 Phys. Rev. B 13 5188
- [34] Caillet J T, Claverie P 1975 Acta Crystallogr. Sec. A 31 448
- [35] Liu H, Zhao J J, Wei D Q, Gong Z Z 2006 J. Chem. Phys. 124 124501
- [36] Cui H L, Ji G F, Zhao J J, Zhao F, Chen X R, Zhang Q M, Wei D Q 2010 Mol. Simulat. 36 670

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

First-principle simulation of solid nitrobenzene under uniaxial compression*

Fan Jun-Yu¹⁾ Zheng Zhao-Yang²⁾ Su Yan^{1)†} Zhao Ji-Jun¹⁾

1) (Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Ministry of Education, Dalian 116024, China)

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

(Received 9 October 2016; revised manuscript received 21 November 2016)

Abstract

Energetic materials (EMs) including explosives, propellants and pyrotechnics have been widely used for the military and many other purposes. Solid nitrobenzene (an organic molecular crystal) could be considered as a prototype of energetic material. Up to now, numerous studies have been devoted to crystal structures, spectrum properties and decomposition mechanisms for solid nitrobenzene experimentally and theoretically. However there has been a lack of the comprehensive understanding of the anisotropic characteristics under different loading conditions. Thus we investigate the hydrostatic and uniaxial compressions along three different lattice directions to determine this anisotropic effect. In this work, the density functional theory calculations are performed based on Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) code using normconserving pseudo potentials and a kinetic energy cutoff of 700 eV. The generalized gradient approximation with the Perdew-Burke-Ernzerhof parameterization is used. Monkhorst-Pack k-point meshes with a density of 0.05 $Å^{-1}$ are used for Brillouin-zone integration. The empirical dispersion correction by Grimme is taken to account for week intermolecular interactions. The hydrostatic compressions are applied from 0 GPa to 20 GPa. Cell volume, lattice shape and coordinates of the atoms could be fully relaxed. while uniaxial compression is applied up to 70% of the equilibrium cell volume in steps of 2% along their lattice directions respectively. At each compression step, only atomic coordinates are allowed to relax, with the lattice fixed. The equilibrium lattice structures under hydrostatic compressions are obtained by full relaxation at 0 K temperature. In ambient condition, the calculated volume and parameter of the unit cell are underestimated compared with the experimental data, and corresponding errors are -2.98%, 0.01%, -4.39%, 5.71% respectively. In contrast, the calculated lattice energy is overestimated compared with the range of experimental results with 5.71% of the error. In high pressure condition, the volume and cell parameter of the unit cell as a function of compression ratio are plotted and compared with the experimental data. The theoretical and experimental values are close with the increase of the pressure, for instant, the error decreases from -4.39% at 0 GPa to -1.93% at 4 GPa. On the other hand, the uniaxial compression is applied along the directions of three lattice vectors. The changes of stress tensor, band gap, energy per atom as a function of compression ratio are also plotted and discussed, which can characterize the anisotropic effect of solid nitrobenzene. The most noticeable effect of anisotropy in solid nitrobenzene is the metallization at $V/V_0 = 0.76$ compressed along the X axis, while the solid nitrobenzene under hydrostatic pressure or other uniaxial compressions up to $V/V_0 = 0.76$ remains semiconductor with band gap larger than 1.591 eV. By analyzing the local density of states and charge density distribution of nitrobenzene crystal, we confirm that the metallization is caused by the overlap of the π electron from benzene ring. Through calculating different physical parameters, we find that X axis is the most sensitive direction of nitrobenzene crystal. The studies of anisotropic effects are expected to shed light on the physical and chemical properties of solid nitrobenzene on an atomistic scale and provide several insights for experiments.

Keywords:nitrobenzene, uniaxial compression, hydrostatic pressure, energetic materialsPACS:61.50.Ks, 61.50.Lt, 71.20.-bDOI:10.7498/aps.66.036101

^{*} Project supported by the Science Challenging Program of the National Defense Basic Scientific Research of China (Grant No. JCKY2016212A501), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11674046), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2016M592704), and the Supercomputing Center of Dalian University of Technology, China.

[†] Corresponding author. E-mail: su.yan@dlut.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



纳米孪晶超硬材料的高压合成

徐波 田永君

High pressure synthesis of nanotwinned ultrahard materials

Xu Bo Tian Yong-Jun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 036201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.036201 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036201 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

$Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$ 固溶体电学、力学和热学性能的理论研究

Theoretical studies of electronic, mechanical and thermal properties of $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$ solid solutions 物理学报.2016, 65(20): 206201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.206201

基于第一性原理计算 Rh含量对 Ir-Rh 合金力学性能的影响

Effect of Rh content on the mechanical properties of Ir-Rh alloy based on the first principle 物理学报.2016, 65(15): 156201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156201

钝感高能炸药三氨基三硝基苯高温高压下热力学性质的分子动力学模拟研究

A molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene under high pressure and high temperature 物理学报.2016, 65(6): 066201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066201

La³⁺存在形式对白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃性能的影响

Effect of existence form of La³⁺ on the properties of the Bayan Obo Mine tailing glass ceramics 物理学报.2015, 64(19): 196201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196201

电子辐照LDPE/MWCNTs复合材料的熔融与结晶行为

Melting and crystallization behaviours of the electrons irradiated LDPE/MWCNTs composites 物理学报.2016, 65(20): 208101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.208101

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

纳米孪晶超硬材料的高压合成^{*}

徐波 田永君

(燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室,秦皇岛 066004)

(2016年10月10日收到; 2016年10月24日收到修改稿)

超硬材料研究有两个重要难题一直备受关注:一是建立晶体宏观性能硬度与微观电子结构参数的定量关 联,指导新型超硬晶体的设计;二是发现改进超硬材料综合性能(硬度、韧性和稳定性)的基本原理和技术途 径,合成出综合性能更加优异的高性能超硬材料.首先从同时联系晶体硬度和电子结构的化学键出发,提出 了共价晶体的压痕硬度为晶体中化学键对压头压入过程的综合阻抗的基本假设,建立了共价晶体硬度的微观 模型并推广至多晶共价材料.在多晶硬度模型指导下,在高温高压条件下成功地合成出了纳米孪晶结构的立 方氮化硼和金刚石块材,实现了硬度、韧性及热稳定性这三大工具材料性能指标的同时提高.另外,澄清了关 于压痕硬度测量的长期争论.本文的研究为研发高性能超硬材料打开了一条新的技术途径,有望带来机械加 工业和高压科学领域的新变革.

关键词:超硬材料,霍尔-佩奇效应,量子限域效应,纳米孪晶 PACS: 62.20.-x, 81.07.Bc, 61.72.Mm DOI: 10.7498/aps.66.036201

1引言

维氏硬度 (*H*_V) 超过 40 GPa 的材料被称为超 硬材料,其中 *H*_V 超过 80 GPa 的材料又被称为极硬 材料^[1].这类材料都是共价固体,具有优越的硬度、 不可压缩性和耐磨性,因而成为不可或缺的工具材 料并被广泛应用于车削、切割、研磨、钻探等一系列 现代加工业操作中.金刚石和立方氮化硼 (cBN) 是 最重要的两种超硬材料,在20世纪中叶相继实现 了人工合成^[2,3].采用这两种超硬材料制造的各类 超硬刀具、磨具、钻头等已在工业上得到了广泛应 用;金刚石对顶砧作为超高压发生装置也在地球科 学、高压物理和材料科学等研究领域中发挥着不可 替代的作用.

然而金刚石和cBN都存在着各自的不足.金 刚石容易与铁基金属反应且热稳定性较差.当温 度超过800°C时,金刚石在空气中将发生石墨化 从而丧失超硬特性^[4].cBN热稳定性较好、适合 加工铁基材料,但硬度和断裂韧性明显偏低,还不 足金刚石的一半. 此外, 这两种超硬材料还存在着 一个共同的弱点: 由于化学键的强共价性, 金刚石 和cBN粉体的烧结性极差. 当使用金刚石或cBN 粉体制备烧结块材时通常要使用金属钴做结合剂, 获得的金刚石聚晶 (PCD) 或 cBN 聚晶 (PCBN) 的 力学性能都难以超过单晶本身. 随着经济和高技 术的蓬勃发展,全球对超硬材料的需求持续增长, 预计到2020年,超硬材料全球市场将达到230亿美 元^[5]. 与此同时, 更加严格的环境立法也推动了超 硬材料的新发展,例如可用于无冷却液、高速干式 切削加工的超硬材料.因此,合成出综合性能(硬 度、断裂韧性、热稳定性等)更加优异的新型超硬材 料就成为科学界和产业界共同追求的目标.此外, 天然金刚石长期以来一直作为自然界中最硬的材 料而被人们所熟知. 天然金刚石单晶的硬度呈现明 显的各向异性. 根据晶体学取向的不同. 其硬度分 布在60—120 GPa之间⁶. 自人工合成金刚石之日 起,合成出比天然金刚石更硬的人工材料就一直是

* 国家自然科学基金 (批准号: 51525205, 51421091, 51332005) 和河北省杰出青年基金 (批准号: E2014203150) 资助的课题.

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

[†]通信作者. E-mail: fhcl@ysu.edu.cn

人类的梦想^[7].人们在实现这一梦想的过程中经历 过失望和疑惑^[8,9],但最终还是获得了成功^[10].

在过去的十几年间,人们在超硬材料研究领域 取得了突破性的进展.理论上,建立了共价晶体的 硬度微观模型^[11-13].这些模型将共价晶体的宏观 性能——硬度与微观可计算参量定量地联系起来, 可定量预测出假想晶体结构的理论硬度,从而为新 型超硬晶体的设计提供了行之有效的方法和工具. 实验上,通过细化材料的晶粒尺寸,金刚石和cBN 的硬度得到显著提高^[14-17];在纳米晶内部再形成 平均厚度为几个纳米的孪晶亚结构,可以同时提高 金刚石和cBN的硬度、热稳定性和断裂韧性^[10,18]. 业已证明,纳米结构化是制备高性能多晶超硬材料 的有效途径.

本文首先讨论共价晶体硬度的微观模型,并将 这一模型推广到多晶共价材料;然后介绍纳米孪晶 极硬材料的设计原理、实验合成和硬度测量原理方 面的研究工作;最后展望了纳米孪晶极硬材料的可 能应用.需要强调的是,本文侧重于总结我们课题 组在超硬材料研究中的主要进展.关于超硬材料研 究更全面的概述,已有很多优秀的综述文章可供感 兴趣的读者参考^[19-23].

2 共价晶体和多晶材料的硬度模型

硬度是衡量材料对永久塑性变形综合阻抗的 一个宏观性能参量.早期的宏观硬度模型试图在材 料硬度与弹性性质之间建立起关联,例如体弹模量 模型、剪切模量模型等^[24-26].这些宏观模型虽然 可以为硬度预测提供初步的定性估计,但所给出的 硬度与体弹模量或剪切模量的直接关联缺乏切实 的物理基础:弹性模量仅反映了材料对弹性变形的 响应,而硬度却是材料对塑性变形的响应.针对这 一难题,我们课题组于2003年提出了一个重要的、 启发性的假设,将共价晶体宏观上的塑性变形与微 观上化学键断裂所伴随的电子跃迁联系起来,从而 建立了共价晶体硬度的微观模型^[11].



图1 (a) 硬度测量过程中压头下面化学键的变化; (b) 伴随化学键断裂的电子跃迁; (c) 纯共价键与极性共价键中 价电子 (VE) 的分布^[21]

2.1 共价单晶硬度的微观模型

单晶的塑性变形起源于晶体内的位错滑移,而 位错滑移又与化学键的断裂相联系.具体到压痕 硬度测量过程,如图1(a)所示:压头压入一块共价 单晶时,压头尖端附近的共价键将发生断裂,位错 开动并进一步导致晶体发生塑性变形.基于这一 简单的物理图像,我们提出了一个基本假设:共价 单晶的硬度在微观上可诠释为单位面积上每个化 学键对压头的阻抗之和^[11].也就是说化学键密度 越高、键越强,晶体硬度就越高.对于共价晶体,如 图1(b)所示,化学键的断裂意味着两个成键电子 从价带跃迁到导带,单个化学键所产生的阻抗就可 以用材料的平均共价带隙*E*g来评估.这样,纯共价 单晶的维氏硬度(单位 GPa)就可以表示为^[11]

$$H_{\rm V} = AN_{\rm a}E_{\rm g},\tag{1}$$

这里, 比例系数A对于只含s和p价电子的晶体取 值为14; $N_a = (N_e/2)^{2/3}$ 是单位面积内的共价键数 目, N_e 为价电子密度(单位 $1/Å^3$); 按照 Phillips 的

Fig. 1. (a) Response of chemical bonds under an indenter during a hardness measurement; (b) electron excitation accompanying chemical bond breaking; (c) the distribution of valence electrons (VE) in pure and polar covalent bonds^[21].

介电理论^[27], $E_{g} = 39.74d^{-2.5}$, d 为化学键键长 (单 位Å). 对于极性共价单晶, 如图1(c)所示, 价电子 的分布偏向阴离子, 化学键呈部分离子性, 这就在 一定程度上降低了化学键的强度. 考虑到化学键离 子性带来的弱化效应, 需在(1)式中引入一个修正 因子 $e^{-\alpha f_{i}}$. 这里 f_{i} 是极性共价键的 Phillips 离子 性^[27], α 为拟合常数. 这样, 极性共价单晶的维氏 硬度就可以表示为^[11]

$$H_{\rm V} = 350 N_{\rm e}^{2/3} d^{-2.5} \,{\rm e}^{-1.19f_{\rm i}}.$$
 (2)

此外, 某些极性共价晶体的化学键还涉及到 d轨道电子并具有少量的金属性, 比如过渡金属 的碳化物、氮化物、硼化物等^[28,29]. 一方面, 由 于更强的方向性及更高的轨道强度, s-p-d杂化 的化学键键强要高于s-p杂化的化学键, 这对于 提高材料硬度是有利的; 另一方面, 金属性的存 在严重影响了晶体的硬度, 这一点与化学键离 子性对晶体硬度的影响相类似^[30]. 考虑到这两 方面因素的共同作用, 这类晶体硬度可以表示为 $H_{\rm V} = 1051 N_{\rm e}^{2/3} d^{-2.5} {\rm e}^{-1.19 f_{\rm i} - 32.2 f_{\rm m}^{0.55}}$. 这里 $f_{\rm m}$ 是 一个衡量化学键金属性的因子, 具体的定义及计算 方法读者可以参考文献^[30].

这一共价单晶的硬度模型可以很容易地推广 至晶体内部包含两个以上不同类型共价键的复杂 晶体.这时的单晶硬度可以看作内部不同类型共价 键硬度的几何平均^[11]:

$$H_{\rm V} = \left[\prod^{\mu} (H_{\rm V}^{\mu})^{n^{\mu}}\right]^{1/\sum n^{\mu}},\tag{3}$$

这里 n^{μ} 是单胞中第 μ 种化学键的数目, $H_{V}^{\mu} = A_{0}(N_{e}^{\mu})^{2/3}(d^{\mu})^{-2.5} e^{-1.19f_{i}^{\mu}-32.2(f_{m}^{\mu})^{0.55}}$ 为仅含第 μ 种化学键的晶体的硬度.第 μ 种化学键若包含d价 电子则 A_{0} 取1051,否则取350.

尽管硬度作为一个工程上的性能参量无法基于量子力学进行直接估算^[31],但上述半经验的硬度模型成功地在硬度与微观可计算参量之间建立起联系.该模型显示,共价晶体的硬度是一个带隙相关的性质,取决于晶体的三个微观参量:价电子密度、键长和键的离子性(及金属性).根据这一模型,人们可以准确地预测出所设计亚稳结构的硬度,预测精度在10%以内^[22].在我们的硬度微观 诠释启发下,人们相继提出了更多的硬度微观模型^[12,13,32].这些模型结合先进的晶体结构搜索方法^[33-38],为理论设计新颖的超硬结构晶体提供了强有力的工具.

2.2 多晶共价材料的硬化效应

寻找比天然金刚石更硬的人工材料可能有两 条途径:一是在新型超硬结构晶体中去寻找,二是 把现有超硬材料的硬度成倍提高. 最近的一项理 论工作详细研究了碳的众多可能的同素异构体^[39], 并结合硬度的微观模型[12]预测了这些结构的硬 度,发现金刚石在所有理论预测的碳同素异构体中 是最硬的. 十多年来类似的探索发现找到比金刚 石更硬的单晶材料几乎是不可能的. 于是人们开 始把目光转向多晶共价材料,因为多晶材料的硬度 随显微组织特征尺寸减小而增大,这就是著名的霍 尔-佩奇效应^[40,41].但是,根据多晶金属材料硬化 的传统图像, 当显微组织特征尺寸小于约10 nm 时, 晶界滑移等协同效应就开始起主导作用,材料开 始软化^[42]. 换句话说, 多晶金属材料存在约10 nm 这个硬化尺寸下限. 对于多晶共价材料, 能不能突 破这个硬化尺寸下限?如能突破,共价材料硬度提 高的幅度到底能有多大?下面我们就来分析这些 问题.

前面讨论的共价单晶硬度的微观模型可以用 来预测材料的本征硬度. 我们知道, 硬度表征一个 材料抵抗塑性变形的能力,与材料的组织结构有着 密切的联系.也就是说,多晶共价材料的硬度不仅 要考虑材料的本征硬度,还需要计入与材料组织结 构相关的、额外的非本征硬化效应. 纳米结构化的 多晶共价材料中有两种主要的硬化效应,分别是霍 尔-佩奇效应^[40,41]和量子限域效应^[43]. 多晶材料 的塑性变形主要通过单个晶粒内的位错滑移来实 现. 晶界能够有效抑制位错的产生及移动, 从而增 加材料的变形难度. 晶界对硬度的贡献通常按照霍 尔-佩奇关系表示为 $H_{\rm HP} = K_{\rm HP} D^{-1/2}$,这里D是 平均晶粒尺寸, K_{HP} 是一个材料相关的常数. 同时, 共价单晶硬度的微观模型显示硬度是一个带隙相 关的性质. 根据 Kubo 理论^[44], 纳米晶的带隙随着 晶粒体积的减小而增大.实验上也已证实,金刚石、 硅等多晶共价材料的带隙随着晶粒尺寸的降低而 增大[45,46]. 这样,随着多晶共价材料内晶粒尺寸减 小到纳米量级, 就会因为平均带隙增大而产生一个 额外的硬化效应——量子限域效应^[43].源于量子 限域效应的硬度增强可以表示为 $H_{ac} = K_{ac}D^{-1}$, 这里D是平均晶粒尺寸, Kac 是一个材料相关的常 数. 由于尺寸效应引起的硬化效果已经在直径为 20-50 nm的硅纳米球中得到了证实,这些硅纳米 球的硬度与大块硅单晶相比提高了2—4倍^[47].将 霍尔-佩奇效应和量子限域效应综合起来,烧结致 密的多晶共价材料的硬度可以表示为

$$H_{\rm V} = H_0 + H_{\rm HP} + H_{\rm qc}$$

= $H_0 + K_{\rm HP} D^{-1/2} + K_{\rm qc} D^{-1}$, (4)

其中 H₀ 是完整单晶的本征硬度.这样我们就构建 了多晶共价材料的硬度模型.该模型表明,多晶共 价材料的硬度是一个既位错相关又带隙相关的性 质.对于共价材料,即便在纳米尺度晶界滑移导致 霍尔-佩奇效应失效,量子限域效应的存在仍可以 保证多晶共价材料的持续硬化,从而突破约10 nm 这一硬化尺寸下限.显微组织的特征尺寸越小,多 晶共价材料的硬度就越高.

3 纳米结构化超硬材料

前面的分析表明,纳米结构化是提高共价 材料硬度的有效途径,这在实验合成的纳米晶 (nanograined) 金刚石和 cBN 块材中首先得到证实. 2003年, Irifune等^[15]利用高温高压条件下石墨的 马氏体相变, 合成了极硬的纳米晶金刚石块材, 块材中晶粒尺寸可控制在10-20 nm,努氏硬度 (H_K)达到110—140 GPa. 在高温高压的条件下, 人们又相继合成出聚合金刚石纳米棒^[48]、纳米晶 cBN^[17,49]和聚合氮化硼纳米复合材料^[14].这些材 料除了具有很高的硬度外,其刚度[50]、耐磨性和断 裂韧性[16,51]、热稳定性等[14] 其他性质也得到了提 高. 此外,由于纳米晶超硬块材内部的晶粒取向是 随机的,所以材料的性能呈现各向同性的特征,不 像单晶那样呈现出明显的硬度各向异性及解理特 性. 这些优点无论对科学应用还是工业应用都是十 分有利的^[52,53].

值得注意的是,这些纳米晶超硬块材的晶粒尺 寸一般都在10 nm以上.按照(4)式的预测,如果 可以进一步降低晶粒尺寸,材料会变得更硬.然而 对于普通的纳米晶材料,因大角度晶界的过剩能较 高,在合成温度下纳米晶粒的生长驱动力就很大, 想要获得更小的晶粒尺寸是很难实现的.降低合成 温度的确可以减小纳米晶粒的尺寸^[14,54],但是这 样制备出的样品,硬度不但没有提高,反而变得更 低.所观察到的这种软化现象并不是来自于反霍 尔-佩奇效应,而是源于低合成温度所导致的低晶 界强度,从而容易发生沿晶断裂^[54].到目前为止, 在保证晶界烧结良好的同时保持更小的晶粒尺寸 仍然是一个技术上的挑战.

在纳米尺度,纳米晶和纳米孪晶是两种典型的 显微组织结构. 共格的孪晶界具有与大角度晶界相 同的硬化效应^[55,56].更重要的是,孪晶界的过剩能 比大角度晶界的过剩能低一个数量级以上[55], 孪 晶的生长驱动力就变得很小,这为获得超细的纳米 结构提供了机会和可能性. 如果在超硬材料中能够 形成纳米孪晶结构就可能获得超细的显微组织结 构,因此超硬材料组织的孪晶化是获得比金刚石更 硬的人工材料的现实途径. 采用高温高压条件下的 马氏体相变来形成超细纳米孪晶结构必须满足以 下两个条件:相变成核时相邻晶核存在大的取向差 和高的相变成核率. 大取向差确保相邻晶核不发生 合并长大而只能形成孪晶,而高成核率能够保证孪 晶细小. 实验上, 可以通过选择合适结构的前驱体 来满足这些条件,例如我们使用的具有高密度层错 的洋葱结构前驱体[10,18]. 此外,洋葱结构前驱体能 量较高,相变驱动力大,这一特点有助于降低合成 条件(例如合成温度). 这一点也在我们的实验中得 到了证实.

使用直径 30—150 nm 的洋葱结构氮化硼纳米 颗粒为前驱体,我们在高温高压条件下合成了透 明的全纳米孪晶结构 cBN 块材^[18].图 2 给出了洋 葱氮化硼前驱体及纳米孪晶 cBN 的典型显微结构. 对样品的透射电镜分析表明, cBN 纳米晶粒内部形 成了大量的片状孪晶,平均孪晶厚度仅为 3.8 nm. 与 cBN 单晶相比,该材料的硬度及断裂韧性得到 了极大的提高:维氏硬度可达 100 GPa,是单晶的 2—3倍,断裂韧性超过了 12 MPa·m^{0.5},是单晶的 4倍,从根本上克服了传统 cBN 单晶材料的缺点. 此外,纳米孪晶 cBN 在空气中的抗氧化温度也比单 晶提高了 191 °C.

按照相同的原理, 以直径20—50 nm 碳洋葱纳 米颗粒为相变前驱体, 我们在高温高压下又成功地 合成了透明的纳米孪晶金刚石块材^[10].在金刚石 纳米晶粒内部, 同样观察到高密度的片状 {111} 纳 米孪晶, 平均孪晶厚度为5 nm. 该样品展现了更 加优异的力学性能:我们测得的维氏和努氏硬度 均约为200 GPa, 是天然金刚石单晶硬度值的两倍. 毫无疑问, 这种人工材料比天然金刚石更硬, 其断 裂韧性达到10—15 MPa·m^{0.5}, 与商用硬质合金相 当. 此外, 纳米孪晶金刚石的抗氧化温度达到了 1056 °C, 比天然金刚石高出 200 °C 以上. 为了验证合成样品的可重复性及硬度测量的准确性,我们按照图3所示样品的合成条件 (20 GPa, 2000 °C),另外合成了四个纳米孪晶金 刚石样品,提供给吉林大学超硬材料国家重点实验 室进行硬度测量.采用相同的测量条件(4.9 N的 载荷下保压 10 s),四个样品的 H_V 分别为191,196, 196和200 GPa,与我们的测量结果一致,说明纳 米孪晶金刚石样品的制备具有非常好的可重复性 (表1).



图 2 (a) 洋葱氮化硼纳米颗粒的透射电镜照片, 插图显示的是红框区域的高分辨透射电镜照片, 弯曲的氮化硼原子 层、晶格褶皱及高密度层错清晰可见; (b) cBN 纳米晶粒的透射电镜明场像, 插图显示了一块直径 2 mm 的纳米孪晶 cBN 块材; (c) 沿 (b) 中所示纳米晶粒的 [101] 带轴观察的高分辨透射电镜照片及相应的选区电子衍射图, 纳米晶粒 内含有大量厚薄不一的片状纳米孪晶, 孪晶面为 {111}, 跨过孪晶面的晶格条纹角度为 70.53°, 红色三角标注了两 个肖特基位错 ^[18]

Fig. 2. (a) Transmission electron microscopy (TEM) image of onion BN nanoparticles, and the inset is high resolution TEM (HRTEM) image corresponding to the position marked with the red box emphasizing features of curved atomic layers, lattice puckering, and stacking faults; (b) bright field TEM image of a cBN nanograin, and the inset shows an nt-cBN bulk sample with a diameter of 2 mm; (c) HRTEM image and corresponding selected area electron diffraction pattern (SAED, inset) along the [101] zone axis of the nanograin shown in (b), lamellar nanotwins with various thicknesses (λ) are present in the nanograin, the twinning plane is of the {111} type with lattice fringe angles of 70.53° across the twin plane, the red triangles mark two Shockley dislocations ^[18].



图 3 (a) 洋葱碳纳米颗粒的高分辨透射电镜照片; (b) 纳米孪晶显微结构的透射电镜照片, 插图显示了一块尺寸 1 mm 的透明样品照片; (c) 沿金刚石 [101] 带轴观察的、与 (b) 中红框区域对应的交错纳米孪晶的高分辨透射电镜 照片, 片状孪晶、堆垛层错清晰可见, 孪晶界用红色箭头标记, 普通晶界终止于联锁的孪晶区域, 插图显示的是对应 (b) 中心区域的选区电子衍射图, 带有四重特征的衍射斑来源于观察区域包含的四种不同取向孪晶^[10]

Fig. 3. (a) HRTEM image of onion carbon nanoparticles; (b) TEM image of nanotwinned microstructure, the inset shows a photograph of the transparent sample (1 mm in diameter); (c) HRTEM image of intersecting nanotwins (marked with the red box in b), viewed along the [101] zone axis of diamond, lamellar {111} nanotwins, stacking faults are present, twin boundaries are marked with red arrows, grain boundaries (GB) are interrupted by interlocked twins, the inset shows SAED pattern corresponding to the central area of (b), the four-fold-like pattern is from the twin domains with four different orientations ^[10].

表 1 五个纳米孪晶金刚石的维氏硬度 (单位 GPa) 测量结果, 其中 376 号样品的硬度在燕山大学测量, 其余四个样 品的硬度在吉林大学测量

Table 1. Vickers hardness (in the unit of GPa) of 5 nanotwinned diamond samples, the hardness of sample 376 was measured in Yanshan University, all the others were measured in Jilin University.

样品编号	1	2	3	4	5	平均值	
376	182.34	208.72	206.49	210.98	209.34	203.57	
744	194.97	172.70	185.57	216.04	210.45	195.95	
745	194.97	205.07	210.45	190.19	181.53	196.44	
746	185.57	200.00	190.19	194.97	185.59	191.26	
749	205.10	194.97	190.17	199.90	210.45	200.12	

纳米孪晶金刚石和cBN的实验结果表明,纳米 孪晶化可以同时提高超硬材料的硬度、韧性和热稳 定性三大关键性能指标. 随着显微组织特征尺寸 (孪晶厚度)的进一步降低,共价材料可以发生持续 硬化,这也验证了我们所提出的多晶共价材料的硬 度模型. 纳米孪晶组织还解决了超硬材料硬度与韧 性的倒置问题,在硬化的同时提高了韧性.与大角 晶界不同, 位错可以沿着密集分布的共格孪晶界滑 移,有效地降低了应力集中,抑制了裂纹扩展,从而 提高了材料韧性[57,58].根据碳和氮化硼温度-压力 平衡相图^[59,60],常温常压下超硬的立方结构(金刚 石和cBN)相对于层状六方结构(石墨和六方氮化 硼)是亚稳相.如果进一步考虑尺寸效应,随着显 微组织特征尺寸下降到几个纳米, 立方结构和层状 六方结构的相对稳定性将发生反转^[22,61,62],常温 常压下立方结构变成了稳定相. 纳米孪晶极硬材料 热稳定性的提高正是来自于此.

最近的第一性原理计算分析了纳米孪晶金刚 石和 cBN 的变形行为和应力响应^[63,64].研究表明, 维氏压头产生的应力限域机理抑制了金刚石的石 墨化和化学键的塌陷倾向.孪晶界的存在能够促进 应力集中,从而驱动化学键择优重排,并导致断裂 应变增大、峰值应力和刚性系数的二次增强.其中 纳米孪晶金刚石和 cBN 的峰值剪切应力分别可达 200 GPa 和 120 GPa.这些结果从塑性变形角度更 加深入地理解了纳米孪晶结构的硬化机理.

4 压痕硬度测试原理

在这一节中,我们来讨论超高硬度测量这个大家普遍关心的重要问题:纳米孪晶金刚石的硬度已达到200 GPa,如何能够用硬度只有60—100 GPa的金刚石单晶压头可靠地测量出如此高的硬度?传统的观念认为比金刚石更硬的材料的硬度无法测

量^[8]. 直观地想像,要可靠测量一个材料的硬度,压 头的硬度一定要大于被测样品的硬度,这里我们把 这一可靠性判据称为硬度比较判据. 众所周知. 材 料的压痕硬度被定义为压头施加的载荷除以被测 样品表面留下的永久性压痕的接触面积(H_V)或投 影面积(H_K)^[65].也就是说,压痕硬度是一个被清 晰定义的工程参量,只要能在被测样品表面留下塑 性变形产生的永久性压痕并且金刚石压头没有可 见的塑性变形发生,所测的材料压痕硬度值就是可 靠的. 例如维氏硬度通过 $H_V(\text{GPa}) = 1854.4L/d^2$ 的公式来计算,其中L为施加的载荷,单位为牛顿; \bar{d} 为压痕两条对角线的平均长度(图4),单位为微 米, 一般通过安装在硬度仪上的光学显微镜测量所 得. 这样, 压痕硬度如何能被可靠测量这一问题就 归结为在什么条件下样品表面能够形成永久性压 痕这样一个问题[66].



图4 维氏压头的压入过程,红线代表着多晶材料中的滑移系,位错用 ⊥ 表示, d1 和 d2 为压痕的对角线长度, 虚线表示被测样品表面的基准面位置^[66]

Fig. 4. Indentation process with a Vickers indenter. Red lines schematically represent the slip systems in the polycrystals with dislocations indicated by \perp . d_1 and d_2 show the diagonals of the formed indentation. The dashed line emphasizes the basal plane of the sample surface ^[66].

当金刚石压头严格垂直地压入被测样品表面 时,考虑到压头的对称性,压头相对的两个面的受 力情况如图4所示: 平行于样品表面的两个力(F2 和F₃)相互抵消,压头因此只承受垂直方向的压应 力(F₁和F'₁). 这样, 金刚石压头就处在一个压应力 场中. 无论水平方向的力有多大, 都不会引起金刚 石压头的塑性变形或断裂,只有当垂直方向的压应 力超过金刚石的压缩强度时,压头才会断裂,硬度 测量才失去意义. 另一方面, 压痕是样品表面塑性 变形后留下的永久性痕迹,而材料塑性变形来自于 位错运动. 在压头压入样品表面的过程中, 一旦应 力集中超过了样品的剪切强度,位错开始沿滑移面 运动、增殖并导致塑性变形后形成压痕.因此,压 痕形成的判据应该是: 金刚石压头的压缩强度大于 样品的剪切强度,而不是过去认为的金刚石压头的 硬度大于样品的硬度. 我们在这里把该判据称之 为强度比较判据. 金刚石的理想压缩强度在最弱 的 (100) 方向为 220 GPa, 而在 (110) 和 (111) 方向 约为470 GPa^[67]; 大家知道, 金刚石是自然界已知 材料中剪切强度最高的材料, 其理想剪切强度仅为 93 GPa^[68].因此,用金刚石作为压头,压痕的形成 条件是自然满足的. 由此我们可以得出这样的结 论,用金刚石做压头可以测量出比自身还硬材料的 硬度,包括纳米孪晶金刚石,

由上可见,比天然金刚石更硬材料的硬度能够 被可靠地测量. 如何评估硬度测量误差也是一个重 要的问题. 超硬材料最常用的硬度标度是维氏硬 度. 维氏硬度测量误差主要来自于压痕对角线长 度的确定. 理想对角线长度为压痕在样品表面基 准面上相对两个顶点之间的距离 (图 5 (c) 中的 d_0). 对于纳米孪晶金刚石这样的既硬又韧的材料,在 硬度测量过程中通常会在压痕周围形成高于样品 基准面的不均匀凸起. 在这种情况下, 光学显微镜 测量的对角线长度(图5(c)中的d)就大于理想对 角线长度,从而低估了实际的硬度值.我们可以使 用原子力显微镜 (AFM) 对压痕对角线长度进行精 确测量^[69].图5对极硬的纳米孪晶金刚石样品在 9.8 N载荷下所形成的压痕做了这样的修正.光学 测量的压痕对角线平均长度为9.75 µm, 由此计算 出的名义维氏硬度值为191.1 GPa; 对同一个压痕, AFM 精确测量的平均对角线长度为8.80 µm, 对应 的硬度值为234.6 GPa. 说明压痕对角线的平均值 被高估了约10.8%,硬度测量值被低估了约18.5% (43.5 GPa). 无论如何, 测得的纳米孪晶金刚石硬

度都远高于金刚石单晶压头的硬度. 值得指出的 是, 为了给出可靠的硬度值, 硬度测量过程中必须







Fig. 5. AFM calibration of an indentation formed on a nanotwinned diamond sample under a load of $9.8 \ N^{[66]}$: (a) AFM image, the inset shows an optical microscope photograph of the same indentation where the cyan box emphasizes the position for indentation diagonals under the optical microscope; (b) the line profiles corresponding to the colored lines in (a); (c) schematic diagram of the diagonal profile across two opposite corners of an indentation with pile-up ridge.
要避免压头的尺寸效应^[70]. 在小载荷情况下, 压 头顶端刚开始压入样品, 会在附近的样品区域产生 很高的应变梯度, 从而导致硬度测量值虚高. 随着 载荷的增大, 硬度会趋于一个固定值, 被称之为渐 近线硬度. 严格地讲, 我们必须采用渐近线硬度来 比较不同材料的硬度高低, 这样得出的结论才是可 靠的.

5展望

纳米孪晶极硬材料的成功合成是超硬材料研 究的一次突破.我们的研究为研发高性能超硬材 料打开了一条技术途径,有望带来机械加工业和 高压科学研究领域的新变革.未来的研究方向主 要有:1)进一步提高纳米孪晶极硬材料的各项性 能指标;2)探索高性能纳米孪晶极硬材料的规模 化合成途径,制备出厘米尺寸的块材,满足应用需 求; 3) 通过纳米结构化将传统的硬性材料提升为超 硬材料, 扩大超硬材料家族成员. 在这里, 我们简 单介绍两类关于纳米孪晶极硬材料应用的前瞻性 研究.

一代工具材料往往会派生出一代新技术.纳米 孪晶极硬材料优异的性能、超细的显微组织结构特 别适用于超精密切削加工.我们将纳米孪晶cBN 块材加工成一个微刀具用于车削淬硬钢^[71].实验 结果表明经纳米孪晶cBN 微刀具车削的淬硬钢,表 面粗糙度在7 nm以下,实现了镜面切削加工.纳米 孪晶极硬材料刀具适用于红外光学元件的超精密 切削加工、硬质合金工件的高效切削加工和超精密 切削加工、难于磨削加工的非球面工件和元件的超 精密切削加工等.纳米孪晶极硬材料的出现,有望 带来加工技术的新变革,在很多情况下都可实现以 切代磨甚至超精密切削加工.



图 6 纳米孪晶金刚石的单轴压缩实验 (a)—(d)单轴压缩实验中金刚石压头压向纳米孪晶金刚石纳米柱的过程; (e)实验结束后金刚石压头明显劈裂,而纳米孪晶金刚石纳米柱未见损坏;(f)根据纳米孪晶金刚石纳米柱顶部直径 计算的应力-应变关系

Fig. 6. Uniaxial compression experiment on nanotwinned diamond: (a)–(d) The process of the diamond flat punch pushing towards the nanopillar of nanotwinned diamond; (e) the flat punch diamond is obviously cleaved and fractured after the measurement, while the nanotwinned diamond nanopillar is intact; (f) stress-strain relationships were calculated using the diameter of the pillar apex of nanotwinned diamond pillar.

我们还初步研究了纳米孪晶金刚石的单轴压 缩行为. 用聚焦离子束(FIB)加工的纳米孪晶金 刚石纳米柱直径约为200 nm. 如图6所示, 当压 力超过120 GPa, 纳米柱压入金刚石压头, 直至 270 GPa, 金刚石压头被压出一个深坑后解理断 裂, 而纳米孪晶金刚石纳米柱在压入前后未见明 显变化.这一结果明显优于金刚石单晶.金刚石 单晶微柱的单轴压缩实验显示出明显的各向异 性, (100)和(111)取向的金刚石单晶微柱分别在 120 GPa和240 GPa 时发生断裂^[72].此外当压力 超过120 GPa时,金刚石单晶微柱与金刚石压头接 触的部位会发生非晶化,形成非晶层,而纳米孪晶 金刚石样品则未见此现象发生.现阶段,用天然金 刚石单晶做成的金刚石一级对顶砧可以达到的压 力趋近400 GPa^[73], 被广泛用于地球科学和高压 物理研究中. 我们的单轴压缩实验结果表明, 纳米 孪晶金刚石非常适合制作金刚石对顶砧,有望实现 500 GPa—1 TPa的超高压. 这样的超高压力能够 为探索新材料、验证理论预言、揭开像金属氢 [74] 这 样的科学之谜提供必要的实验条件.

参考文献

- Kanyanta V 2016 Hard, Superhard and Ultrahard Materials: An Overview in: Kanyanta V (Ed.) Microstructure-Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials (Cham: Springer International Publishing) p1
- [2] Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf R H 1955 Nature 176 51
- [3] Wentorf R H 1957 J. Chem. Phys. 26 956
- [4] Westraadt J E, Sigalas I, Neethling J H 2015 Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 48 286
- [5] Intensifying Manufacturing Activity to Boost Demand for Superhard Materials 2014 Global Industry Analysts, Inc. http://www.strategyr.com/ Superhard_Materials_Market_Report.asp [2016-10-10]
- [6] Brookes C A, Brookes E J 1991 Diamond Relat. Mater.
 1 13
- [7] Brazhkin V V, Lyapin A G, Hemley R J 2002 Philos. Mag. A 82 231
- [8] Brazhkin V, Dubrovinskaia N, Nicol M, Novikov N, Riedel R, Solozhenko V, Zhao Y 2004 Nat. Mater. 3 576
- [9] Chaudhri M M, Lim Y Y 2005 Nat. Mater. 4 4
- [10] Huang Q, Yu D, Xu B, Hu W, Ma Y, Wang Y, Zhao Z, Wen B, He J, Liu Z, Tian Y 2014 *Nature* **510** 250
- [11] Gao F M, He J L, Wu E D, Liu S M, Yu D L, Li D C, Zhang S Y, Tian Y J 2003 Phys. Rev. Lett. 91 015502
- [12] Simunek A, Vackar J 2006 Phys. Rev. Lett. 96 085501

- [13] Li K Y, Wang X T, Zhang F F, Xue D F 2008 Phys. Rev. Lett. 100 235504
- [14] Dubrovinskaia N, Solozhenko V L, Miyajima N, Dmitriev V, Kurakevych O O, Dubrovinsky L 2007 Appl. Phys. Lett. 90 101912
- [15] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S, Inoue T, Sumiya H 2003 Nature 421 599
- [16] Dubrovinskaia N, Dub S, Dubrovinsky L 2006 Nano Lett. 6 824
- [17] Solozhenko V L, Kurakevych O O, Le Godec Y 2012 Adv. Mater. 24 1540
- [18] Tian Y, Xu B, Yu D, Ma Y, Wang Y, Jiang Y, Hu W, Tang C, Gao Y, Luo K, Zhao Z, Wang L M, Wen B, He J, Liu Z 2013 Nature 493 385
- [19] Haines J, Leger J M, Bocquillon G 2001 Annu. Rev. Mater. Res. 31 1
- [20] Veprek S 2013 J. Vac. Sci. Technol. A 31 050822
- [21] Tian Y, Xu B, Zhao Z 2012 Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 33 93
- [22] Zhao Z, Xu B, Tian Y 2016 Annu. Rev. Mater. Res. 46 383
- [23] Yeung M T, Mohammadi R, Kaner R B 2016 Annu. Rev. Mater. Res. 46 465
- [24]~ Teter D M 1998 MRS~Bull. 23 22
- [25] Liu A Y, Cohen M L 1989 Science 245 841
- [26] Gilman J J 1973 Hardness—A Strength Microprobe in: Westbrook J H, Conrad H (Ed.) The Science of Hardness Testing and its Research Applications (Metals Park: American Society for Metals)
- [27] Phillips J C 1970 Rev. Mod. Phys. 42 317
- [28] Sangiovanni D G, Hultman L, Chirita V 2011 Acta Mater. 59 2121
- [29] Ivanovskii A L 2012 Prog. Mater. Sci. 57 184
- [30] Guo X, Li L, Liu Z, Yu D, He J, Liu R, Xu B, Tian Y, Wang H T 2008 J. Appl. Phys. **104** 023503
- [31] Ceder G 1998 Science **280** 1099
- [32] Li C, Li J C, Jiang Q 2010 Solid State Commun. 150 1818
- [33] Glass C W, Oganov A R, Hansen N 2006 Comput. Phys. Commun. 175 713
- [34] Woodley S M, Catlow R 2008 Nat. Mater. 7 937
- [35] Wang Y C, Lü J, Zhu L, Ma Y M 2010 Phys. Rev. B 82 094116
- [36] Amsler M, Goedecker S 2010 J. Chem. Phys. 133 224104
- [37] Pickard C J, Needs R J 2011 J. Phys.: Condens. Matter 23 053201
- [38] Lonie D C, Zurek E 2011 Comput. Phys. Commun. 182 372
- [39] Zhang X, Wang Y, Lü J, Zhu C, Li Q, Zhang M, Li Q, Ma Y 2013 J. Chem. Phys. 138 114101
- [40] Hall E O 1951 Proc. Phys. Soc. London B 64 747
- [41] Petch N J 1953 J. Iron Steel Ins. 174 25
- [42] Yip S 2004 Nat. Mater. 3 11
- [43] Tse J S, Klug D D, Gao F M 2006 Phys. Rev. B 73 140102
- [44] Halperin W P 1986 Rev. Mod. Phys. 58 533
- [45] Khan M A M, Kumar S, Ahamed M 2015 Mater. Sci. Semicond. Process. 30 169

- [46] Chang Y K, Hsieh H H, Pong W F, Tsai M H, Chien F Z, Tseng P K, Chen L C, Wang T Y, Chen K H, Bhusari D M, Yang J R, Lin S T 1999 *Phys. Rev. Lett.* 82 5377
- [47] Gerberich W W, Mook W M, Perrey C R, Carter C B, Baskes M I, Mukherjee R, Gidwani A, Heberlein J, Mc-Murry P H, Girshick S L 2003 J. Mech. Phys. Solids. 51 979
- [48] Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Crichton W, Langenhorst F, Richter A 2005 Appl. Phys. Lett. 87 083106
- [49] Liu G D, Kou Z L, Yan X Z, Lei L, Peng F, Wang Q M, Wang K X, Wang P, Li L, Li Y, Li W T, Wang Y H, Bi Y, Leng Y, He D W 2015 Appl. Phys. Lett. 106 121901
- [50] Tanigaki K, Ogi H, Sumiya H, Kusakabe K, Nakamura N, Hirao M, Ledbetter H 2013 Nat. Commun. 4 2343
- [51] Sumiya H, Harano K 2012 Diamond Relat. Mater. 24 44
- [52] Sumiya H, Harano K, Irifune T 2008 *Rev. Sci. Instrum.* 79 056102
- [53] Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Prakapenka V B, Abakumov A M 2012 Nat. Commun. 3 1163
- [54] Sumiya H, Irifune T 2007 J. Mater. Res. 22 2345
- [55] Lu L, Chen X, Huang X, Lu K 2009 Science **323** 607
- [56] Lu L, Shen Y F, Chen X H, Qian L H, Lu K 2004 Science 304 422
- [57] Lu K, Lu L, Suresh S 2009 Science **324** 349
- [58] Shan Z W, Lu L, Minor A M, Stach E A, Mao S X 2008 $$JOM\ 60\ 71$$

- [59] Bundy F P, Bassett W A, Weathers M S, Hemley R J, Mao H U, Goncharov A F 1996 Carbon 34 141
- [60] Solozhenko V L, Turkevich V Z, Holzapfel W B 1999 J. Phys. Chem. B 103 2903
- [61] Hu S L, Yang J L, Liu W, Dong Y G, Cao S R, Liu J 2011 J. Solid State Chem. 184 1598
- [62] Yang C C, Li S 2008 J. Phys. Chem. C 112 1423
- [63] Li B, Sun H, Chen C 2014 Nat. Commun. 5 4965
- [64] Li B, Sun H, Chen C 2016 Phys. Rev. Lett. 117 116103
- [65] Meyer E 1908 Z. Ver. Dtsch. Ing. 52 645
- [66] Xu B, Tian Y J 2015 J. Phys. Chem. C 119 5633
- [67] Luo X, Liu Z, Xu B, Yu D, Tian Y, Wang H T, He J 2010 J. Phys. Chem. C 114 178501
- [68] Roundy D, Cohen M 2001 Phys. Rev. B 64 212103
- [69] Jensen C P, Jorgensen J F, Garnaes J, Picotto G B, Gori G 1998 J. Test. Eval. 26 532
- [70] Nix W D, Gao H 1998 J. Mech. Phys. Solids 46 411
- [71] Chen J, Jin T, Tian Y 2016 Sci. China: Technol. Sci. 59 876
- [72] Wheeler J M, Raghavan R, Wehrs J, Zhang Y, Erni R, Michler J 2016 Nano Lett. 16 812
- [73] Dalladay-Simpson P, Howie R T, Gregoryanz E 2016 Nature 529 63
- [74] Ashcroft N W 1968 Phys. Rev. Lett. 21 1748

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

High pressure synthesis of nanotwinned ultrahard materials^{*}

Xu Bo Tian Yong-Jun[†]

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China) (Received 10 October 2016; revised manuscript received 24 October 2016)

Abstract

In this review, we present our recent research progress in superhard materials, with specially focusing on two topics. One topic is to understand hardness microscopically and establish the quantitative relationship between hardness and atomic parameters of crystal, which can be used to guide the design of novel superhard crystals. The other topic is to identify the fundamental principle and technological method to enhance the comprehensive performances (i.e., hardness, fracture toughness, and thermal stability) of superhard materials, and to synthesize high-performance superhard materials. Starting from the chemical bonds associated with crystal hardness and electronic structure, we propose a microscopic understanding of the indentation hardness as the combined resistance of chemical bonds in a material to indentation. Under this assumption, we establish the microscopic hardness model of covalent single crystals and further generalize it to polycrystalline materials. According to the polycrystalline hardness model, we successfully synthesize nanotwinned cubic boron nitride and diamond bulks under high pressure and high temperature. These materials exhibit simultaneous improvements in hardness, fracture toughness, and thermal stability. We also clarify a long-standing controversy about the criterion for performing a reliable indentation hardness measurement. Our research points out a new direction for developing the high-performance superhard materials, and promises innovations in both machinery processing industry and high pressure science.

Keywords: superhard materials, Hall-Petch effect, quantum confinement effect, nanotwinsPACS: 62.20.-x, 81.07.Bc, 61.72.MmDOI: 10.7498/aps.66.036201

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51525205, 51421091, 51332005) and the Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of Hebei Province of China (Grant No. E2014203150).

 $[\]dagger$ Corresponding author. E-mail: <code>fhcl@ysu.edu.cn</code>

物理学报 Acta Physica Sinica



高压下准一维纳米结构的研究

董家君 姚明光 刘世杰 刘冰冰

Studies of quasi one-dimensional nanostructures at high pressures

Dong Jia-Jun Yao Ming-Guang Liu Shi-Jie Liu Bing-Bing

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 039101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.039101 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.039101 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

下地幔压力条件下(Mg0.97, Fe0.03)O方镁铁矿的光学性质

Optical properties of (Mg_{0.97}, Fe_{0.03})O ferropericlase under the pressure of the Earth's lower mantle 物理学报.2015, 64(11): 119101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.119101

碳纳米管中水孤立子扩散现象的模拟研究

Simulation studies on the diffusion of water solitons in carbon nanotube 物理学报.2016, 65(14): 140202 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.140202

螺旋上升对自激发锯齿型双壁碳纳米管振荡行为的影响

Influence of helical rise on the self-excited oscillation behavior of zigzag @ zigzag double-wall carbon nanotubes

物理学报.2016, 65(14): 148802 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.148802

碳纳米管包裹的硅纳米线复合结构的热稳定性研究

Thermal stability of compound stucture of silicon nanowire encapsulated in carbon nanotubes 物理学报.2016, 65(11): 116501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116501

碳纳米管光学天线的有效波长和谐振特性

Effective wavelength and resonance characteristics of carbon nanotube optical antenna 物理学报.2016, 65(9): 097801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.097801

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

高压下准一维纳米结构的研究*

董家君¹⁾ 姚明光^{1)2)†} 刘世杰¹⁾ 刘冰冰¹⁾²⁾

1)(吉林大学,超硬材料国家重点实验室,长春 130012)
 2)(吉林大学物理学院,长春 130012)

(2016年10月9日收到; 2016年11月8日收到修改稿)

准一维原子、分子链是一维纳米材料研究的终极目标,其独特的一维结构可能具有强的量子效应,新奇的 光、电、磁等物理性质.如何合成原子/分子一维结构、以及在原子/分子尺度对其进行调控和操纵是目前人们 极为关注的前沿课题.通过使用限域模板,如碳纳米管和分子筛等,已经成功地合成了可稳定限域在一维纳 米孔道中的原子/分子链状结构.本文简要介绍了高压下一维纳米结构研究所取得的实验结果,以及文献报道 的相关实验与理论研究工作,包括压力导致的原子/分子一维链增长及其转变机理,一维纳米孔道中压致分 子旋转,碘分子链特有的光致发光现象以及压致发光增强、碳纳米管的压致转变引起的偏振拉曼退偏效应消 失等.

关键词: 高压, 偏振拉曼光谱, 碘分子链, 碳纳米管 PACS: 91.60.Gf, 61.46.Km, 61.46.Fg

DOI: 10.7498/aps.66.039101

1引言

由于量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道 效应等,具有一维纳米结构的材料通常会表现出与 零维、二维纳米材料不同的光、电、磁、热等物理 性质.例如就石墨烯材料而言,二维石墨烯为零带 隙半导体,而一维的石墨烯带和零维的石墨烯量子 点在量子限域和边界效应的影响下表现出非零带 隙的半导体特性,通过调节石墨烯带的边界形状和 宽度可以调节其带隙大小,使其表现出丰富的电学 特性^[1,2].一维纳米材料独特的结构与性质使其在 功能器件等诸多应用领域有着广泛、重要的应用 价值^[1-5].准一维原子、分子链是一维纳米材料研 究方向的终极目标,是研究的重点领域.早在1998 年,Yanson和Ohnishi两个研究小组几乎同时通过 扫描隧道显微镜成功地制备出了悬空在两电极之 间的金原子链,发现了显著的量子效应,引起了实 验和理论研究者的极大关注^[3,4]. 然而原子链只能 稳定存在几分钟,长度也仅为几个原子数,且在外 界干扰下易解离或者团聚,稳定性低. 可见,虽然 扫描隧道显微镜中获得的原子链己展现出新的物 理性质,但其原子量级的长度以及不稳定性限制了 进一步的基础研究和实际应用. 获得更长和更稳定 的原子/分子链,以及如何在原子/分子尺度对原子 分子链进行调控和操纵是目前人们极为关注的前 沿课题.

研究发现,通过使用限域模板,如碳纳米管 (CNTs)和分子筛等,原子/分子可以在其一维纳米 孔道中稳定存在,并且能形成一维链状结构.例如, 人们已成功地将C₆₀^[6],K^[7],I₂^[8],Br₂^[9]等原子 或分子限域在碳纳米管中,形成稳定的复合纳米结 构.Guan等^[10]成功地在碳纳米管中合成出一维 碘分子链,如图1所示,通过选取适当直径的碳纳 米管可在管内形成碘分子的单链、螺旋双链、螺旋 三链结构.当Se,Te等原子填充到分子筛里时,Se,

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 11474121, 51320105007, 11634004)资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: yaomg@jlu.edu.cn

^{© 2017} 中国物理学会 Chinese Physical Society

Te原子在分子筛的一维平行孔道中能形成一维原 子链结构^[11,12].Ye等^[13]发现,I₂限域于磷酸铝分 子筛AlPO₄-5 (AFI)圆形孔道中时,会在平行于孔 道轴向形成I₃离子链和(I₂)n分子链.此外,受限 的一维纳米结构具有不同于自由空间晶格系统的 独特性质,人们预测在这一纳米级的限域空间还可 以发生很多极限物理化学过程,是小尺寸凝聚态物 理研究中最受关注的方向之一.Ye等^[14]通过变温 实验,发现在高温或激光加热条件下,限域在分子 筛一维孔道内的碘分子链会发生断裂,转化成单个 碘分子;通过引入水分子到AlPO₄-11(AEL)分子 筛椭圆孔道中,可调控碘分子的取向、排列,使平 行孔道轴向的分子转变成垂直孔道轴向的分子^[15]. 然而这些方法会破坏分子链状结构或引入杂质.

高压作为一种极端条件,能调节原子/分子之间的距离及相互作用,改变物质的结构与性质, 在深入理解材料物性、发现新效应、合成新材料 中发挥着重要的作用^[16,17].研究发现,高压可以 调节操纵一维纳米结构,获得新的结构.例如, Zou等^[18]在对碳纳米管限域C₆₀体系的高压研究 中,发现C60分子在压力的作用下可以进行分子转 动,并出现从C60二聚体到链状聚合结构的转变. Venkateswaran 等^[19] 在碳纳米管限域碘体系的研 究中,发现压力可以促使I3离子链转变为I5离子 链. 但是由于研究体系的复杂性, 比如碳管的取向 无序、尺寸不均、与限域材料间存在电荷转移作用 等,高压下研究限域其中的一维纳米结构的转变仍 十分困难,其转变机理也不清楚.本文主要介绍了 围绕系列一维体系展开的高压研究取得的结果,包 括限域于分子筛平行一维纳米孔道中的一维分子 链、碳纳米管阵列、限域于碳管中的碳原子链等.研 究中利用偏振拉曼光谱,并结合理论模拟,发现了 系列压致转变,如高压下管间的聚合成键会引起其 拉曼信号的偏振效应丢失, 压力可以促进限域一维 孔道内的原子/分子链增长、分子旋转等,并伴随着 物理性质如荧光变化等现象.



图 1 碳管中限域一维碘分子链结构示意图^[10] Fig. 1. The structure diagram of iodine chains confined in CNTs^[10].

2 准一维纳米材料的常压偏振拉曼 光谱

我们知道,单晶的拉曼光谱通常与晶轴相对于 入射光偏振的取向和观察到的拉曼散射的偏振方 向有着密切的关系,通过对这些信息的研究可以获 取晶体和分子结构的重要信息^[20].因此,偏振拉曼 光谱可以进一步拓展拉曼光谱在结构分析上的作 用.实验中,若激发光源与收集到的散射光都有确 定的偏振方向,那么得到的拉曼光谱即为偏振拉曼 光谱.拉曼的偏振特性可以反映出分子及其振动的 对称性质,通常用退偏度(ρ)来表达,

$$\rho = \frac{I_\perp}{I_{//}} = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2},$$

其中, *I*_⊥为散射光偏振方向与入射光偏振方向垂 直的拉曼强度, *I*_{//}为散射光偏振方向与入射光偏 振方向平行的拉曼强度; $\alpha 与 \gamma 分别表示系统的平$ 均极化率和各向异性极化率,为极化张量中的两个 不变量. 全对称振动时, 平均极化率 $\alpha = 0$, 拉曼散 射,各向异性极化率 $\gamma = 0, \rho = 0$ 称为完全偏振;当 退偏度 $0 \leq \rho \leq 3/4$ 时, 拉曼散射为偏振的^[21]. 准 一维纳米材料结构上通常表现为各向异性,在材料 对称性和简正振动模式的影响下,偏振拉曼散射强 度与角度表现出明显的依赖关系.因此可以通过 分析偏振拉曼光谱强度与角度的关系获得一维结 构取向等信息. 例如Duesberg 等^[22]在研究单壁碳 纳米管阵列的偏振拉曼光谱时发现其偏振依赖性, 解释了多年以来单壁碳纳米管拉曼光谱研究方面 在理论与实验上存在的困惑.在分子限域体系中, 偏振拉曼光谱是判断分子取向的重要手段. 2006 年, Ye等^[13]通过偏振拉曼光谱发现了限域于AFI 一维孔道中的碘分子可以形成沿孔道轴向的I3离

子链和I₂分子链,图2为其偏振拉曼光谱测试示意图.作者认为在碘限域于AFI孔道(I@AFI)中观察到的拉曼散射的各向异性与一维结构的各向异性 有关,并通过分析将110和168 cm⁻¹处极化振动模 分别指认为I₃离子链和(I₂)_n分子链^[23-25].此外, 位于209 cm⁻¹处的气态碘分子振动峰并没有明显 的偏振依赖性,作者认为在AFI分子筛纳米孔道中 存在的气态碘分子其分子取向是无序的.



图 2 碘限域于磷酸铝分子筛 (I@AFI) 体系下的偏振拉 曼光谱测试示意图

Fig. 2. Sketch map of the polarized Raman measurement for system of iodine confined inside AFI nanochannels (I@AFI).

3 限域于磷酸铝分子筛孔道中碘的 高压研究

当分子或原子限域于纳米空间中,会形成与体 材料不同的新结构,表现出独特的新性质,在高压 下也可能会发生与体材料不同的结构相变,可发现 新的物理现象.近年来,限域条件下一维纳米结构 的高压研究受到科学界的广泛关注,成为一个新的 热门研究领域.

3.1 高压下碘链的压致分子旋转、碘链 增长效应

分子筛具有均一、平行堆积的孔道结构. Lü 等^[26]研究发现, AFI在较低压力下发生了从六角 相到六角/正交混相的结构相变, 伴随着其圆形孔 道的椭圆化转变, 在较高压力8.5 GPa下发生了非 晶化转变; 但当分子填充到分子筛纳米孔道中后, 高压下AFI非晶化压力显著提高, 其高压结构稳定 性增强. 因此分子筛为原子或分子的限域提供了理 想的一维环境, 是研究高压下一维纳米限域结构的 优良模板. 碘作为典型的双原子分子, 其体材料在 高压下有着丰富的结构相变^[27-30], 但当其限域在 一维纳米孔道中时, 展现出不同于体材料的结构和 性质. 限域于碳纳米管中的碘可形成不同的一维 纳米结构, 与碳管的直径相关, 且限域碘与碳管间 较易发生电荷转移作用, 形成离子链. 相比于碳纳 米管, 分子筛具有一维平行孔道以及限域其中的碘 与孔道骨架不易出现电荷转移, 因此在分子筛中限 域的碘可以以中性碘分子链存在, 并且在孔道中形 成平行有序的一维碘链, 这为研究限域环境下的一 维碘链结构的高压转变提供了理想的模型. 为此, Yao 等^[31] 对碘限域于磷酸铝分子筛 (AFI) 圆形孔 道 (7.3 Å × 7.3 Å) 进行了系统的高压研究.

I@AFI高压拉曼结果表明,纳米限域环境下碘 与体材料碘的高压行为有着明显的不同[18,32,33]. 实验中,利用金刚石对顶砧产生高压,结合偏振 拉曼光谱技术, 深入研究了高压下碘分子/分子链 在AFI孔道中的结构与排列随压力变化. 图3为 I@AFI升压至9 GPa过程中的偏振拉曼光谱^[31]. 结果显示,在压力超过5 GPa时,随着压力的升高 拉曼峰的波数与强度较初始平行孔道轴向的碘有 明显的不同; 当压力在9 GPa左右时, 垂直于孔道 轴向的拉曼信号减弱,大部分的碘分子取向转变为 平行于孔道轴向. 进一步计算模拟了高压下 I@AFI 限域体系的电子局域函数(ELF),结果显示,即使 压力上升到10 GPa时, 碘分子与AFI之间并没有 发生明显的电荷转移.可见在高压下,AFI仅作为 模板起到对碘/碘分子链的限域作用. 这与先前高 压下碘限域于单壁碳纳米管 (I@SWNTs) 体系的研 究不同,在压力下碘分子会与碳纳米管之间发生电 荷转移^[19,34]. 这表明高压下I@AFI的结构转变主 要来源于碘分子与碘分子链之间的拓扑结构转变. 对I@AFI体系的高压转变进行理论模拟,结果如 图4所示^[31].常压下AFI孔道中的碘分子更倾向 于处在准垂直与孔道轴向($\theta > 75^{\circ}$)的位置,随着 压力的升高, 碘分子向轴向转动, 当压力为10 GPa 时碘分子准平行于孔道轴向. 该理论结果与实验 结果相符合,即高压可以延长AFI中限域碘链的长 度,并且卸压拉曼光谱表明了延长的碘链在卸压后 可以保存下来.



图 3 I@AFI 的加压过程中的偏振拉曼光谱(引自参考文献[31]) (a) 和 (b) 分别为常压时 VV 和 VH 构型下的偏振拉曼光谱; (c) 和 (d) 分别为 5.3 GPa 时 VV 和 VH 构型下的偏振拉曼光谱; (e) 和 (f) 分别为 8.8 GPa 时 VV 和 VH 构型下的偏振拉曼光谱; (e) 和 (f) 分别为 8.8 GPa 时 VV 和 VH 构型下的偏振拉曼光谱; (v) 构型, 入射光和散射光偏振方向平行; VH 构型, 入射光和散射光偏振方向垂直 Fig. 3. Polarized Raman spectra of I@AFI upon compression (adopted from Ref. [31]). Panels (a) and (b) are the VV (polarization of excitation laser light and detection of Raman scattering are parallel) and VH (polarization of excitation laser light and detection of Raman scattering are perpendicular) configurations at ambient pressure; (c) and (d) are the VV and VH configurations at 5.3 GPa; (e) and (f) are the VV and VH configurations at 8.8 GPa.

Yao等^[31]的实验和理论结果表明, AFI在压 力作用下, 内部孔道在空间上被压缩, 导致碘分子 向平行于孔道的方向转变, 同时, 孔道轴向也受到 压缩, 致使碘分子间的距离缩短而出现分子间"聚 合", 形成 (I₂)_n 分子链, 促进碘链增长或碘链数目 增加. 可见压力可以调节 AFI 限域孔道中碘分子的 分子取向,诱导(I₂)_n分子链的形成和孔道中碘分 子链的生长.总之,结合偏振拉曼光谱,高压作为 一种"干净"和有效的调控方法,实现了对限域一维 碘链结构的有效调控,产生了丰富的物理现象,深 化了我们对限域于纳米孔道中分子行为的认识,为 调控一维纳米材料提供了新思路.



图 4 (a) 限域于 AFI 孔道中碘分子的结构示意图, θ 为分子轴向与孔道 c 轴方向所成夹角; (b)—(d) 分别为 0, 5, 10 GPa 下计算得到的系统最低能量 *E*(θ)_{min} (引自参考文献 [31])

Fig. 4. (a) Model of I₂ molecules in AFI channels. θ is the angle between the molecular axis and the *c*-axis of the channel. (b)–(d) The calculated system energy with the lowest energy $E(\theta)_{\min}$ subtracted as a function of θ at pressures (b) 0, (c) 5, and (d) 10 GPa (adopted from Ref. [31]).

3.2 椭圆孔道中限域碘的高压转变

限域于一维孔道中的分子的形态学特征,与其 限域孔道的尺寸和形状有着密切关系^[10,35-37]. 分子筛材料AlPO₄-11(AEL)晶体具有与AFI相 近的结构,但拥有平行排列的一维椭圆孔道 (4.4 Å×6.7 Å).研究发现,限域于AEL中的碘 可以以平行于孔道轴向的碘链分子和游离的碘分 子形式存在,游离碘分子为垂直/准垂直或平行于 孔道轴向^[38-40],如图5所示^[38].不同于AFI,AEL 的椭圆孔道相比于限域分子尺寸可视为准"二维" 限域环境,碘分子只能在(101)平面内发生转动,因 此,限域于AEL孔道中的碘分子展示出不同于AFI 孔道中的碘分子的动力学行为^[13,39-41].碘分子 限域在AEL一维孔道中相当于失去了一个自由度, 这也为高压调控限域碘分子的状态提供了便利.

结合理论和实验手段, Chen等^[38] 对碘限域 AEL孔道(I@AEL)体系进行了系统的高压研究. 由于AEL孔道提供了准"二维"限域环境, 因此平 行孔道轴向的碘分子可视为"躺着的碘分子", 垂 直/准垂直孔道方向的碘分子称为"站立的碘分子". 在 Chen等^[38]的I@AEL的高压实验中可以清晰地 看到,在低压下站立的碘分子在(101)平面内向平 行于孔道轴向转动,促使碘分子沿孔道轴向排列 并形成更多的碘分子链(图6和图7),结果同样表 明, 压力可以诱导 AEL 孔道中碘链的增长. 相比于 I@AFI的高压拉曼研究, I@AEL的拉曼峰展现出 不同的压致拉曼频移现象. 这与碘分子所处不同 的孔道限域环境有关,两种分子筛的孔道形状的不 同导致碘链中分子间相互作用存在差异. AFI孔道 中的碘链(166 cm⁻¹)中碘分子之间相互作用强,而 AEL孔道中碘链(197 cm⁻¹)中分子间相互作用相 对较弱所致. 在压力作用下, 分子筛骨架的收缩会 改变孔道中碘链中分子间的相互作用. I@AEL体 系中, 碘链中分子间相互作用会增强, 而碘原子间 相互作用减弱,因此拉曼峰出现红移;相反,在AFI 孔道中,由于碘链分子间原本就有较强的相互作 用,压力则导致分子内共价键的压缩,因此表现为 拉曼峰蓝移. 另外, 还发现在 I@AFI 实验中孔道椭 圆化后,限域其中的碘链峰位变化趋势与AEL中 的碘链变化趋势相似. 可见, 纳米限域环境内维度 不同会导致限域其中的分子/分子链在高压下出现 不同的转变行为.



图5 限域于 AEL 孔道中碘分子形态示意图, 其中使用不同的颜色区分不同的原子: 碘原子 (红色)、氧原子 (蓝色)、 铝原子 (粉色)、磷原子 (黄色)^[38]

Fig. 5. Schematic diagram of iodine species confined in the channels of the AEL crystal. The atoms are colored as follows: red for iodine atoms, blue for oxygen atoms, pink for aluminum atoms, and yellow for phosphorus atoms^[38].



图 6 (a) I@AEL 加压至 15 GPa 过程中和卸压到常压时 的拉曼光谱,频率范围 100—800 cm⁻¹; (b) 碘链与站立 碘分子拉曼峰位随压力的变化,其中插图为碘链与站立碘 分子积分强度比随压力的变化 (引自参献 [38])

Fig. 6. (a) Raman spectra of I@AEL up to 15 GPa and the sample released to 0 GPa (frequency region from 100 cm^{-1} to 800 cm^{-1}); (b) the pressure evolution of Raman shift for iodine chains and individual standing iodine molecules, the inset is the relative integrated intensity ratio of iodine chains and individual standing iodine molecules as a function of pressure (adopted from Ref. [38]).



图 7 (a) AEL 分子筛中垂直和准垂直孔道轴向碘分子的积分 $I(VV0^{\circ})$ 强度百分比随压力的变化, $P_{VV0} =$ $\overline{I(VV0^\circ) + I(VV90^\circ)}^{\dagger}$ <u>((VV0°)</u>+*I*(VV90°), VV0°和VV90°指在 $P_{\rm VV90^\circ}$ = VV 偏振构型下,偏振角分别为 0° 和 90° 时,探测到的准垂直 和垂直孔道轴向碘分子振动; (b) 垂直和准垂直孔道轴向碘分 子拉曼峰位随压力的变化;黑色曲线代表垂直于孔道轴向的碘 分子, 蓝色代表准垂直孔道轴向碘分子 (引自文献 [38]) Fig. 7. (a) Integrated intensity percentage of iodine molecules perpendicular and quasi-perpendicular to the $I(VV0^{\circ})$ channel axis. $P_{\rm VV0^{\circ}} =$ $P_{VV90^\circ} =$ $\overline{I(VV0^\circ) + I(VV90^\circ)}$ $I(VV0^{\circ})$. $\rm VV0^\circ$ and $\rm VV90^\circ$ mean that Ra- $\overline{I(VV0^\circ) + I(VV90^\circ)}$ man spectra are recorded in VV configuration with polarization angles at 0° and 90° , respectively; (b) Raman shift of those two molecular species under pressure. The black squares are for iodine molecules perpendicular to the channel axis and the blue squares are for iodine molecules quasi-perpendicular to the channel axis (adopted from Ref. [38]).

3.3 碘分子链的荧光偏振和压致荧光增强

众所周知,体材料的碘是一种宽带绝缘体,并 不具有光致荧光特性.限域一维纳米孔道中的碘分 子链具有独特的一维结构,是否会展现出不同于体 材料的物理性质?Yuan等^[42]对一维碘分子链光致 发光 (PL)特性展开了研究,发现了限域于AFI中 的碘分子链具有明显的偏振荧光特性,且在高压下 展现出与压致碘链转变相关的荧光变化行为.



图 8 (a) I@AFI样品转角荧光测试; (b) 和 (c) 分别为 VH 和 VV 构型下的偏振荧光测试; (引自参考文献 [42]) Fig. 8. (a) PL spectra for excitation polarization of I@AFI crystals; (b) and (c) show the polarized PL spectra for VV and VH configurations respectively (adopted from Ref. [42]).

普通的发光体材料发出的荧光通常为自然光, 但Yuan等^[42]发现,碘分子链的光致发光具有很强 的偏振特性(图8),其偏振方向与碘分子链的排列 方向相平行,这与碘链独特的一维结构相对应,暗 示了吸收和发射偶极矩是沿着链状结构方向.这种 一维分子链的偏振荧光特性可以归因于纳米链与 周围环境的介电常数差异以及一维结构的量子效 应^[43-50]. 在压力作用下, 碘分子链发光强度会随 着压力的增加而出现先增强后减弱、消失的变化过 程, 在压力为1.1 GPa时达到最大强度(图9). 这与 先前在低压区(<2 GPa)发现的压致碘链增长相 关, 压力作用下AFI孔道中游离的碘分子聚合并形 成更多的碘链, 进而导致荧光增强. 但在更高的压 力下, 由于压力对荧光的抑制效应, 导致了荧光减 弱并消失^[42]. 碘分子链的新奇荧光特性表明一维 原子/分子结构可能还有更多新奇的物理性质, 也 为纳米尺度下光电器件的设计提供了新的思路.



图 9 (a) 不同压力下 I@AFI 样品的荧光测试; (b) 碘链荧 光强度随压力变化曲线 (引自参考文献 [42]) Fig. 9. Panel (a) is the PL spectra of I@AFI crys-

tals at high pressure; panel (b) shows the integrated PL intensity as a function of pressure (adopted from Ref. [42]).

4 多壁碳纳米管(MWNTs)阵列的压致 键合及偏振拉曼行为

碳纳米管作为准一维纳米材料家族中的重要 成员,因其独特的电学、光学以及机械性能受到 科学界的广泛关注^[51,52].高压下,碳纳米管的结 构、碳管间相互作用以及管内的键合状态都会发 生改变.理论上预言,在适当的压力下,碳管的管 间甚至管内会发生共价聚合成键,从而形成三维的 网络结构,具有优异的力学、光学性质^[53-59].实 验上探索碳管是否会形成这种三维网络结构还存 在较大难度,比如,拉曼光谱虽然在研究碳管高压 结构相变中发挥了重要作用,但由于在高压力下, 碳管的光谱变弱,失去其结构特征,利用光谱还很 难从实验上直接表征碳管的键合状态变化^[60].研 究表明, 石墨和单/双壁碳纳米管等碳材料在临界 压力下会发生相变,产生层间/管间的sp³键合,这 些变化可以通过相应拉曼特征峰随压力的变化判 断^[54,57,61-63].考虑到MWNTs在结构上与单壁碳 纳米管和石墨结构间的相似性,适当压力下相似的 管间、管内成键也会发生. 但是, 随着多壁碳管的层 数增加,其管状结构的拉曼特征越不明显,高压拉 曼谱中缺乏表征相变的特征峰变化,无法从实验上 确认其结构相变. 基于偏振拉曼光谱对一维结构研 究的显著优势,可以预见,如果碳纳米管失去了其 一维结构特征,那么很可能从偏振光谱反映出来.

Yang等^[64]将偏振拉曼光谱引入到MWNTs

阵列的高压研究中,探索碳纳米管阵列高压下的 行为. 图 10 为常压下获得的 MWNTs 阵列的偏振 拉曼光谱,可以发现, MWNTs的D带和G带的强 度随偏振角度的改变呈规律性变化,表现出明显 的偏振依赖性. 与前人在CNTs偏振拉曼的研究中 报道的退偏效应相一致^[65,66].在随后的MWNTs 阵列高压偏振拉曼光谱研究(图11)中发现,随着 压力的升高G带的偏振依赖性减弱, 当压力高于 20 GPa后退偏效应消失; 对卸压后的样品进行 表征发现,在压力处理后阵列中碳管的排布更为 紧凑,但MWNTs的空间阵列结构并没有被破坏 (图 12). Marinopoulos 等^[67]研究发现管间相互作 用的改变可以导致电子态离域,降低材料的偏振依 赖性,使其行为趋向于体材料.另外,有研究表明, 压力诱导管间和层间的相互作用增强会导致形成 管间或层间的共价键合^[60,68].因此, Yang等^[64]在 20-24 GPa观察到的MWNTs阵列偏振拉曼的退 偏效应的消失可以归因于压力诱导管间相互作用 增强,发生结构相变,MWNTs中发生sp³键合.



图 10 (a) 和 (b) 分别为 MWNTs 阵列在 VV 和 VH 构型下的偏振拉曼光谱; (c) 和 (d) 分别为 D 带和 G 带在 VV 和 VH 构型下归一化强度随偏振角度的变化 (引自文献 [64])

Fig. 10. Panels (a) and (b) are the polarized Raman spectra of MWNT arrays of VV and VH configuration at various angles; panels (c) and (d) are the normalized intensities of the D- and G-bands as functions of polarization angle for the VV and VH configuration, respectively (adopted from Ref. [64]).

039101-8



图 11 (a) 和 (b) 在不同压力下 VV 和 VH 构型下 G 带归一化强度随转角的变化 (引自文献 [64]) Fig. 11. Angle dependence of normalized integrated intensities of the *G*-band for (a) VV and (b) VH configurations at selected pressures (adopted from Ref. [64]).

前人在利用偏振拉曼光谱研究碳纳米管阵列 和单根碳纳米管的高压转变中发现,碳纳米管的光 学吸收是各向异性的,但结果却存在很大的争论. Ni和Bandaru^[69]认为,当入射光偏振方向平行于 碳管轴向时,光学吸收截面可以达到最大,而当入 射光偏振方向垂直于碳管轴向时,光学吸收截面最 小;而Rao等^[70]却发现,在入射光偏振方向垂直于 碳管轴向时,光学吸收截面并不是最小,而是55° 角下最小.Yang等^[64]的结果有助于解决这些争 论,表明这种退偏效应的消失可以在高压下用于判 断MWNTs阵列中压力诱导的管间相互作用变化 和结构相变的行为.



图 12 (a) 和 (b) 分别 为常 压 下 和 22 GPa 卸 压 后 MWNTs 阵列的透射电子显微镜照片 (引自文献 [64]) Fig. 12. Typical transmission electron microscope images of (a) pristine aligned MWNT arrays and (b) the sample decompressed from 22 GPa (adopted from Ref. [64]).

5 一维碳链的合成及其压致增长效应

一维碳链(C_n)结构是由多个碳原子以单键和 三键形式交替连接而成的一维长链结构.理论预 言,一维碳链的机械强度、弹性系数等性质要明显 优于金刚石、碳纳米管、石墨烯等材料,因此受到 科学界的广泛关注[71]. 但是一维碳链中的不饱和 碳键很不稳定,其在自然条件下很难稳定存在,因 此限制了一维碳链的实际应用^[72].研究发现,在 碳纳米管内部一维纳米结构可以稳定存在,例如在 碳纳米管中限域合成短聚炔烃、金属纳米线、超窄 石墨烯等[73-75]. 实验研究发现, 用末端链接基团 的方式可以提高一维碳链的稳定性,但是合成的 最长的碳链只有44个sp¹杂化的碳原子^[76-78].研 究人员还尝试利用碳管限域的方式稳定一维碳链. Zhao等^[79]以碳棒为原料,通过氢电弧放电蒸汽法, 成功获得了限域于碳管内的一维碳链结构(碳链 长度超过100个碳原子). Andrade等^[80]将高压手 段引入到碳链限域于多壁碳纳米管 (C_n @MWNTs) 体系的研究中.实验结果表明,随着压力的升高 C---C键的振动模出现软化,并且卸压后这种软化 现象仍能保持.进一步通过实验和理论分析,发现 在MWNTs的保护下一维碳链结构并没有在高压 下发生断裂.相反,压力可以诱导管内相邻碳链结 合形成更长的碳链,并且这种碳链间的结合效应在 卸压后可以保存下来. Andrade 等^[80]的研究表明 压力可以有效调控准一维碳纳米链结构,增加碳链 的长度(图13). 最近, Shi等^[81]在一维碳链的合成 上取得了进一步的突破,他们通过高温处理双壁碳 纳米管(DWNTs),在DWNTs管内合成出超长的 一维碳纳米链(碳链长度超过6000个碳原子),这种 C_n @DWNTs复合结构与单独的一维碳链和碳管的 半导体性不同,由于碳管与一维碳链间存在电荷转 移而表现出金属特性,在纳米电子器件等领域有着 广阔的应用前景.



图 13 压力诱导 C_n @MWNTs 中一维碳链增长的结构示意图

Fig. 13. Schematic diagram of pressure-induced growth of one-dimensional carbon chains in MWNT nanochannels.

6 总结与展望

介绍了高压下一维纳米结构压致转变的研究 结果,研究中通过偏振拉曼光谱结合理论模拟等手 段,发现了一系列新的转变现象,揭示了相应的转 变机理.1) 高压可以调控限域于分子筛孔道中碘分 子的取向,诱导碘分子向平行于孔道的方向转变, 孔道轴向压缩,分子间距离的减小进而促使平行于 孔道轴向的碘分子链的生长和碘链增加,同样,限 域于碳纳米管中的一维碳链也发现了压致增长效 应,进一步表明压力对一维原子/分子链的调控作 用; 2) 不同于体材料碘, 一维碘分子链展现出新奇 的光致发光特性,偏振激发荧光测量表明分子链的 一维结构特征使其出现荧光偏振效应, 也暗示了吸 收和发射偶极矩沿着链状结构方向,碘链的压致 增长也使得碘链在压力作用下出现荧光增强现象; 3) 压力作用下 MWNTs 阵列的偏振拉曼光谱测量 出现退偏效应减弱并消失,这与压力诱导管间相互 作用增强和管间、管内出现 sp³ 成键相关. 这些结 果表明,偏振拉曼光谱对研究高压下准一维纳米结 构的转变行为及其转变机理有独特的效果,能深入 认识转变的本质,该方法还有望进一步推广到其他 相似结构体系的高压研究中.

参考文献

- Peng J, Gao W, Gupta B K, Liu Z, Rebeca R, Ge L, Song L, Alemany L B, Zhan X, Gao G, Vithayathil S A, Kaipparettu B A, Marti A, Hayashi T, Zhu J Ajayan P M 2012 Nano Lett. 12 844
- [2] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* 97 216803

- [3] Yanson A I, Bollinger G R, van den Brom H E, Agrait N, Ruitenbeek J M 1998 Nature 395 783
- [4] Ohnishi H, Kondo Y, Takayanagi K 1998 Nature 395 780
- [5] Maniwa Y, Maruka K, Kyakuno H, Ogasawara S, Hibi T, Kadowaki H, Suzuki S, Achiba Y, Kataura H 2007 *Nat. Mater.* 6 135
- [6] Zou Y, Liu B, Yao M, Hou Y, Wang L, Yu S, Wang P, Li B, Zou B, Cui T, Zou G, Wågberg T, Sundqvist B 2007 Phys. Rev. B 76 195417
- [7] Manning T J, Taylor L, Purcell J, Olsen K 2003 Carbon 41 2813
- [8] Jung Y, Hwang S J, Kim S J 2007 J. Phys. Chem. C 111 10181
- [9] Liu B, Cui Q, Yu M, Zou G, Carlsten J, Wågberg T, Sundqvist B 2002 J. Phys.: Condens. Matter 14 11255
- [10] Guan L, Suenaga K, Shi Z, Gu Z, Iijima S 2007 Nano Lett. 7 1532
- [11] Terasaki O, Yamazaki K, Thomas J M, Ohsuna T, Watanabe D, Sanders J V, Barry J C 1987 Nature 330 58
- [12] Poborchii V V 1996 Chem. Phys. Lett. 251 230
- [13] Ye J T, Tang Z K, Siu G G 2006 Appl. Phys. Lett. 88 073114
- [14] Ye J T, Iwasa Y, Tang Z K 2011 Phys. Rev. B 83 193409
- [15] Hu J, Wang D, Guo W, Du S, Tang Z K 2012 J. Phys. Chem. C 116 4423
- [16] Yao M, Cui W, Du M, Xiao J, Yang X, Liu S, Liu R, Wang F, Cui T, Sundqvist B, Liu B 2015 Adv. Mater. 27 3962
- [17] Cui W, Yao M, Liu S, Ma F, Li Q, Liu R, Liu B, Zou B, Cui T, Liu B 2014 Adv. Mater. 26 7257
- [18] Zou Y, Liu B, Wang L, Liu D, Yu S, Wang P, Wang T, Yao M, Li Q, Zou B, Cui T, Zou G, Wagberg T, Sundqvist B, Mao H K 2009 PNAS 106 22135
- [19] Venkateswaran U D, Brandsen E A, Katakowski M E, Harutyunyan A, Chen G, Loper A L, Eklund P C 2002 *Phys. Rev. B* 65 054102
- [20] Yang X G,Wu Q L 2008 Raman Spectroscopy Analysis and Application (Beijing: National Defence Industry Press) pp7, 8 (in Chinese) [杨序钢, 吴琪琳 2008 拉曼光谱的分析与应用 (北京:国防工业出版社) 第7,8页]

- [21] Zhu Z Y, Gu R A, Lu T H 2008 The Application of Raman Spectroscopy in Chemistry (Shenyang: Northeastern University Press) pp26-31 (in Chinese) [朱自营, 顾仁傲, 陆天虹 2008 拉曼光谱在化学中的应用 (沈阳: 东 北大学出版社) 第 26—31 页]
- [22] Duesberg G S, Loa I, Burghard M, Syassen K, Roth S 2000 Phys. Rev. Lett. 85 5436
- [23] Magaa R J, Lannin J S 1985 Phys. Rev. B 32 3819
- [24] Shanabrook B V, Lannin J S, Hisatsune I C 1981 Phys. Rev. Lett. 46 130
- [25] Kiefer W, Bernstein H J 1972 Chem. Phys. Lett. 16 5
- [26] Lü H, Yao M, Li Q, Liu R, Liu B, Lu S, Jiang L, Cui W, Liu Z, Liu J, Chen Z, Zou B, Cui T, Liu B 2012 J. Appl. Phys. 111 112615
- [27] Takemura K, Minomura S, Shimomura O, Fujii Y, Axe J D 1982 Phys. Rev. B 26 998
- [28] Reichlin R, McMahan A K, Ross M, Martin S, Hu J, Hemley R J, Mao H K, Wu Y 1994 Phys. Rev. B 49 3725
- [29] Fujii Y, Hase K, Hamaya N, Ohishi Y, Onodera A, Shimomura O, Takemura K 1987 Phys. Rev. Lett. 58 796
- [30] Fujii Y, Hase K, Ohishi Y, Hamaya N, Onodera A 1986 Solid State Commun. 59 85
- [31] Yao M, Wang T, Yao Z, Duan D, Chen S, Liu Z, Liu R, Lu S, Yuan Y, Zou B, Cui T, Liu B 2013 J. Phys. Chem. C 117 25052
- [32] Olijnyk H, Li W, Wokaun A 1994 Phys. Rev. B 50 712
- [33] Kume T, Hiraoka T, Ohya Y, Sasaki S, Shimizu H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 065506
- [34] Alvarez L, Bantignies J L, Le Parc R, Aznar R, Sauvajol J L, Merlen A, Machon D, San Miguel A 2010 Phys. Rev. B 82 205403
- [35] Vladimir V P, Alexander V K, Jürgen C, Victor V Z, Kazunobu T 1999 Phys. Rev. Lett. 82 1955
- [36] Byl O, Liu J, Wang Y, Yim W, Johnson J K, Yates J T J 2006 J. Am. Chem. Soc. 128 12090
- [37] Koga K, Gao G T, Tanaka H, Zeng X C 2001 Nature 412 802
- [38] Chen S, Yao M, Yuan Y, Ma F, Liu Z, Liu R, Cui W, Yang X, Liu B, Zou B, Cui T, Liu B 2014 Phys. Chem. Chem. Phys. 16 8301
- [39] Zhai J P, Li I L, Ruan S C, Lee H F, Tang Z K 2008 Appl. Phys. Lett. 92 043117
- [40] Zhai J P, Lee H F, Li I L, Ruan S C, Tang Z K 2008 *Nanotechnology* **19** 175604
- [41] Jiang F Y, Liu R C 2007 J. Phys. Chem. Solids 68 1552
- [42] Yuan Y, Yao M, Chen S, Liu S, Yang X, Zhang W, Yao Z, Liu R, Liu B, Liu B 2016 Nanoscale 8 1456
- [43] Sercel P C, Vahala K J 1990 Appl. Phys. Lett. 57 545
- [44] Sercel P C, Vahala K J 1991 Phys. Rev. B 44 5681
- [45] McIntyre C R, Sham L J 1992 Phys. Rev. B 45 9443
- [46] Persson M P, Xu H Q 2004 Phys. Rev. B 70 161310
- [47] Califano M, Zunger A 2004 Phys. Rev. B 70 165317
- [48] Maslov A V, Ning C Z 2005 Phys. Rev. B 72 161310
- [49] Ruda H E, Shik A 2005 Phys. Rev. B 72 115308
- [50] Ruda H E, Shik A 2006 J. Appl. Phys. 100 024314

- [51] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A 2002 Science 297 787
- [52] Dresselhaus M S Jorio A, Hofmann M, Dresselhaus G, Saito R 2010 Nano Lett. 10 751
- [53] Yao M, Wang Z, Liu B, Zou Y, Yu S, Lin W, Hou Y, Pan S, Jin M, Zou B, Cui T, Zou G, Sundqvist B 2008 *Phys. Rev. B* 78 205411
- [54] Caillier C, Machon D, San-Miguel A, Arenal R, Montagnac G, Cardon H, Kalbac M, Zukalova M, Kavan L 2008 Phys. Rev. B 77 125418
- [55] Alencar R S, Aguiar A L, Paschoal A R, Freire P T C, Kim Y A, Muramatsu H, Endo M, Terrones H, Terrones M, San-Miguel A, Dresselhaus M S, Souza Filho A G 2014 J. Phys. Chem. C 118 8153
- [56] Aguiar A L, Barros E B, Capaz R B, Souza Filho A G, Freire P T C, Filho J M, Machon D, Caillier C, Kim Y A, Muramatsu H, Endo M, San-Miguel A 2011 J. Phys. Chem. C 115 5378
- [57] Arvanitidis J, Christofilos D, Papagelis K, Andrikopoulos K S, Takenobu T, Iwasa Y, Kataura H, Ves S, Kourouklis G A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125404
- [58] Tang D S, Bao Z X, Wang L J, Chen L C, Sun L F, Liu Z Q, Zhou W Y, Xie S S 2000 J. Phys. Chem. Solids 61 1175
- [59] Peters M J, McNeil L E, Lu J P, Kahn D 2000 Phys. Rev. B 61 5939
- [60] Thomsen C, Reich S, Jantoljak H, Loa I, Syassen K, Burghard M, Duesberg G S, Roth S 1999 Appl. Phys. A 69 309
- [61] Schindler T L, Vohra Y K 1995 J. Phys.: Condens. Matter 7 637
- [62] Hanfland M, Beister H, Syassen K 1989 Phys. Rev. B 39 12598
- [63] Puech P, Hubel H, Dunstan D J, Bacsa R R, Laurent C Bacsa W S 2004 Phys. Rev. Lett. 93 095506
- [64] Yang X, Yao M, Lu W, Chen S, Du M, Zhu L, Li H, Liu R, Cui T, Sundqvist B, Liu B 2015 J. Phys. Chem. C 119 27759
- [65] Hwang J, Gommans H H, Ugawa A, Tashiro H, Haggenmueller R, Winey K I, Fischer J E, Tanner D B 2000 *Phys. Rev. B* 62 13310
- [66] Ren W, Li F, Cheng H M 2005 Phys. Rev. B 71 115428
- [67] Marinopoulos A G, Reining L, Rubio A, Vast N 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 046402
- [68] Mao W L, Mao H, Eng P J, Trainor T P, Newville M, Kao C, Heinz D L, Shu J, Meng Y, Hemley R J 2003 Science 302 425
- [69] Ni C, Bandaru P R 2009 Carbon 47 2898
- [70] Rao A M, Jorio A, Pimenta M A, Dantas M S S, Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 2000 *Phys. Rev. Lett.* 84 1820
- [71] Liu M, Artyukhov V I, Lee H, Xu F, Yakobson B I 2013 ACS Nano 7 10075
- [72] Kertesz M, Yang S 2009 Phys. Chem. Chem. Phys. 11 425
- [73] Nishide D, Dohi H, Wakabayashi T, Nishibori E, Aoyagi S, Ishida M, Kikuchi S, Kitaura R, Sugai T, Sakata M, Shinohara H 2006 Chem. Phy. Lett. 428 356

- [74] Kitaura R, Imazu N, Kobayashi K, Shinohara H 2008 Nano Lett. 8 693
- [75] Chuvilin A, Bichoutskaia E, Gimenez-Lopez M C, Chamberlain T W, Rance G A, Kuganathan N, Biskupek J, Kaiser U, Khlobystov A N 2011 Nat. Mater. 10 687
- [76] Chalifoux W A, Tykwinski R R 2010 Nat. Chem. 2 967
- [77] Johnson T, Walton D 1972 Tetrahedron 28 5221
- [78] Gibtner T, Hampel F, Gisselbrecht J, Hirsch A 2002 Chem. Eur. J. 8 408
- [79] Zhao X, Ando Y, Liu Y, Jinno M, Suzuki T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 187401
- [80] Andrade N F, Aguiar A L, Kim Y A, Endo M, Freire P T C, Brunetto G, Galvão D S, Dresselhaus M S, Souza Filho A G 2015 J. Phys. Chem. C 119 10669
- [81] Shi L, Rohringer P, Suenaga K, Niimi Y, Kotakoski J, Meyer J C, Peterlik H, Wanko M, Cahangirov S, Rubio A, Lapin Z J, Novotny L, Ayala P, Pichler T 2016 Nat. Mater. 15 634

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Studies of quasi one-dimensional nanostructures at high pressures^{*}

Dong Jia-Jun¹⁾ Yao Ming-Guang^{1)2)†} Liu Shi-Jie¹⁾ Liu Bing-Bing¹⁾²⁾

(State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)
 (College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)
 (Received 9 October 2016; revised manuscript received 8 November 2016)

Abstract

The ultimate goals of researches of one-dimensional (1D) nanomaterials, quasi-one-dimensional atomic/molecular chains are expected to exhibit their strong quantum effects and novel optical, electrical, magnetic properties due to their unique 1D structures. At present, synthesis and manipulation of 1D atomic/molecular chains on an atomic/molecular level in a controllable way have been the frontier subject of scientific research. The 1D atomic/molecular chains, which can be stable in ambient conditions, have been prepared successfully by using a confinement template, such as carbon nanotubes (CNTs), zeolite, etc.

High pressure can effectively tune the interatomic and intermolecular interactions over a broad range of conditions and thus to change the structures of materials. High pressure techniques have been recently adopted to investigate the 1D nanomaterials. In this paper, we briefly review some recent progress in the high pressure studies of 1D nanostructures, including iodine chains $(I_2)_n$ confined in the 1D nanochannels of zeolite, multiwalled carbon nanotube (MWNT) arrays, and 1D carbon chains confined in CNTs. Particularly, polarized Raman spectroscopy combined with theoretical simulations has been used in the high pressure studies of 1D nanostructures. These studies reveal many interesting phenomena, including pressure-induced population increase and growth of 1D atomic/molecular chains. The underlying driven mechanisms have also been uncovered. Induced by pressure, the I₂ molecules in zeolite 1D nanochannels rotates to the channel axial direction and the compression of the channel length in turn leads to a concomitant decrease of the intermolecular distance such that the iodine molecules come sufficiently close to the formation of longer $(I_2)_n$ polymers. The novel polarized photoluminescence (PL) from the iodine chains and the pressure-induced PL enhancement due to the growth of 1D iodine chains under pressure. The depolarization effect vanishing in the polarized Raman spectra of compressed MWNT arrays. These are related to the pressure-induced enhancement of intertube interactions and inter/intratube sp³ bonding. The results obtained by polarized Raman spectroscopy overcome the difficulty: MWNTs have no obvious fingerprints for identifying the structural transformation under pressure.

Above all, the 1D nanostructures exhibit interesting and fantastic behaviors under pressure, which deserve further investigations in this research field. In addition, polarized Raman spectroscopy is an effective tool to study the structural transformations of 1D nanomaterials at high pressures, which can be extended to the studies of other analogous 1D nanostructures under pressure.

Keywords: high pressure, polarized Raman spectroscopy, iodine chains, carbon nanotubesPACS: 91.60.Gf, 61.46.Km, 61.46.FgDOI: 10.7498/aps.66.039101

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474121, 51320105007, 11634004).

[†] Corresponding author. E-mail: yaomg@jlu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



多种有序钙钛矿结构的高压制备与特殊物性

殷云宇 王潇 邓宏芟 周龙 戴建洪 龙有文

High-pressure synthesis and special physical properties of several ordered perovskite structures

Yin Yun-Yu Wang Xiao Deng Hong-Shan Zhou Long Dai Jian-Hong Long You-Wen

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 030201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.030201 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.030201 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

基于二水草酸镁 (MgC₂O₄·2H₂O) 的无水碳酸镁 (MgCO₃) 的高压制备和表征

High pressure synthesis of anhydrous magnesium carbonate (MgCO₃) from magnesium oxalate dihydrate (MgC₂O₄·2H₂O) and its characterization 物理学报.2017, 66(3): 036202 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036202

电子自旋共振研究Bi_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃纳米晶粒的电荷有序和自旋有序

Electron spin resonance study on charge ordering and spin ordering in nanocrystalline Bi_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃ 物理学报.2015, 64(18): 187501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187501

一类异构多智能体系统固定和切换拓扑下的一致性分析

Consensus analysis for a class of heterogeneous multi-agent systems in fixed and switching topology 物理学报.2014, 63(22): 220201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.220201

量子顺电 EuTiO3 材料基态磁性的第一性原理研究

First-principles study of magnetic ground state of quantum paraelectric EuTiO₃ material 物理学报.2014, 63(8): 087502 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.087502

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

编者按 压力是基本的物理学参量之一,可有效地使物质的原子间距缩短、相邻电子轨道重叠增加,进而改变物质的晶体结构、电子结构和原子(分子)间的相互作用,形成常压下难以存在的新物质状态.这些物质多具有异于常压物质的结构、新颖的物理和化学性质.在100万大气压力下每种物质 平均可出现五个以上相变,即高压可提供超出现有材料数倍的新物质,为寻找特殊用途的新材料提 供了丰富的来源.在过去的十几年里,高压研究已经推广应用到更为宽广的领域,如能源科学、地质 科学、材料工程、资源环境以及生物科学等,取得了巨大的进展,正在改变人们对周围世界的认识.

近年来,国内高压科学得到了迅猛的发展,已经处于国际领先水平,取得了突破性进展和成果. 本刊特组织"高压下物质的新结构与新性质研究进展"专题,从高压下对物质的结构和性质研究两 方面,汇集了富氢材料、超导材料、超硬材料、有机分子材料等物质在高压作用下的研究论文和综述, 以帮助读者了解这个领域的最新进展,推动对高压下物质的结构和性质的进一步深入研究.

(客座编辑:吉林大学超硬材料国家重点实验室 崔田)

多种有序钙钛矿结构的高压制备与特殊物性^{*}

殷云宇¹) 王潇¹) 邓宏芟¹) 周龙¹) 戴建洪¹) 龙有文^{1)2)†}

1) (中国科学院物理研究所,北京凝聚态物理国家实验室(筹),北京 100190)

2) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

(2017年1月17日收到; 2017年1月18日收到修改稿)

具有 ABO₃ 钙钛矿或类似结构的强关联电子体系是凝聚态物理研究的重要前沿领域, 而高压是制备新型 钙钛矿特别是 A 位与/或 B 位有序钙钛矿材料的有效手段. 在这些有序钙钛矿中, 因 A, B 位可同时容纳过渡 金属离子, 因而可导致 A-A, B-B, A-B 等多种磁电相互作用的出现, 进而诱导系列新颖有趣的物理现象.本 文介绍高压下制备的几种化学式为 AA'₃B₄O₁₂ 的新型 A 位有序钙钛矿以及化学式为 AA'₃B₂B'₂O₁₂ 的 A, B 位同时有序的钙钛矿体系. 在 LaMn₃Cr₄O₁₂ 中发现了具有立方钙钛矿结构的磁电多铁性, 为多铁新材料探 索与新机理研究提供范例; 在 CaCu₃Fe₂Os₂O₁₂ 中发现了远高于室温的亚铁磁半导体行为, 并指出 A 位磁性 离子的引入可大大增加磁相互作用强度从而大幅度提高磁有序温度; 在 LaMn₃Ni₂Mn₂O₁₂ 中观察到 A 位磁 性离子调控的 B 位 Ni²⁺/Mn⁴⁺子晶格正交自旋有序结构. 以上研究结果为探索新型磁电多功能钙钛矿材料 提供了重要参考.

关键词: 高压合成, 有序钙钛矿, 多铁性, 自旋有序 PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.66.030201

†通信作者. E-mail: ywlong@iphy.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

http://wulixb.iphy.ac.cn

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2014CB921500)、国家自然科学基金 (批准号: 11574378) 和中国科学院先导 B 项目 (批准号: XDB07030300) 资助的课题.

1引言

在 ABO₃ 钙钛矿中 (图 1 (a)), A 位往往由碱土 金属、碱金属或稀土离子占据, 形成 AO₁₂ 配位多面 体, 主要起到支撑结构的作用; 而 B 位通常由过渡 金属 (transition metal, TM) 离子 (包括 3d, 4d, 5d 等) 占据, 形成 BO₆ 配位的八面体, 很大程度上决 定了材料的电子性质. 由于 A, B 离子间可形成不 同的电荷组态(包括A¹⁺B⁵⁺, A²⁺B⁴⁺, A³⁺B³⁺, A⁴⁺B²⁺等不同类型),钙钛矿不仅具有灵活多变的 晶体构型,同时也展示了丰富多彩的物理性质与 功能特性,譬如压电、铁电、高温超导、巨磁电阻、 多铁性等^[1-19].在凝聚态物理研究的近几十年中, 钙钛矿成为强关联电子体系的重要研究对象,众 多新颖有趣的量子衍生现象在钙钛矿中不断被发 现^[20-25].



图 1 不同类型钙钛矿晶体结构示意图 (a) 简单 ABO_3 钙钛矿晶体结构; (b) B 位有序双钙钛矿 $A_2BB'O_6$ 晶体 结构; (c) A 位有序钙钛矿 $AA'_3B_4O_{12}$ 晶体结构; (d) A, B 位同时有序四重钙钛矿 $AA'_3B_2B'_2O_{12}$ 晶体结构 Fig. 1. Schematic view of different types of perovskites. The crystal structures of (a) simple ABO_3 perovskite, (b) B-site ordered double perovskite $A_2BB'O_6$, (c) A-site ordered perovskite $AA'_3B_4O_{12}$, and (d) both Aand B-site ordered quadruple perovskite $AA'_3B_2B'_2O_{12}$.

正因为钙钛矿具有灵活多变的晶体结构,通 过合适的元素替代,可以形成不同类型的有序结构.比如在简单*ABO*₃钙钛矿中,用另外一种TM 离子*B*′替代二分之一的*B*位离子,可形成化学 式为*A*₂*BB*′O₆的*B*位有序双钙钛矿(图1(b)).最 近广受关注的高温铁磁(ferromagnetic, FM)半金 属Sr₂FeMoO₆以及具有更高居里温度(约725 K) 的Sr₂CrOsO₆均是*B*位有序双钙钛矿的典型代 表^[26,27].TM离子除了占据钙钛矿的*B*位外,能否 通过特殊的合成方法也引入到*A*位呢?研究表明, 如果将四分之三的*A*位离子用特殊的TM离子*A*′ 替代,可以形成化学式为*AA*′₃*B*₄O₁₂的*A*位有序钙 钛矿(图1(c)).然而,由于*A*′位TM离子的半径大 大低于传统 A 位离子半径,为了维持钙钛矿结构, BO₆ 八面体之间会发生严重倾斜,以致 B—O—B 键角往往在 140° 左右.虽然单个的 BO₆ 八面体可 能是刚性的,但这种严重倾斜的有序钙钛矿通常只 有在高压高温条件下才能合成.另一方面,虽然这 种特殊有序钙钛矿的 A 位仍然形成 AO₁₂ 配位,但 A' 位形成平行四边形配位的 A'O₄ 单元,意味着具 有强 Jahn-Teller 畸变的离子如 Cu²⁺, Mn³⁺等更 有利于占据 A' 位.因为 A 位有序钙钛矿的 A' 位与 B 位同时容纳 TM,因此除了常见的 B-B 相互作用 外,也存在新型的 A'-A' 相互作用以及 A'-B 位间的 相互作用.这些相互作用的出现,势必导致新颖物 理性质的出现.比如,在 B 位非磁的 CaCu₃Ge₄O₁₂ 与 CaCu₃Sn₄O₁₂ 中, A'位磁性 Cu²⁺ 离子的相互作 用可诱导长程 FM 有序^[28]; CaCu₃Ti₄O₁₂ 在宽温 区内展示了超高的且几乎恒定的介电常数^[29]; 在 RCu₃Fe₄O₁₂ (R = La—Gd, Bi)等A位有序钙钛 矿中发现了 Cu-Fe 金属间电荷转移与负热膨胀等 功能性质^[30-34].

进一步地,针对A位有序钙钛矿AA'₃B₄O₁₂, 如果继续进行合理的化学替代,那么可以形成 A,B位同时有序的钙钛矿结构,其化学式为 AA'₃B₂B'₂O₁₂(图1(d)).相比A位或B位单独有 序的钙钛矿,A,B位同时有序的钙钛矿研究较少. 但因为这类化合物包含更多的磁电相互作用,其潜 在的新颖性能有待我们去发掘.考虑到简单ABO₃ 钙钛矿和A₂BB'O₆型B位有序钙钛矿已有过非 常详细的研究与报道,本文结合最近的研究工作, 主要介绍我们在A位有序钙钛矿以及A,B位同时 有序钙钛矿中发现的新现象与新物理.

2 A位有序立方钙钛矿磁电多铁性材 料LaMn₃Cr₄O₁₂

磁电多铁性材料是指同时具有长程磁有序与 电极化有序,甚至这两种有序相互耦合的材料体 系. 钙钛矿是多铁性研究最重要的材料体系之一, 例如多铁研究的明星材料 BiFeO3 和 TbMnO3 便具 有钙钛矿结构^[35,36]. 众所周知, 立方钙钛矿晶格具 有反演对称中心,结构对称性上不支持铁电性的出 现. 但是, 磁电多铁材料电极化的产生除了晶体结 构的因素外,也可以来自于特殊的自旋结构^[37-40]. 原则上,如果立方钙钛矿的磁结构打破空间反演对 称性, 那么同样可以产生电极化. 然而, 这种现象 在以往所有的立方钙钛矿中未曾发现. 在A位有序 钙钛矿 AA'₃B₄O₁₂ 中, TM 离子同时占据 A' 位和 B 位,从而可引入多重磁电相互作用.因此,通过选 取合适的A', B位磁性离子, 一方面可维持立方钙 钛矿晶体结构,另一方面也可能形成特殊的自旋有 序结构打破空间反演对称性,从而诱导磁电耦合多 铁现象. 实验表明, 我们在高压高温条件下制得的 LaMn₃Cr₄O₁₂ (LMCO) 是第一个被发现的具有立 方钙钛矿结构的磁电多铁性材料[41].

利用高温高压实验条件(8 GPa, 1400 K), 我

们获得了高质量LMCO多晶样品^[42]. 图2给出 了该化合物在不同温度下的粉末X射线衍射(Xray diffraction, XRD)谱. 结果表明在293—23 K 温度范围内LMCO始终保持A位有序钙钛矿结 构,具有立方的Im-3 空间群,晶体结构示意图 见图1(c). 通过磁化率、磁化强度和比热测试, 我们发现LMCO存在两个反铁磁(antiferromagnetic, AFM)相变,其相变温度分别为 $T_{Mn} \sim 50$ K 和 $T_{Cr} \sim 150$ K(图3).

为了探究LMCO的AFM相变起源,我们对该 体系进行了中子粉末衍射 (neutron powder diffraction, NPD) 实验 (图 4). 与低温 XRD 结果一致,低 温 NPD 表明,即使温度降低至 2 K,LMCO 仍然保 持空间群为 Im-3的 A 位有序立方钙钛矿晶体结 构.同时,根据衍射峰 (111) 和 (100) 随温度的变化 情况 (图 5),我们可以得知 $T_{\rm Cr} \sim 150$ K的AFM 相 变来自 B 位 Cr³⁺ 磁性离子子晶格的自旋有序,而 $T_{\rm Mn} \sim 50$ K的AFM 相变则源于 A' 位 Mn³⁺ 磁性 离子子晶格的自旋有序.进一步分析表明,不论是 B 位 Cr³⁺ 子晶格还 A' 位 Mn³⁺ 子晶格,都各自形 成 G 型 AFM 结构,磁矩最可能均沿 [111] 方向平行 排列 (图 6).显然,这种共线形式的 AFM 有序与实 验所测得的线性磁化行为是一致的 (图 3 (b)).

LMCO的介电常数 ε 与温度的依赖关系如 图7所示. 在50 K处介电常数表现出显著的异 常(图7(a)),这一温度与LMCO的AFM相变温度 $T_{\rm Mn} \sim 50 \, {\rm K}$ 一致.同时,该处介电常数的变化不 受测试频率的影响,预示着本征磁电耦合相变的 发生.为了进一步研究50 K 附近可能的磁有序诱 导的铁电相变,我们对热释电电流 IP 和电极化强 度P进行了测试(图7(b)和图7(c)).显然, I_P 和 P在 T_{Mn} 以下均可以被极化电场 E 翻转, 进一步 证实磁电耦合的出现,与介电常数 ε 的测试结果一 致(图7(a)).因此,在 T_{Mn} 处的低温铁电1相(ferroelectric 1 phase, FE1) 与材料的磁有序存在着紧 密的关联. 另外, 在高温区, 极化电流 IP 和极化强 度**P**从180 K附近开始出现,并在125 K附近形成 一个较宽的峰(图7(b)),由于这两个特征温度与 AFM 相变温度 $T_{Cr} \sim 150$ K不同,因此,高温铁电 2相 (ferroelectric 2 phase, FE2) 不一定代表材料的 本征特性,本文中不展开详细讨论.



物理学报 Acta Phys. Sin. Vol. 66, No. 3 (2017) 030201

图 2 (a) LMCO 变温 XRD, 衍射峰根据立方 *Im-3* 空间群进行指标化, 星号表示样品中少量的 Cr₂O₃ 杂质; (b)—(e) 几个主要衍射峰的放大图, 清楚表明样品在 293—23 K 没有结构相变发生

Fig. 2. (a) Temperature dependent XRD of LMCO. The diffraction peaks are indexed based on the space group of Im-3. The stars show the diffraction peaks originating from a small amount of Cr_2O_3 impurity. (b)–(e) The enlarged views for several representative diffractions peaks. No structural phase transition occurs as temperature decreases from 293 to 23 K.



图 3 (a) LMCO 的磁化率和比热随温度的变化; (b) 不同温度下 LMCO 的磁化强度随磁场的变化, 其线性行为与中子粉末衍射揭示的 G-型 AFM 有序一致

Fig. 3. (a) Temperature dependence of magnetic susceptibility and specific heat of LMCO; (b) magnetization measured at various temperatures, the linear magnetization behaviors are consistent with the collinear G-type AFM structure as revealed by neutron powder diffraction.



图 4 不同温度下采集的 LMCO 的 NPD 数据及其精修结果, 可观察到少量 Cr_2O_3 和 MnCr_2O₄ 杂质 (< 5 wt%) Fig. 4. The NPD data as well as the Rietveld refinements for LMCO collected at different temperatures. A small amount of Cr_2O_3 and $MnCr_2O_4$ impurity phases (< 5 wt%) is observed.



图 5 LMCO 的 (111) 和 (100) NPD 峰的积分强度随温 度的变化

Fig. 5. Temperature dependence of the integrated NPD intensities of (111) and (100) peaks of LMCO.

我们注意到,在 T_{Mn} 处的极化电流 I_P 并不 是单个峰或谷,而是表现出反常的谷-峰特征 (图7(b));同时,在 T_{Mn} 附近,随着温度下降,电 极化P(T)先稍有减小,然后增加(图7(c)).这一 行为表明此处存在着两种不同的电极化起源.为了 证明这一点,我们使极化电场 E 分别只经过180 K 和TMn 处两个电极化的其中之一,得到了显著不同 的结果.如图8(a)和图8(b)所示,当极化电场 E 只覆盖200—75 K时,极化电流 IP 只表现出谷的 特征; 当极化电场 E 只覆盖 75—30 K时, 极化电 流 IP 只表现出峰的特征. 相应的, 当极化电场 E 只通过180 K时, Mn 自旋有序导致的电极化差值 $(\Delta P = P(T) - P(50 \text{ K}))$ 为负; 而当极化电场 E 只通过 $T_{\rm Mn}$ 时, ΔP 为正(图 8(c)). $I_{\rm P}$ (200—75 K) 在T_{Mn}处的谷表明,尽管FE2相形成于高温区,但 当Mn和Cr在 T_{Mn} ~50 K均实现自旋有序时仍然 使铁电极化 P 发生同量级的减小. 更有趣的是, IP (75-30 K)的峰表明, TMn 处形成的低温 FE1 相独 立于FE2 相. 由于FE1相与AFM有序密切相关, 因此LMCO是一种新的自旋诱导的铁电材料.



图 6 (a), (b) 分别给出了 B 位 Cr 子晶格和 A' 位 Mn 子晶格沿 [111] 方向的 G 型 AFM 结构; (c) Cr, Mn 子晶格在 $T_{\rm Mn}$ 以下形成的总的磁结构;为了清楚起见,图中略去了 La 和 O 原子,其中,蓝色球代表 Cr 原子,红色球代表 Mn 原子 Fig. 6. (a), (b) G-type AFM structure of the *B*-site Cr-sublattice and the A'-site Mn-sublattice with spin orientation along [111] direction, respectively; (c) a complete set of spin alignment composed of Cr and Mn spins below $T_{\rm Mn}$. For clarity, La and O atoms are omitted in the structures. Blue ball, Cr atom; red ball, Mn atom.



图7 (a) 介电常数 ε 和磁化率 χ , (b) 热释电电流 $I_{\rm P}$ 和 (c) 在正、负电极化条件下铁电极化强度 P 随温度的变化; ε 和 $I_{\rm P}$ 是在没有外磁场的条件下测得的, (b) 和 (c) 中的 插图给出了 50 K 附近的放大图

Fig. 7. Temperature dependence of (a) dielectric constant ε and magnetic susceptibility χ , (b) pyroelectric current $I_{\rm P}$ and (c) ferroelectric polarization P in both +poled and -poled conditions. ε and $I_{\rm P}$ are measured without magnetic field. The insets of (b) and (c) show the enlarged views near 50 K.

为了进一步证明 FE1 相的热释电信号来源于 材料本征的铁电极化而非空间电荷效应,我们用不 同的外磁场对热释电电流 $I_{\rm P}$ 和介电常数 ε 进行了 测试.如图 9 (a) 所示,在 $T_{\rm Mn}$ 及更低温度时,磁电 及磁介电效应表现出显著的各向异性.当外磁场平



图 8 T_{Mn} 以下电极化行为对极化程序的依赖关系 (a) 分别 在 200—75 K和 75—30 K温度区间进行正、负电极化后, 热 释电电流 I_P 随温度的变化; (b) 热释电电流 I_P 和 (c) 电极化 的差值 ΔP (= P(T) - P (50 K) 随温度的变化

Fig. 8. Poling procedure dependence of electric behaviors below $T_{\rm Mn}$. (a) Temperature dependence of pyroelectric current $I_{\rm P}$ by +poled and –poled under 200– 75 K and 75–30 K poling conditions. Temperature dependence of (b) $I_{\rm P}$ and (c) the difference of polarization $\Delta P(= P(T) - P (50 \text{ K}))$ after being +poled from 200 K down to the selected temperatures. 行于极化电场 (H//E)时, $I_{\rm P} 在 T_{\rm Mn}$ 附近有一个量级的增加, 30 K 处的铁电极化的差值 $|\Delta P|$ 也从约 15 μ C/m²增加至约 68 μ C/m² (图 9 (b)); 当外磁场垂直于极化电场 ($H \perp E$)时, 热释电电流 $I_{\rm P}$ 在7 T 时几乎完全被压制.



图 9 50 K之下不同极化条件以及不同磁场下的 (a) 热释 电电流 $I_{\rm P}$ 和 (b) 极化差值 ΔP 随温度的变化关系 Fig. 9. (a) Temperature dependence of $I_{\rm P}$ and (b) the difference of polarization ΔP at different poling conditions and different magnetic fields below 50 K.

类似地,对于不同的磁场/极化场配置,介电 常数 ε 也表现出不同的行为.当H//E时, ε 在 T_{Mn} 处的突变随磁场的增加而更尖锐(图10(a)); 而当 $H \perp E$ 时, ε 在 T_{Mn} 处的突变随磁场的增加受 到明显的抑制,当磁场高于7 T时几乎完全消失 (图10(b)),这与上文提到的铁电极化受到磁场抑 制的情形一致.另一方面,当温度高于 T_{Mn} 时,两 种磁场/极化场配置下的 I_{P} 和 ε 均不受磁场变化的 影响,表明了FE1与FE2具有不同的铁电起源.因 此,上述的测试结果表明,FE1相具有强的磁各向 异性,多铁性源于LMCO特殊的自旋有序结构.

对于自旋诱导的铁电极化,目前主要有三种 理论模型用于解释相关的磁电耦合多铁机理^[43,44]. 首先是反Dzyaloshinskii-Moriya相互作用(又称为 自旋流模型),其多铁性源于自旋的叉积.由于 LMCO中的磁矩均为共线排列,因此这一模型无法 解释LMCO的多铁性.另一种理论模型为交换收 缩机理,其铁电极化来源于一对自旋的点积.并且 如果这对自旋始终相互平行或反平行排列,电极化 将与自旋的取向无关.而对于LMCO,根据磁点群 分析和理论计算,FE1相的极化方向总是随自旋方 向改变,因此交换收缩模型也无法解释LMCO磁 电多铁性的成因.此外,第三种单一自旋机理(例 如d-p杂化模型),也无法解释立方钙钛矿LMCO 自旋诱导的多铁行为.

从上述NPD结果可知, 当 *T*_{Mn} < *T* < *T*_{Cr} 时, Cr 子晶格形成沿[111]方向的G型AFM有序 (图 6 (a)), 同时, LMCO具有*Im*-3的空间群, 因此,



图 10 (a), (b) 分别在 *H*//*E* 和 *H*⊥*E* 配置下, 1 MHz 频率和不同磁场下介电常数 *ε* 随温度的 变化 (为了清楚起见, 对数据进行了平移)

Fig. 10. (a), (b) Temperature dependence of ε measured at 1 MHz and different magnetic fields with H//E and $H\perp E$ configurations, respectively. The data are shifted for clarity.

该温区的磁点群为具有反演对称中心的非极化 的-3'点群. 当 $T < T_{Mn}$ 时, Mn子晶格也形成沿 [111]方向的G型AFM有序,其磁点群同样为具有 反演对称中心的非极化-3点群(图6(b)). 因此, 单独考虑Cr, Mn子晶格,均不允许产生铁电极化. 然而,当同时考虑Cr, Mn子晶格的磁点群时,整个 体系将变为极化的3点群(图6(c)),从而允许沿着 自旋方向的电极化的产生.因此,FE1 相中的铁电 极化源自Cr, Mn 自旋的共同作用,LMCO成为第 一个被发现的具有立方钙钛矿结构的磁电耦合多 铁材料.

通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT)的计算,我们可以对FE1相中自旋诱导的 铁电性有更进一步的了解.计算得到的态密度 (density of states, DOS)如图11所示.可以看出, LMCO具有1.75 eV的能隙,为绝缘体.计算得到 的 Mn^{3+} (3.907 μ_B)和 Cr^{3+} (2.799 μ_B)的自旋磁 矩也与NPD的精修结果一致(表1).使用Berry相 方法^[45],利用实验得到的磁结构并采用弛豫方法, 计算得到如下结果: 1)当不考虑磁性离子的自旋 轨道耦合 (spin-orbital coupling, SOC)时,计算得 到的FE1相的铁电极化值为0; 2)当对所有自旋方 向与[111]方向平行或反平行的磁性原子考虑SOC 时,对于如此高对称性的结构,仍能沿[111]方向产 生一个小的电极化,其大小约为3.4 C/m².这一结 果不包括离子位移的贡献,而是纯粹由电子云的空 间极化导致的;3)当进一步同时考虑离子弛豫和 SOC时,计算得到沿[111]方向高达7.5 C/m²的电 极化值.这一计算结果与实验值(图8(c))在量级 上一致,同时也与磁点群的分析得到的极化磁结构 一致.



图 11 不考虑 SOC 的双 G-型 AFM 结构的 DFT 计算结 果,图中给出了每种原子的投影态密度

Fig. 11. DFT results with the dual G-type antiferromagnetism (without SOC). Projected density of state (PDOS) for each atom species is shown.

表1 LMCO 不同温度下 NPD 数据精修给出的结构参数 (空间群, *Im*-3 (No. 204); 原子位置 La 2a (0,0,0), Mn 6b (0,0.5,0.5), Cr 8c (0.25,0.25,0.25), O 24g (0, y, z))

Table 1. Refined structural parameters for the NPD data of LMCO at different temperatures. Space group, Im-3 (No. 204); atomic positions, La 2a (0,0,0), Mn 6b (0,0.5,0.5), Cr 8c (0.25, 0.25, 0.25), O 24g (0, y, z).

${\rm LaMn_3Cr_4O_{12}}$	温度/K				
	2	35	80	170	
$a/{ m \AA}$	7.39805(9)	7.3988(1)	7.3996(1)	7.4028(1)	
O_y	0.3104(4)	0.3096(4)	0.3099(4)	0.3102(3)	
O_z	0.1771(4)	0.1765(5)	0.1767~(4)	0.1757(4)	
$U_{\rm iso}({\rm O})/{\rm \AA}^2$	0.004(2)	0.004(2)	0.004(2)	0.004(2)	
$U_{\rm iso}({\rm La})/{\rm \AA}^2$	0.009(3)	0.005(3)	0.008(3)	0.009(3)	
$U_{\rm iso}({\rm Mn})/{\rm \AA}^2$	0.040(3)	0.036(3)	0.037(3)	0.032(3)	
$U_{\rm iso}({\rm Cr})/{\rm \AA}^2$	0.054(3)	0.055(3)	0.048(3)	0.048(3)	
${\rm Mn}{\rm -O/\AA}(\times6)$	1.919(3)	1.921(3)	1.921(3)	1.915(2)	
$Cr-O/Å(\times 6)$	1.978(3)	1.978(4)	1.978(3)	1.981(5)	
La—O/Å(\times 4)	2.644(3)	2.637(3)	2.639(3)	2.639(1)	
$Cr-O-Cr/(^{\circ})$	138.52(4)	138.54(5)	138.55(4)	138.14(4)	
$M({ m Mn})$	$3.40(8)~\mu_{\rm B}$	$2.66(9)~\mu_{\rm B}$			
$M({ m Cr})$	$2.89(6)~\mu_{\rm B}$	$2.81(6)~\mu_{\rm B}$	$2.50(3)~\mu_{\rm B}$		
$R_{ m Bragg}/\%$	1.60	3.70	2.79	2.88	
χ^2	1.81	1.77	1.73	1.68	

综上所述,这项研究不仅在立方晶格多铁性材 料方向取得了重要突破,而且发现了全新的多铁物 理机理.DFT计算表明磁性离子的SOC效应对电 极化的出现起到了至关重要的作用,但是,现有的 几种磁有序产生多铁性的理论模型都不足以解释 这种特殊多铁性的微观起源,需要发展全新的多铁 性理论模型.此外,由于没有离子位移的贡献,该 体系的电极化可能完全由电子云的偏移而产生,因 此LMCO也成为研究新型电子型铁电体的典型对 象.对立方钙钛矿中多铁性起源和磁电耦合机理的 进一步深入探讨,将对多铁性新材料探索与新物理 的研究产生深远影响.

3 单相高温亚铁磁半导体CaCu₃Fe₂-Os₂O₁₂

铁磁体与半导体是两种非常重要的功能材料 体系, 在现代工业中有着广泛的应用. 如果能把这 两种功能属性集成到同一单相材料中,势必为多 功能自旋电子学器件的发展提供契机,但由于铁 磁体和半导体在晶体结构、化学键和电子结构等 方面具有本质差别,很难找到高于室温(room temperature, RT) 的单相铁磁或亚铁磁 (ferrimagnetic, FIM)半导体材料^[46-49]. 虽然多年来研究人员对 稀磁半导体的研究做出了巨大努力,但是由于其 本征掺杂浓度的限制, 难以找到居里温度高于RT 的FM或FIM半导体. 然而, 通过对晶体结构和电 子结构的人为设计,具有高转变温度的FM或FIM 的半导体在A, B位同时有序的四重钙钛矿体系 AA'₃B₂B'₉O₁₂ (图1(d))中是有可能实现的. 在这 种特殊结构中,多种磁性离子(A', B, B')之间复 杂的相互作用,导致了许多新奇的物理性质^[50-52]. 因此, 通过选取不同的磁性离子组合, 一方面可调 控材料的电学性质,另一方面可调控磁相互作用, 从而有可能得到RT以上单相FM或FIM半导体.

我们通过高压高温的手段合成了一种新的强 关联电子体系,即A,B位同时有序的四重钙钛矿 结构材料CaCu₃Fe₂Os₂O₁₂ (CCFOO)^[53].该材料 具有远高于RT的磁转变温度(约580 K),并且在 低温下的饱和磁化强度约5 $\mu_B/f.u.$,预示着Cu²⁺ (↑) Fe³⁺(↑) Os⁵⁺(↓)的FIM自旋排列方式.光电流 测量与DFT计算^[54]表明该体系的能隙约1.0 eV, 证实其具有半导体性质.因此,CCFOO作为一种 少有的高温 FIM 半导体材料, 在未来多功能自旋电 子学器件开发上具有潜在应用.

图 12 是 RT 下 CCFOO 的 XRD 图谱,图中存 在明显的 h+k+l = 奇数的特征衍射峰 (例如 (111),(311)等),表明 B 位 Fe 和 Os 的岩盐矿类型的有序排列^[55].基于 Rietveld 方法的结构精修表明,CC- $FOO 属于 A, B 位同时有序的 <math>AA'_3B_2B'_2O_{12}$ 型四 重钙钛矿结构,其空间群为 Pn-3 (图 1 (d)).在 这个结构中,A 位的 Ca 和 A' 位的 Cu 分别占据固 定的 2a (0.25,0.25,0.25)和 6d(0.25,0.75,0.75)位置, 而 B 位的 Fe 和 B' 位的 Os 有序地分布在 4b (0,0,0) 和 4c (0.5,0.5,0.5)位置上.进一步的分析表明, A 位的 Ca 和 A' 位的 Cu 几乎形成理想的1:3占 位; B/B' 位 Fe 和 Os 形成1:1岩盐矿的有序排列, 但是 Fe-Os 之间存在约 11%的反占位.表2列出了



图 12 RT下 CCFOO 的 XRD 图谱和结构精修结果 Fig. 12. XRD pattern and structure refinement results obtained at RT of CCFOO.

表 2 RT 下 CCFOO 的结构参数精修结果 Table 2. Refined structure parameters of CCFOO at RT.

参数	CCFOO
$a/{ m \AA}$	7.42695(6)
O_x	0.257(3)
O_y	0.435(2)
O_z	0.564(4)
Cu—O/Å (\times 4)	1.949(6)
Fe—O/Å ($\times 6$)	2.025(2)
Os—O/Å ($\times 6)$	1.928(2)
$Fe-O-Os/(^{\circ})$	139.9(3)
Cu — O — $Fe/(^{\circ})$	108.0(2)
$\mathrm{Cu-\!\!-\!Os/(^\circ)}$	112.1(2)
$R_{ m wp}/\%)$	5.13
$R_{ m P}/\%$	2.95

CCFOO 的结构精修参数. 根据相应的键长, 用键 价计算 (bond valence sum, BVS) $^{[56,57]}$ 可得到 Cu, Fe, Os 的价态分别为+2.11, +2.87, +5.23, 给出 了 CaCu₃²⁺Fe₂³⁺Os₂⁵⁺O₁₂ 的价态分布. 该 BVS 结 果与后面的 X 射线吸收谱 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 的实验结果一致.



图 13 (a) Cu-L_{2,3}, (b) Fe-L_{2,3} 以及 (c) Os-L₃ 的 XAS, 图中给出了相关的参考样品作为对比

Fig. 13. XAS of (a) Cu- $L_{2,3}$ edges, (b) Fe- $L_{2,3}$ edges, and (c) Os- L_3 edges. The XAS of related references are also shown for comparison.

TM离子具有可变的化合价态,不同价态可能具有不同的磁、电特性.XAS对3dTM离子的价态十分敏感,因而是检验TM价态的有效手段.为了进一步确定CCFOO的化合价态,我们对该材料进行了XAS的测试.图13(a)给出了CCFOO

的Cu-L_{2.3}吸收边,其中Cu₂O,CuO和NaCuO₂作 为纯的Cu¹⁺, Cu²⁺, Cu³⁺参照物^[58,59]. 很明显, NaCuO₂的峰位比CuO高了约1.8 eV. 更重要的 是我们在CCFOO的Cu-L2.3 吸收边能看到能量 类似于 $Cu^{2+}O$ 的 $Cu-L_{2,3}$ 尖锐的的对称峰, 而观 察不到与Cu¹⁺和Cu³⁺相关的光谱特征,因此 可以确定CCFOO中Cu为+2价. 图13(b)给出 了 Fe-L_{2.3} 吸收边, 并且用 Fe_{0.04} Mg_{0.96} O 和 Fe₂O₃ 作为高自旋六配位的Fe²⁺和Fe³⁺的参照物^[60]. 可以看出, CCFOO具有和 $Fe_2^{3+}O_3$ 类似的光谱 形状和相同能量的峰位,但是比 $Fe_{0.04}^{2+}Mg_{0.96}O$ 低 1.9 eV, 给出了 CCFOO 的高自旋 Fe³⁺ 的化合 价. 图 13(c) 是 Os-L_{2,3} 吸收边, 其中参照物为+5 价的 Sr_2FeOsO_6 ^[61]和+4价的 La_2MgOsO_6 ,容易 看出 CCFOO 的 Os-L3 吸收边比 La2 MgOs4+O6 高 1.2 eV,与Sr₂FeMo⁵⁺O₆落在相同的能量位置,证 明了 CCFOO 中 Os⁵⁺ 的价态.因此, XAS 清楚地 表明了A, B位同时有序钙钛矿CCFOO中Cu²⁺, Fe³⁺, Os⁵⁺ 的价态配置.

图 14为CCFOO 的磁性测量结果. 图 14 (a) 为不同温度下 (2, 200, 400 K) 的等温磁化曲线, 可以看出在每个测试温度都有明显的磁滞回线, 表明材料具有FM或FIM性. 2 K的饱和磁矩约 5 μ_B . 值得注意的是,即使温度高达400 K时还 有2 μ_B 的饱和磁矩,表明材料中存在强的FM 或FIM磁相互作用. 磁化率测试表明,随着温 度降低至约580 K, CCFOO的磁化率显著增加, 表明顺磁 (paramagnetic, PM) 向FM或FIM相变 (图 14 (b)). 因此, CCFOO 具有远高于 RT 的居里 温度 ($T_C \sim 580$ K).

在这个复杂的*A*, *B*位同时有序钙钛矿CC-FOO中,所有的TM离子Cu²⁺ (*S* = 1/2), Fe³⁺ (*S* = 5/2), Os⁵⁺ (*S* = 3/2)均可参与自旋交换相互 作用.在不考虑Os⁵⁺的SOC情况下,根据局域电 子模型,FM共线排列的Cu²⁺(↑)Fe³⁺(↑)Os⁵⁺(↑) 和FIM共线排列的Cu²⁺(↑)Fe³⁺(↓)Os⁵⁺(↓)给出 的磁矩分别为19 μ_{B} /f.u.和13 μ_{B} /f.u.,远大于实验 观察到的5 μ_{B} /f.u.而Cu²⁺(↓)Fe³⁺(↑)Os⁵⁺(↑) 的FIM共线排列得到的磁矩(1 μ_{B} /f.u.)又过小. 因此,只有Cu²⁺(↑)Fe³⁺(↑)Os⁵⁺(↓)的FIM共线 排列方式(7 μ_{B} /f.u.)的饱和磁矩与实验观察到的 数据最为相近.可以猜测, *B*/*B*′位Fe/Os的反占 位排列以及Os-5d和O-2p轨道的强烈杂化是最可 能导致实验饱和磁矩小于理想值的原因.此外, CCFOO中Cu²⁺(\uparrow)Fe³⁺(\uparrow)Os⁵⁺(\downarrow)的FIM排列 方式也被X射线磁圆二色(X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)光谱所证实.如图14(c)和 图 14 (d) 所示, Fe 和 Cu- $L_{2,3}$ 吸收边相同的 XMCD 光谱符号揭示了 $A' \oplus Cu^{2+}$ 和 $B \oplus Fe^{3+}$ 之间的 FM 排列, 这与推测的 Cu²⁺(\uparrow) Fe³⁺(\uparrow) Os⁵⁺(\downarrow) 的 FIM 自旋排列相一致.



图 14 (a) 不同温度下磁化率随磁场的变化; (b) 0.1 T下零场冷 (zero-field cooling, ZFC) 和场冷 (field cooling, FC) 模式下的磁化率随温度的变化; (c), (d) Fe- $L_{2,3}$ 和 Cu- $L_{2,3}$ 的 XMCD. X 光的偏振方向分别平行 (μ_+ 黑线) 和反平行 (μ_- 红线) 于外加磁场方向. 蓝线是差值曲线

Fig. 14. (a) Field dependent magnetization measured at different temperatures; (b) temperature dependent magnetic susceptibility measured at 0.1 T with ZFC and FC modes; (c), (d) XMCD for Fe- and Cu- $L_{2,3}$ edges. The photon spin is aligned parallel (μ_+ black line) and antiparallel (μ_- red line) to the applied magnetic field, respectively. The difference spectra are shown in blue.



图 15 RT 下不同波长的光辐照时 CCFOO 被激发的光 电流信号, 插图给出了电阻率随温度的变化

Fig. 15. Photocurrent signals excited by light radiation with different wavelengths in CCFOO at RT. The inset shows the temperature dependence of resistivity. 我们用多晶的CCFOO样品进行了电输运测 量.为了减小晶界效应,我们把多晶块体在高压 下(约6 GPa)进行处理.如图15中插图所示,随着 温度的降低,样品电阻逐渐增大,在低温下达到了 10⁴ Ω·cm 量级,表明该材料具有半导体/绝缘体性 质.为了准确地确定该材料的能隙,我们进一步在 RT 下做了光电流的测量(图15).随着光波长的减 小,在约1350 nm 时,光电流信号突然增加,说明在 RT 下, CCFOO 多晶材料的能隙约为0.92 eV.

为进一步理解 CCFOO 的电子结构,我们进行了相应的 DFT 计算,并且用广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 和 GGA+U(U表示电子关联能; Fe, $U_{\text{eff}} = 5 \text{ eV}$; Cu, $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$)的自旋极化方法来确定不同的磁基态的能量.

不论是GGA还是GGA+U 的方法,磁基态总是 收敛成为 $Cu^{2+}(\uparrow)$ Fe³⁺(\uparrow) Os⁵⁺(\downarrow)的FIM有序, 与实验结果相一致. DFT计算给出的总磁矩为 7.01 μ_B/f.u., 其中Cu, Fe, Os 的磁矩分别为0.627, 4.043 和-1.421 μ_B. 当考虑 SOC 效应的影响时, 计算结果仅发生细微改变, Cu, Fe, Os的磁矩分 别变为 0.603, 4.013 和-1.315 μ_B, 总的磁矩值为 7.19 μ_B/f.u.. 图 16 是计算得到的电子能带结构和 局部的DOS. 计算揭示了CCFOO的半导体属性: 基态时,自旋向上的能带有约1.8 eV的能隙,而自 旋向下的能带的能隙约为1.0 eV. 计算结果与光电 流测量结果一致,表明了材料半导体的本征性质. 另外,计算表明在B位有序钙钛矿 Ca_2 FeOsO₆与 A, B 位同时有序钙钛矿 CaCu₃Fe₂Os₂O₁₂中, Fe-Os之间的磁交换相互作用强度非常近似,因此不 能作为CCFOO具有高的居里温度的主导因素. 然 而, A'位Cu²⁺离子的引入可产生较强的Cu-Fe以 及Cu-Os磁相互作用,因而使得CaCu₃Fe₂Os₂O₁₂ 的 FIM 居里温度 ($T_{\rm C} \sim 580$ K) 远高于 Ca₂FeOsO₆ 的 FIM 居里温度 $(T_{\rm C} \sim 320 \text{ K})^{[53]}$. 由此可见, 在 A 位引入额外的磁性离子从而增加体系总的磁相互 作用强度, 是提高有序钙钛矿磁相变温度的有效途 径. 该方法可用来设计室温以上磁电多功能材料.

综上所述,我们通过高压高温合成手段,首次 制备了新型的A, B位同时有序的四重钙钛矿CC-FOO. 结构精修表明该化合物具有立方晶系,空间 群为Pn-3, XAS确定了Cu²⁺/Fe³⁺/Os⁵⁺的电荷 组态;磁化率测量表明CCFOO具有高达580 K的 居里温度,低温下具有5 µB/f.u. 的饱和磁矩, DFT 计算和XMCD实验结果证实了Cu²⁺(↑) Fe³⁺(↑) Os⁵⁺(↓)的FIM耦合方式;电输运测量表明该体系 具有半导体的电导行为,光电流测试与DFT计算 证实其能隙约为1 eV的半导体性质.因而,CC-FOO提供了一个少有的既具有远高于RT的FIM 居里温度,又具有较大能隙的单相半导体材料,其 独特的高温FIM半导体性质在未来先进自旋电子 学器件中有潜在应用.



图 16 CCFOO 的第一性原理给出的能带结构以及局部的 DOS 结果

Fig. 16. First-principles numerical results for the band structures and partial DOS of CCFOO.

4 LaMn₃Ni₂Mn₂O₁₂中受A位磁性离 子调控的B位正交自旋有序结构

前面提到,在A, B位同时有序钙钛矿 $AA'_{3}B_{2}B'_{2}O_{12}$ 中(图1(d)),由于A'位、B位和B' 位三个原子位置可以同时容纳TM离子,因而除了存在A'-A', B/B'-B/B'磁交换作用外,还可能存在A'-B/B'位间的磁交换作用,从而可能形成复杂的磁有序.尽管在A'位为Cu²⁺的ACu₃B₄O₁₂钙钛矿中Cu-B间往往存在强的FM或AFM交换作用^[51,62],但是在大多数A'位为

 Mn^{3+} 的 $AMn_3B_4O_{12}$ 钙钛矿中, Mn-B间的磁交 换作用往往可以忽略, 以致于B位磁性离子与A'位 Mn^{3+} 离子可以单独形成自旋有序相变^[42,63]. 然而,最新研究表明,在A, B位同时有序钙钛矿 La $Mn_3Ni_2Mn_2O_{12}$ (LMNMO)中,由于A'位 Mn^{3+} 离子和B/B'位 Ni^{2+}/Mn^{4+} 离子存在较强的磁交 换作用,从而使得A'位 Mn^{3+} 离子可以调控B/B'位 Ni^{2+}/Mn^{4+} 离子的磁结构.这是第一次在A位 (与B位)有序钙钛矿结构中发现正交磁有序^[64].

LMNMO 可以在8 GPa, 1400 K的高压高温 条件下合成. 图17给出了LMNMO在RT下的粉 末XRD、高分辨选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED)以及 300 K的NPD. 从 图17(a) SAED图样中明显的(111)超结构衍射 斑点以及图17(b) NPD中强的(111)超结构衍射 峰可以判定LMNMO中B位Ni和B'位Mn以岩盐 矿有序的形式排布. XRD和NPD的衍射结果可 以很好地用空间群为Pn-3的A, B位同时有序立 方钙钛矿AA'3B2B'2O12结构来精修. 其中A位 的La和A'位的Mn分别占据2a (0.25, 0.25, 0.25) 和 6d (0.25, 0.75, 0.75) 位置并形成1:3 有序; B 位的Ni和B'位的Mn 分别占据4b (0,0,0)和4c (0.5, 0.5, 0.5) 位置并形成1:1 岩盐矿有序; O 原子 占据24h (x, y, z) 的位置(图1(d)). 表3和表4给 出了精修结果. 表 3 + 2a 位 La, 6d 位 Mn 和 4c 位 Mn 以及24h位O的原子占据率接近100%,仅4b 位上的Ni被大约10%的Mn所取代.因而,LM-NMO样品满足很好的化学计量比.

为了进一步确定LMNMO的低温晶体结构, 分别在200,40和3 K进行了变温NPD.NPD精 修结果表明,LMNMO在温度降低至3 K时仍 然保持*Pn*-3空间群,晶体结构未发生变化 (见 表3).表4给出了各*A'*—O,*B/B'*—O键键长和 键角的精修结果.其中*B/B'*位的Ni—O—Mn 键角约为138.5°,表明LMNMO中NiO₆和MnO₆ 八面体存在严重的倾斜.BVS^[56,57]给出了 LaMn³⁺Ni²⁺Mn⁴⁺O₁₂的价态组合.从BVS计算 结果可以看出,LMNMO的*A'*位被Jahn-Teller 离 子Mn³⁺ (t³₂e¹_g)占据,*B*位和*B'*位分别被非Jahn-Teller 离子Ni²⁺(t⁶₂e²_g)和Mn⁴⁺(t³₂e⁰_g)占据.

值得注意的是,自从A,B位同时有序钙钛 矿结构AA'₃B₂B'₂O₁₂在2003年第一次被报道以 来^[55], 研究结果几乎全部集中在A'位为Cu²⁺的 ACu₃B₂B₂O₁₂ (B = Ga³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺; B' = Sb⁵⁺, Ta⁵⁺, Nb⁵⁺, Ru⁵⁺, Re⁵⁺, Os⁵⁺)钙钛矿 结构中^[53,55,62,65-68], A'位为Mn³⁺的A, B位同 时有序钙钛矿 AMn₃B₂B₂O₁₂仅仅在NaMn₇O₁₂ (NaMn₃³⁺Mn₂⁴⁺Mn₂³⁺O₁₂)(空间群为I2/m)的低温 电荷有序相中被发现^[69],并且其B/B'位的Mn³⁺ 和Mn⁴⁺以非岩盐矿有序的形式存在. 因而, LM-NMO给出了第一个A'位为Mn³⁺的A, B位同时 有序AMn₃B₂B₂O₁₂型立方钙钛矿结构.



图 17 LMNMO (a) 在 RT 收集的 XRD 图 谱和 (b) 在 300 K 收集的 NPD 的图谱以及相应的 Rietveld 精修结果, 图中给出了观测值 (红色圆圈)、计算值 (黑线) 以及差值 (蓝 线); 上面的竖线表示允许的 Bragg 反射, (b) 图中下面的竖 线表示少量的 NiO 杂相 (< 1.2 wt%), (a) 图中的插图给出 了 RT 下沿着 [110] 晶带轴的选区电子衍射图案

Fig. 17. Rietveld refinements for (a) XRD pattern collected at RT and (b) NPD pattern at 300 K for LMNMO. The observed (red circles), calculated (black line), and difference (blue line) are shown. Allowed Bragg reflections are indicated by ticks (top). The lower ticks shown in panel (b) present the small amount of impurity phase NiO (< 1.2 wt%). The inset in panel (a) shows an SAED pattern along [110] zone axis taken at RT.

	温度 T/K					
	3	40	200	300	RT	
Space group	Pn-3	Pn-3	Pn-3	Pn-3	Pn-3	
$a/{ m \AA}$	7.35692(20)	7.35860(9)	7.36198(12)	7.36863(8)	7.37478(3)	
O_x	0.2590(3)	0.2583(2)	0.2583(2)	0.2592(2)	0.254(10)	
O_y	0.4288(4)	0.4271(3)	0.4269(2)	0.4275(3)	0.4340(5)	
O_z	0.5596(4)	0.5607(2)	0.5608(2)	0.5608(2)	0.5673(5)	
$G(\mathrm{Ni}_{4b})$	0.890	0.890	0.890(4)	0.912(6)	0.96(13)	
$G(Mn_{4b})$	0.110	0.110	0.110(4)	0.088(6)	0.08(11)	
$G(\mathrm{Ni}_{4c})$	0.014	0.014	0.014(4)	0.001(1)	0.03(11)	
$G(Mn_{4c})$	0.986	0.986	0.986(4)	0.999(1)	0.91(13)	
$G(\mathcal{O})$	1.0	1.0	1.0	1.04(2)	1.043(10)	
$M(\mathrm{Mn}_{6d})$	$2.94(5)~\mu_{\rm B}$	$1.60(4)~\mu_{\rm B}$	_	—		
$M(\mathrm{Ni}_{4b})$	$0.65(3)~\mu_{\rm B}$					
$M(\mathrm{Mn}_{4c})$	$0.44(3)~\mu_{\rm B}$		_		_	
$U_{\rm iso}({\rm La})/{\rm \AA}^2$	0.200	0.12(12)	0.30(11)	1.00(15)	0.014(6)	
$U_{\rm iso}({\rm Mn}_{6d})/{\rm \AA}^2$	0.200	1.5(1)	1.58(12)	1.80(17)	0.016(3)	
$U_{\rm iso}({\rm Ni}_{4b})/{\rm \AA}^2$	0.400	0.42(6)	0.38(7)	0.62(13)	0.017(7)	
$U_{\rm iso}({\rm Mn}_{4c})/{\rm \AA}^2$	0.200	0.2	0.2	0.2	0.009(3)	
$U_{\rm iso}({\rm O})/{\rm \AA^2}$	0.250	0.37(8)	0.43(10)	0.46(17)	0.014(5)	
χ^2	6.26	2.39	1.64	4.51	3.49	
$R_{ m wp}/\%$	7.98	6.13	5.03	6.88	12.49	
$R_{\mathrm{P}}/\%$	6.35	4.83	3.84	5.44	10.24	

表 3 由 NPD (3, 40, 200, 300 K) 和 XRD(RT) 通过 Rietveld 方法精修获得的 LMNMO 的结构参数 ^a Table 3. Structural parameters obtained from the Rietveld refinements of NPD (3, 40, 200, 300 K) and XRD (RT) data for LMNMO^a.

^a*Pn-3* (No. 201) 空间群, 原点采用方式 2, 其中各原子位置如下: La 2*a* (0.25, 0.25, 0.25), Mn 6*d* (0.25, 0.75, 0.75), Ni 4*b* (0, 0, 0), Mn 4*c* (0.5, 0.5, 0.5) 和O 24*h* (*x*, *y*, *z*). 其中, *G* 表示各原子位置的占据率; *M* 表示离子的自旋磁矩. O 原子的占据率通过对 300 K 的 NPD 衍射精修得到. 结果表明在 2 倍标准差之内, O 原子满足化学 计量比. 对于更低的温度, O 原子的占据率被固定为 1.

^aSpace group Pn-3 (No. 201), origin choice 2, where the atomic positions are La 2a (0.25, 0.25, 0.25), Mn 6d (0.25, 0.75, 0.75), Ni 4b (0, 0, 0), Mn 4c (0.5, 0.5, 0.5), and O 24h (x, y, z). G represents the site occupation factor; M represents the ionic spin moment. The site occupancy for O is refined for the 300 K NPD pattern, resulting in stoichiometric within two times the standard deviation. For the lower temperatures it is fixed to unity.

为了进一步验证 BVS 计算给出的 LMNMO 的价态组合,在 RT下进行了 XAS 的研究.如 图 18 (a) 所示,LMNMO 的 Ni- $L_{2,3}$ 吸收边的能量 与 PbNi²⁺O₃^[70]中二价 Ni²⁺- $L_{2,3}$ 能量重合,但是 比 Nd₂Li_{0.5}Ni³⁺_{0.5}O₄^[71,72]中的三价 Ni³⁺- $L_{2,3}$ 的能 量低 1 eV,表明 LMNMO 中 Ni 以 +2 价存在.并且,

LMNMO和PbNiO₃中Ni的多重态光谱结构十分 相似,表明这两个化合物存在相同的NiO₆八面 体配位.图18(b)给出了LMNMO中Mn- $L_{2,3}$ 吸收 边,同时给出了含有Mn³⁺O₄平面四边形配位的 A位有序钙钛矿YMn³⁺Al₄O₁₂(YMA)^[73]和含有 Mn⁴⁺O₆八面体配位的简单钙钛矿 SrMn⁴⁺O₃^[74] 的 Mn- $L_{2,3}$ 吸收边作为对比. 结果表明, Mn- $L_{2,3}$ 的峰位逐步向高能方向由 YMA 移动到 LM-NMO, 进而到 SrMnO₃. 表明这三个化合物中 Mn 的价态在逐步升高. 图 18 (b) 中点线给出了 YMA 和 SrMnO₃ 的 Mn- $L_{2,3}$ 吸收边以3:2的

比例简单叠加. 可以看出,叠加结果 $Mn-L_{2,3}$ 吸收边和LMNMO的 $Mn-L_{2,3}$ 吸收边能够很好 地重合,说明LMNMO中Mn的平均价态为+3.4. 从而,LMNMO的XAS证实了BVS计算给出的 La $Mn_3^{3+}Ni_2^{2+}Mn_2^{4+}O_{12}$ 价态组合.

表 4 从LMNMO的NPD的Rietveld精修结果中选定的键长、键角以及BVS计算结果^a Table 4. Selected bond lengths and angles and the BVS calculations for LMNMO obtained from the Rietveld refinements of NPD data^a.

	T/K			
	3	40	200	300
${\rm Mn}_{6d}$ —O/Å (\times 4)	1.909(1)	1.908(5)	1.908(4)	1.912(9)
$(\times 4)$	2.751(4)	2.755(1)	2.756(5)	2.756(1)
$(\times 4)$	3.296(3)	3.304(9)	3.306(2)	3.303(6)
$\rm Ni_{4b} - O/Å~(\times 6)$	2.028(3)	2.025(2)	2.026(7)	2.033(9)
Mn _{4c} —O/Å (\times 6)	1.905(5)	1.910(3)	1.911(4)	1.905(7)
$\mathrm{Mn}_{6d} \mathrm{-\!-\!O} \mathrm{-\!Mn}_{6d} / (^{\circ})$	102.7(4)	102.6(7)	102.6(8)	102.7(1)
$\mathrm{Mn}_{6d}\mathrm{-\!-\!O-\!Ni}_{4b}/(^\circ)$	107.9(7)	108.1(6)	108.1(8)	107.8(5)
$\mathrm{Mn}_{6d}\mathrm{-\!-\!O}\mathrm{-\!Mn}_{4c}/(^{\circ})$	113.2(6)	113.1(1)	113.1(5)	113.3(5)
$\mathrm{Ni}_{4b}\mathrm{-\!-}\mathrm{O}\mathrm{-\!-}\mathrm{Mn}_{4c}/(^{\circ})$	138.4(6)	138.4(1)	138.3(6)	138.4(9)
BVS (Mn_{6d})	+3.009(3)	+3.010(9)	+3.010(3)	+2.978(7)
BVS (Ni_{4b})	+2.181(8)	+2.200(1)	+2.191(2)	+2.149(1)
BVS (Mn_{4c})	+3.974(4)	+3.922(1)	+3.910(5)	+3.971(2)

^aBVS值 (V_i) 是利用公式 $V_i = \sum_j S_{ij}$, 和 $S_{ij} = \exp[(r - r_{ij})/0.37]$ 计算得到. 在LMNMO中, 对于 Mn_{6d}, Mn_{4c} 和 Ni_{4b}, r 的取值分别为 1.760, 1.753 和 1.654 Å. 对于 Mn_{6d}, 计算考虑了 12 配位的氧原子. 对于 Ni_{4b} 和 Mn_{4c}, 考虑了六配位的氧原子

^aThe BVS values (V_i) are calculated using the formula $V_i = \sum_j S_{ij}$, and $S_{ij} = \exp[(r - r_{ij})/0.37]$. In LMNMO, r = 1.760 Å for Mn_{6d}, 1.753 Å for Mn_{4c} and 1.654 Å for Ni_{4b} For the Mn_{6d}, 12-coordinated oxygen atoms are used. For the Ni_{4b} and Mn_{4c}, 6-coordinated oxygen atoms are used.



图 18 (a) LMNMO(红色) 以及参考样品 PbNi²⁺O₃ (黑色), Nd₂Li_{0.5}Ni³⁺_{0.5}O₄ (蓝色) 的 Ni- $L_{2,3}$ 吸收边的归一化 XAS; (b) LMNMO (红色) 以及参考样品 YMn³⁺₃Al₄O₁₂(橙色), SrMn⁴⁺O₃(蓝色) 的 Mn- $L_{2,3}$ 吸收边的归一化 XAS, 其中, 点 线给出了 YMn₃Al₄O₁₂ 和 SrMnO₃ 的 Mn- $L_{2,3}$ 吸收边以3:2 的比例简单叠加

Fig. 18. Normalized XAS of (a) Ni- $L_{2,3}$ edges of LMNMO (red) and the reference PbNi²⁺O₃ (black), Nd₂Li_{0.5}Ni³⁺_{0.5}O₄ (blue) and (b) Mn- $L_{2,3}$ edges of LMNMO (red), and the references YMn³⁺₃Al₄O₁₂ (orange) and SrMn⁴⁺O₃ (blue). The dotted line shows a simple superposition of YMn₃Al₄O₁₂ and SrMnO₃ with a 3 : 2 ratio.

由于LMNMO中三个不同的原子位置(即 A', B和B'位)同时被TM离子占据,因此可能产 生新奇的磁性. 图19(a)给出了不同磁场下LM-NMO的磁化率曲线. 直观上看, 磁化率曲线仅仅 在低温下经历了一个类似FM的转变.在0.01T的 较小外磁场下,磁化率的ZFC和FC曲线在磁转变 温度之下发生了分离. 然而, 当用1T的较大外磁 场来克服磁畴壁能后, ZFC和FC曲线在低温下趋 于重合. 从图19(a)的插图可以看出,在0.01 T磁 场下,磁化率曲线倒数的二阶微分存在两个明显的 极值点,表明可能存在两个磁相变.为了进一步证 实这两个磁相变的存在,分别测量了0T和1T下 的比热. 如图19(b)所示, 零场下比热曲线分别在 $T_{\rm N} \sim 46 \, {\rm K} \, {\rm m} \, T_{\rm C} \sim 34 \, {\rm K}$ 处出现两个明显的 λ -型 反常. 当外加1 T 磁场时, T_N 基本上保持不变, 而 $T_{\rm C}$ 明显向高温移动. 基于这些特征, 可以得出如下 结论: LMNMO在46 K和34 K分别经历了一个长 程AFM 相变和一个长程 FM 相变.

不同温度下的磁化曲线进一步给出LMNMO 中存在两个连续的磁相变的证据.如图19(c)所示, 在T_N之上,线性的磁化行为表明材料处于PM相. 虽然在 T_N 和 T_C 之间没有出现典型的磁滞回线,然 而40 K磁化曲线的线性外延给出了一个非零的净 磁矩. 由此可以推断, LMNMO在 T_N 和 T_C 之间存 在短程 FM 耦合. 在 $T_{\rm C}$ 之下, 出现了明显的磁滞回 线,表明类FM长程序的形成.2K的磁化曲线在高 达7T的磁场下仍然没有饱和,说明LMNMO的基 态同时存在FM和AFM 磁性交换作用. 值得注意 的是,当用线性外延扣除2K下磁化曲线中AFM 的贡献后,得到了高达约6.6 μ_B/f.u. 的饱和磁矩. 在 $AMn_3B_4O_{12}$ 家族中, $A' 位 Mn^{3+}$ 往往引入一个 独立的AFM有序^[42,63], 而两个近邻的Ni²⁺ (具有 半满填充的e² 轨道)和Mn⁴⁺(具有空的e⁰ 轨道)往 往产生FM交换作用^[75,76].因而可以猜测,LM-NMO中类FM转变来自B/B'位Ni²⁺/Mn⁴⁺子晶 格之间的磁交换作用. 在局域电子模型下, 绝缘 体LMNMO中FM耦合平行排列的Ni²⁺和Mn⁴⁺ 将给出10 μ_B/f.u. 的饱和磁矩. 从而, 实验上观察 到的约6.6 μ_B饱和磁矩表明LMNMO可能存在一 个非共线的FM 自旋排列. 这个假设将被后面的 NPD 所证实. 此外, 在 0.01 T 磁场下, ZFC 和 FC 曲线仅在T_C以下而非T_N以下发生分离,同样支持 B/B'位Ni²⁺/Mn⁴⁺非共线FM磁结构的假设.



图 19 (a) 0.01 T和1 T磁场下磁化率随温度的变化, 插 图给出了 0.01 T磁场下磁化率倒数的二阶微分; (b) 零场 和1 T磁场下比热随温度的变化; (c) 不同温度下测得的 磁化强度

Fig. 19. (a) Temperature dependence of magnetic susceptibility measured at 0.01 and 1 T, the insert shows the second derivative of the inverse susceptibility at 0.01 T; (b) temperature dependence of specific heat measured at zero field and 1 T; (c) magnetization measured at various temperatures.

为了揭示LMNMO低温下复杂的磁性,我们 对变温NPD进行了详细的磁空间群理论的分析 和精修 (图 20). 在图 20 (a)中,200 K的NPD和 300 K的NPD没有明显的区别. 然而在 T_N 之下 40 K的衍射谱中出现了如(100)等来源于磁有序 的衍射峰 (图 20 (b)). 因而,用40 K的NPD结果来 研究 T_N 和 T_C 之间的磁结构. 分析表明,该温度下 表征磁结构的传播矢量k = 0,因此LMNMO的晶



图 20 LMNMO 分别在 (a) 200, (b) 40 和 (c) 3 K 下采 集的 NPD 的 Rietveld 精修结果,图中给出了观测值 (红 色圆)、计算值 (黑线) 以及差值 (蓝线),黑色、红色和蓝 色竖线记号分别对应于允许的原子实 Bragg 衍射峰、磁 Bragg 衍射峰以及 NiO 杂相峰 (< 1.2 wt%)

Fig. 20. Rietveld refinements for the NPD patterns of LMNMO collected at (a) 200, (b) 40, and (c) 3 K. The observed (red circles), calculated (black line), and difference (blue line) are shown. The black, red and blue ticks correspond to the allowed nuclear Bragg peaks, magnetic Bragg reflections and the impurity phase NiO (< 1.2 wt%), respectively.

胞和磁胞的大小一致. NPD精修结果表明,在 40 K时,仅仅A'位的 Mn^{3+} 离子形成了G-型AFM 有序,即每个 Mn^{3+} 离子和周围最近邻的 Mn^{3+} 离 子形成AFM排列(图22(a)).同样,LMCO^[41]和 YM $A^{[77]}$ A'位的 Mn^{3+} 具有类似的G-型AFM 结 构.尽管LMNMO 3 K的NPD (图20(c))和40 K 的NPD相比,除了磁衍射峰(如(100),(210)等)的 强度有所增加外,没有其他明显的改变.然而,磁 化率和比热测量结果表明,LMNMO在 $T_{C} \sim 34$ K 处存在一个类FM相变.对比归一化的(100)和 (111) 衍射峰可以看出,这两个峰的强度在 T_N 处 急剧增加,并且在 T_C 处发生分离(图21).这些 特征同样可以表明上述两个磁相变的存在.对 3 K的 NPD 精修表明,该温度下 $A' ext{ d} Mn^{3+}$ 仍然 保持和 40 K时同样的 G-型 AFM 结构;此外, $B ext{ d} Mn^{4+}$ 形成了如图 22 (b) 所示的正交 磁结构,该磁结构具有一个沿着 a 轴的 FM 分量. 上述磁结构可以很好地解释 LMNMO 的磁化行 为.因此,在 T_C 之下, LMNMO 总的磁结构由 $A' ext{ d} Mn^{3+}$ 的 G-型 AFM 结构和 $B/B' ext{ d} Ni^{2+}/Mn^{4+}$ 的 正交磁结构共同组成(图 22 (c)).在这个自旋模型 中, $B/B' ext{ d} Ni^{2+}/Mn^{4+}$ 正交磁结构的理论净磁矩 为7.07 $\mu_B/f.u.$,接近实验上 2 K磁化曲线给出的 6.6 $\mu_B/f.u.$,表明该模型的正确性.同样,沿着 b 轴 和 c 轴分别存在两个等价磁结构模型.



图 21 归一化的 (100) 和 (111) NPD 峰的强度随温度的 变化,两条曲线在 T_N 处显著上升,并且在 T_C 处趋向于彼 此分开

Fig. 21. Normalized neutron diffraction intensity as a function of temperature for (100) and (111) peaks. These two curves sharply increase at $T_{\rm N}$ and then tend to separate for each other below $T_{\rm C}$.

值得注意的是,3 K NPD精修结果给出的 A'位Mn³⁺(S = 2), B位Ni²⁺ (S = 1)和B'位 Mn⁴⁺ (S = 3/2)的自旋磁矩分别为2.94(8) μ_B , 0.65(3) μ_B 和 0.44(3) μ_B . 这些磁矩实验值(特 别是B位Ni²⁺和B'位Mn⁴⁺的值)远远低于仅 考虑自旋分量时离子磁矩的理论值. 这个 结果可以用B/B'位上轻微的原子无序以及 该自旋体系中强的自旋阻挫来解释. 此外, LMNMO中引起类FM有序的Ni²⁺—O—Mn⁴⁺交 换路径的键角不符合A₂NiMnO₆家族中基于 Ni²⁺—O—Mn⁴⁺键角的磁性演变规律. 如图23, LMNMO中Ni²⁺—O—Mn⁴⁺的键角(~138.5°)落
在了 A_2 NiMnO₆ (A = Sc, In, Y, Bi 或者稀土元 素)^[76,78-85]家族中AFM 对应的键角区间. 这个 反常表明LMNMO中A'位Mn³⁺可能在B/B'位 Ni²⁺/Mn⁴⁺ 正交磁结构的形成中起着重要的作用.



图 22 (a) $A' \oplus Mn^{3+}$ (灰色)的 G-型 AFM 结构; (b) 由 B \oplus Ni²⁺ (红色)和 B' \oplus Mn⁴⁺ (蓝色)构成的正交自旋有序 结构; (c) $A' \oplus$, B \oplus 和 B' \oplus 磁性离子构成的总的自旋结构 示意图;为了清楚起见,结构中省去了 O和 La 原子 Fig. 22. Schematic view of (a) the G-type AFM struc-

ture of the A'-site Mn^{3+} (gray), (b) the orthogonally ordered spin structure composed of the *B*-site Ni^{2+} (red) and the *B'*-site Mn^{4+} (blue), (c) the total spin structure composed of the A'-, *B*- and *B'*-site magnetic ions. For clarity, O and La are omitted in the structures.

为了从根本上理解LMNMO中不同原子位置 上TM离子Mn³⁺,Ni²⁺和Mn⁴⁺之间特定的自旋 交换作用,利用3KNPD给出的晶体结构参数进 行了DFT计算.图24(a)给出了LMNMO中8条 最重要的磁交换路径.其中, J_i^{eff} (i = 1-8)分别对 应于不同路径的有效交换积分理论值(其中正值代 表FM交换;负值代表AFM交换).从计算结果可 以看出,对于A'位平面配位的Mn³⁺,最近邻(NN) J_1^{eff} 、次近邻(NNN) J_2^{eff} 和第三近邻(TNN) J_3^{eff} 都 支持AFM交换作用.相反,对于B/B'位八面体 配位的Ni²⁺/Mn⁴⁺而言,NN $B(Ni^{2+})-B'$ (Mn⁴⁺)-B'(Mn⁴⁺) J_6^{eff} 都表现为FM交换作用.这些计算 结果与磁性测量以及NPD给出的磁结构结果一 致. 然而,不同于LMCO (其中A'位 Mn^{3+} 和B位 Cr³⁺之间的交换作用可以忽略)的是,LMNMO 表现出强的 A'(Mn³⁺)-B(Ni²⁺) J₇^{eff} 和 A'(Mn³⁺)-B' (Mn⁴⁺) J_8^{eff} 的 A'-B/B' 位间的交换作用. 并且, 交换积分 J_{2}^{eff} 和 J_{8}^{eff} 在量级上与 NN 或 NNN 的 J_{1}^{eff} 和 J_4^{eff} - J_6^{eff} 相当,从而强烈表明,LMNMO中 A' 位 Mn^{3+} 在B/B'位 Ni^{2+}/Mn^{4+} 正交磁结构的形成起 着重要的作用.此外,图24(b)中DOS计算结果给 出了一个约1.5 eV的能隙, 这与共顶点连接的高 自旋的Ni²⁺O₆和 Mn⁴⁺O₆八面体所期望的结果 一致. 此外,在LMNMO中, A'位Mn³⁺, B位Ni²⁺ 和 B' 位 Mn⁴⁺ 的 DOS 存在很大的重叠, 这也帮助 解释了A'位和B/B'位离子之间存在强的磁交换 作用的原因. 值得注意的是, LMNMO中Mn³⁺, Ni^{2+} 和 Mn^{4+} 之间量级相当的交换作用 J_{4}^{eff} (FM), $J_7^{\text{eff}}(\text{AFM}) 和 J_8^{\text{eff}}(\text{FM}) 可以形成强的几何磁阻挫$ (图 24 (a)). 其中 FM 和 AFM 交换作用的相互竞争 可能是导致LMNMO中B/B'位正交磁结构形成 的主要原因^[86,87].此外,LMNMO磁结构中强的 磁阻挫最有可能解释NPD观测到的磁有序结构中 小的自旋磁矩,即由于磁阻挫的存在抑制了磁长程 有序的完全形成.这种情况在烧绿石结构中普遍 存在[88].



图 23 A_2 NiMnO₆ 家族以及 LMNMO 的磁有序温度随 平均的 Ni—O—Mn 键角的变化,其中, T_N 表示 AFM 奈 尔温度 (红色菱方); T_C 代表 FM 居里温度 (黑色圆); 蓝线 起到对视线的引导作用

Fig. 23. Magnetic ordering temperature as a function of the average Ni—O—Mn bond angle in A_2 NiMnO₆ family and LMNMO. T_N , the AFM Néel temperature (red diamonds); T_C , the FM Curie temperature (black circles). The blue line is a guide for the eyes.



图 24 (a) $A' \acute{\mathrm{ch}} \mathrm{Mn^{3+}}$ (灰色), $B \acute{\mathrm{ch}} \mathrm{Ni^{2+}}$ (红色) 和 $B' \acute{\mathrm{ch}} \mathrm{Mn^{4+}}$ (蓝色) 离子之间磁交换路径以及磁阻挫模型示 意图, 图中给出了理论计算得到的磁交换积分常数; (b) 计算得到的总的以及原子分辨的 DOS Fig. 24. (a) Schematic view of the magnetic exchange pathways and magnetic frustration model among the A'-site $\mathrm{Mn^{3+}}$ (gray), B-site $\mathrm{Ni^{2+}}$ (red) and B'-site $\mathrm{Mn^{4+}}$ (blue) ions with the exchange constants determined from the theoretical calculations; (b) total and atom-resolved DOS from calculations.

综上所述,我们利用高压高温实验条 件首次获得了A, B位同时有序钙钛矿材料 LaMn³⁺Ni²⁺Mn⁴⁺O₁₂. 该氧化物属于立方Pn-3 空间群.由于LMNMO中A'位、B位和B'位之间 存在复杂的磁交换作用,导致A'位Mn³⁺和B/B'位Ni²⁺/Mn⁴⁺分别在 $T_N \sim 46$ K和 $T_C \sim 34$ K 形成了G-型AFM和正交磁有序结构.DFT计算 表明A'位和B/B'位之间存在强的磁阻挫,从而 给出了LMNMO中正交性磁结构形成的原因.从 而,LMNMO成为了第一个由A'位磁性离子调控 的B/B'位具有正交磁有序结构的四重钙钛矿.

5 结 论

总之, 压力作为一个平行于温度与化学组分的决定物质热力学状态的重要参数, 高压制备也已成为新型关联电子体系的重要源泉. 由于钙钛矿灵活多变的电荷组态与晶体构型, 高温高压特别适合合成 *ABO*₃钙钛矿以及 *A*位与/或 *B*位有序钙钛矿. 在有序钙钛矿中, 多个原子位置容纳过渡金属离子, 因此除了传统的 *B*位相互作用外, 也存在 *A*位相互作用以及 *A*-*B*位间的相互作用, 由此导致众多新颖有趣物理现象与功能属性的出现. 本文中论及的 *A*位有序钙钛矿 LaMn₃Cr₄O₁₂ 以及 *A*, *B*位同时有序钙钛矿 CaCu₃Fe₂Os₂O₁₂ 与

LaMn₃Ni₂Mn₂O₁₂均是高温高压极端条件下的产 物. 在不同温度下, LMCO始终保持立方钙钛矿结 构,空间群为Im-3. 虽然这种具有反演对称中心的 物质在晶体结构上不支持铁电极化, 然而由A'位 Mn³⁺与B位Cr³⁺磁性离子共同组成的特殊自旋 结构可以打破空间反演对称,从而诱导电极化.不 同于传统的铁电相变, LMCO的电极化来自于纯电 子的贡献,具有较大的磁电耦合效应.LMCO是第 一个被发现的具有立方晶系的钙钛矿多铁性材料, 为新型多铁材料的探索以及多铁机理的研究提供 了范例. 半导体材料与(亚)铁磁材料是研究与应用 非常广泛的两类材料体系,然而如何把半导体与铁 磁这两种属性集成到一个单相材料体系中,却面临 巨大的挑战. 虽然通过磁性离子掺杂可获得很多稀 磁半导体,但其铁磁居里温度往往较低,不利于实 际应用. 我们把磁性离子 Cu²⁺ 引入到钙钛矿的 A 位,首次在高压下获得了 CCFOO. Cu²⁺ 离子的引 入在原有 Fe-Os 磁相互作用基础上增加了额外较强 的Cu-Os与Cu-Fe磁相互作用,因此CCFOO具有 远高于室温的亚铁磁居里温度(580 K).同时,该体 系展示了半导体电输运行为,室温能隙约1 eV. 可 见, CCFOO 是一个少有的新型单相高温亚铁磁半 导体,为未来先进多功能自旋电子学器件的开发提 供了重要候选材料. 以往研究表明, A'位由 Mn³⁺ 组成的有序钙钛矿, A' 位 Mn³⁺ 子晶格和 B 位磁性

子晶格往往形成两个独立的自旋有序相,很少存在 A'-B位间的磁相互作用.然而,在我们获得的多重 有序钙钛矿相LMNM中,除了发现两个磁相变外, 也存在较强的A'-B磁交换相互作用,这种新颖的 相互作用导致了B位罕见的正交磁结构的出现,使 整个体系表现出类铁磁性质.因此,LMNM成为第 一个A'位由Mn³⁺组成的且具有铁磁行为的有序 钙钛矿.

众所周知,利用常规条件已越来越难获得新材料,但高压下新材料的发现正不断涌现.而且,高 压有利于稳定某些特殊晶体结构以及一些反常化 合价态,这些新的体系往往具有新奇的物理性质与 机理.高压作为一门材料、物理、化学等交叉的学 科,尚存在巨大的未知空间等待发掘.因此,我们 希望更多的年轻学者加入到这个研究领域,共同探 索与开发奇妙的高压世界.

感谢中国科学院物理研究所孙阳研究员、杨义峰研究员、柴一晟副研究员以及东南大学董帅教授的合作与有益 讨论.

参考文献

- [1] Fu H X, Cohen R E 2000 Nature 403 281
- [2] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, Rehrig P W, Hackenberger W, Park S E 2001 Jpn. J. Appl. Phys. 40 5999
- [3] Cox D E, Noheda B, Shirane G, Uesu Y, Fujishiro K, Yamada Y 2001 Appl. Phys. Lett. 79 400
- [4] Panda P K 2009 J. Mater. Sci. 44 5049
- [5] Cohen R E 1992 Nature **358** 136
- [6] Bersuker I B 1966 Phys. Lett. 20 589
- [7] Goto T, Kimura T, Lawes G, Ramirez A P, Tokura Y 2004 Phys. Rev. Lett. 92 257201
- $[8]\;$ Bednorz J G, Müller K A 1988Rev. Mod. Phys. 60 585
- [9] Xiao G, Cieplak M Z, Gavrin A, Streitz F H, Bakhshai A, Chien C L 1988 Phys. Rev. Lett. 60 1446
- [10] Cava R J, Batlogg B, Krajewski J J, Farrow R, Rupp Jr L W, White A E, Short K, Peck W F, Kometani T 1988 *Nature* 332 814
- [11] Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K, Nishizaki S, Fujita T, Bednorz J G, Lichtenberg F 1994 Nature 372 532
- [12] Helmolt R V, Wecker J, Holzapfel B, Schultz L, Samwer K 1993 Phys. Rev. Lett. **71** 2331
- [13] Moritomo Y, Asamitsu A, Kuwahara H, Tokura Y 1996 *Nature* 380 141
- [14] Tokura Y, Tomioka Y, Kuwahara H, Asamitsu A, Moritomo Y, Kasai M 1996 J. Appl. Phys. 79 5288
- [15] Tokura Y 2006 Rep. Prog. Phys. 69 797
- [16] Fiebig M 2005 J. Phys. D: Appl. Phys. 38 R123

- [17] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 Nature 442 759
- [18] Ramesh R, Spaldin N A 2007 Nat. Mater. 6 21
- [19] Spaldin N A, Cheong S K, Ramesh R 2010 Phys. Today63 38
- [20] Mackenzie A P, Julian S R, Diver A J, McMullan G J, Ray M P, Lonzarich G G, Maeno Y, Nishizaki S, Fujita T 1996 Phys. Rev. Lett. **76** 3786
- [21] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, Keimer B, Nagaosa N, Tokura Y 2012 Nat. Mater. 11 103
- [22] Calder S, Garlea V O, McMorrow D F, Lumsden M D, Stone M B, Lang J C, Kim J W, Schlueter J A, Shi Y G, Yamaura K, Sun Y S, Tsujimoto Y, Christianson A D 2012 Phys. Rev. Lett. 108 257209
- [23] Carter J M, Shankar V V, Zeb M A, Kee H Y 2012 Phys. Rev. B 85 115105
- $[24]\,$ Yan B
 H, Jansen M, Felser C 2013 Nat. Phys.
 ${\bf 9}$ 709
- [25] Chen Y G, Lu Y M, Kee H Y 2015 Nat. Commun. 6 6593
- [26] Kobayashi K I, Kimura T, Sawada H, Terakura K, Tokura Y 1998 Nature 395 677
- [27] Krockenberger Y, Mogare K, Reehuis M, Tovar M, Jansen M, Vaitheeswaran G, Kanchana V, Bultmark F, Delin A, Wilhelm F, Rogalev A, Winkler A, Alff L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 020404
- [28] Shimakawa Y, Shiraki H, Saito T 2008 J. Phys. Soc. Jpn. 77 113702
- [29] Ramirez A P, Subramanian M A, Gardel M, Blumberg
 G, Li D, Vogt T, Shapiro S M 2000 Solid State Commun.
 115 217
- [30] Long Y W, Hayashi N, Saito T, Azuma M, Muranaka S, Shimakawa Y 2009 Nature 458 60
- [31] Long Y W, Kawakami T, Chen W T, Saito T, Watanuki T, Nakakura Y, Liu Q Q, Jin C Q, Shimakawa Y 2012 *Chem. Mater.* 24 2235
- [32] Long Y W, Saito T, Tohyama T, Oka K, Azuma M, Shimakawa Y 2009 Inorg. Chem. 48 8489
- [33] Long Y W, Shimakawa Y 2010 New J. Phys. 12 063029
- [34] Yamada I, Etani H, Tsuchida K, Marukawa S, Hayashi N, Kawakami T, Mizumaki M, Ohgushi K, KusanoY, Kim J, Tsuji N, Takahashi R, Nishiyama N, Inoue T, Irifune T and Takano M 2013 Inorg. Chem. 52 13751
- [35] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 Science 299 1719
- [36] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 Nature 426 55
- [37] Katsura H, Nagaosa N, Balatsky V 2005 *Phys. Rev. Lett.* 95 057205
- [38] Sergienko I A, Dagotto E 2006 Phys. Rev. B 73 094434
- [39] Sergienko I A, Sen C, Dagotto E 2006 Phys. Rev. Lett.
 97 227204
- [40] Mostovoy M 2006 Phys. Rev. Lett. 96 067601
- [41] Wang X, Chai Y S, Zhou L, Cao H B, Cruz C D, Yang J Y, Dai J H, Yin Y Y, Yuan Z, Zhang S J, Yu R Z, Azuma M, Shimakawa Y, Zhang H M, Dong S, Sun Y, Jin C Q, Long Y W 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 087601

- [42] Long Y W, Saito T, Mizumaki M, Agui A, Shimakawa Y 2009 J. Am. Chem. Soc. 131 16244
- [43] Tokura Y, Seki S, Naoto N 2014 Rep. Prog. Phys. 77 076501
- [44] ArimaT 2007 J. Phys. Soc. Jpn. **76** 073702
- [45] Iyama A, Kimura T 2013 Phys. Rev. B 87 180408
- [46] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnár S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 Science 294 1488
- [47] Awschalom D D, Flatte M E, Samarth N 2002 Sci. Am. 286 66
- [48] Dietl T 2010 Nat. Mater. 9 965
- [49] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S 2004 Rev. Mod. Phys. 76 323
- [50] Zeng Z, Greenblatt M, Subramanian M A, Croft M 1999 Phys. Rev. Lett. 82 3164
- [51] Alonso J A, Sánchez-Benítez J, de Andrés A, Martínez-Lope M J, Casais M T, Martínez J L 2003 Appl. Phys. Lett. 83 2623
- [52] Takata K, Yamada I, Azuma M, Takano M, Shimakawa Y 2007 Phys. Rev. B 76 024429
- [53] Deng H S, Liu M, Dai J H, Hu Z W, Kuo C Y, Yin Y Y, Yang J Y, Wang X, Zhao Q, Xu Y J, Fu Z M, Cai J W, Guo H Z, Jin K J, Pi T W, Soo Y L, Zhou G H, Cheng J G, Chen K, Ohresser P, Yang Y F, Jin C Q, Tjeng L H, Long Y W 2016 *Phys. Rev. B* 94 024414
- [54] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, Luitz J 2002 WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna: Technische Universitat Wien)
- [55] Byeon S H, Lufaso M W, Parise J B 2003 Chem. Mater. 15 3798
- [56] Brown I D, Altermatt D 1985 Acta Cryst. B 41 244
- [57] Brese N E, O'Keeffe M 1991 Acta Cryst. B 47 192
- [58] Hollmann N, Hu Z, Maignan A, Gunther A, Jang L Y, Tanaka A, Lin H J, Chen C T, Thalmeier P, Tjeng L H 2013 Phys. Rev. B 87 155122
- [59] Huang M J, Deng G, Chin Y Y, Hu Z, Cheng J G, Chou F C, Conder K, Zhou J S, Pi T W, Goodenough J B, Lin H J, Chen C T 2013 *Phys. Rev. B* 88 014520
- [60] Haupricht T, Sutarto R, Haverkort M W, Ott H, Tanaka A, Hsieh H H, Lin H J, Chen C T, Hu Z, Tjeng L H 2010 *Phys. Rev. B* 82 035120
- [61] Paul A K, Jansen M, Yan B, Felser C, Reehuis M, Abdala P M 2013 *Inorg. Chem.* 52 6713
- [62] Senn M S, Chen W T, Saito T, García-Martín S, Attfield J P, Shimakawa Y 2014 Chem. Mater. 26 4832
- [63] Prodi A, Gilioli E, Cabassi R, Bolzoni F, Licci F, Huang Q Z, Lynn J W, Affronte M, Gauzzi A, Marezio M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 085105
- [64] Yin Y Y, Liu M, Dai J H, Wang X, Zhou L, Cao H B, Cruz C D, Chen C T, Xu Y J, Shen X, Yu R C, Alonso J A, Muñoz A, Yang Y F, Jin C Q, Hu Z W, Long Y W 2016 Chem. Mater. 28 8988
- [65] Byeon S H, Lee S S, Parise J B, Woodward P M, Hur N H 2005 Chem. Mater. 17 3552

- [66] Byeon S H, Lee S S, Parise J B, Woodward P M 2006 Chem. Mater. 18 3873
- [67] Chen W T, Mizumaki M, Saito T, Shimakawa Y 2013 Dalton Trans. 42 10116
- [68] Chen W T, Mizumaki M, Seki H, Senn M S, Saito T, Kan D, Attfield J P, Shimakawa Y 2014 Nat. Commun. 5 4909
- [69] Prodi A, Gilioli E, Gauzzi A, Lolzoni F, Marezio M, Bolzon F, Huang Q, Ssntoro A, Lynn J W 2004 Nat. Mater.
 3 48
- [70] Inaguma Y, Tanaka K, Tsuchiya T, Mori D, Katsumata T, Ohba T, Hiraki K, Takahashi T, Saitoh H 2011 J. Am. Chem. Soc. 133 16920
- [71] Hu Z, Mazumdar C, Kaindl G, de Groot F M F, Warda S A, Reinen D 1998 Chem. Phys. Lett. 297 321
- [72] Hu Z, Golden M S, Fink J, Kaindl G, Warda S A, Reinen D, Mahadevan P, Sarma D D 2000 Phys. Rev. B 61 3739
- [73] Tohyama T, Saito T, Mizumaki M, Agui A, Shimakawa Y 2010 Inorg. Chem. 49 2492
- [74] Kim D H, Lee E, Kim H W, Kolesnik S, Dabrowski B, Kang C J, Kim M, Min B I, Lee H K, Kim J Y, Kang J S 2015 Phys. Rev. B 91 075113
- [75] Azuma M, Takata K, Saito T, Ishiwata S, Shimakawa Y, Takano M 2005 J. Am. Chem. Soc. 127 8889
- [76] Rogado N S, Li J, Sleight A W, Subramanian M A 2005 Adv. Mater. 17 2225
- [77] Toyoda M, Saito T, Yamauchi K, Shimakawa Y, Oguchi T 2015 Phys. Rev. B 92 014420
- [78] Yi W, Princep A J, Guo Y F, Johnson R D, Khalyavin D, Manuel P, Senyshyn A, Presniakov I A, Sobolev A V, Matsushita Y, Tanaka M, Belik A A, Boothroyd A T 2015 *Inorg. Chem.* 54 8012
- [79] Wei Y, Liang Q F, Matsushita Y, Tanaka M, Belik A A 2013 Inorg. Chem. 52 14108
- [80] Asai K, Fujiyoshi K, Nishimori N, Satoh Y, Kobayashi Y, Mizoguchi M 1998 J. Phys. Soc. Jpn. 67 4218
- [81] Booth R J, Fillman R, Whitaker H, Nag A, Tiwari R M, Ramanujachary K V, Gopalakrishnan J, Lofland S E 2009 Mater. Res. Bull. 44 1559
- [82] Manna K, Bera A K, Jain M, Elizabeth S, Yusuf S M, Anil Kumar P 2015 Phys. Rev. B 91 224420
- [83] Retuerto M, Muñoz Á, Martínez-Lope M J, Alonso J A, Mompeán F J, Fernández-Díaz M T, Sánchez-Benítez J 2015 Inorg. Chem. 54 10890
- [84] Nhalil H, Nair H S, Kumar C M N, Strydom A M, Elizabeth S 2015 Phys. Rev. B 92 214426
- [85] Sánchez-Benítez J, Martínez-Lope M J, Alonso J A, García-Muñoz J L 2011 J. Phys.: Condens. Matter 23 226001
- [86] Kajimoto R, Mochizuki H, Yoshizawa H, Shintani H, Kimura T, Tokura Y 2005 J. Phys. Soc. Jpn. 74 2430
- [87] Saito T, Toyoda M, Ritter C, Zhang S B, Oguchi T, Attfield J P, Shimakawa Y 2014 Phys. Rev. B 90 214405
- [88] Gardner J S, Gingras M J P, Greedan J E 2010 Rev. Mod. Phys. 82 53

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

High-pressure synthesis and special physical properties of several ordered perovskite structures^{*}

Yin Yun-Yu¹⁾ Wang Xiao¹⁾ Deng Hong-Shan¹⁾ Zhou Long¹⁾ Dai Jian-Hong¹⁾ Long You-Wen^{1)2)†}

1) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences,

Beijing 100190, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China)
(Received 17 January 2017; revised manuscript received 18 January 2017)

Abstract

Strongly correlated electronic systems with ABO_3 perovskite and/or perovskite-like structures have received much attention. High pressure is an effective method to prepare perovskites, in particular A-site and/or B-site ordered perovskites. In these ordered perovskites, both A and B sites can accommodate transition-metal ions, giving rising to multiple magnetic and electrical interactions between A-A, B-B, and A-B sites. The presence of these new interactions can induce a wide variety of interesting physical properties. In this review paper, we will introduce an A-site ordered perovskite with chemical formula $AA'_{3}B_{4}O_{12}$ and two A- and B-site ordered perovskites with chemical formula $AA'_{3}B_{2}B'_{2}O_{12}$. All of these compounds can be synthesized only under high pressure. In the A-site ordered LaMn₃Cr₄O₁₂ with cubic perovskite structure, magnetoelectric multiferroicity with new multiferroic mechanism is found to occur. This is the first observation of multiferroicity appearing in cubic perovskite, thereby opening the way to exploring new multiferroic materials and mechanisms. In the A- and B-site ordered perovskite $CaCu_3Fe_2Os_2O_{12}$, a high ferrimagnetic Curie temperature is observed to be around 580 K. Moreover, this compound exhibits semiconducting conductivity with an energy band gap of about 1 eV. The $CaCu_3Fe_2Os_2O_{12}$ thus provides a rare single-phase ferrimagnetic semiconductor with high spin ordering temperature well above room temperature as well as considerable energy band gap. Moreover, theoretical calculations point out that the introducing of A'-site Cu^{2+} magnetic ions can generate strong Cu-Fe and Cu-Os spin interactions. As a result, this A- and B-site ordered perovskite has a much higher Curie temperature than that of the B-site only ordered perovskite Ca_2FeOsO_6 (~320 K). In addition, we also for the first time prepare another A- and B-site ordered perovskite LaMn₃Ni₂Mn₂O₁₂. In the reported ordered perovskites with Mn³⁺ at the A' site, the A'-B intersite spin interaction is usually negligible. In our LaMn₃Ni₂Mn₂O₁₂, however, there exists the considerable A'-B interaction, which is responsible for the rare formation of B-site orthogonal spin structure with net ferromagnetic moment.

Keywords: high-pressure synthesis, ordered perovskite, multiferroicity, spin ordering PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc DOI: 10.7498/aps.66.030201

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2014CB921500), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574378), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB07030300).

物理学报 Acta Physica Sinica



高温等离子体的状态方程及其热力学性质

汤文辉 徐彬彬 冉宪文 徐志宏

Equations of state and thermodynamic properties of hot plasma

Tang Wen-Hui Xu Bin-Bin Ran Xian-Wen Xu Zhi-Hong

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 030505 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.030505 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.030505 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

AI和O间隙原子对α-Al₂O₃热力学性质影响的第一性原理计算

Effects of the doping of AI and O interstitial atoms on thermodynamic properties of α -Al₂O₃:first-principles calculations

物理学报.2017, 66(1): 016103 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.016103

CaS 电子结构和热力学性质的第一性原理计算

First-principles investigations on structure and thermodynamic properties of CaS under high pressures 物理学报.2016, 65(2): 027101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027101

非对易相空间中谐振子体系热力学性质的探讨

Thermodynamic properties of harmonic oscillator system in noncommutative phase space 物理学报.2015, 64(14): 140201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.140201

反常磁矩对弱磁场弱相互作用费米气体热力学性质的影响

Effect of anomalous magnetic moment on thermodynamic properties of weakly interacting Fermi gas in weak magnetic field

物理学报.2015, 64(8): 080501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.080501

以广义 Redlich-Kwong 气体为工质的不可逆回热式斯特林热机循环输出功率和效率

Power output and efficiency of irreversible regenerative Stirling heat engine using generalized Redlich-Kwong gas as the working substance

物理学报.2014, 63(17): 170508 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.170508

一种简化维里型状态方程预测高温甲烷PVT关系

Prediction of methane PVT relations at high temperatures by a simplified virial equation of state 物理学报.2014, 63(15): 150505 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.150505

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

高温等离子体的状态方程及其热力学性质

汤文辉† 徐彬彬 冉宪文 徐志宏

(国防科学技术大学理学院,长沙 410073)

(2016年10月17日收到;2016年12月17日收到修改稿)

高温下等离子体的状态方程及其热力学性质在天体物理、可控核聚变以及武器设计与破坏效应等领域有 着广泛应用.本文主要回顾了高温等离子体在不同状态区域的状态方程的理论模型和处理方法.对于理想等 离子体,离子之间的相互作用可以忽略,其状态方程较简单,已趋于完善.在超高温下,原子完全电离,离子和 电子都可以采用理想气体状态方程描述;当温度不太高时,离子部分电离,可以采用Saha方程及其修正模型 描述;原子在高度压缩状态下,其状态方程可以采用Thomas-Fermi模型及其改进模型得到.对于非理想等离 子体,离子之间存在强耦合,还没有单一的理论模型能够在任意密度和温度范围内对离子之间的相互作用进 行统一描述.量子分子动力学方法原则上可以在较大温度密度范围内给出可靠结果,但由于计算量太大以及 高温下的计算存在收敛问题,也较难应用到温度较高的稠密等离子体区域.半经验的经典分子动力学方法虽 然简单、计算量小,但只能在一定的区域范围内给出较精确的状态方程结果.在不同温度密度区域内采用不同 的计算模型,再在空白区域进行插值从而得到全局状态方程在目前不失为一种简单有效的方法.

关键词: 高温等离子体, 状态方程, 热力学性质 **PACS:** 05.70.Ce, 52.25.Kn

DOI: 10.7498/aps.66.030505

1引言

自然界中大约90%—95%的可观测物质处于 极端高温高压条件下^[1].太平洋底部(海平面下 11 km 处)压强为0.12 GPa;地球中心处的压强为 360 GPa,温度为0.5 eV (1 eV = 11604.5 K),密度 约为10—20 g/cm³;木星中心压强约为4—6 TPa, 温度约为2 eV,密度约为30 g/cm³;太阳中心压 强为2.4 × 10⁷ GPa,温度为1.6 × 10³ eV,密度约 为150 g/cm³;白矮星压强为10¹²—10¹⁸ GPa,密 度为10⁶—10⁹ g/cm³,温度为10³ eV.在惯性约束 聚变(ICF)中,中心点火需要氘氚(DT)热斑温度 达到5 keV以上,密度100 g/cm³以上,压强达到 1.5×10^7 —2.0 × 10⁷ GPa.目前已知的自然界的物 态范围大致如图1^[1]所示(1 bar = 10⁵ Pa).然而, 在实验室条件下只能产生相对较低的压强和温度. 静高压加载能达到550 GPa的压强^[2],结合激光加 热技术可使实验温度能够达到3000 K以上^[3].动 高压加载虽然能产生10⁴ GPa 的瞬态高压,但持续 时间短,实验测量非常困难,测量结果误差较大^[4]. 事实上,人们真正了解的物质状态范围只是图1中 很小的一个区域,研究更大温度密度范围的物质状 态需要发展更先进的实验手段和理论方法.

状态方程是描述物质系统中各状态变量之间 关系的函数表达式,反映物质在一定热力学条件下 的宏观性质^[1,4].近代自然科学和工程技术中的大 量实际问题,比如天体物理、恒星以及行星内部构 造、惯性约束聚变、武器系统的设计及其破坏效应 等问题,都涉及到物质处于高温、高压、高密度等极 端条件,要对这些问题进行研究,就需要了解物质 在各种极端条件下的状态方程及其热力学性质^[5].

众所周知, 高温条件下的物质以等离子体的形 式存在. 随着科学技术的发展以及国防科技的驱 动, 等离子体的热力学性质及其描述方法已成为目

[†]通信作者. E-mail: wenhuitang@163.com

^{© 2017} 中国物理学会 Chinese Physical Society

前的研究热点之一. 然而, 等离子体的热力学性质 及其描述方法与其所处压强和温度状态密切相关, 难度很大. 为了便于人们对等离子体的热力学性 质开展深入研究,本文在文献报道的基础上对高温 (1 eV以上)等离子体的状态方程模型及其热力学 性质进行了综述.



图 1 自然界和实验室中的物态范围^[1],图中括号里的数字表示密度的对数值,密度单位为g/cm³; "Statics" 区域 对应静高压实验所能达到的温度压强范围,"Dynamics" 区域表示动高压加载实验所能达到的温度压强范围 Fig. 1. Extreme states in nature and in the laboratory^[1], the numbers in parentheses indicate the logarithm of density (g/cm³). The "statics" domain corresponds to static techniques for high-pressure production, the "dynamics" domain to the dynamic ones.

2 等离子体状态区域的划分

等离子体可以根据离子间相互作用的强弱划 分为理想等离子体和非理想等离子体^[6]. 定义 Γ_D 为离子之间相互作用能与离子动能的比值, Γ_D 可 用于评估离子之间耦合的强弱,称为离子耦合系 数. $\Gamma_D \ll 1$ 表示离子之间的相互作用非常小,这 时可以认为等离子体是理想等离子体; $\Gamma_D \sim 1$ 表 示离子之间的相互作用不容忽略,等离子体是非理 想等离子体; $\Gamma_D \gg 1$ 时,离子间存在较强的相互作 用,离子间的相互作用能占主导地位.

另一方面,根据粒子量子效应的强弱可以将等 离子体分为强简并等离子体和弱简并等离子体,粒 子简并度参数可用α表示如下:

$$\alpha = n\lambda^3 = n\left(\frac{\hbar^2}{2\pi m kT}\right)^{3/2},\qquad(1)$$

式中, n 是粒子数密度, λ 是电子德布罗意波长, \hbar 是 约化 Planck 常数, m 是粒子质量, k 是 Boltzmann 常数, T 是温度. $\alpha = n \chi^3 \ll 1$ 表示粒子间距远大 于粒子的德布罗意波长, 粒子处于非简并或者弱简 并态, 量子效应不明显, 这时粒子可以作为经典粒 子处理, 遵循经典的 Boltzmann 统计. 当粒子间距 较小时, 粒子处于强简并态 ($\alpha \gg 1$), 服从 Fermi量 子统计. 相对于电子, 离子的质量较大, 德布罗意 波长非常小, 因此离子的量子效应只有在极低温情 况下才需要考虑. 对于质量最小的氢离子, 在固体 密度状态下, 温度需要降低到几十开尔文 (K), 氢 离子的量子效应才需要考虑. 对于惯性约束聚变 中心点火热斑, 氘氚燃料被压缩到原来固体密度的 1000 倍以上, 温度到达5 keV 以上^[7], 由于氘氚离 子满足 $\alpha \ll 1$ 的条件, 因此中心氘氚热斑不需要考 虑氘氚离子的量子效应, 但对于电子, 其量子效应 不能忽略.

为了方便,我们根据离子耦合系数以及电子简 并度参数的大小,把高温等离子体分成四个区域 进行讨论,如图2所示.I区和II区分界线是原子 完全电离所需温度,II区和IV区是根据离子相互 作用耦合强弱划分的,I区和III区是根据电子简并 强弱划分的.由于不同元素完全电离温度不一致,

图2中的区域划分主要适用于低Z元素,对于高Z 元素,由于原子完全电离所需温度增加,因此I区 和II区的分界线需要适当上移. I区是完全电离的 等离子体,在温度非常高的情况下,原子中所有电 子电离,这时粒子之间的相互作用可以忽略不计, 电子也处于非简并状态 ($\Gamma_{\rm D} \ll 1, \alpha \ll 1$), 满足经 典Boltzmann统计,此区域的等离子体中电子和原 子核都可以采用理想气体状态方程描述, II 区是部 分电离弱耦合等离子体,温度不是特别高,部分电 子处于自由态,部分处于束缚态.此区域密度较低, 电子和电子之间以及电子和离子之间的相互作用 较弱 ($\Gamma_{\rm D} \ll 1, \alpha \ll 1$), 但在靠近 $\Gamma_{\rm D} = 1$ 的区域, 需要考虑粒子间的远程 Coulomb 相互作用. III 区 是强简并等离子体,物质密度非常高,原子处于高 度压缩状态, 电子分布在原子核周围, 对原子核产 生屏蔽,原子核与原子核的相互作用可以忽略,电 子处于强简并状态 ($\Gamma_{\rm D} \ll 1, \alpha \gg 1$). IV 区是强耦 合等离子体,物质密度较高,温度相对较低,离子之 间耦合作用非常强, 电子处于部分电离部分简并状 态 ($\Gamma_{\rm D} \gg 1$ 或者 $\Gamma_{\rm D} \sim 1$, $\alpha \sim 1$). I 区、II 区以及 III 区的等离子体由于离子间相互作用可以忽略不计, 因此可以当作理想等离子体处理,现有的理论模型 能够较好地对这些区域的等离子体状态方程进行 描述,而IV区是强耦合等离子体,离子之间的相互 作用还没有一个单一的理论模型能够在任意密度 和温度范围内进行统一的描述.

原子序数为Z的离子间 Coulomb 作用能为

$$E_{\rm C} = \frac{Z^2 e^2}{r},\tag{2}$$

式中

$$r = \left(\frac{3M}{4\pi\rho N_{\rm A}}\right)^{1/3},\tag{3}$$

其中, *M*为原子摩尔质量, ρ 为密度, *N*_A为Avogadro常数, *e*为电子电荷量, *r* 是粒子间的平均距 离, $r \sim n^{-1/3}$.

单个粒子的平均动能为

$$E_{\rm k} \approx \frac{3}{2}kT.$$
 (4)

对于I区和II区的稀薄理想等离子体, $\Gamma_D \ll 1$.如果离子之间主要是Coulomb相互作用,则耦合系数满足条件

$$\Gamma_{\rm D} = \frac{E_{\rm C}}{E_{\rm k}} = \frac{(Ze)^2/r}{\frac{3}{2}kT} \ll 1.$$
(5)

经过变换,得到满足稀薄理想等离子体的条件为

$$T \gg 1.5 \times 10^5 (\rho/M)^{1/3} Z^2,$$
 (6)

式中温度单位为K.由(6)式可知,气体在常态密度 情况下,温度只需要几个eV就可以满足稀薄气体 条件;对于锂、铍等较轻的元素,常态密度下,温 度需要达到几十eV才能满足稀薄气体条件;对于 重元素,则需要上百eV的温度才能满足稀薄气体 条件. 对于完全电离的稀薄等离子体, 电子和离子 都满足经典Boltzmann条件,这时可以把电子和离 子都作为理想气体处理. 对于温度较低的稀薄理 想等离子体,其状态方程和电离度相关,而电离状 态可以采用Saha方程^[8]进行描述. 虽然带电粒子 间的长程 Coulomb 作用能相对粒子动能较小,但 Coulomb相互作用引起附加的自由能,会导致电离 能减小,因此在密度稍高或者温度较低的情况下, 也就是 $\Gamma_{\rm D} \ll 1$ 条件满足较弱的情况下, 需要考虑 粒子间长程 Coulomb 作用的影响, 这时的状态方程 可以采用 Debve-Hückel 模型⁹计算.



图 2 温度密度平面上等离子体区域的划分,其中,I区为 完全电离等离子体,II区为部分电离区弱耦合等离子体, III 区为强简并等离子体,IV 区为强耦合等离子体;图中 粗实线是电子简并强弱分界线,即 $\alpha = 1$,粗虚线表示离 子耦合强弱分界线,即 $\Gamma_D = 1$,细实线表示四个区域的分 界线,Sun 以及 ICF 分别表示太阳和惯性约束聚变条件下 氢的同位素所处的大致区域

Fig. 2. Division of plasma on the density and temperature region: I is the fully ionized plasma, II is partly ionized and week coupling plasma, III is the strong degenerate plasma and IV is the strong coupling plasma. The thick solid lines are the boundary of weak and strong degenerate of electron ($\alpha = 1$) and the thick dashed are the boundary of weak and strong coupling of ion ($\Gamma_{\rm D} = 1$). The thin solid lines are the boundary of four regions. Sun and ICF mean the regions of hydrogen's isotopes under the condition of sun and inertial confinement fusion. III 区为强简并等离子体, 是原子被高度压缩 所形成的. 原子的内层电子被均匀挤压, 电子处于 强简并态, 满足关系 $n_e \chi_e^3 \gg 1$, 电子的分布可以使 用 Thomas-Fermi(TF) 模型^[10,11]进行描述. TF 模 型认为原子中电子连续分布在原子核周围^[12,13], 原子核被连续的电子云所包围, 电子是一团简并气 体, 并遵循 Fermi 量子统计. 由于分布在原子核周 围高密度电子的屏蔽作用, 原子核与原子核之间的 相互作用可以忽略. 当原子中电子处于强简并状态 时, 费米能为 $E_k \sim \hbar^2 n^{2/3}/(2m)$, 于是 Γ_D 正比于 $n^{-1/3}$. 粒子数密度 n 越大时, Γ_D 越小, 因此电子强 简并条件下的等离子体在高度压缩条件下也趋于 理想等离子体.

对于IV区的强耦合等离子体,离子之间存在 较强的相互作用($\Gamma_{\rm D}$ ~1或者 $\Gamma_{\rm D}$ ≫ 1). 由于电子 处于部分简并状态 ($\alpha = n_e \chi_a^3 \sim 1$), 这时单纯采用 经典Boltzmann统计模型或者Fermi量子统计模 型都不能正确地描述电子的统计状态.物质处于稠 密状态时,相邻原子之间的距离非常小,离子间存 在较强的相互作用,因此必须正确描述离子间的相 互作用才能准确描述物质的热力学性质. 分子动力 学方法可以较好地描述粒子之间的相互作用,但前 提是需要知道粒子之间的相互作用势. 根据所使 用的原子间相互作用势的不同,分子动力学方法可 以分为两大类: 一类是经典分子动力学方法(MD), 粒子之间相互作用采用经验势或半经验势进行描 述: 而另一类是量子分子动力学方法(QMD), 原子 间相互作用势基于量子力学理论计算得到,比如基 于密度泛函理论计算的分子动力学方法^[14].两种 分子动力学方法各有优缺点. 经典分子动力学方法 由于直接使用经验势,因此计算方法简单,计算量 小;但由于不同物质的相互作用势差别较大,一种 经验势一般只适用于一种原子系统或一部分系统, 而且经验势也局限于一定的密度温度范围,因此使 用某种经验势的经典分子动力学方法只适用于特 定温度密度范围内的某些物质. 量子分子动力学方 法不用假设粒子间的相互作用势,而是由第一性原 理计算原子相互作用势,所以具有普适性,但由于 在高温时计算量较大,而且难以收敛,因此主要适 用于温度不太高的状态. 在计算电子结构时为了节 约机时,量子分子动力学常采用赝势的方法,因此 在温度较高时,电子跃迁和电子激发的处理也存在 困难,这时需要采用一些半经验的分子动力学或改 进的量子分子动力学模型来描述稠密物质的状态. 总之, 等离子体处于温稠密和热稠密状态时, 难以 采用单一的理论模型对其状态方程进行精确描述, 一般需要采用多种理论模型相结合, 各自描述一部 分密度和温度范围, 然后通过插值得到过渡段的状态方程.

3 高温稀薄等离子体

对于理想气体,不考虑原子之间的相互作用力,其状态方程可表示为

$$P = nkT, \quad \varepsilon = \frac{P}{\rho(\gamma - 1)},$$
 (7)

式中*P*为压强; ε 为比内能; *n*为粒子数密度; γ 为 气体比热比, 与气体的内部自由度相关, 如果气体 有q个自由度, 则 $\gamma = 1 + 2/q$. 对于单原子分子 $q = 3, \gamma = 5/3;$ 对于双原子分子 $q = 5, \gamma = 7/5$.

高温条件下,分子先离解成原子,随后原子电 离成各级离子.分子的离解以及原子的电离都会导 致气体的粒子数密度发生明显变化.当温度升高到 原子完全电离(图2中I区),等离子体的粒子(包括 离子与电子)数密度由原来的n变为(1+Z)n,Z为 原子的核电荷数.因此,原子完全电离的高温稀薄 等离子体状态方程可以表示为

$$P = (1+Z)nkT, \quad \varepsilon = \frac{3P}{2\rho}.$$
 (8)

对于部分电离的稀薄等离子体 (图 2 中 II 区), 其状态方程可采用 Saha 方程^[8] 描述. 温度不是很 高时,原子并未完全电离,带电粒子的平均动能 远远大于粒子之间的 Coulomb 相互作用能,这时 Saha 方程可以很好地描述其电离行为. Saha 方程 适用的范围是 $\Gamma_{\rm D} \ll 1$,对于原子序数为 Z 的粒子, 稀薄气体条件即是 (6) 式. 在低密度或者高温情况 下都可以满足 Saha 方程条件,但在密度较高或者 温度较低情况下 (图 2 中 II 区靠近 IV 区位置),电离 气体系统中带电粒子间的长程 Coulomb 作用不可 忽视. Coulomb 相互作用引起附加的自由能,使电 离能减小.对于这样的系统,必须对 Saha 模型添加 Debye-Hückel 近似进行修正.

3.1 稀薄电离气体的Saha模型

大部分分子在1 eV 以上时已经离解为原子,有 些原子已经发生了电离,随着温度的进一步升高, 较重原子所组成的气体会多次电离.考察某种原 子所组成的气体,单位质量气体中含有 N 个原子, 单个原子的总能量为 $E = E_k + Q$,其中 E_k 为单 个原子的动能,包括离子以及电子的动能;Q为原 子内电子的势能.在气体足够稀薄的情况下,电 子遵循 Boltzmann统计规律,这时气体中每一个粒 子(包括中性原子、离子以及电子)的平均热能是 (3/2)kT,因此N个原子系统总的热能为

$$E_{\rm k} = \frac{3}{2}N(1+\alpha_{\rm e})kT,\tag{9}$$

其中 $\alpha_{\rm e}$ 为平均电离度.

用 *I_m* 表示第*m* 次激发电子所必须消耗的能量,则从原子中激发*m* 个电子需要消耗的总能量为

$$Q_m = I_1 + I_2 + \dots + I_m.$$
(10)

在给定温度T以及密度ρ的情况下,单位质量气体 中含有N₀个中性原子,N₁个一次电离的离子,N_m 个电离m次的离子,以及N_e个电子.此外电离m 次的离子还具有电子激发能H_m,因此气体总的 内能为

$$E = \frac{3}{2}N(1 + \alpha_{\rm e})kT + N\sum_{m}Q_{m}\alpha_{m}$$
$$+ N\sum_{m}H_{m}\alpha_{m}, \qquad (11)$$

(11)式中, α_e 是气体的平均电离度, 即 N_e/N; α_m 是电离 m 次离子的浓度, 表示为 N_m/N. 由于气体 比较稀薄, 在粒子之间相互作用可以忽略的条件 下, 所有粒子都可以当作理想气体, 因此可以得到 电离气体的压强为

$$P = N\rho(1 + \alpha_{\rm e})kT, \tag{12}$$

气体的压强与总的粒子数密度相关,总的粒子数密 度等于电子数密度与离子数密度之和.等离子体电 离度越大,其压力越高.电离度可以通过原子数守 恒、电荷守恒以及Saha方程联立求得

$$\begin{cases} \sum N_m = N, \quad \sum \alpha_m = 1, \\ \sum m N_m = N_e, \quad \sum m \alpha_m = \alpha_e, \\ (\alpha_{m+1}\alpha_e)/\alpha_m \\ = \frac{2}{\rho N} \frac{u_{m+1}}{u_m} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{I_{m+1}}{kT}}, \end{cases}$$
(13)

(13) 式中, $u_m = \sum_{k=0}^{m} g_k e^{-\frac{I_k}{k^2}}$, $g_k 是 第 k 级 离子的简并度. 方程组 (13) 构成一个封闭的线性代数方程组, 通过此方程组可以得到不同温度以及密度条件下的平均电离度, 从而可以进一步得到高温稀薄气体的状态方程.$

3.2 考虑辐射超高温等离子气体

当等离子体气体温度非常高或者密度非常低时,这时辐射压以及辐射能相对于气体的压强以及能量并不能被忽略,需要把辐射的能量以及压强加入到气体的能量和压强中.平衡辐射条件下,辐射的比能量等于辐射能量密度除以物质的密度,即

$$\varepsilon_v = \frac{U_p}{\rho} = \frac{4\sigma T^4}{c\rho},\tag{14}$$

辐射压强可以表示为

$$P_v = \frac{U_p}{3} = \frac{4\sigma T^4}{3c}.$$
(15)

辐射压和温度的四次方成正比,而根据(12)式,物 质压和温度的一次方成正比,因此当温度超过一定 范围之后,辐射压将完全占据主导地位. 令辐射压 等于物质压,可以得到两种压强平衡时温度和密度 之间的关系式为

$$T = 2.6 \left(\rho \frac{1+Z}{M} \right)^{1/3}$$
 (keV), (16)

式中密度单位取g/cm³.对标准密度的空气来说, 当空气温度超过100 eV时,辐射压起主要作用;对 于密度为1 g/cm³的固体来说,辐射压要在温度达 到几keV以上时才起主要作用.

如果辐射能流和物质能流为同一量级,这时辐射输运在能量输运过程中必须考虑.辐射能量以光速进行传播,而物质能量以物质的速度进行传播, 在辐射温度不是很高的情况下,也需要对辐射能流进行考虑.同样令物质能流等于辐射能流,假设物质速度为光速的千分之一,则在固体密度条件下, 当温度在几十 eV 时需要考虑辐射输运过程,这时不能单纯使用流体动力学过程描述物质的运动,而 需要使用辐射流体动力学模型来考察物质的运动.

3.3 冲击压缩下的等离子体气体

在单次冲击压缩条件下,当冲击波强度足够大时,气体的极限压缩度可以表示为

$$h = \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1},\tag{17}$$

对于单原子理想气体, $\gamma = 5/3$, h = 4, 即气体 密度最多只能被压缩4倍; 对于双原子理想气体, $\gamma = 7/5$, h = 6. 可见, 气体比热比 γ 越接近于1, 其 压缩度也就越大.

在冲击波压缩下,波后物质的压强、密度与比 内能之间的关系由Hugoniot方程给出:

$$E - E_0 = \frac{1}{2}(P + P_0) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right).$$
 (18)

030505-5

等离子体的内能可以分为两部分,即 $E = E_k + Q$, 其中 E_k 为粒子的平均动能, Q包含了粒子的势能 以及粒子内部自由度的能量.由于压强只和粒子的 平动动能相关,即 $P = (2/3)\rho E_k$,代入(18)式,在 强冲击波条件下,忽略冲击波波前压力 P_0 和内能 E_0 ,将 ρ/ρ_0 用h代替,得到

$$h = 4 + \frac{3Q}{E_{\rm k}}.\tag{19}$$

从(19)式可以看出,势能Q相对于热运动动能忽略 不计 $(3Q/E_k \ll 1)$ 时,单原子气体的压缩度最大值 为4. 在电离情况下, 总的粒子数目增加, 但(19)式 表明,压缩度和总的粒子数密度没有关系,因此总 粒子数目的增加并不会增加压缩度. 另一方面, 电 离度增加会导致用于电离的能量损耗增加,也就是 势能对总内能的相对贡献增加,因此原子在冲击压 缩下发生电离时, 会使气体变得更加容易压缩. 随 着原子最外层电子开始电离,到最外层电子全部电 离,这个过程用于电离的能量所占总内能的比例增 加,因此这个过程压缩度是增加的.在原子最外层 电子(K层电子)全部电离而次外层电子(M层电 子)还未开始电离时,随着冲击波强度的增加,在相 当一段范围内离子不再发生电离(因为次外层电子 电离能比最外层电子电离能大很多),势能Q保持 不变, 而温度升高成为内能增加的主要形式, 因此 Q/Ek会减小,从而导致压缩度降低.如果冲击波 强度足够大,能够导致次外层电子电离,这时随着 冲击波强度的进一步增加,次外层电子会像最外层 电子一样一个个剥落,用于电离的势能相对贡献又 增加,因此导致压缩度再一次增大.如果是重原子 气体,原子含有多个壳层,则随着各层电子的依次 电离,冲击压缩条件下的压缩度先增大再减小,然 后又增大再减小. 如果冲击压缩过后原子发生完全 电离,随着冲击波强度进一步增加,会导致温度急 剧上升, 粒子的热运动动能急剧增加, 而势能Q保 持不变,因此压缩度最后会减小.在冲击波强度非 常大的情况下,如果不考虑热辐射,根据(19)式,完 全电离气体的压缩度也是趋近于4.

3.4 考虑粒子间Coulomb作用的稀薄等 离子体

对于满足理想等离子体条件较弱的稀薄等离子体, 粒子之间的 Coulomb 相互作用相对于热运动能量虽然较小, 但不能忽视. 这时 Coulomb 相互作

用可以采用Debye-Hückel模型进行计算. Debye-Hückel模型假定所有带电粒子的势场都是球对称的,带电粒子之间只考虑Coulomb作用力,但仍然假定Coulomb作用能仍远小于粒子的热运动动能,因此有

$$(Ze)^2 n^{1/3} \ll kT$$

或者表示为

$$n \ll 3.4 \times 10^{20} (T/Z^2)^3,$$
 (20)

式中, 温度单位为 eV, 粒子数密度单位为 cm⁻³. 在 1 eV条件下, 取 Z = 1, 也就是粒子只电离一次, 则 $n \ll 3.4 \times 10^{20}$, 也就是粒子数密度小于固体密度 的十分之一便可以满足稀薄气体条件. 在处于热动 平衡的电离气体中, 带电粒子在其周围产生势场, 同时在其他粒子所产生的势场中运动. 根据泊松 方程有

$$\nabla^2 \phi(r) = 4\pi e \sum_i Z_i n_i(r), \qquad (21)$$

式中 $\phi(r)$ 表示r处的电势, $n_i(r)$ 是r处第i种粒子的数密度, Z_i 是第i种粒子的电荷数.第i种带电粒子的势能可以表示为

$$E_i = Z_i e\phi. \tag{22}$$

由于粒子满足 Boltzmann 统计规律 (稀薄电离气体 条件下, 电子和离子都可以看作经典气体), 粒子数 密度的空间分布为

$$n_i(r) = n_{i0} e^{-\frac{Z_i e\phi}{kT}} \approx n_{i0} \left(1 - \frac{Z_i e\phi}{kT}\right), \qquad (23)$$

式中*n_{i0}* 是电荷为*Z_i* 的粒子的平均数密度. (23) 式 后面约等号成立的条件是粒子Coulomb 作用能相 对于粒子的平均动能是小量. 由于满足电荷守恒, 把(23) 式代入泊松方程(21) 得到

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{\phi(r)}{\lambda_{\rm D}^2},\tag{24}$$

式中 $\lambda_{\rm D} = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{kT} \sum n_{i0} Z_i^2}$ 为Debye长度.求解泊 松方程(24)式得到 $\phi(r) = \frac{Z_i e}{r} e^{-\frac{r}{\lambda_{\rm D}}}.$ 在粒子中心附近有 $r \ll \lambda_{\rm D}$,因此有

$$\phi(r) = \frac{Z_i e}{r} - \frac{Z_i e}{\lambda_{\rm D}},\tag{25}$$

式中第一项为中心粒子本身所产生的势, 第二项 $\phi' = Z_i e / \lambda_D$ 是周围其他粒子在r处所形成的势.

在体积V中,等离子体的Coulomb相互作用能为 所有粒子相互作用势的一半,利用(22)式有

$$E_{\rm cb} = \frac{V}{2} \sum_{i} Z_i e n_{i,0} \phi'$$
$$= -\frac{VkT}{8\pi \lambda_{\rm D}^3}.$$
 (26)

根据热力学关系式 $E = -T^2 \frac{\partial (F/T)}{\partial T}$,自由能修正 项可以表示为

$$F_{\rm cb} = -\frac{VkT}{12\pi\lambda_{\rm D}^3}.$$
 (27)

根据热力学关系 $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$, Coulomb 作用对压强 的贡献为

$$P_{\rm cb} = -\frac{kT}{24\pi\lambda_{\rm D}^3} = \frac{1}{3}\frac{E_{\rm cb}}{V}.$$
 (28)

异性带电粒子存在吸引力作用,每个离子周围都有 大量的电子,所以Coulomb作用能以及压强都是负 值. Coulomb作用影响气体的状态主要体现在两 个方面,一个是减小气体的内能和压强,还有一个 效应是降低电离能,从而使得电离更加容易发生. Coulomb相互作用中的电子并不是完全自由的,由 于电子还在离子的势场中,其势能并不为0,而是负 值,因此把电子从原子或者离子中电离出来需要消 耗的电离能会下降. 电离能的减小可以表示为

$$\Delta I_n = 2Z_n e^3 \left(\frac{\pi}{kT}\right)^{1/2} \left(\sum n_n Z_n^2\right)^{1/2}$$
$$= \frac{Z_n e^2}{\lambda_D}.$$
(29)

在较低温度下, ΔI_n 相对于 kT 可以忽略不计, 但在 上百 eV 高温下, $\Delta I_n/I_n$ 可以达到 10%. 在密度较 高情况下, 考虑粒子之间的远程 Coulomb 作用, 压 强和内能会减小, 也会使得电子电离能下降, 从而 使电离更容易发生.

4 强简并等离子体

前面所讨论的电离气体,电子和离子都遵循经 典的Boltzmann统计,但只有在温度相当高或者密 度相当低的情形下,才能满足经典Boltzmann统计 条件.物质在高度压缩条件下,原子内电子高度简 并 ($n_e \lambda_e^3 \gg 1$),这时必须考虑电子的量子效应.对 于物质在高温高压条件下的物态性质,比较简洁方 便的处理方法是采用TF模型^[15].TF模型描述的 是电子对压强和内能的贡献,原子核对压强以及内 能的贡献可以采用理想气体状态方程描述,

$$P_{\rm a} = n_{\rm a} kT, \quad E_{\rm a} = \frac{3}{2} \frac{n_{\rm a}}{\rho} kT,$$
 (30)

式中, na 为原子核数密度.

电子对内能的贡献包括电子的动能、电子与其 他电子以及原子核之间的相互作用能.下面主要讨 论电子对系统压强以及内能的贡献.

4.1 费米简并态自由电子气体

自由电子在低密度或者温度较高情况下服从 经典的Boltzmann统计,但在温度较低或者密度较 高的情况下,由于电子处于简并状态,其量子态必 须要考虑.零温时,自由电子处于完全简并状态,在 dVdp相空间的量子数为 $4\pi p^2 dp dV/\hbar^3$,由于电子 有两个不同的自旋方向,因此在相空间内量子数还 需要乘以2.根据泡利不相容原理,每一个确定的 自旋方向的量子状态中只能有一个电子,假设体积 V中N个电子紧凑地占据了动量从0到 p_0 的量子 态,因此有关系式

$$N = V \int_0^{p_0} \frac{8\pi p^2 \,\mathrm{d}p}{\hbar^3} = \frac{8\pi p_0^3}{3\hbar^3} V, \qquad (31)$$

根据动量与动能的关系 $\varepsilon_0 = p_0^2/(2m_e)$,可以得到 电子的最大动能 ε_0 .

定义费米温度 $T_{\rm F} = \varepsilon_0/k$ 为

$$T_{\rm F} = \frac{\varepsilon_0}{k} = \frac{1}{8} \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{km_{\rm e}}.$$
 (32)

电子的简并程度也可以根据费米温度进行判断, 如果电子温度 $T \gg T_{\rm F}$,则电子处于弱简并态或 者非简并态,电子可以作为经典气体处理;如果 $T \ll T_{\rm F}$,则电子处于强简并状态,服从量子分布. 比较(1)和(32)式有 $\alpha \propto (T_{\rm F}/T)^{3/2}$,可见 $\alpha \ll 1$ 与 $T \gg T_{\rm F}$ 是等价关系,都表示电子处于弱简并状态; 而 $\alpha \gg 1$ 与 $T \ll T_{\rm F}$ 也是等价关系,表明电子处于 强简并状态.因此,(1)式和(32)式都可以评判电子 的简并程度,并且评判结果是一致的.

体积*V*中*N*个电子的动能为

$$E_{\rm k} = V \int_0^{p_0} \frac{p^2}{2m_{\rm e}} \frac{8\pi p^2 \,\mathrm{d}p}{\hbar^3} = \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2 N^{5/3}}{m_{\rm e} V^{3/2}}.$$
 (33)

根据热力学关系TdS = dE + PdV,零温下完全简并电子气体的压强为

$$P = -\frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{k}}}{\mathrm{d}V} = \frac{1}{20} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2 N^{5/3}}{m_{\mathrm{e}} V^{5/3}}.$$
 (34)

从(34)式可以看出,在极低温条件下,自由简并电子的压强正比于密度的5/3次方,而在超高温情况下,电子服从经典Boltzmann统计,这时可以采用理想气体状态方程描述,压强与密度的一次方成正比,这说明电子气体处于简并状态时更难压缩.高温压缩下原子中的电子并不是完全自由的,而是在原子核以及其他电子所形成的势场中运动,这时电子的行为可以使用TF模型进行描述.

4.2 TF 模型

单个原子中电子在原子核周围服从Fermi-Dirac分布,分布函数为

$$f(r,p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2}{1 + e^{\frac{E-\mu}{kT}}},$$
 (35)

式中, μ 是电子的化学势, E是电子的能量.在TF 模型中, 电子在原子核以及其他电子所产生的势场 中运动, 其能量主要包括动能以及在原子内的静电 势能, $E = p^2/(2m_e) - eU(r), U(r) 是 r 处的电势,$ p为电子的动量.利用电子的分布函数可以得到电 子数密度为

$$n(r) = \int_0^\infty 4\pi p^2 f(r,p) dp$$

= $\frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{p^2}{1 + e^{\frac{p^2}{2m_e} - eU(r) - \mu} kT}} dp.$ (36)

原子内电子总数等于核电荷数,即

$$Z = \int_{V} n(r) \mathrm{d}V, \qquad (37)$$

(37) 式称为电荷守恒条件,由此可得到化学势μ.

在电子数密度已知条件下,原子内的电势可以 通过泊松方程得到

$$\nabla^2 U(r) = 4\pi e n(r), \qquad (38)$$

(38)式就是TF方程.TF方程是二阶微分方程,对 其求解需要一定的边界条件.在原子中心附近,也 就是半径趋向于0时,由于电子均匀连续分布在原 子核周围,因此原子中心处的电势全部由原子核提 供,这时的边界条件可以表示为

$$U(r)|_{r \to 0} = -\frac{Ze}{r}.$$
 (39)

由于所有原子都是等价的,因此在原子与原子 交界的地方(即r = R处, R是原子半径,满足 $\frac{4\pi}{3}R^3 = \frac{V}{N}$),势能和场强的变化都是连续的,由 此可以得到另一个边界条件

$$\left. \frac{\mathrm{d}U(r)}{\mathrm{d}r} \right|_{r=R} = 0. \tag{40}$$

TF方程再加上两个边界条件可以封闭求解,从而 得到TF模型下原子中的电子分布.由于电子的分 布影响势场,而势场又会影响电子的分布,势场和 电子分布耦合在一起,因此TF方程的解析解难以 得到,一般采用数值计算或者近似方法求解.虽然 TF方程没有解析解,但TF方程的解具有普适性 质,只要温度和体积以*TZ*^{-4/3},*VZ*形式出现,则 压强、内能、比热容以*PZ*^{-10/3},*EZ*^{-7/3},*C_VZ*⁻¹ 的形式出现,这意味着只要知道某种元素的TF状 态方程,根据上面所得到的普适性质,可以得到任 意元素的TF状态方程.对于多种原子所组成的物 质,可以利用平均原子的概念得到其TF状态方程. 平均原子序数和平均原子量可以表示为

$$\overline{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i Z_i, \quad \overline{M} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i M_i, \qquad (41)$$

式中*x_i*是第*i*种原子数目所占总原子数目的百分比, *Z_i*和*M_i*分别为第*i*种原子的原子序数和原子量.

TF模型不区分电子是否处于束缚状态,因此 这也意味着物质的热力学性质和原子的壳层结构 没有任何关系,只和原子序数相关.从TF模型的 普适性也可以看出,在相同的密度条件下,随着温 度升高,物质的压强和内能是随着原子序数的增加 而单调增加的.由于不区分电子的壳层结构,温度 的升高只是改变原子中电子密度的重新分布,因此 电子势能的变化较缓慢,电子密度在原子体积中的 分布更趋于均匀.在温度非常高的情况下,也就是 电子温度远远大于费米温度 ($T \gg T_F$),这时电子 的简并性将被消除,等离子体从图2中的III区过 渡到I 区,这时的状态方程和完全电离理想气体状 态方程一样,压强和密度成正比.

4.3 改进的 TF 模型

简单的TF模型只考虑了电子之间的Coulomb 相互作用,而没有考虑交换相互作用.电子是费 米子,服从泡利不相容原理,其所引起的自旋平行 电子之间的相互作用在计算电子在原子核周围的 分布时需要考虑.Dirac^[16]于1930年引入交换能 对零温TF模型进行了修正,由此得到了Thomas-Fermi-Dirac (TFD)模型.Cowan和Ashkin^[17]进 一步将 TFD 模型推广到有限温度情况. TF 模型对 电子的能量只考虑了电子的动能、电子与原子核以 及其他电子相互作用势能, TFD 模型还考虑了电 子与所有自旋平行电子的交换能. 考虑交换能后电 子分布函数可以表示为

$$f(r,p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2}{1 + e^{\frac{p^2}{2m_e} - eU(r) - E_{ex} - \mu}}, \quad (42)$$

式中 E_{ex} 是自由电子的交换能.由Bloch^[18]估算得 到的交换能表示为

$$E_{\rm ex} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2 n^{4/3},\tag{43}$$

如果 $E_{ex} \sim kT$ 或者 $E_{ex} \gg kT$,则电子交换能对 TF 模型的修正非常明显,而在 $E_{ex} \ll kT$ 时,电 子交换能可以忽略,这时温度需要满足的条件为 $T \gg 1.37 \times 10^{-15} n^{4/3}$.当物质处于固体密度时, 温度需要几十甚至上百 eV,电子交换项的影响才 可以忽略不计.与TF 模型结果进行比较,TFD 模 型的压强在低温下 (几十 eV 以下)比TF 模型要低, 随着温度的升高,两者差别越来越小,最后会重合 在一起.McCarthy^[19] 采用不同模型进行计算给 出了铅在不同温度下压强随密度的变化,如图 3 所 示^[19].可以看出,零温 (kT = 0 eV)时,采用TFD 模型得到的压强明显要比TF 模型得到的压强低, 10 eV 时两者差别减小,在100 eV 时已基本重合在 一起.



图 3 铅在 100, 10 和 0 eV 下的压强曲线: TF 结果、TFD 结果以及 TFK 结果比较^[19]

Fig. 3. Pressure profile of lead at the temperature of 100, 10 and 0 eV, the solid, dotted and dashed lines are the results of TF, TFD and TFK models, respectively^[19].

TFD模型虽然引入了交换修正,但并没有考虑电子的量子效应. 1957年,Kirzhnits^[20]将电子分布函数展开,在Thomas-Fermi模型中同时引

入交换修正和量子修正,形成了Thomas-Fermi-Kirzhnits (TFK) 理论.TFK模型引入的修正项和 TF模型一样具有普适性,对于TF模型有

$$\begin{cases}
\frac{P_{\rm TF}}{Z^{10/3}} = f\left(VZ, \frac{T}{Z^{4/3}}\right), \\
\frac{E_{\rm TF}}{Z^{7/3}} = g\left(VZ, \frac{T}{Z^{4/3}}\right).
\end{cases}$$
(44)

TFK 模型对 TF 模型的修正项和 TF 模型的普适变 化关系有所不同, 其修正项可以表示为^[21]

$$\begin{cases} \frac{\delta P}{Z^{8/3}} = f_1 \left(VZ, \frac{T}{Z^{4/3}} \right), \\ \frac{\delta E_{\rm TF}}{Z^{5/3}} = g_1 \left(VZ, \frac{T}{Z^{4/3}} \right). \end{cases}$$
(45)

McCarthy^[19] 详细地列出了较大温度(*TZ*^{-4/3})和体积范围内(*VZ*)压强和能量的计算结果.在计算精度要求不是很高的情况下,TFK方法的解析拟合表达式^[12,22]可以为高能量密度条件下的流体模拟提供简单的状态方程.

从图3可以看出,在100 eV的高温时,三种模型(TF,TFD,TFK)基本重合在一起;10 eV时, TF模型结果稍微偏高,但在零温且密度较低时, TF模型压强明显偏大,而TFD模型和TFK模型 由于考虑了交换修正以及量子效应修正,比TF模型要精确.

TF模型把所有电子作为准自由电子处理, 但实际上靠近原子核的电子受到原子核强烈的 Coulomb作用,仍处于束缚态,具有壳层结构.靠 近原子核内层电子处于束缚状态,遵从量子力学规 律,而较外层的电子由于热电离或者压致电离较容 易受激发成为自由电子,因此将原子内的电子分 成束缚电子和自由电子两部分来处理更接近实际 情况.考虑壳层结构修正的TFS (Thomas-Fermi shell)方法^[23]就是基于电子分成两部分的设想而 改进的TF模型.

将原子体积分为两个区域:内层靠近原子核 是电子密度较高的束缚区域;外层是密度较低的 自由电子区域.外层可以采用TF模型方法处理, 而内层束缚态可以采用Wenzel-Kramers-Brillouin 近似处理.TFL方法把束缚电子看成准自由电子, 虽然考虑了内层束缚电子但并不求解薛定谔方 程.Zink^[23]分别使用TFL(Thomas-Fermi like)方 法和TFS方法计算了铁的压强,如图4所示.壳层 修正在低温低密度条件下起作用,在高温或者高密 度条件下,两者差不多完全重合.在低温低密度时, TFS结果反映了电子的凝聚现象,即∂p/∂ρ较小, 因为一些束缚态能级处于空缺状态,外层自由电子 较容易重新回到束缚态.当密度增加到一定程度 时,束缚态能级充满电子,随着压缩继续进行,将会 出现压致电离,这时压强会突然升高.于是,这种 电子凝聚和压致电离交替现象发生在TFS结果中. Lee和Thorsos^[24]对TFS方法进行了改进,认为有 些电子可能处于自由态和束缚态之间的共振状态, 将电子分成自由电子以及束缚电子和共振态电子 三项,提出了TFSR方法.他们对Z = 5到Z = 30的各种元素进行了计算,结果如图5^[24]所示.可以 看出,压强随Z呈现周期性变化,这和TF模型压 强随原子序数Z单调上升有明显区别.



图 4 铁在 7.7 和 770 eV 下,不同密度时的压强,图中分 别给出了 TF 模型、TFL 模型以及 TFS 模型结果^[23] Fig. 4. Pressure profile of iron with different density at the temperature of 7.7 and 770 eV, the solid, dashed and dashed-dotted lines are the results of TF, TFL and TFS models, respectively^[23].

平均原子 (average atom, AA) 模型^[25-27]也可用于高温下计算等离子体中的电子结构. AA 模型不区分离子的不同组态, 而是把等离子体中所有离子等效成一个平均原子. 在这个原子中, 电子按照 Fermi-Dirac 统计规律排布在各个单电子轨道上, 忽略了电子之间不同的耦合方式所带来的差异. AA 模型电子轨道类似于氢原子轨道, 轨道上的电子分布呈现出壳层结构. 这是 AA 模型和 TF 模型的主要区别, 也是其在低温低密度下具有更高精度的原因. AA 模型发展至今已有许多改进, 比如不可分辨的跃迁系模型^[28,29], 超级跃迁系模型^[30,31], 细致谱模型^[32]等, 这些模型对电子壳层结构考虑

得越精细,所计算的状态方程越精确,但所需要的 计算量也越大.



图 5 不同温度及电子数密度下 TF 模型和 TFSR 模型压 强和原子序数的关系^[24]

Fig. 5. The relations of pressure and atomic number at different density and different temperature, the dotted and solid lines are the results of TFSR and TF models, respectively ^[24].

5 强耦合等离子体

前面所介绍的模型都是基于单原子假设, 即离 子之间的相互作用能相对于离子的动能可以忽略 不计, 物质的性质可简化为求单个原子的性质. 当 物质处于密度较高, 而温度并不是特别高的温稠 密或者热稠密状态时, 满足 $\Gamma_{\rm D} \sim 1$ 或者 $\Gamma_{\rm D} \gg 1$, $\alpha \sim 1$, 即离子间的耦合较强, 电子处于部分电离部 分简并态, 这时使用单原子的性质来推导物质的宏 观性质将会带来较大误差.

把强耦合等离子体分为电子和离子两部分进行描述.对于电子部分的描述,可以采用TF模型、AA模型、无轨道(orbital-free,OF)模型以及量子力学理论.离子间相互作用可采用超网链(hypernetted-chain,HNC)模型^[33-35]、蒙特卡罗(MC)方法以及MD方法进行描述.结合电子的描述模型以及离子相互作用模型,涌现了一大批计算高温稠密物质物态性质的模型方法:Ofer等^[36]采用TF模型来描述电子结构,离子间相互作用采用HNC近似来处理.Furukawa和Nishihara^[37]采用AA模型并考虑量子修正的HNC近似处理

离子相互作用. Zérah等^[38-41]采用TF模型计算 电子密度空间分布,采用 MD 来描述离子间相互作 用,提出了TFMD模型. Dharma-wardana和Francois^[42]在密度泛函框架下通过Kohn-Sham方程处 理电子问题,然后采用HNC近似来描述高温稠密 等离子体; Dharma-wardana 和 Murillo^[43] 采用双 温模型解决高温稠密物质中的离子间相互作用 问题. Zérah等^[44,45]结合无轨道密度泛函理论和 MD方法,发展了无轨道分子动力学方法(OFMD). 侯永等^[46,47]结合考虑能级展宽效应的AA模型和 MD方法提出了AAMD模型. Car和Parrinello^[14] 结合密度泛函理论和MD方法,提出了第一性原理 分子动力学方法(CPMD). Dai等^[48-50]基于量子 分子动力学方法,考虑了高温下电子碰撞离子对离 子位置所形成的涨落,发展了能描述从低温凝聚 态到高温理想等离子体的量子 Langevin 分子动力 学方法 (QLMD). 前面几种基于 TF 模型、OF 模型、 AA模型的半经验方法,适用于特定的温度以及密 度条件, 而基于第一性原理的QMD, 以及基于路 径积分的蒙特卡罗(PIMC)方法^[51] 被认为是比较 精确的模型. 但它们所需计算量非常巨大, 尤其是 PIMC方法, 计算量随着电子个数急剧增加, 其应 用受限于电子数很少的低Z原子.由于计算量大, QMD方法所能给出的状态方程数据点较少,所以 一般被用来作为评判其他半经验方法是否适用的 基准 [52-54].

随着计算方法和超级计算机的发展,分子动力 学方法得到了迅速发展,分子动力学方法可以有效 地描述离子之间的相互作用,但前提是需要离子之 间相互作用势.下面分别介绍使用经验或者半经验 势的经典分子动力学方法和利用量子力学原理直 接计算相互作用势的量子分子动力学方法.

5.1 经典分子动力学方法

MD方法是一种用来计算经典多体体系平衡 和传递性质的方法,其目的是模拟系统的微观细致 动力学行为.在分子动力学方法中,忽略原子核运 动的量子效应,原子核的运动满足经典力学的牛顿 定律.当体系中所有粒子上的作用力已知时,便可 以通过牛顿运动方程得到系统中所有粒子的运动 轨迹,再通过统计平均得到该系统的宏观热力学参 数.由于粒子在势场中运动,其受力等于势函数的 空间导数,因此,从经典力学出发,求解原子间联立 牛顿运动方程的分子动力学方法主要包括两个问 题:一是粒子相互作用势函数的选取,二是积分牛顿运动方程的求解.

对于一个含有N个粒子的系统,每个粒子 的坐标、速度、动量以及受力可以分别表示 为 $r_i(t), v_i(t), p_i(t), f(r_i, t)$,系统的哈密顿量可以 表示为

$$\hat{H} = \sum_{i} \frac{p_i^2}{2m} + U(r^N),$$
(46)

式中第一项是系统动能,第二项 $U(r^N)$ 为系统势能 函数, $r^N = (r_1, r_2, \cdots, r_N)$ 代表N个原子的坐标. 哈密顿方程可以表示为

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial\hat{H}}{\partial r_i}, \quad \frac{\mathrm{d}r_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\hat{H}}{\partial p_i}.$$
(47)

把哈密顿方程代入牛顿方程 $m_i \ddot{r}_i = \dot{p}_i$,得到粒子的牛顿运动方程为

$$m_i \ddot{r}_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i}.$$
(48)

(48) 式说明, 离子运动所受到的力由离子所处的势场所决定. 已知离子所处的势场, 通过(48) 式加上初始条件以及周期性边界条件, 可以进行数值求解, 从而得到离子的运动轨迹, 进而得到各种宏观物理量. 根据统计物理思想, 系统经过足够长的时间之后会处于平衡状态, 从而表征系统宏观性质的物理量 *A* 可以通过时间平均得到

$$\bar{A}(t) = \frac{1}{t} \int_0^t A(r^N(t')) \,\mathrm{d}t'.$$
 (49)

在时间足够长、系统达到平衡态后,有

$$\bar{A} = \lim_{t \to \infty} \bar{A}(t). \tag{50}$$

分子动力学方法的实质是利用计算机对系统中所 有粒子的牛顿运动方程进行数值求解,得到粒子 坐标、速度等动力学量随时间变化的函数,然后 通过统计平均求得表征系统宏观性质的物理量. 因此分子动力学计算过程可分为下面三个步骤: 首先将牛顿方程 $m\ddot{r}_i(t) = -\frac{\partial U}{\partial r_i}$ 进行离散化,求 解各个粒子在 $t + \Delta t$ 的坐标;接下来是计算不同 时刻 $(t + \Delta t, t + 2\Delta t, \dots, t + l\Delta t)$ 的某个物理量 $A(r_1(t + \Delta t), r_2(t + \Delta t), \dots, r_N(t + \Delta t))$;最后对 各个物理量求平均值:

$$\langle A \rangle = \lim_{L \to \infty} \frac{1}{L} \sum_{l=1}^{L} A(r_1(l\Delta t), r_2(l\Delta t), \cdots, r_N(l\Delta t)).$$

经典分子动力学采用的是经验势或者半经验势,相互作用势不需要另外求解,因此计算速度较快,能够计算的粒子数量也较大,可以达到千万

个原子量级.常用的经验势函数有Lennard-Jones 势函数^[55],Morse势函数^[56],Born和Mayer^[57]提 出的描述离子晶体中离子之间相互作用的Born-Mayer势.至今为止,已经有各种各样的势函数形 式被提出,这些势函数只考虑两个原子之间的相互 作用,仅和两个原子位置坐标相关,在许多无机化 合物中可以有效使用,但对于金属以及共价键结合 的有机分子,不能给出精确的结果.在20世纪80 年代初,各种考虑了多体相互作用的新势函数被相 继提出.Daw和Baskes^[58]基于密度泛函理论提出 了嵌入原子模型(EAM);Finnis和Sinclair^[59]根据 密度函数二次矩理论提出了形式上与EAM基本相 同的经验F-S模型.Abell^[60]在1985年提出了一种 Morse 形式的多原子间相互作用势模型,比传统的 二体势和三体势模型更加精确.

传统势函数对处于常温常压下的物质可以给 出很好的描述,而对处于高温等离子体状态时的物 质则存在较大误差.一些描述电子结构的半经验方 法:比如TF模型、AA模型、OF模型等能够在高温 下较精确地描述离子运动的势场.结合这些半经验 方法和分子动力学方法便可得到描述高温稠密物 质性质的模型:比如TFMD模型^[38,41]、AAMD模 型^[46,47]以及OFMD模型^[44,45].但由于TF模型、 AA模型以及OF模型的假设都是基于高温的情况, 因此这些模型只能在高温下描述电子结构,在低温 情况下会带来一定的误差.

5.2 第一性原理分子动力学方法

第一性原理分子动力学方法是基于密度泛函 理论计算原子间相互作用势的一种量子分子动力 学方法. 1985年, Car和Parrinello^[14] 把密度泛函 理论应用到分子动力学中,提出了第一原理分子动 力学方法 (*ab initio* molecular dynamics). 该方法 极大地推动了计算机模拟低温 ($T \leq 10 \text{ eV}$)下物态 性质的发展,已成为计算机模拟最先进和最重要的 方法之一. 由于不需要对离子间势函数做任何经验 假设,而是直接采用密度泛函理论求解离子间的相 互作用势,因此该方法具有非常强的普适性,并得 到了非常广泛的应用^[61-67].

在第一性原理分子动力学中,原子核间的相 互作用势*U*(*r*)由密度泛函理论进行计算,整个分 子动力学过程可分为三步:第一步,对于给定的 原子核坐标*r_i*,求解Kohn-Sham方程^[68]得到粒子 数密度分布,进而得到相互作用势;第二步,计算 每个原子核受到的力; 第三步, 求解牛顿运动方程 $m_i \ddot{r}_i = -\nabla_{r_i} U(r_i).$

密度泛函理论基于绝热近似, 在求解薛定谔方 程时,电子和原子核的坐标同时出现在电子和原子 核相互作用项中,直接求解难度非常大.由于原子 核质量远大于电子质量,原子核的运动速度相对电 子的运动速度非常小. 在考虑电子的运动时, 可以 认为电子绝热于原子核的运动;在考虑原子核运动 时,电子可以及时调整空间分布来适应原子核的 运动,这就是绝热近似或称Born-Oppenheimer近 似[69]. 通过绝热近似, 求解多粒子体系薛定谔方程 可以简化为分别求解电子运动和原子核运动的问 题. 密度泛函理论的基本思想是将原子、分子和固 体的基态物理性质用粒子密度函数来描述. 密度泛 函理论的基础是 Hohenberg 和 Kohn 关于非均匀电 子气体理论的 Hohenberg-Kohn 定理^[70]. 粒子数密 度函数是确定多粒子系统基态物理性质的基本变 量,要确定系统基态物理性质需要三个确定量:粒 子数密度函数、动能泛函、交换关联能泛函. 粒子 数密度函数和动能泛函可以采用 Kohn-Sham 方程 进行求解; 而交换关联能泛函一般采用局域密度近 似^[71]和广义梯度近似^[72]得到.

原则上,量子分子动力学方法可以描述任意条 件下物质的物态性质,但第一性原理分子动力学的 应用范围一直局限于温度较低的区域(10 eV以下), 主要有以下原因: 第一是在高温条件下需要非常大 的计算量; 第二是大部分第一性原理程序为了减少 计算量都是基于赝势实现的, 而在高温高压下对赝 势的标准和构造要求较高; 第三是高温状态难以达 到热平衡, 计算过程中难以保证收敛性^[73]. 当温度 较高时,许多电子成为非局域电子或自由电子,相 对于离子运动的时间尺度,电子运动的时间尺度非 常小,因此在每一分子动力学时间步中电子与离子 发生了多次碰撞. 在温度升高时, 自由电子增多, 电子的运动速度增快,与离子碰撞次数也增多,这 时碰撞引起离子位置的涨落是不可忽略的, Born-Oppenheimer 近似也不再成立. 传统的第一性原理 分子动力学方法基于Born-Oppenheimer 近似,并 没有考虑离子位置的涨落,因此在高温下的计算不 可避免地带来一些问题. Dai 等^[48-50] 对电子与离 子在高温下的碰撞作用采用类似布朗运动的思想 来处理,引入离子-电子碰撞项,利用Langevin方 程描述离子运动,取得了很好的效果,并将第一性 原理分子动力学方法拓展到了理想等离子体、高能 量密度物理区域,填补了低温凝聚态与高温稠密状态之间的空白.

第一性原理分子动力学方法和其改进方法虽 然能够在很大密度以及温度范围内精确地得到物 质的状态参数,但由于其计算的复杂性以及所耗 计算机时巨大,在精确度要求不是特别高的流体 模拟中不如一些经验或者半经验的模型简单方便. 一些全局状态方程就是在不同温度密度区域结合 各类实验结果、理论结果再采用插值方法获得的, 比如 More 等^[74]所提出的 QEOS (quotidian equation of state),以及美国洛斯阿拉莫斯国家实验室 的 SESAME 数据库^[75].

5.3 全局状态方程

高能量密度条件下的流体动力学过程涉及 非常宽泛的物态范围,比如惯性约束聚变中所 涉及的温度范围为10⁻³—10⁴ eV、密度范围为 10⁻³—10² g/cm³,因此在流体动力学模拟中需 要全局状态方程. 全局状态方程就是在非常大 的密度和温度范围内描述压强 $P(\rho, T)$ 和内能 *E*(ρ,*T*). 尽管量子分子动力学方法原则上可以 对任意状态的物质提供统一的描述, 但实际上, 目 前还没有哪个模型能够覆盖所有区域和所有物 质,从而不能满足流体动力学模拟的需求.在不 同区域采用不同的近似模型,并在这些区域间进 行光滑的插值,从而构筑全局状态方程模型是目 前所采用的主要方法. 目前已有一些大范围的状 态方程(EOS) 模型, 比如Bushman和Fortov^[76], Godval和Sikka^[77], Basko^[78]所提出的各种模型 以及 More 等^[74] 所提出的 QEOS 模型.还有一些 是以表格形式给出的,比如SESAME 数据库^[75]. SESAME数据库的状态方程数据是在不同温度密 度区域结合各类实验、理论结果采用插值方法获得 的. SESAME 数据库和 QEOS 模型使用比较广泛, 它们也是很多文献进行状态方程数据分析和比对 的重要参考.

QEOS把自由能分为电子项、离子项以及半经验的束缚修正项,表示如下:

 $F(\rho, T_{\rm e}, T_{\rm i}) = F_{\rm e}(\rho, T_{\rm e}) + F_{\rm i}(\rho, T_{\rm i}) + F_{\rm b}(\rho).$ (51)

对于电子项的贡献 *F*_e,可采用 TF 模型进行计算; 对于离子项的贡献 *F*_i,在固体中把热离子当作声子 气体处理,采用玻色-爱因斯坦统计进行计算,流体 中则采用 Cowan 模型处理.半经验的束缚项自由 能不依赖于温度, 可表示为

$$F_{\rm b}(\rho) = E_0 \left(1 - \exp\left\{ b \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3} \right] \right\} \right), \quad (52)$$

式中 E_0 和b是两个经验参数,它们满足以下两个关系式:第一个是在常温和固体密度条件下,总压强为0;第二个是需要知道物质的体积模量以及物质的初始密度,通过压强和自由能的热力学关系式再联立(51)式可以得到压强和两个经验参数的关系,再通过 $B = \rho_0 (\partial P / \partial \rho)_{\rho_0}$ 在已知体积模量B以及初始密度 ρ_0 的条件下可以得到另一个关于 E_0 和b的关系式.利用这两个关系式可求得两个经验参数 E_0 和b的值.

QEOS模型在国际上得到了比较广泛的使用, 很多辐射流体力学程序使用QEOS模型的计算 结果作为状态方程参数,QEOS有可以免费获得 的计算程序^[79]. Atzeni和Meyer-ter-Vehn^[80]将铝 的Hugoniot曲线的理论计算结果与实验结果进 行了比较,如图6所示.可以看出,QEOS结果和 SESAME结果在10⁴ GPa以下与实验所得到的数 据^[81-84]比较接近.在10⁴ GPa以上时,两者之间 有一定的差别,但总体上和实验数据符合较好,这 说明QEOS和SESAME都能给出较精确的状态方 程参数.



图 6 铝的 Hugoniot 曲线^[80],图中给出了QEOS结果^[74],SESAME 结果^[75]以及一些实验结果^[81-84] Fig. 6. Hugoniot curves of aluminum^[80], the black solid line and red dashed line are the results of QEOS and SESAME, respectively. The dots in figure are experimental results^[81-84].

图 7^[85]给出了温度为5和30 eV时不同密度 下Al 等离子体的状态方程. 图中比较了TF模型^[86],QEOS模型^[74],SESAME数据库^[75],NPA 模型^[87]以及AAMD模型^[88]结果.NPA (neutral pseudo atom)模型^[87]采用密度泛函理论处理电 子结构,采用HNC 近似描述离子间相互作用.从 图7可以看出,30 eV时所有模型结果的符合度比 5 eV时好.温度较高时,一些基于高温条件的半经 验模型,比如TF模型以及AAMD模型,也可以得 到比较精确的结果.从图7还可以看出,在5 eV时 TF模型以及AAMD模型所得到的结果在较高密 度条件下明显要比NPA模型结果、QMD结果以及 SESAME数据库结果高.





Fig. 7. The EOS of aluminium under the temperature of 5 and 30 eV ^[85], the solid lines with different marks are the results of TF ^[86], QEOS ^[74], SESAME ^[75], NPA ^[87] and AAMD ^[88] models.

图 8^[89] 给 出 了 TFMD 模 型^[90]、 OFMD 模 型^[73]、AAMD 模型^[88]、QMD 模型、QLMD 模型^[50] 以及SESAME 数据库^[75]在不同温度下铁的Hugoniot曲线.由于高温下QMD模型不容易收敛,因 此没有给出高温下QMD的结果.从图8可以看出, 在高温段(100 eV以上), TFMD, AAMD, OFMD 以及QLMD四个模型和SESAME数据库符合得非 常好,这说明四个MD模型在高温下都能较精确 地给出铁的状态方程,但在低温下,TFMD模型和 OFMD模型结果明显要比其他几个模型要高.相 对前两个模型, AAMD模型能在更低的温度下给 出精确结果. 这三种半经验模型结果在低温下比量 子分子动力学结果要高,这说明了低温下使用半经 验模型的局限性. 温度较低时, 电子交换、关联作用 需要考虑^[91],而 TFMD 方法在计算电子压强时没 有考虑交换、关联作用所产生的负压强对总压强的 贡献,所以TFMD 在低温区给出的压强偏高. AA 模型虽然考虑了电子的壳层结构,但也只是简单的 结构近似,因此低温时AAMD的精确度也会下降, 这时只有基于密度泛函理论的量子分子动力学模 型才能给出较精确的结果. 在 0.1 eV 的低温下, 电

子的自旋效应不能被忽视,考虑了量子自旋效应的 QLMD模型结果比未考虑量子自旋效应的结果要 稍微高一些,与SESAME数据库结果更接近.



图 8 不同温度下铁的 Hugoniot 曲线^[89],图中分别 给出了考虑了交换作用的 TFMD 模型^[90]、AAMD 模 型^[88]、OFMD 模型^[73]、QMD 模型以及 QLMD^[50] 结 果和 SESAME 数据库^[75] 结果

Fig. 8. The Hugoniot curve of iron at different temperatures ^[89], the results of TFMD ^[90], AAMD ^[88], OFMD ^[73], QMD, QLMD ^[50] and SESAME ^[75] models are presented, respectively.

图 9^[89]针对铁的Hugoniot曲线给出了TFD 模型^[90]、VAAQP模型^[92] (variational-averageatom-in-quantum-plasmas, 基于平均原子模型近 似)、QEOS 模型、QLMD 模型^[50] 以及 SESAME 数 据库和各种实验结果^[81,93,94]的比对.由于冲击压 缩实验中一些物理量的测量比较困难,实验结果有 较大的不确定性,因此各类实验点的数据比较分 散. 从图9可以看出, 不同的理论模型给出的结果 也存在一定差异,尤其压强在10 Mbar以下、固体 密度在2.5倍以下的温稠密物质区域,差别非常明 显. 在此区域, TFD模型以及VAAQP模型结果偏 大. QEOS模型、QLMD模型以及SESAME数据库 结果与俄罗斯的 Rusbank 数据库 [93] 的结果十分接 近. 在高压高密度情况下, 各种模型虽然有一定的 差异,但总体而言与实验结果符合较好.这说明在 高温情况下,各种半经验的统计模型也能给出比较 精确的结果.



图 9 铁的 Hugoniot 线的实验和理论结果的对比 ^[89] Fig. 9. The Hugoniot curve of iron ^[89], the lines are the results of various theoretical models and the dots are the experimental results.

6 结 语

本文根据离子耦合系数以及电子简并度参数 在温度密度平面内把等离子体状态划分为四个区 域,对四个区域内等离子体的状态方程及其热力学 性质进行了简要总结.在完全电离等离子体区域, 温度非常高,原子完全电离,粒子之间相互作用非 常小,电子和离子都可以采用理想气体状态方程描 述.在部分电离弱耦合等离子体区域,部分电子电 离,粒子之间相互作用相对较小,状态方程可以采 用 Saha 方程求解,考虑粒子之间长程 Coulomb 相 互作用后可采用 Debye-Hückel 方程得到.在强简 并等离子体区域,原子核之间的相互作用由于周围 电子的屏蔽可以忽略,原子核可采用理想气体状态 方程描述, 电子采用 TF 模型可以得到较精确的结 果,一些改进型的TF模型可以把TF模型拓宽到 更低温度和更低密度. 在强耦合等离子体区域, 温 度不是很高,密度在物质固体密度附近,此时物质 处于温稠或者热稠等离子体区域. 当等离子体处 于前面三个区域时,都有较准确的方法描述等离子 体的状态方程,但等离子体处于温稠以及热稠区域 时,还没有较完善的理论进行统一的描述.量子分 子动力学虽然原则上能够统一描述此区域物质的 性质,但由于计算量大、高温不收敛等缺点,其使用 也受到一定的限制.一些改进的量子分子动力学方 法比如QLMD,虽然明显拓宽了量子分子动力学方 法的使用范围,但其使用条件以及准确性仍需要进 一步验证确认,而且其计算量过大,需要经过大量 的计算和累计才能得到较密集的状态方程插值表, 以满足流体动力学过程模拟的需要.一些半经验 分子动力学方法,比如TFMD, AAMD, OFMD 等, 计算量虽小,但在低温下的计算结果误差较大.可 见,发展描述温稠和热稠区域的先进理论模型十分 必要. 另一方面, 流体动力学模拟所使用的状态方 程需要兼顾计算量和精度. 状态方程计算方法过于 复杂, 计算量太大, 满足不了流体动力学模拟的需 要: 而状态方程参数精确度太低, 也会对流体动力 学模拟结果的可靠性产生较大影响.因此,采用不 同的简单模型在不同密度和温度区域进行插值,不 失为一种快速获得等离子体状态方程的好方法.

参考文献

- Fortov V E 2016 Extreme States of Matter (Berlin: Springer) p9
- [2] Xu J A, Mao H K, Bell P M 1986 Science 232 1404
- [3] Ming L C, Bassett W A 1974 Rev. Sci. Instrum. 45 1115
- [4] Nellis W J 2006 Rep. Prog. Phys. 69 1479
- [5] Qian X S 2007 Lectures on Physics (Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press) (in Chinese) [钱学森 2007 物理力学讲义 (上海: 上海交通大学出版社)]
- [6] Fortov V E 2007 Phys. Uspek. 50 333
- [7] Lindl J D, Amendt P, Berger R L, Glendinning S G, Glenzer S H, Haan S W, Kauffman R L, Landen O L, Suter L J 2004 Phys. Plasmas 11 339
- [8] Saha M N, Srivastava B N 1965 A Treatise on Heat (Allahabad: The India Press)
- [9] Debye P, Hückel E 1923 Physik Z 24 185
- [10] Thomas L H 1927 Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 542
- [11] Fermi E 1928 Z. Phys. 48 73

- [12] Xu X S, Zhang W X 1986 Theory Guide of Practical Equations of State (Beijing: Science Press) (in Chinese)
 [徐锡申,张万箱 1986 实用物态方程理论导引 (北京:科学 出版社)]
- [13] Feynman R P, Metropolis N, Teller E 1949 *Phys. Rev.* 75 1561
- [14] Car R, Parrinello M 1985 Phys. Rev. Lett. 55 2471
- [15]~ Letter R 1955 Phys.~Rev. 99 1854
- [16] Dirac P A M 1930 Proc. Camb. Phil. Soc. 26 376
- [17] Cowan R D, Ashkin J 1957 Phys. Rev. 105 144
- [18] Bloch F 1929 Zeits. F Phys. 57 545
- [19] McCarthy S L 1965 Lawrence Livermore Laboratory Report UCRL-14364
- [20] Kirzhnits D A 1957 Sov. Phys. JETP 5 64
- [21] Tang W H, Zhang R Q 2008 Introduction to the Theory and Compution of Equations of State (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [汤文辉, 张若棋 2008 物态 方程理论及计算概论 (北京: 高等教育出版社)]
- [22] Bell A R 1980 Rutherford and Appleton Laboratories Report RL-80-091
- [23] Zink J W 1968 Phys. Rev. 176 279
- [24] Lee C M, Thorsos B I 1978 Phys. Rev. A 17 2073
- [25] Rozsnyai B F 1972 Phys. Rev. A 5 1137
- [26] Rozsnyai B F 1982 J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 27 211
- [27] Rozsnyai B F, Lamoureux M 1990 J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 43 381
- [28] Bauche-Arnoult C, Bauche J, Klapisch 1978 M. J. Opt. Soc. Am. 68 1136
- [29] Bauche-Arnoult C, Bauche J, Klapisch M 1979 Phys. Rew. A 20 2424
- [30] Bar-Shalom A, Oreg J, Goldstein W H, Shvart D, Zigler A 1989 Phys. Rev. A 40 3183
- [31] Oreg J, Goldstein W H, Bar-Shalom A, Klapisch M 1990
 J. Comput. Phys. 91 460
- [32] Iglesias C A, Rogers F J, Wilson B G 1987 Astrophys. J. 322 45
- [33] Kurten K E, Ristig M L, Clark J W 1977 Lett. Al Nuovo Cimento 20 313
- [34] Kang H S, Ree F H 1998 Phys. Rev. E 57 5988
- [35] Rose D V, Genoni T C, Welch D R, Clark R E, Campbell R B, Mehlhorn T A, Flicker D G 2009 *Phys. Plasams* 16 102105
- [36] Dror O, Nardi E, Rosenfeld Y 1988 Phys. Rev. A 38 5801
- [37] Furukawa H, Nishihara K 1992 Phys. Rev. A 46 6596
- [38] Zérah G, Clérouin J G, Pollock E L 1992 Phys. Rev. Lett. 69 446
- [39] Clérouin J G, Pollock E L, Zérah G 1992 Phys. Rev. A 46 5130
- [40] Flavien L, Gilles Z 2006 Phys. Rev. E 73 016403
- [41] Danel J F, Kazandjian L, Zérah G 2006 Phys. Plasmas 13 092701
- [42] Dharma-wardana M W C, Francois P 1982 Phys. Rev. A 26 2096
- [43] Dharma-wardana M W C, Murillo M S 2008 Phys. Rev. E 77 026401

- [44] Danel J F, Kazandjian L, Zérah G 2009 Phys. Rev. E 79 066408
- [45] Horner D A, Lambert F, Kress J D, Collins L A 2009 *Phys. Rev. B* 80 024305
- [46] Hou Y, Jin F T, Yuan J M 2006 Phys. Plasmas 13 093301
- [47] Hou Y, Jin F T, Yuan J M 2007 J Phys.: Condens. Matter 19 425204
- [48] Dai J, Yuan J 2009 Europhys. Lett. 88 20001
- [49] Dai J, Hou Y, Yuan J 2010 Phys. Rev. Lett. 104 245001
- [50] Dai J, Hou Y, Yuan J 2010 Astrophys. J. **721** 1158
- [51] Militzer B 2009 Phys. Rev. B 79 155105
- [52] Wunsch K, Vorberger J, Gericke D O 2009 Phys. Rev. E 79 010201
- [53] Gericke D O, Wunsch K, Grinenko A, Vorberger J 2010 *J. Phys.: Conf. Ser.* **220** 012001
- [54] Peyrusse O, Mazevet S, Recoules V, Dorchies F, Harmand M, Levy A, Fuchs J, Mancic A, Nakatsutsumi M, Renaudin P, Audebert P 2009 CP, Atomic Processes in Plasmas 1161 200
- [55] Frenkel D, Smit B 1996 Understanding Molecular Simulation (San Diego: Acedemic Press)
- [56] Morse P M 1929 Phys. Rev. **34** 57
- [57] Born M, Mayer J E 1931 Z. Phys. **75** 1
- [58] Daw M S, Baskes M I 1983 Phys. Rev. Lett. 50 1285
- [59] Finnis M W, Sinclair J E 1984 Philosophic Magazine A 50 45
- [60] Abell G C 1985 Phys. Rev. B **31** 6184
- [61] Collins L, Kwon I, Kress J, Troullier N, Lynch D 1995 *Phys. Rev. E* 52 6202
- [62] Desjarlais M P, Kress J D, Collins L A 2002 Phys. Rev. E 66 025401
- [63] Mazevet S, Clérouin J, Recoules V, Anglade P M, Zérah G 2005 Phys. Rev. Lett. 95 085002
- [64] Mazevet S, Desjarlais M P, Collins L A, Kress D, Magee N H 2005 Phys. Rev. E 71 016409
- [65] Clérouin J, Noiret P 2008 Phys. Rev. B 78 224203
- [66] Holst B, Redmer R 2008 Phys. Rev. B 77 184201
- [67] Mazevet S, Zérah G 2008 Phys. Rev. Lett. 101 155001
- [68] Kohn K, Sham L J 1965 Phys. Rev. 140 A1133
- [69] Born M, Huang K 1954 Dynamical Theory of Crystal Lattice (Oxford: Oxford University Press)
- [70] Hohenberg P, Kohn W 1964 Phys. Rev. B 136 864
- [71] Hansen J P, McDonald I R 1976 Theory of Simple Liquids (Lodon: Academic Press)
- [72] Perdew J P, Kieron B, Matthias E 1996 *Phys. Rev. Lett.* 77 3865
- [73] Lambert F, Clérouin J, Zérah G 2006 Phys. Rev. E 73 016403
- [74] More R M, Warren K H, Young D A, Zimmerman G B 1988 Phys. Fluids 31 3059
- [75] Lyon S P, Johnson J D 1992 SESAME: The Los Alamos National Laboratory Equation of State Database Report No. LA-UR-92-3407
- [76] Bushman A V, Fortov V E 1983 Soviet Phys. Uspek. 26 465
- [77] Godval B K, Sikka S K 1983 Phys. Rep. 102 121
- [78] Basko M M. Metallic 1985 Soviet High Temperat. Phys. 23 388

- [79] Kemp A J, Meyer-ter-Vehn J 1998 Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 415 674
- [80] Atzeni S, Meyer-ter-Vehn J 2004 The Physics of Inertial Fusion (New York: Oxford University Press)
- [81] Altshuler L 1965 Soviet Phys. Uspek. 8 52
- [82] Ragan C E 1982 Phys. Rev. A **25** 3360
- [83] Vladimirov A S, Voloshin N P, Nogin V N, Petrovtsev A V, Simonenko V A 1984 JETP Lett. 39 82
- [84] Mitchell A C, Nellis W J 1981 J. Appl. Phys. **52** 3363
- [85] Hou Y 2009 Ph. D. Dissertation (Changsha: National University of Defence Technology) (in Chinese) [侯永 2009 博士学位论文 (长沙: 国防科学技术大学)]
- [86] Letter R 1955 Phys. Rev. 99 1854
- [87] Perrot F, Dharma-wardana M W C, Benage J 2002 Phys. Rew. E 65 046414
- [88] Hou Y, Yuan J 2009 Phys. Rev. E 79 016402

- [89] Dai J Y 2009 Ph. D. Dissertation (Changsha: National University of Defence Technology) (in Chinese) [戴佳钰 2010 博士学位论文 (长沙: 国防科学技术大学)]
- [90] Lambert F, Clérouin J, Mazevet S 2006 Europhys. Lett. 75 681
- [91] Fromy P, Deutsh C, Maynard G 1996 Phys. Plasmas 3 714
- [92] Piron R, Blenski T 2011 Phys. Rev. E 83 026403
- [93] Shock Wave Database http://www.ihed.ras.ru/rusbank/ gassim/ [2003-07-13]
- [94] Batani D, Morelli A, Tomasini M, Benuzzi-Mounaix A, Philippe F, Koenig M, Marchet B, Masclet I, Rabec M, Reverdin C, Cauble R, Celliers P, Collins G, Silva L D, Hall T, Moret M, Sacchi B, Baclet P, Cathala B 2002 Phys. Rev. Lett. 88 235502

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Equations of state and thermodynamic properties of hot plasma

Tang Wen-Hui[†] Xu Bin-Bin Ran Xian-Wen Xu Zhi-Hong

(College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)(Received 17 October 2016; revised manuscript received 17 December 2016)

Abstract

The equations of state (EOS) and the thermodynamics properties of plasma under high temperature are widely applied to the fields of astrophysics, controllable fusion, weapon design and damage. In this paper we mainly review the theoretical model and computing method of the EOS of hot plasma on different density scales and temperature scales. For an ideal plasma, the interaction between ions can be ignored, the EOS is simple and the theories turn matured. Under the condition of extremely high temperature, ions are ionized completely and the EOSs of ions and electrons can be approximated by the EOS of ideal gas. When the temperature is not very high and ions are just partly ionized, the EOS can be obtained by Saha model or its modified model. When atoms are strongly compressed, the EOS can be calculated by Thomas-Fermi model or its modified model. For the non-ideal plasma, there is a strong coupling between ions. No unified theoretical model can completely describe the interaction between ions at arbitrary density and arbitrary temperature. In principle, the quantum molecular dynamics (QMD) can accurately describe the EOS of plasma in large density range and large temperature range. However, due to the enormous computation and the difficulty in converging, it is difficult to apply QMD to the plasma under high temperature. With simple computing method and small computation, classical molecular dynamics using semi-empirical potential can calculate the EOS accurately at high temperature. However, it will produce great error at lower temperature. It is a simple and effective way to obtain a global EOS by using different theoretical models in different density range and different temperature range and by interpolating in the vacant density range and vacant temperature range.

Keywords: hot plasma, equations of state, thermodynamics properties

PACS: 05.70.Ce, 52.25.Kn

DOI: 10.7498/aps.66.030505

[†] Corresponding author. E-mail: wenhuitang@163.com

物理学报 Acta Physica Sinica



过渡金属轻元素化合物高硬度多功能材料的设计

包括 马帅领 徐春红 崔田

Design of ultra-hard multifunctional transition metal compounds

Bao Kuo Ma Shuai-Ling Xu Chun-Hong Cui Tian

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 036104 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.036104 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036104 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

基于二水草酸镁 (MgC₂O₄·2H₂O) 的无水碳酸镁 (MgCO₃) 的高压制备和表征 High pressure synthesis of anhydrous magnesium carbonate (MgCO₃) from magnesium oxalate dihydrate (MgC₂O₄·2H₂O) and its characterization 物理学报.2017, 66(3): 036202 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036202

平板冲击下氧化铝陶瓷弹性前驱波衰减的细观机理

Mesomechanism of elastic precursor decay in alumina under plate impact loading 物理学报.2016, 65(16): 166201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.166201

磁驱动准等熵加载下Z切石英晶体的折射率

Refractive index of Z-cut quartz under magnetically driven quasi-isentropic compression 物理学报.2016, 65(4): 046201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046201

高密度氦相变的分子动力学研究

Molecular dynamics study on the phase transition of high density helium 物理学报.2015, 64(1): 016202 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016202

低温退火的X射线W/Si多层膜应力和结构性能

Stress and structure properties of X-ray W/Si multilayer under low temperature annealing 物理学报.2016, 65(8): 086101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.086101

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

过渡金属轻元素化合物高硬度多功能材料的设计*

包括 马帅领 徐春红 崔田†

(吉林大学物理学院,超硬材料国家重点实验室,长春 130012)

(2017年1月13日收到; 2017年1月19日收到修改稿)

过渡金属在元素周期表中占有特殊位置,它们有较多的价电子、较高的电子密度、丰富的价态,通过在其中引入硼、碳、氮等易形成强共价键的轻元素原子形成化合物,是寻找新型多功能材料的重要手段.随着第一性原理计算理论的发展、电子计算机计算能力的提升、对硬度微观机制的理解的深入以及特定条件下物质对应的结构的预测软件的成熟,使得设计过渡金属化合物高硬度/超硬度新型多功能材料成为可能,目前这方面已经有了大量的工作.本文介绍了以硬度为主要性能的新型过渡金属化合物的设计基础,以及过渡金属轻元素化合物的研究现状,并对存在的问题进行了简述,可为新型高硬度多功能过渡金属化合物的设计及合成提供参考.

关键词:材料设计,超硬材料,计算模拟,过渡金属化合物 **PACS:** 61.05.-a, 61.50.-f, 62.50.-p, 64.90.+b

DOI: 10.7498/aps.66.036104

1引言

超硬材料以其耐高压、抗磨损、化学性质稳定 等特性,可作为切削、打磨、抛光等加工工具的材 料和机械部件上的抗磨损涂层,在军事、工业等领 域有重大用途.同时超硬材料往往具有良好的导热 性、电学特性和光学特性,可应用于特殊工作环境. 超硬材料从其机理上可以分为两类:第一类是本征 超硬材料,即该种材料的理想晶体本身就具有很高 的强度;另一类是非本征超硬材料,该种超硬材料 主要是由晶界、缺陷、微观结构等非本征因素引起 的.本文关注于前者,通过深入理解材料的微观晶 体结构、电子结构、化学键等与硬度的关系,进而指 导设计合成更多类型的、更多优异功能的超硬材料.

现在已知最硬的材料是金刚石(体弹性模量 444 GPa,硬度60—120 GPa),其也是目前已知最 好的导热材料和良好的p型半导体材料;第二硬的 材料是在高温高压下人工合成的立方氮化硼(体弹 性模量369 GPa,硬度32—50 GPa)^[1].但是金刚 石和立方氮化硼的应用都有一定的局限^[2],因此, 寻找新型的、生成条件温和的高硬度多功能材料一 直是材料学、物理学、工程学的热点领域.

根据金刚石和立方氮化硼的特点,人们尝试 在硼、碳、氮、氧等可以形成强化学键的轻元素组 合中寻找新型超硬材料^[3-5],如碳的高压相^[6-8]、 碳-氮化合物^[9-13]、硼-碳^[14]、硼-氮^[15-19]、硼-氧^[20]、硼-碳-氮^[21]、硼-氮-氧^[22]等相继被预言或 合成.但是,它们依然存在合成条件比较苛刻、无法 制备大尺度材料等缺点.

过渡金属通常有很高的电子密度,往往具有很高的体弹性模量,这为产生超硬材料提供了有力条件.但是,由于金属键的特性,其剪切弹性模量不高,所以不能成为超硬材料.比如金属锇,有很高的体弹性模量,可以和金刚石相比拟^[23,24],但是其硬度与一般过渡金属相仿,比金刚石低两个数量

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 51632002, 51572108, 11634004, 51032001, 11104103)、教育部长江学者和创新团队发展计划(批准号: IRT_15R23)和国家自然科学基金国家基础科学人才培养基金(批准号: J1103202)资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: cuitian@jlu.edu.cn

级^[25].小原子的硼、碳、氮、氧也有很高的电子密 度,在大原子体系中引入小原子,可以防止原子发 生移位,这是提高体系硬度的一个传统方法^[26],同 时这些原子可以和过渡金属生成化合物,产生共价 键网络或方向很强的离子键, 为寻找超硬材料提 供了一个重要的思路^[25-27].已有的过渡金属化合 物WC已经是一种非常常用的硬质材料,但其硬度 远小于超硬材料的标准. Chung 等^[28]用电弧方法 合成出RuB₂, OsB₂, ReB₂, 测得它们的硬度分别 为 (19.2 ± 2.1) , (21.6 ± 3.0) , (37.0 ± 1.2) GPa^[29]. ZrO_2 与 HfO_2 的体弹性模量分别为444 GPa和 340 GPa^[30]; TiO₂在高温高压下形成PbCl₂结 构,其体弹性模量为431 GPa,硬度为38 GPa^[31]; 有理论预测OsN4有高体弹性模量、高剪切模量 以及小泊松比,是可能的硬材料^[32].另外多元 过渡金属化合物,比如V_{0.4}Os_{0.6}B₂, Mo_{0.6}Ir_{0.4}B₂, $W_{0.56}Ir_{0.44}B_2$ ^[33-35],都具有很高的价电子密度,是 可能的超硬材料^[25].由于材料中残存的金属键和 离子键缺乏方向性,这些材料的硬度都达不到金刚 石的硬度. 在过渡金属化合物中建立强共价键网络 并减少金属键,是新型超硬材料设计必须面对的巨 大挑战. 过渡金属的d, f轨道电子性质复杂, 所以 含过渡金属的化合物往往具有奇异的电子结构,表 现出很多奇特的性质. 例如, HfB₂, ZrB₂, TiB₂表 现出高硬度和高的热导率[36-38]. 过渡金属化合物 是多功能超硬材料的富矿,尽管现在实验上并没有 找到可信的硬度超过40 GPa 的过渡金属化合物, 但是有理由相信在过渡金属化合物中存在大量的 高硬度多功能材料,等待我们继续深入探索发现.

本文首先讨论硬度的本质、超硬材料设计的基 本理论及所应用的方法与工具;其次,列举了一些 高硬度多功能材料设计的案例;再次,讨论超硬多 功能材料设计与实验的比较和可能遇到的问题;最 后,对过渡金属轻元素化合物高硬度多功能材料的 设计进行了总结.

2 超硬多功能材料的设计基础

2.1 硬 度

正如O'Neill^[39]在1934年所指出的:"Hardness, like the storminess of the seas, is easily appreciated but not readily measured". 硬度是物体 的一种复杂的固有性质,很容易理解,但并不容易 标定.最初,人们使用体弹模量*B*^[5]或剪切弹模 量*G*^[40]来标度硬度,但不能完整地表达硬度的含 义^[41].硬度可以定义为材料局部抵抗硬物压入其 表面的能力,也可以表示成物体抵抗外力破坏的能 力.硬度的标度方式主要有三种:1)划痕硬度,如 在18世纪已经提出、19世纪规范为莫氏硬度的硬 度计量方法,其在天然宝石、矿物硬度标度中依然 广泛使用;2)压入硬度,包括常用来表示金属硬度 的洛氏硬度、机械和冶金工业中常用的布氏硬度、 广泛使用的维氏硬度及其延伸显微硬度等;3)回跳 硬度,如肖氏硬度.

1921年,维克斯公司的Smith和Sandland^[42] 提出了维氏硬度,该公司试制了第一台以此方法进 行试验的硬度计.维氏硬度的优点在于适用范围 广,既适用于超硬物质也可以用于很软的物质,因 此它是超硬材料领域经常使用的一种硬度,广泛用 于超硬材料合成和设计研究中.维氏硬度的定义 是压力除以压痕面积乘一个比例系数,从其定义上 它的单位与压强具有相同的量纲,常用的单位有 kg/mm²和GPa两个单位,这使得硬度与压强产生 了密不可分的联系.硬度无论是在定义的形式、单 位都和压强存在某种密切联系,高压是合成超硬材 料最有效的方法,这从一开始就决定了硬度与高压 是密不可分的.



图 1 (a) 维氏硬度测量金刚石压锥与压痕示意图; (b) 压头/物体受力分析



036104-2

如图1所示,测量用压头是一个四棱锥,因此 压头所受的力可以分解为四个与中轴成一定夹角 的力,压头压入样品表面会在表面留下一个倒置四 棱锥状的压坑,当最终形成压痕时,施加的载荷与 压痕表面对样品支撑的力达到平衡,如果假设压痕 表面所受的压强值均匀,其在压痕表面的压强与测 量得到的硬度值基本相同.另外,作用在每个三角 形面上的力可以分解为两个方向:第一个方向 *f*₁ 垂直向下,即对样品的压缩;另一个力 *f*₂ 对应于对 样品的侧向推力,产生一个强的剪切力.本测试可 以很好地体现物体的抗压缩和剪切能力.维氏硬度 定义如下:

$$H_{\rm V} = \frac{2P\sin(\theta/2)}{S^2} = 1.854 \cdot \frac{P}{d^2} \left(\frac{\rm kg}{\rm mm^2}\right), \quad (1)$$

其中, P为载荷; d为压痕对角线长度(mm); S为压痕表面积; θ 为四棱锥压头两相对面间夹角, $\theta = 136^{\circ}$.

硬度测试过程仍然存在着一些令人难以理解 的问题,比如随着硬度测试时所施加的载荷力的增 加, 所测得的样品硬度值在逐渐减小, 即硬度尺寸 效应,人们也常常通过弹性形变量与塑性形变量的 大小来解释硬度压痕效应,认为在低载荷下硬度测 试完成时撤去压头的瞬间压痕发生了一定量的弹 性形变,使得压痕面积变小,因此在低载荷下的硬 度值比较高. 但是, 单位面积上压痕所受的力是否 完全相同, 甚至在低载荷下单位面积上压痕所受的 力更大,反而发生了一定的弹性恢复,这是比较反 常的,因此硬度压痕尺寸效应应该另有深层次的原 因. 另外通过对比还可以发现不同物质发生弹性形 变的力的区间,即非线性区的宽度也大不相同,且 其从弹性区至塑性区硬度值的相对坍塌量也有很 大的不同. 另外物质内部的缺陷、掺杂、晶粒大小、 晶界分布、样品致密度等都会对物质的硬度产生影 响. 即便经过了几百年的探索, 硬度在基本定义和 测量上还存在很多问题.

2.2 硬度模型

从微观出发解决宏观现象,一直是物理学家努力的一个方向.对于宏观硬度的微观机制经过了 长期深入的探究,已经取得了较大进展并提出了一 些硬度模型,很好地解决了一些典型物质的硬度 问题. 早期的硬度理论主要关注硬度与材料的弹性 模量 *B* 与*G*之间的关系,进而形成了一系列的弹性 模型.近十年,人们发现硬度不仅仅与弹性形变有 关,而是一个与弹性和塑性形变均有联系的量,所 以逐渐开始关注材料的微观结构、化学键、电子结 构等物理量与材料的硬度值之间的关系,先后建立 了相关的硬度模型.

20世纪50年代, Gilman^[43], Liu和Cohen^[5] 发现硬度值较高的材料均具有较高的体弹模量 B,最初人们建立了硬度值与体弹模量之间的关系, 但是之后的实践中发现体弹模量B与硬度值之间 的关系并不大. 1996年, Teter和Hemley^[44]又发 现材料的硬度值与材料的剪切模量G之间有一定 的正比关系, $H_V = 0.151G$. 该经验公式为寻找高 硬度材料提供了一个清晰简单的思路,虽然硬度与 弹性常数之间的关系有较大的误差,高的体弹模量 和剪切模量依然是人们寻找高硬度材料最基本的 一个标准. 随着第一性原理计算的发展, 人们可以 用更本质的微观物理量来定量地描述硬度, 估算材 料的硬度值.

压痕测试时,如果忽略晶界等其他因素,硬度 即是样品表面变形区域所有化学键对金刚石压头 的总的反作用力,也就是硬度正比于化学键的强度 与化学键密度的乘积.化学键的密度越高,键强越 强,则材料的硬度值将会随之提高.基于此基本概 念,人们提出了众多的硬度模型,但依然是通过不 同的晶体物理参量定义晶体当中化学键的强度,从 而根据所定义的键的强度及类型计算材料的硬度.

2003年,根据压痕测试的原理,针对共价化合物以及极性共价化合物,燕山大学高发明^[45]提出 一种基于共价键和极性共价键断裂的硬度模型.硬 度公式为

$$H_{\rm V}^{\mu} = 350 (N_{\rm e}^{\mu})^{2/3} \,{\rm e}^{-1.191 f_{\rm i}^{\mu}} / (d^{\mu})^{2.5}, \qquad (2)$$

其中, N^μ_e是每个μ类键中等效价电子数, f_i表示键 的离子性; d^μ是键长.由此公式可以看出,如果要 获得更高的硬度,需要更高的键密度和电子密度、 更短的化学键和更好的共价性,但该模型中化学键 的强度与离子性都缺乏严格的定义,物质的空间结 构也未加考虑.2006年,进一步引入密立根布居来 描述键强,计算物质的硬度^[46],从而减少了经验常 数的使用,使得硬度计算更加"第一原理"性.2008 年, Guo等^[47]提出了一个更加完备的模型,引入了 一个表示键中金属性的参量 *f*_m, 从而可以解决金属和极性共价键固体的硬度. 硬度公式为

$$H_{\rm V} = 1054 N_{\rm e}^{2/3} d^{-2.5} \,{\rm e}^{-1.191 f_{\rm i} - 33.2 f_{\rm m}^{0.55}}.$$
 (3)

从以上模型可以看出:越高的键密度/电子密度、越短的化学键、越纯粹的共价键、越低的金属性与离子性、越强的s—p或s—p—d键等因素都有利于提升物质的硬度.但是,以上模型也存在一些不足,如:化学键强度与离子性依然缺乏明确定义,未考虑物质的空间结构等因素.

2006年, 捷克科学院的Šimůnek和Vackář^[48] 假设硬度值正比于化学键的强度和化学键的密度, 以静电作用定义了键强参量 S_{ij} ,并引入了离子性 修正参数 f_{e} ,最终得到硬度公式

$$H = \frac{C}{\Omega} n \left(\prod_{i,j=1}^{n} N_{ij} S_{ij} \right)^{1/n} e^{-\sigma f_e},$$

$$f_e = 1 - \left[k \left(\prod_{i=1}^{k} e_i \right)^{1/k} / \sum_{i=1}^{k} e_i \right]^2, \qquad (4)$$

其中 $S_{ij} = \sqrt{e_i e_j} / d_{ij} n_{ij}$, N_{ij} 代表体系中i, j原子 间成键的个数ij, k为体系中不同原子的个数, σ 为 经验参数.按照此模型可以发现高硬度取决于高的 键密度与键强度、更接近的电负性和更低的配位数, 但本方法也使用了经验参数,并且对空间结构的考 虑得出了与常识不完全符合的结论.由于经验参数 的引入和对内部成键状态的不同描述方法,依然有 新的模型和对已有模型的修正提出^[49].

2.3 设计的基本思想及方法

超硬物质体系内部原子在压力作用下保持相 对位置不变,体系中的原子不容易产生错位.超硬 材料有类似的特性:1)材料是各向同性的,微观上 看材料的晶体结构有高对称性;2)高价电子密度, 在外加压力下体系更容易产生内部应力;3)体系内 部有方向性很强的共价键网络或强度高且有方向 的离子键,这样可以防止体系内原子产生脱位,金 属键和离子键通常没有方向性,所以对生成超硬材 料不利^[26,27].从硬度模型可以看到,为获得过渡金 属与轻元素超硬材料,化合物内部应该具有尽量高 的键密度和电子密度,并应该尽量减少物质内部的 离子键与金属键的成分.这些原则也为寻找、设计 超硬材料提供了一定的依据和方向.

材料是有一定功能的物质,确定一个材料不仅 仅需要知道材料的组分,同时需要知道材料的结 构. 半径较小的原子掺入到半径较大的原子体系, 小原子的存在可以防止较大原子发生移位,从而提 高整体硬度,这个传统方法在制备和设计更硬的材 料中广泛使用^[26].图2^[25]给出了物质结合能及体 弹性模量的自然对数随原子序数变化的规律,我们 会发现两个量随原子序数变化遵循着相似的规律, 两个量都可以反映出物质内部价电子的浓度,可以 发现在轻元素区和过渡金属区存在着若干"高价电 子密度元素岛". 过渡金属很高的价电子密度和体 弹性模量,为产生超硬材料提供了有利条件,但是 由于金属键的特性, 过渡金属的剪切弹性模量往 往不高,所以不能成为超硬材料.p电子轻元素硼、 碳、氮、氧也有很高的电子密度. 二者形成化合物 体系依然会继承高价电子密度这一特性,确保了化 合物有很高的体弹性模量;同时,这些p电子原子 本身可以形成共价键网络骨架,也可以与过渡金属 形成共价键或有一定方向性的离子键,可以阻止原 子发生移位,提高材料的剪切模量,这是寻找超硬 材料的一个重要方向^[25-27]. 过渡金属的d, f轨道 电子性质复杂,尤其是在高密度/高压力的情况下, 含过渡金属的物质会有很多奇特性质.可以预见, 高压下过渡金属化合物组成原子中的p,d,f轨道 的相互作用会与常压下的表现大为不同,将带来大 量的新的物理现象,从而对认识压力对物质的作用 有很多新的启发,也会产生很多意想不到的性能和 性质.

确定材料的性能必须知道物质的结构.物质的结构可以通过X光衍射、中子散射等方法确定, 但是对于可能大量存在的新型材料的结构,由理论 进行设计和筛选显然成本更低、更便捷;另外,对 于过渡金属与轻元素化合物,通常由于过渡金属元 素的反射因子远大于轻元素,对于一些不同组分的 物质,X光实验无法将它们区分开,这也是实验研 究遇到的一个困难^[50].超硬材料往往是以亚稳相 形式保存到常压的高压稳定相,寻找高压相是发 现高硬度新型材料的可靠手段.对一些电子结构 近似的物质可以应用结构数据库^[51]提供的结构、 或者文献报道的新的高压结构进行元素替代以确 定新物质的候选结构^[52].但是,由于不同元素毕 竟存在着差别,即便常规条件下性质非常相近,在 压力作用下其表现也可能有很大差别.如,Fe和 Cr在元素周期表中位置接近,很多物理性质相仿, 但是在压力作用下,FeB4和CrB4却有不同的相变 规律^[53].同时,从数据库中选择的可能结构也有限,而且未必是同等条件下热力学的最优结构,这就需要一些算法来寻找物质在特定条件下的可能结构.



图 2 (a) 原子序数和结合能的关系^[41]; (b) 体弹性模量的自然对数和原子系数的关系^[26]. 两个性质随着原子系数 的演化都遵循着近似的规则^[41]

Fig. 2. (a) Cohesive energy as a function of atomic number ^[41]; (b) natural logarithm of the bulk modulus as a function of atomic number ^[26]. Both properties follow similar trends within the periodic table ^[41].

能量是考虑物质结构的重要判据,通常认为低 温物质的结构对应于能量全局最小值,即以物质内 粒子坐标为变量的物质总能量函数的最小值;局域 最小值,也就是能量平面上的某些鞍点,在特定的 情况下也可以存在,由于现在依然无法准确判断鞍 点周围势垒的高度,很难估计这些局域最小值对应 的结构的热力学稳定性.物质的能量如(6)式所示,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\rm e}} \sum_{i} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|},$$
(6)

其中 Z_I 和 M_I 分别代表 R_I 处原子实的核电荷数 和质量, m_e 为电子质量, r_i 为第i个电子所在位 置,物质的总能量可以看作变量 R_I 和 r_i 的函数. 由于电子一般不会远离原子实,所以可以简单 地把物质的能量看成原子实占位的函数,由数学 知识,这样的函数有3N!个极小值,当体系中的 粒子数达到一定数目找到其中最小值基本上是 不可能的,这需要一定的数学算法来解决.随着 如 USPEX^[54,55], CALYPSO^[56–58], Minima Hopping^[59], AIRSS^[60], MAISE^[61]等结构预测软件的 成熟,找到有更好性质的新结构不仅成为可能,而 且随着各种结构搜索软件的完善,找寻过程变得成 本更低、效率更高.通过对其在特定条件下的热力 学稳定性、动力学稳定性以及力学稳定性进行检验, 可以确定所得到的结构是否合理.

近年来,随着密度泛函理论方法的发展和计算 机技术的提高,凝聚态体系的第一性原理计算能力 得到了空前的发展.利用第一性原理方法来计算物 质力学、热学、光学、电磁学性质已经达到了相当的 精确程度.一旦确定一种物质的组分、结构和存在 条件,就可以对其性质进行研究,获得非常准确的 数据.

3 过渡金属轻元素化合物功能材料 的设计

过渡金属轻元素化合物的研究主要集中在过 渡金属硼、碳、氮、氧化合物,通过对高压相的探索 来寻找新型的超硬(硬质)多功能材料是广泛应用 的手段.过渡金属轻质元素化合物的性质随轻元素 比例变化往往呈现出一些规律性特征,这在过渡金 属氮化物中有较为突出的表现.

氮化物由于N独特的从三键转化为单键的键 合变化,可以形成空间网络,这在单质氮^[62,63]和含



图 3 Re-N 体系的高压相图及各相稳定区间^[69]

Fig. 3. Computational phase orders of nitrogen, respectively. Red lines represent new phases proposed in this work. N-rich stoichiometries are highlighted by cyan shadows ^[69].

氮化合物^[64-68]中都大量理论预言和发现. 如铼 氮化合物的研究中[69] 很好地表现出氮浓度驱动 铼-氮化合物的硬度及其他性质的变化. 作者探 索了多种化学配比可能的Re-N化合物,应用结构 搜索方法和第一性原理计算探究了 Re-N 化合物的 零温高压相图, 如图3所示. 提出了稳定的Re/N 化学计量配比Re₃N₂和ReN₃材料,更新了先前理 论预测的ReN4高压结构,如图4所示.计算材料 的弹性常数和声子谱,证明Re-N化合物例如ReN2 和ReN3可以通过高压合成,并恢复到常压条件. 由图4可以发现,随着氮含量的增加, Re-N化合物 的结构由层状排列结构转化为3D多面体堆叠结 构. 晶体结构由 Re-N-Re 层状构型转变为 ReN_x 多 面体堆砌结构, 富氮Re-N化合物结构中的多面体 堆砌结构可以有效避免Re-Re 金属键的相互作 用,是形成超硬材料的必要条件.N-N 双氮单元、 N—N—N三氮单元以及 N_n 链出现在富氮材料中, N—N键长接近1.40 Å, 为单键. 众所周知, N≡N 到N—N伴随着很大的能量变化,是以氮为基础的 高能化合物的储能基础,但是由于过渡金属元素 质量比较高,所以过渡金属氮化合物通常无法作 为高能量密度材料,但是否可以作为一种潜在的 储能材料仍有待研究. 进一步对力学性质的研究 中发现, Re-N化合物的剪切模量随氮含量的增加 显著提升, 泊松比显著降低, 硬度得到了显著的提 升^[69].进一步分析电子结构发现高的 N 含量可以



图 4 Re-N 化合物的晶体结构 (a) Re; (b) Re₃N; (c) Re₂N; (d) Re₃N₂; (e) ReN₂; (f) ReN₃; (g) ReN₄; 大球 代表 Re 原子, 小球代表 N 原子^[69]

Fig. 4. The structures of Rhenium nitrides: (a) Re; (b) Re₃N; (c) Re₂N; (d) Re₃N₂; (e) ReN₂; (f) ReN₃; (g) ReN₄. The big and small spheres present the rhenium and nitrogen atoms respectively ^[69].



图 5 Re-N 化合物常压下的弹性性质和硬度随氮含量的变化^[69] (a) 体弹模量; (b) 剪切模量; (c) 杨氏模量; (d) 泊松比; (e) 体密度; (f) 维氏硬度

Fig. 5. Changes of mechanical properties with the concentration of nitrogen of Re-N's^[69]: (a) Bulk modulus;
(b) shear modulus; (c) Young's modulus; (d) Poisson's ratio; (e) density; (f) Vicker's hardness.



图 6 Re-N 化合物的电子态密度随 N 浓度变化的规律^[69] Fig. 6. Calculated total density of states (TDOS) and partial density of states (PDOS) of Re nitrides at different pressures. The vertical dash line at zero is the Fermi energy level^[69].

促进p电子参与成键,形成强共价性的3D多面体堆叠结构,从而有效地限制材料中Re—Re金属键数量以及Re—N键的金属性. 计算得到富氮的ReN₂和ReN₃材料的理论硬度可以分别达到38 GPa和44 GPa,是潜在的超硬材料. 由图5可以看到:随着氮含量增大,体弹模量和密度降低,这说明结构的不可压缩性和价电子浓度降低;剪切模量和杨氏模量增大,泊松比显著降低,说明材料的共价性增强,硬度增大;ReN₂,ReN₃,ReN₄结构G和

E的均值对比富 Re 相提升了大约 50 和 90 GPa, 泊 松比由典型的金属的值降低为共价材料的值.进一 步对 Re-N 材料的电子态密度进行研究,从图 6 可 以看到随着氮含量的增加, Re-N化合物的金属性 显著降低,逐渐出现了带隙的趋势, ReN₃ 具有最 小的费米能级处态密度 (DOS)值,金属性非常弱. ReN₄ 已经接近绝缘体了; Re 的d 电子和 N的 2p 电 子的杂化效应随着氮含量的增加显著变强,尤其在 -5 到 0 eV 之间的能量范围,说明随着氮含量的提 升,有更多的p 电子参与 Re—N 成键,因此提升了 材料的硬度.这些结果证明氮含量是影响 Re-N化 合物硬度的关键因素.其中 ReN₄常压下的硬度可 能达到 38.7 GPa.在 Ru-N体系^[70]、Ta-N体系^[71] 中也表现出了类似的规律.

近期对铬-氮体系的研究中发现 CrN₂ 可能为 一种半导体,六方密堆结构的 CrN₂ 通过高压与 N-N 预压联合作用,合成压力可以在比较温和的 7 GPa左右,处在传统六面顶压机能够提供的压力 范围内,而它的理论硬度达到46 GPa^[72].作者通 过第一性原理模拟结合多种形式的交换关联泛函 (Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)、局域密度近似 (LDA+U)、Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) 杂化 泛函等)、晶体结构预测 USPEX 方法以及第一性原 理分子动力学模拟,预测具有 hcp 结构的 CrN 化合 物可以在超高压力下合成,见图7.通过将hcp结构的CrN化合物中的氮原子替换成N-N单元,证明hcp结构CrN2可以在小于10GPa的相对较低的压力下稳定.通过计算材料的电子局域函数,发现了上述hcp结构的Cr-N化合物稳定压力的降低来自于填隙N-N单元的预压缩作用,见图8.在N-N预压缩的作用下,材料中Cr—N化学键键长显著缩短,电子的局域性显著增强,对材料起到了一种预先添加化学压力的作用,从而将材料的稳定压力由108GPa降低到7GPa.Cr-N体系的电子态密度见

图 9. 由于电子的局域效果, 材料的共价键显著增强, 大大提升了材料的硬度. 此外, 发现在 N-N预 压缩的作用下, hcp结构 Cr-N 化合物由金属转变为 绝缘体. 这种金属绝缘体转变来自于 N-N 单元对 Cr 金属层中传导电子的屏蔽作用, 是一种新奇的 金属绝缘体转变现象. 此工作突出了聚合的氮单元 对于过渡金属氮化物电子结构、硬度以及合成条件 的影响. 半导体性的过渡金属化合物出现, 说明了 系统中严重影响硬度的金属键成分被抑制, 材料硬 度得以大幅提升.



图 7 (a) CrN 化合物焓差-压力曲线; (b) CrN₂ 化合物的形成焓-压力曲线; (c) Cr-N 体系高压下的热力学凸包曲线图 ^[72] Fig. 7. Calculated (a) enthalpy difference vs pressure (H_{diff} -P) curves of CrN, (b) formation enthalpy vs pressure (H_{form} -P) curves of CrN₂, and (c) the convex hull diagram of Cr-N system at 10 GPa with LDA+U method ^[72].

硼和氮成键规律有类似的地方,硼化物是过渡 金属化合物中被研究得最多的.一方面,由于硼成 键的性质使得硼拥有复杂的基本结构^[73-75],所以 硼容易形成复杂共价键网络;另一方面,过渡金属 硼化物的合成相对简单,理论预测的结论和实验测 量的结果容易进行比较.

从含硼量上来看,近期内发现了一大批 *TMB*₁₂类化合物,并有大量的理论和实验研究^[76-80],它们的结构如图10所示,可以看成是 B的十四面体内放入过渡金属原子,这一系列是目 前研究中含硼量最高的结构.目前得到的过渡金属 硼十二化合物的硬度虽然不到超硬材料的标准,依 然比较高,但低于同类元素的二硼化物.实验测量 ZrB₁₂的电阻率为18 μΩ·cm,其中共价键硼网络结构不仅作为骨骼,使材料具有较高的硬度,而且充当了非常好的电子通道^[78].由于硼成键的特殊性,可能会存在更多高对称性硼笼中填充过渡金属元素的结构,有待更多的研究发现.

硼化物的结构演化也显示一定的规律性,见 图 11,但并没有过渡金属氮化物那样显著.过渡 金属硼化物有丰富的相图,同一化学配比可能存 在多种稳定结构,如在铌-硼化合物的研究中^[81], 除了最稳定的单斜*C*2/*c*结构的NbB₃,还可以存 在四种亚稳态结构*P*6₃/*mmm*,*C*2/*m*,*Pmm*2和 *I*4*m*2,这5种结构都可以存在于常压条件下.从 对Ti-B^[82]和Hf-B^[83]体系的研究中,可以看到化学



图 8 0 压下的物质结构与电子局域函数^[72] (a) WC-CrN; (b) NiAs-CrN; (c) AsNi-CrN; (d) WC-CrN₂; (e) NiAs-CrN₂; (f) AsNi-CrN₂; (g) WC-CrN₂ 的 (0001) 平面; (h) NiAs-CrN₂ 的 (0001) 平面; (i) 分子氮; (j) BaN₂ 中的 N=N; (k) PtN₂ 中的 N-N; (l) WC-CrN₂ 中的 N-N; (m) AsNi-CrN₂ 中的 N-N

Fig. 8. Crystal structures and electron localization functions (ELFs) of (a) WC-CrN, (b) NiAs-CrN, (c) AsNi-CrN, (d) WC-CrN₂, (e) NiAs-CrN₂, and (f) AsNi-CrN₂ with the scales running from 0 (blue) to maximum (red). Bader charges (bold italics) and cell parameter *a* are indicated. The calculated (0001) plane ELFs of WC-CrN₂ and NiAs-CrN₂ are showed in (g) and (h) with the same scales. The three-dimensional bonding topologies of (i) N \equiv N triple bond in α -N₂, (j) N=N double bond in BaN₂, and (k) N=N single bond in pyrite-PtN₂ are showed with an isosurface at ELF = 0.85. The N=N single bonding pictures of WC-CrN₂ and AsNi-CrN₂ are shown in (l) and (m) with the same level. Data in (a)–(h) are calculated with LDA+U, while in (i)–(m) they are achieved with PBE for comparability. All data are calculated at 0 GPa^[72].



图 9 0 GPa下六角铬-氮化合物由 PBE 型交换关联泛函和 LDA+U 方法计算的电子态密度,其中垂直虚线表示费米能级;采用 LDA+U 能量修正计算的 WC 型 CrN 的电子自旋劈裂用阴影表示^[72]

Fig. 9. Electronic density of states of proposed hexagonal Cr nitrides at 0 GPa calculated with PBE and LDA+U methods. The vertical dashed lines indicate the Fermi levels. The LDA+U energy corrections for the spin splitting of WC-CrN are depicted in the black shadow ^[72].

036104-9

配比对硬度有更重要的影响,通过对不同过渡金属 硼化物的比较^[76,81-90],过渡金属的选择对材料硬 度的影响大于结构的作用,一般*TMB*₁₂^[76-80]的 硬度由于硼框架的存在普遍比较高,但是在实际计 算中,需要仔细选择过渡金属原子,并不是任意过 渡金属元素处于笼中,笼子都能保持稳定,过渡金 属与硼笼之间的相互作用需要进一步研究.

图 12 中列出了几种目前报道的硬度比较高的 硼化物,可以看出物质的对称性、化学比甚至电子 态密度等方面都没有明显的规律,寻求过渡金属 硼化物设计的一般性、规律性的指导还为时尚早. 更多硼化物的对称性、力学性质和硬度可以参考 附录 A. 不过一般而言,高硬度硼化物的费米面处 态密度并不高,处在态密度曲线的鞍点或附近.以 目前的研究状况来看,很难找到一个合理性的数值 判据. 硼的空间网络可能同时兼具着材料硬度骨架 和电子通道的双重作用. 高硬度过渡金属硼化物的 设计, 对过渡金属的选择十分重要, 总体看来原子 半径比较小, 价电子浓度较高的过渡金属原子更容 易形成硬度比较高的过渡金属硼化物.



图 10 十四面体示意图, 红色代表 B 原子, 绿色代表过渡 金属原子

Fig. 10. Illusion of a tetrakaidecahedron, red balls present Boron, an the green ball presents a transition metal atom.



图 11 (a) 有两个不等价硼的包含共轭硼环或者双连接的锯齿状硼链的 $P2_1/m$ 结构 M_2B_3 (M = Co, Rh 和 Ir); (b) 常压下 CoB₂ 的晶体结构; (c) 常压下 RhB₂ 的晶体结构; (d) 常压下 IrB₂ 的晶体结构; (e) 常压下 Ir₄B₅ 的晶体 结构; 绿色球代表硼原子, 蓝色、紫色以及红色球代表各种金属原子 ^[90]

Fig. 11. (a) Crystal structure of the P_{21}/m -type M_2B_3 (M = Co, Rh, and Ir); crystal structures for (b) CoB₂, (c) RhB₂, (d) IrB₂, and (e) IrB_{1.25} (Ir₄B₅) at ambient pressure. Green spheres represent B atoms; blue, purple, and red spheres represent metal atoms^[90].

036104 - 10



图 12 (a) *Pmmn*-FeB₄ 的结构图, 理论硬度为 48.1 GPa, 蓝色小球为铁原子, 粉色小球为硼原子 ^[89]; (b) *P6/mmm*-VB₂ 的结构图, 理论硬度为 53.4 GPa, 蓝色小球为钒原子, 橙色小球为硼原子 ^[93]; (c) *P4₂/mmc* 267-TiB₂ 的结构图, 理论硬 度为 39.6 GPa, 银色小球代表钛原子, 绿色小球代表硼原子 ^[82]; (d) *Amm2*-TiB₄ 的结构图, 理论硬度为 38.2 GPa, 银色 小球代表钛原子, 绿色小球代表硼原子 ^[82]; (e) *Imma*-TaB₃ 的结构图, 理论硬度为 41 GPa, 大球和小球分别代表钽和硼 原子, 不同颜色的硼代表不同的 Wyckoff 占位, 详见原文 ^[84]; (f) *C2/m*-NbB₃, 理论硬度为 44.3 GPa, 红色小球代表铌原 子, 绿色小球代表硼原子 ^[81]

Fig. 12. (a) Structure of Pmmn-FeB₄, the theoretical hardness is 48.1 GPa, the blue balls present iron atoms, and the pink ones are boron ^[89]; (b) structure of P6/mmn-VB₂, the theoretical hardness is 53.4 GPa, the blue and orange balls present V and B atoms ^[93]; (c) structure of $P4_2/mmc$ -TiB₂, the theoretical hardness is 39.6 GPa the silver and blue balls present Ti and B atoms ^[82]; (d) structure of Amm2-TiB₄, the theoretical hardness is 38.2 GPa, the silver and blue balls present Ti and B atoms ^[82]; (e) crystal structure and the nearest coordination number of tantalum and boron atoms in Imma-TaB₃, the theoretical hardness is 41 GPa. The large and small spheres represent tantalum and boron atoms,respectively. For boron, different colour spheres represent different Wyckoff sites ^[84]; (f) crystal structure of C2/m-NbB₃, the theoretical hardness is 44.3 GPa, the red and green balls repesents the Ni and B atoms ^[81].

对过渡金属碳化物的研究相对较少,已有的 报道中*Cmmm*结构的OsC₄的硬度为37 GPa^[91], *F*43*m*/216结构RuC的硬度为36.66 GPa^[92], TcC 的研究中发现WC型TcC(*F*6*m*2)的硬度可以达到 26 GPa^[93], NiAs型TcC(*P*6₃*mc*)的硬度可以达 到25 GPa^[93,94].虽然没有达到超硬材料40 GPa 的标准,但已经达到了常用硬物质,如碳化钨 (26.4 GPa)和刚玉(20.6 GPa)的硬度水平.以上 文章都认为C的2p电子与过渡金属的d电子产生 了杂化作用,过渡金属原子与碳原子之间由于杂化 形成了比较强的方向性共价键,从而大大提升了物 质的硬度.在对其他过渡金属轻元素化合物的研究 中类似的讨论虽不多见,但这是一个值得注意的思 考方向.



图 13 (a) 纯 Ta₃N₅ 的电子态密度; (b) 存在 N 空位的 Ta₃N₅ 的电子态密度; (c) 氧掺杂的 Ta₃N₅ 的电子态密度 $^{[95]}$

Fig. 13. Calculated densities of states: (a) Pure Ta_3N_5 , (b) Ta_3N_5 with N vacancies; (c) Ta_3N_5 with O substitution. The Fermi level is at zero^[95].
掺杂一直是调制物质性能的一种重要方法, Cui等^[95]对存在氮缺失和氧取代的Ta₃N₅进行 了研究,发现氧替代不仅可以增加Ta₃N₅的稳定 性,同时Ta₃N₅还具有半导体性质,其电子结构见 图13.虽然文章没有给出硬度,但由图13可见O 掺杂的Ta₃N₅是半导体.一般情况下,由于金属键 的消失,过渡金属化合物的硬度会大大提高.

4 存在的问题

对材料性质的计算受到以密度泛函为基础的 第一性原理计算固有缺陷的影响.合理准确地处理 交换关联能,一直是密度泛函方法的一个问题,在 选择不同关联泛函时,会出现一定的数值差异.如 文献 [96] 中,作者采用 CA 型局域密度近似和 PBE



图 14 以铌硼体系为例,采用 CA 型局域密度近似和 PBE 型广义梯度近似计算系列 Nb-B 化合物的热力学和力学参数 (a) 凸包图; (b) 体弹模量; (c) 剪切模量; (d) 杨氏模量; (e) 泊松比; (f) 体弹模量比剪切模量; (g) 维氏硬度^[96] Fig. 14. Comparations of the results by LDA and GGA as a function of B concentration in Nb-N: (a) Enthalpy convex hull; (b) bulk modulus; (c) shear modulus; (d) Young's modulus; (e) Poisson's ratio; (f) *B/G* ratio; (g) Vickers' hardness^[96].

型广义梯度近似计算了系列的铌硼化合物的热力 学和力学参数.由图14可见,采用不同交换关联 泛函,得到的结果存在一定差异,而且对于特定的 情况,体系参量演化规律也会有所差别.同时,由 于在压力作用下,原子之间相互作用的状况与平时 不同,所以赝势也会有所改变,所用的赝势是否可 以准确地描述体系所处的状态也需要仔细考虑;另 外,对于较重的过渡金属原子,需要考虑相对论效 应;在考虑Fe,Go,Ni,Mn等磁性元素时,如果要 取得足够准确的结构,体系的磁结构也需要仔细考 虑.物质的电导率、热导率等输运性质的计算,以及 磁性、高温超导等宏观量子效应性质的计算,目前 还没有非常可靠的计算模拟方法进行准确估算.以 上都需要计算物理基本原理、方法及软件进一步发 展和完善.

虽然目前已经设计并合成出了大量的过渡金 属化合物,但是理论设计和实验可完全相互印证的 依然不多.为此Fan等^[97]曾经理论上获得了锰-硼 化合物 P-T 理论相图, 明确了 MnB2 理论预言最稳 定结构ReB2型MnB2和实验获得的AlB2型MnB2 的相边界线,为实验合成高硬度材料提供了重要 的温度和压力热力学数据.应用第一性原理的研 究中,发现为得到锰-硼化合物的基态,需要仔细 设计在合成过程中控制反应温度和压力,对反应 路径进行设计和严格控制.理论研究表明,预测 的 ReB_2 型 MnB_2 是 MnB_2 的基态结构^[98],且是一 种潜在的超硬材料. 然而, 现有的实验无论是高温 高压法还是电弧熔融法得到的 MnB2 只有 AlB2 型 结构^[99,100].作者在简谐近似下利用第一性原理晶 格动力学计算研究了其压力和温度效应,并确定 了 ReB₂型和 AlB₂型 MnB₂的压力温度相边界.发 现相边界是一条斜向下的曲线,见图15(b),这说 明, ReB2型MnB2在高温高压下热力学不稳定, 会 转变成AlB₂型MnB₂.并研究了它们的吉布斯自 由能和晶格振动之间的联系,以进一步理解形成 这种热力学不稳定性的物理根源. 由图15(a)可 见, 低温下吉布斯自由能中晶格振动贡献部分主要 来自于B原子, 而高温下Mn原子的振动贡献加强; 到900 K以上它主要来自于Mn原子振动的贡献. 而在ReB2型MnB2中Mn—B键较短,相互作用较 强,它的Mn原子振动频率较AlB2型MnB2要高. 因此, 高温下虽然其电子能量较低, 但它较高的晶 格振动能直接导致了它的吉布斯自由能也较高.

该研究结果解释了反应路径与反应条件对 过渡金属化合物的生成条件的影响,为实验合成 ReB₂型MnB₂提供了重要的热力学数据,也说明 了过渡金属化合物的合成需要对反应条件进行精 心设计.理论研究往往采用焓作为物质稳定性的热 力学判据,由于现有第一性原理研究手段的限制, 无法准确估计每个稳定结构对应局域最小值周边 的势垒,从而无法确定亚稳相的热力学存在条件, 造成了结构搜索过程中大量有意义的亚稳态结构 被忽略.这些因素造成了理论和实验的不一致.



图 15 (a) 和 (b) 分别是 AlB₂ 型和 ReB₂ 型 MnB₂ 的声 子态密度和声子自由能积分; (c) 为 AlB₂ 型和 ReB₂ 型 MnB₂ 的 *P*-*T* 相图^[97]

Fig. 15. PPHDOS and $F_{\rm ph}$ of (a) AlB₂-type and (b) ReB₂-type MnB₂. The brown dashed line represents the PPHDOS of Mn as a function of ω , and the black line is that of B; the pink dot line, green dash dot line, blue dash double dot line and red short dash line are $F_{\rm ph}$ as a function of ω at 0 K, 300 K, 600 K and 900 K, respectively. The percent contribution of the PPHDOS of B and Mn to $F_{\rm ph}$ are also shown on the left legend. (c) *P-T* phase diagram of AlB₂type and ReB₂-type MnB₂. The red solid and orange dash line represent the calculated phase boundaries including and excluding $F_{\rm el}$, respectively. The differences of Gibbs free energy ($G_{\rm AlB_2}(p, T) - G_{\rm ReB_2}(p, T)$) between AlB₂-type and ReB₂-type MnB₂ are represented by shades from white to black ^[97]. 由于过渡金属的X光散射截面远大于轻元素, 不同化学组分的过渡金属化合物之间的X光衍射 图谱难以区分,造成了实验结果和理论比较的困 难.通过各种实验方法合成的W-B化合物是WB3 还是WB4一直存在着较大的争论^[50,101].另外,由 于合成过程中不可避免的元素缺失、晶体成形、晶 界特性以及可能混入杂质等原因,也使得实验表征 结果和理论结果不一致.通过理论方法的发展及实 验合成样品质量的提升、表征手段的完善,最终理 论和实验是可以相互印证、互为指导.

5 总 结

理论预言了大量潜在的高硬度过渡金属轻元 素化合物,实验上也获得了大量高硬度多功能过渡 金属轻质元素化合物,尽管依然缺乏可信的超硬新 型过渡金属化合物材料的实验证据,但还是取得了 许多有益的结果.目前实验及理论结果找到了很多 多功能高硬度材料,解释了很多本质性物理问题. 对硬度的理解逐步深入,使得我们可以以硬度的来 源为根本出发点,设计新型的高硬度多功能过渡金属轻元素化合物,并给出了合成路径及力学参数. 第一性原理计算及物质结构搜索软件的发展,使得确定新型超硬多功能材料变得相对容易,为超硬多功能过渡金属化合物的设计及性质预测提供了有力的武器.在已经提出的材料中N显示出一定规律性,而其他轻质元素情况比较复杂.总体来说,寻找材料的高压相,物质内部形成共价键网络框架、抑制体系内的金属键成分,依然是超硬多功能过渡金属化合物设计的主要思想.在此基础上,应考虑过渡金属的p,d,f电子与轻元素的s,p电子的杂化作用.

过渡金属多功能材料的探索和研究可以说虽 然经过了相当长的研究历史,目前已经提出高硬度 材料、磁性材料、半导体材料,但仅仅是冰山一角, 依然有大量的材料等待获得、很多的技术问题有待 突破、深刻的科学问题等待解答.

附录A 一些近期获得的过渡金属硼化物的 结构与力学参数和硬度的关系

表 A1 过渡金属硼化物的体弹性模量 B、剪切模量 G、杨氏模量 E、泊松比 ν 和维氏硬度 H_V Table A1. The bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), Poisson's ratio (ν), and Vickers' hardness of some transition metal borides.

Materials	Space group		$B/{ m GPa}$	$G/{ m GPa}$	$E/{ m GPa}$	ν	B/G	$H_{\rm V}/{\rm GPa}$	Ref.
NbB ₃	C2/c	GGA	299	231	552	0.193	1.296	38.8	[81]
		LDA	329	253	590	0.193	1.296	40.8	[81]
	$P6_3/mmm$	GGA	258	211	497	0.178	1.2.23	37.8	[81]
		LDA	261	215	505	0.177	1.216	38.3	[81]
	C2/m	GGA	287	251	581	0.162	1.148	43.9	[81]
		LDA	291	255	593	0.161	1.141	44.3	[81]
	Pmm2	GGA	291	247	578	0.169	1.181	42.7	[81]
		LDA	319	267	626	0.173	1.196	44.2	[81]
	$I\bar{4}m2$	GGA	289	219	525	0.197	1.318	36.8	[81]
		LDA	318	243	580	0.196	1.310	34.2	[81]
TiB	Pnma		214	188	436	0.160	1.14	28.4	[82]
	Cmcm		214	189	438	0.159	1.13	28.5	[82]
	$I4_1/amd$		215	186	432	0.165	1.16	28.1	[82]
TiB_2	P6/mmm		261	255	578	0.132	1.02	38.5	[82]
	Imm2		268	261	591	0.132	1.03	39.4	[82]
	$P4_2/mmc$		267	262	593	0.130	1.02	39.6	[82]
$\mathrm{Ti}_3\mathrm{B}_4$	Immm		232	213	488	0.149	1.09	32.2	[82]
	Imm2		234	211	486	0.154	1.11	31.9	[82]
	$P4_2/mmc$		235	214	492	0.152	1.10	32.3	[82]
$\mathrm{Ti}_{2}\mathrm{B}$	$Pmn2_1$		160	101	249	0.240	1.58	15.3	[82]
$\mathrm{Ti}_{2}\mathrm{B}_{3}$	Cmcm		240	223	511	0.146	1.08	33.7	[82]
TiB_3	C2/m		257	237	544	0.147	1.08	35.8	[82]
TiB_4	Amm2		255	253	571	0.127	1.01	38.2	[82]

表A1 过渡金属硼化物的体弹性模量 B、剪切模量 G、杨氏模量 E、泊松比 v 和维氏硬度 H_V

Table A1. The bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), Poisson's ratio (ν) , and Vickers' hardness of some transition metal borides.

Materials	Space group		$B/{ m GPa}$	G/GPa	$E/{ m GPa}$	ν	B/G	$H_{\rm V}/{ m GPa}$	Ref.
Hf_2B	I4/mcm	LDA	182	94	241	0.280	1.94	10.2	[<mark>83</mark>]
		GGA	160	92	232	0.259	1.74	11.7	[83]
HfB	$F\bar{3}m$	LDA	204	119	297	0.257	1.73	14.2	[83]
		GGA	180	102	257	0.262	1.76	12.4	[83]
HfB_2	P6/mmm	LDA	285	251	582	0.160	1.14	40.7	[83]
		GGA	260	235	542	0.153	1.11	40.3	[83]
HfB_4	$P6_3/mmc$	LDA	268	175	431	0.232	1.53	22.0	[83]
HfB_{12}	Fm- $3m$	LDA	255	217	507	0.169	1.18	35.5	[83]
		GGA	237	204	476	0.166	1.16	34.7	[83]
TaB_3	Imma		301	262	608	0.16	1.149	41	[84]
ReB_3	$P6_3/mmc$		321	258	610	0.18	1.24	37	[85]
	$P\bar{3}m1$		318	228	552	0.21	1.39	29	[85]
IrB_3	Amm2		285	157	398	0.27	1.82	16	[85]
	$P6_3/mmc$		297	143	370	0.29	2.08	13	[85]
	$P\bar{3}m1$		302	178	446	0.25	1.70	19	[85]
TiB	$Fm\bar{3}m$		173.8	72.8	191.6	0.316	2.39	11	[86]
ZrB	$Fm\bar{3}m$		160.4	78.4	202.2	0.290	2.05	11.8	[86]
TiB	Pnma		201.3	190.2	433.9	0.141	1.06	28.7	[86]
ZrB	Pnma		200.3	177.7	424.3	0.194	1.30	26.8	[86]
TiB	Cmcm		205.0	194.4	443.1	0.140	1.05	29.1	[86]
ZrB	Cmcm		167.4	122.8	296.0	0.205	1.36	18.5	[86]
HfB	Cmcm		207.7	174.1	408.2	0.172	1.19	26.3	[86]
W_2B_5	$P6_3/mmc$		304.20	224.48	540.49	0.20	1.36	16.11	[87]
WB_3	R/3m		282.82	220.56	525.16	0.19	1.28	19.55	[87]
VB ₃	C2/m		257	212	499	0.18	1.21	33.7	[88]
VB_4	Cmcm		255	193	462	0.20	1.32	28.4	[88]
VB_4	Amm2		264	222	520	0.17	1.19	35.5	[88]
58-FeB ₄	Pnnm		263	194	467	0.20	1.36	34.2	[89]
12-FeB ₄	C2/m		278	180	444	0.23	1.54	29.6	[89]
71-FeB ₄	Immm		235	222	507	0.14	1.06	31.7	[89]
59-FeB ₄	Pmmn		118	149	315	0.06	0.79	48.1	[89]
$166-FeB_4$	R- $3m$		87	142	276	0.02	0.61	20.6	[89]
RuB_4 - FeB_4	$P6_3/mmc$		344	202	507	0.25	1.70	25.3	[89]
V_3B_2	P4/mbm	LDA	276	216	514	0.190	1.278	$43.0(31.8)^1$	[93]
		PBE	252	200	474	0.186	1.260	40.7(30.9)	[93]
VB	Cmcm	LDA	301	255	597	0.170	1.180	35.2(41.7)	[93]
		PBE	269	234	544	0.163	1.149	36.9(38.3)	[93]
V_5B_6	ammm	LDA	298	258	601	0.164	1.155	44.0(40.5)	[93]
		PBE	269	234	544	0.163	1.150	47.6(38.3)	[<mark>93</mark>]
V_3B_4	Immm	LDA	301	257	600	0.168	1.171	30.1(39.7)	[<mark>93</mark>]
		PBE	271	235	547	0.164	1.153	32.0(38.2)	[<mark>93</mark>]
V_2B_3	Cmcm	LDA	303	265	616	0.161	1.143	30.8(41.7)	[<mark>93</mark>]
		PBE	273	240	557	0.160	1.137	33.5(39.5)	[<mark>93</mark>]
VB_2	P6/mmm	LDA	307	270	626	0.160	1.137	53.4(42.8)	[<mark>93</mark>]
		PBE	278	242	563	0.163	1.149	50.0(39.5)	[<mark>93</mark>]

¹ 文献 [93] 采用文献 [102] 和文献 [103] 两种硬度模型进行计算.

参考文献

- [1] Sung C M, Sung M 1996 Mater. Chem. Phys. 43 1
- [2] Veprek S 1999 J. Vac. Sci. Technol. A 17 2401
- [3] Yoo C S, Cynn H, Gygi F, Galli G, Iota V, Nicol M, Carlson S, Husermann D, Mailhiot C 1999 *Phys. Rev. Lett.* 83 5527
- [4] Li Q, Zheng W T 2016 Chin. Phys. B 25 076103
- [5] Liu A Y, Cohen M L 1989 Science 245 841
- [6] Li D, Tian F B, Duan D F, Zhao Z L, Liu Y X, Chu B H, Sha X J, Wang L, Liu B B, Cui T 2014 RSC Adv. 4 17364
- [7] Xing M J, Li B H, Yua Z T, Chen Q 2016 RSC Adv. 6 32740
- [8] Mao W L, Mao H K, Peter J E, Thomas T P, Newville M, Kao C C, Heinz D L, Shu J F, Meng Y, Hemley R J 2003 Science **302** 425
- [9] Hao J, Liu H Y, Lei W W, Tang X, Lu J, Liu D, Li Y W 2015 J. Phys. Chem. C 119 28614
- [10] He J L, Guo L C, Guo X J, Liu R P, Tian Y J, Wang H T, Gao C X 2006 Appl. Phys. Lett. 88 101906
- [11] Stavrou E, Lobanov S, Dong H F, Oganov A R, Prakapenka V B, Konôpková Z, Goncharov A F 2016 *Chem. Mater.* 28 6925
- [12] Wei Q, Zhang M G, Yan H Y 2016 Phys. Lett. A 380 3217
- [13] Fan Q Y, Chai C C, Wei Q, Yang Y T 2016 Materials 9 427
- [14] Houska J, Steidl P, Vlcek J, Martan J 2016 Ceram. Int. 42 4361
- [15] Pan Z C, Sun H, Zhang Y, Chen C F 2009 Phys. Rev. Lett. 102 055503
- [16] He C Y, Sun L Z, Zhang C X, Peng X G, Zhang K W, Zhong J X 2012 Phys. Chem. Chem. Phys. 14 10967
- [17] Huang Q, Yu D L, Zhao Z S, Fu S W, Xiong M, Wang Q Q, Gao Y F, Luo K, He J L, Tian Y J 2012 J. Appl. Phys. 112 053518
- [18] Wu J H, Liu C X 2016 Chin. Phys. Lett. 33 036202
- [19] Zhang B L 2016 J. Alloys Compd. 663 862
- [20] He D W, Zhao Y S, Daemen L, Qian J, Shen T D, Zerda T W 2002 Appl. Phys. Lett. 81 643
- [21] Qin Y, Shi L W, Zhang S B, Jin F, Zhang L Y, Xia W S, Duan Y F 2016 J. Alloys Compd. 686 914
- [22] Wang S N, Oganov A R, Qian G R, Zhu Q, Dong H F, Dong X, Esfahania M M D 2016 Phys. Chem. Chem. Phys. 18 1859
- [23] Kenichi T 2004 Phys. Rev. B 70 012101
- [24] Cynn H, Klepeis J E, Yoo C S, Young D A 2002 Phys. Rev. Lett. 88 135701
- [25] Levine J B, Tolbert S H, Kaner R B 2009 Adv. Funct. Mater. 19 3519
- [26] Gilman J J, Chamberland R W, Kaner R B 2006 Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 24 1
- [27] Kaner R B, Cilman J J, Tolbert S H 2005 Science 308 1268
- [28] Chung H Y, Weinberger M B, Levine J B, Cumberland R W, Kavner A, Yang J M, Tolbert S H, Kaner R B 2007 Science **316** 436

- [29] Chung H Y, Weinberger M B, Yang J M, Tolbert S H, Kaner R B 2008 Appl. Phys. Lett. 92 261904
- [30] Desgreniers S, Lagarec K 1999 Phys. Rev. B 59 8467
- [31] Dubrovinksy L S, Dubrovinskaia N A, Swamy V, Muscat J, Harrison N M, Ahuja R, Holm B, Johansson B 2001 Nature 410 653
- [32] Zhao W J, Xu H B, Wang Y X 2009 Phys. Status Solidi RRL. 3 99
- [33] Rogl P, Rudy E 1978 J. Solid State Chem. 24 175
- [34] Rogl P, Nowotny H, Benesovs F 1970 Monatsh. Chem. 101 850
- [35] Rogl P, Nowotny H, Benesovs F 1970 Monatsh. Chem. 101 27
- [36] Kalish D, Clougherty E V, Kreder K 1969 J. Am. Ceram. Soc. 52 30
- [37] Bsenko L, Lundstrom T 1974 J. Less-Common Met. 34 273
- [38] Munro R G 2000 J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 105 709
- [39] O'Neill H 1934 The Hardness of Metals and Its Measurement (London: Chapman and Hall)
- [40] Teter D M 1998 MRS Bull. 23 22
- [41] Brazhkin V V, Lyapin A G, Hemley R J 2002 Philos. Mag. A 82 231
- [42] Smith R L, Sandland G E 1922 Proc. Institut. Mech. Engin. 102 623
- [43] Gilman J J 1975 J. Appl. Phys. 46 5110
- [44] Teter D M, Hemley R J 1996 Science 271 53
- [45] Gao F M 2004 Phys. Rev. B 69 094113
- [46] Gao F M 2006 Phys. Rev. B 73 132104
- [47] Guo X J, Li L, Liu Z Y, Yu D L, He J L, Liu R P, Xu
 B, Tian Y J, Wang H T 2008 J. Appl. Phys. 104 023503
- [48] Šimůnek A, Vackář J 2006 Phys. Rev. Lett. 96 085501
- [49] Dai F Z, Zhou Y C 2016 Sci. Rep. 6 33085
- [50] Tao Q, Zheng D F, Zhao X P, Chen Y Li, Li Q, Li Q, Wang C C, Cui T, Ma Y M, Wang X, Zhu P W 2014 *Chem. Mater.* 26 5297
- [51] Inorganic Crystal Structure Database, http://icsd.ill. eu/icsd/index.php [2017-01-12]
- [52] Liu Q, Peng W M, Peng F 2014 Chin. Phys. Lett. 31 086202
- [53] Zhang Y K, Wu L L, Wan B, Zhao Y, Gao R, Li Z P, Zhang J W, Gou H Y, Mao H K 2016 Phys. Chem. Chem. Phys. 18 2361
- [54] Oganov A R, Glass C W 2006 J. Chem. Phys. 124 244704
- [55] Oganov A R, Lyakhov A O, Valle M 2011 Acc. Chem. Res. 44 227
- [56] Wang Y C, Lü J, Zhu L, Ma Y M 2010 Phys. Rev. B 82 094116
- [57] Wang Y C, Lü J, Zhu L, Ma Y M 2012 Comput. Phys. Commun. 183 2063
- [58] Zhang X X, Wang Y C, Lü J, Zhu C Y, Li Q, Zhang M, Li Q, Ma Y M 2013 J. Chem. Phys. 138 114101
- [59] Amsler M, Goedecker S 2010 J. Chem. Phys. 133 224104
- [60] Pickard C J, Needs R J 2011 J. Phys.: Condens. Matter 23 053201
- [61] Kolmogorov A N, Shah S, Margine E R, Kleppe A K, Jephcoat A P 2012 Phys. Rev. Lett. 109 075501

- [62] Wang X L, Tian F B, Wang L, Jin X L, Duan D F, Huang X L, Liu B B, Cui T 2013 New J. Phys. 15 013010
- [63] Eremets M I, Gavriliuk A G, Trojan I A, Dzivenko D A, Boehler R 2004 Nat. Mater. 3 558
- [64] Wei S L, Li D, Lü Y Z, Liu Z, Xu C H, Tian F B, Duan D F, Liu B B, Cui T 2016 Phys. Chem. Chem. Phys. 18 18074
- [65] Yu H Y, Duan D F, Liu H Y, Yang T, Tian F B, Bao K, Li D, Zhao Z L, Liu B B, Cui T 2016 Sci. Rep. 6 18918
- [66] Yu H Y, Duan D F, Tian F B, Liu H Y, Li D, Huang X L, Liu Y X, Liu B B, Cui T 2015 J. Phys. Chem. C 119 25268
- [67] Lu X H, Kang L, Zhou L, Chen J, Ji Z M, Cao C H, Jin B B, Xu W W, Wu P H, Wang X S 2008 *Chin. Phys. Lett.* 25 4076
- [68] Zou Y T, Wang X B, Chen T, Li X F, Qi X T, Welch D, Zhu P W, Liu B B, Cui T, Li B S 2015 Sci. Rep. 5 10811
- [69] Zhao Z L, Bao K, Li Da, Duan D F, Tian F B, Jin X L, Chen C B, Huang X L, Liu B B, Cui T 2014 Sci. Rep. 4 04797
- [70] Zhang Y K, Wu L L, Wan B, Lin Y Z, Hu Q Y, Zhao Y, Gao R, Li Z P, Zhang J W, Gou H Y 2016 *Sci. Rep.* 6 33506
- [71] Li D, Tian F B, Duan D F, Bao K, Chu B H, Sha X J, Liu B B, Cui T 2014 RSC Adv. 4 10133
- [72] Zhao Z L, Bao K, Tian F B, Duan D F, Liu B B, Cui T 2016 Phys. Rev. B 93 214104
- [73] Quandt A, Boustani I 2005 Chem. Phys. Chem. 6 2001
- [74] Oganov A R, Chen J H, Gatti C, Ma Y Z, Ma Y M, Glass C W, Liu Z X, Yu T, Kurakevych O O, Solozhenko V L 2009 Nature 457 863
- [75] Boustani I 1997 Phys. Rev. B 55 16426
- [76] Chen Z Q, Peng Y S, Hu M, Li C M, Luo Y T 2016 Ceram. Int. 42 6624
- [77] Dudka A P, Khrykina O N, Bolotina N B, Shitsevalova N Y, Filipov V B, Sluchanko N E 2017 J. Alloys Compd.
 692 535
- [78] Ma T, Li H, Zheng X, Wang S M, Wang X C, Zhao H Z, Han S B, Liu J, Zhang R F, Zhu P W, Long Y W, Cheng J G, Ma Y M, Zhao Y S, Jin C Q, Yu X H 2017 Adv. Mater. 29 1604003
- [79] Akopov G, Yeung M T, Sobell Z C, Turner C L, Lin C W, Kaner R B 2016 Chem. Mater. 28 6605
- [80] Troc R, Wawryk R, Pikul A, Shitsevalova N 2015 Philos. Mag. 95 2343

- [81] Li X F, Du J Y 2016 RSC Adv. 6 49214
- [82] Li P F, Zhou R L, Zeng X C 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 15607
- [83] Pan Y, Huang H W, Wang X, Lin Y H 2015 Comput. Mater. Sci. 09 1
- [84] Zhang X Z, Zhao E J, Wu Z J 2015 J. Alloys Compd. 632 37
- [85] Yan Q, Wang Y X, Wang B, Yang J M, Yang G 2015 RSC Adv. 5 25919
- [86] Huang B, Duan Y H, Hu W C, Suna Y, Chen S 2015 *Ceram. Int.* **41** 6831
- [87] Feng S Q, Guo F, Li J Y, Wang Y Q, Zhang L M, Cheng X 2015 Chem. Phys. Lett. 635 205
- [88] Wu L L, Wan B, Zhao Y, Zhang Y K, Liu H Y, Wang Y C, Zhang J W, Gou H Y 2015 J. Phys. Chem. C 119 21649
- [89] Ding L P, Kuang X Y, Shao P, Huang X F 2014 Inorg. Chem. 53 3471
- [90] Wang Y C, Wu L L, Lin Y Z, Hu Q Y, Li Z P, Liu H Y, Zhang Y K, Gou H Y, Yao Y S, Zhang J W, Gao F M, Mao H K 2015 *Phys. Rev. B* 92 174106
- [91] Li Y W, Hao J, Xu Y 2012 Phys. Lett. A 376 3535
- [92] Harikrishnan G, Ajith K M, Chandra S, Valsakumar M C 2015 Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 23 085006
- [93] Pan Y, Lin Y H, Guo J M, Wen M 2014 RSC Adv. 4 47377
- [94] Bian Y, Liu X, Li A, Wang S, Liang Y 2015 Mater. Res. Innovations 19 178
- [95] Cui L, Wang M L, Wang Y X 2014 J. Phys. Soc. Jpn. 83 114707.
- [96] Pan Y, Lin Y H 2015 J. Phys. Chem. C 119 23175
- [97] Fan J, Bao K, Jin X L, Meng X X, Cui T 2012 J. Mater. Chem. 22 17630
- [98] Aydin S, Simsek M 2009 Phys. Rev. B 80 134107
- [99] Aronsson B 1960 Acta Chem. Scand. 14 1414
- [100] Meng X X, Fan J, Bao K, Li F F, Huang X L, Li Y, Tian F B, Duan D F, Jin X L, Zhu P W, He Z, Zhou Q, Gao C X, Liu B B, Cui T 2014 *Chin. Phys. B* 23 016102
- [101] Cheng X Y, Zhang W, Chen X Q, Niu H Y, Liu P T, Du K, Liu G, Li D Z, Cheng H M, Ye H Q, Li Y Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 171903
- [102] Gao F M, He J L, Wu E D, Liu S M, Yu D L, Zhang S Y, Tian Y J 2003 Phys. Rev. Lett. 91 015502
- [103] Chen X Q, Niu H Y, Li D Z, Li Y Y 2011 Intermetallics 19 1275

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Design of ultra-hard multifunctional transition metal compounds^{*}

Bao Kuo Ma Shuai-Ling Xu Chun-Hong Cui Tian[†]

(State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China) (Received 13 January 2017; revised manuscript received 19 January 2017)

Abstract

Transition metals have special characteristics, such as a large number of valence electrons, multi valence states, high electron density, etc. Introducing a light element, such as boron, carbon, nitrogen, oxygen, etc. into a transition metal is an important means for searching the new multifunctional hard materials. With the development of *ab intio* calculation, advance in computer and the more in-depth understanding of the nature of hardness, it is possible to design new multifunctional ultra-hard transitional metal with using the advanced structure searching software, which could now serve as the experimental syntheses of these materials. In the present article, we introduce the design of ultra hard multifunctional transition metal materials. We first introduce some basic ideas of hardness and material design, then conduct some studies, afterwards we discuss some difficulties in this kind of research. Hopefully these results in the present study could be helpful for designing and synthesizing the ultra-hard multifunctional materials.

Keywords: material design, hard materials, material simulation, transition metal compounds

PACS: 61.05.-a, 61.50.-f, 62.50.-p, 64.90.+b

DOI: 10.7498/aps.66.036104

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51632002, 51572108, 11634004, 51032001, 11104103), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT_15R23), and the Fund for Fostering Talents in Basic Science of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. J1103202).

 $[\]dagger$ Corresponding author. E-mail: cuitian@jlu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



同步辐射高压单晶衍射实验技术

李晓东 李晖 李鹏善

High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique

Li Xiao-Dong Li Hui Li Peng-Shan

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 036203 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.036203 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036203 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

平板冲击下氧化铝陶瓷弹性前驱波衰减的细观机理

Mesomechanism of elastic precursor decay in alumina under plate impact loading 物理学报.2016, 65(16): 166201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.166201

磁驱动准等熵加载下Z切石英晶体的折射率

Refractive index of Z-cut quartz under magnetically driven quasi-isentropic compression 物理学报.2016, 65(4): 046201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046201

湿度环境下钙钛矿太阳能电池薄膜微结构演化的同步辐射原位实时研究

An in-situ real time study of the perovskite film micro-structural evolution in a humid environment by using synchrotron based characterization technique 物理学报.2017, 66(1): 018401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.018401

电子辐照聚乙烯/碳纳米管拉伸变形机理

Tensile deformation mechanism of PE/CNTs irradiated by electrons 物理学报.2016, 65(17): 178104 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178104

VO₂薄膜表面氧缺陷的修复:F₄TCNQ分子吸附反应 Healing of oxygen defects on VO₂ surface: F₄TCNQ adsorption 物理学报.2016, 65(8): 088101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.088101

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

同步辐射高压单晶衍射实验技术^{*}

李晓东1)† 李晖2) 李鹏善1)

(中国科学院高能物理研究所多学科中心,北京 100049)
 (北京工业大学固体微结构与性能研究所,北京 100124)
 (2017年1月10日收到;2017年1月13日收到修改稿)

利用同步辐射光源开展高压 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 研究已有近四十年的历史,并且已经取 得了非常丰硕的成果.单晶 XRD 作为高压研究的一部分,在同步辐射装置上的应用也有了接近三十年的历 史.近年来,随着同步辐射光学技术以及高压技术、特别是大衍射窗口金刚石对顶砧压腔 (diamond anvil cell, DAC) 的改进与发展,同步辐射高压单晶衍射实验方法在高压研究中的应用越来越普及.由于能够在压力条 件下获得样品在三维空间中的衍射信息分布以及数据具有高信噪比等优势,单晶 XRD 实验方法不仅可以用 于压力条件下的晶体结构解析,如获取晶胞参数、空间群、原子坐标以及原子占位等信息,而且可进一步做晶 体电荷密度分析研究,得到更多的化学键、电荷分布及其变化等信息.本文主要介绍同步辐射高压单晶 XRD 实验方法及相关技术,其中包括单晶 XRD 实验系统、单晶 XRD 所用 DAC、单晶样品装填以及单晶 XRD 数据 处理等内容.

关键词: 高压, 单晶, 同步辐射, X 射线衍射 PACS: 62.50.-p, 07.85.Qe, 61.05.cp

DOI: 10.7498/aps.66.036203

1引言

压力作为变化范围最大的热力学基本参数之 一^[1],对物质的结构和性能有着十分重要的影响, 它可以对物质几乎所有的属性进行调制,例如化 学、结构、机械、电子、磁性以及声子属性等^[2].在 实验室中,压力还被用来诱导原子间发生相互作用 从而产生重要的变化^[3],例如从软到硬^[4,5]、从绝缘 体到金属(金属到绝缘体)^[6,7]、从铁磁材料到超导 材料^[8,9]、从非晶到晶体等^[10].高压下的物质结构 和性能研究已成为晶体学研究中一个十分重要和 非常活跃的领域.由于晶体的物理、化学性质是由 晶体的组成元素成分及其排布方式,即晶体结构决 定,所以晶体结构的研究与解析工作成为晶体学研 究的核心内容之一,也是物理学、化学、生命科学、 地球科学等学科研究的基石.

目前,在压力下测定晶体结构最常用的实验 手段是X射线衍射(XRD)方法.高压XRD晶体学 研究使得科学家们可以在原子水平对压力条件下 的物质开展研究,进而理解并预测物质的结构与 性质^[11].XRD研究使用的光源主要有X光机和同 步辐射光源两种.相对于X光机,同步辐射光源具 有高能量、高亮度、低发射度、能量可调以及具有 时间结构等优势,这些优势使得同步辐射光源在 20世纪80年代之后迅速成为高压XRD(high pressure XRD, HPXRD)实验方法的主要光源.目前 在很多同步辐射光源上都建有一条或几条专用的 HPXRD光束线(为突出主题,这里只介绍与金刚 石对顶砧(DAC)技术相关的专用线站).以国际上 三大高能光源为例,美国先进光源(Advanced Photon Source, APS)的Sector 13和Sector 16,欧洲

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 11274030, 11474281)资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: lixd@ihep.ac.cn

^{© 2017} 中国物理学会 Chinese Physical Society

同步辐射装置(European Synchrotron Radiation Facility, ESRF)的ID-27,日本8 GeV超级光子环 (Super Photon Ring-8 GeV, Spring-8)的BL10 XU 等,都是非常先进的以XRD方法为主的同步辐射 高压研究专用线站.

作为一种原位晶体结构研究手段, HPXRD实 验与常规XRD实验一样, 可以采用粉末或单晶样 品.目前世界上绝大多数的HPXRD实验站都采 用粉末XRD技术.这是因为相对于单晶XRD, 粉 末XRD方法具有技术成熟可靠、装置简单、对样 品条件要求宽松、数据处理快捷、操作易于掌握 等一系列优点.从目前发表的研究结果可以看 出, 在高压研究中采用粉末XRD技术的实验处于 主流地位.

但与单晶 XRD 相比, 粉末 XRD 实验方法存在 着衍射数据重叠、择优取向难以避免等固有缺陷. 这些缺陷不但影响了衍射峰位置信息,而且会影响 衍射峰强度信息,从而对后续结构解析和精修工作 产生了严重影响,甚至导致失败.在高压条件下, 粉末XRD实验方法的缺点更为明显,例如:1)由 于静水压条件恶化, 高压下粉末 XRD 的衍射峰会 因为压力梯度的增加而逐渐展宽,易导致衍射峰的 重叠; 2) 在高压条件下, 样品择优取向问题会更为 严重; 3) 由于在高压下样品变薄等原因, 会导致粉 末XRD衍射实验中信噪比较差. 由于这些固有不 足,导致在高压条件下的粉末XRD数据质量很难 达到Rietveld精修的要求,无法完成复杂晶体结构 的定量分析,对高压环境下电荷密度[12]及化学键 性质的变化等研究也就更无从谈起. 相对于粉末 XRD, 高压单晶 XRD 不但能够获得样品在三维空 间的衍射信息,可以更加敏锐地捕捉到相变发生时 刻的衍射峰的劈裂或融合变化,而且由于高压单晶 XRD具有数据信噪比高等优势^[13], 会极大地提高 衍射数据的可靠度.因此高压单晶 XRD 数据不仅 可以用于常规晶体结构解析和修正,而且可进一步 做晶体电荷密度分析研究,得到更多的化学键、电 荷分布及其变化等信息,为分析研究材料的物理化 学性质提供帮助.

本文主要基于北京同步辐射装置(Beijing Synchrotron Radiation Facility, BSRF)4W2光束 线高压实验站的单晶XRD实验系统,对高压单晶 XRD实验方法进行介绍,其中包括单晶XRD实验 系统、单晶XRD所用DAC、单晶样品装填以及单 晶 XRD 数据处理等内容.

2 高压单晶XRD实验方法

2.1 单晶 XRD 实验平台

最初的同步辐射高压单晶 XRD 实验方法使 用的是能量色散 X 射线衍射 (energy dispersive Xray diffraction, EDXD)模式^[14,15].由于 EDXD模 式下衍射数据的强度校正难度很大,因此只能利 用单晶 XRD 的角度和能量信息进行晶胞参数等计 算.随着同步辐射单色光技术及二维面探测器设 备的快速发展,EDXD模式已经逐渐被角色散 X 射 线衍射 (angle dispersive X-ray diffraction, ADXD) 模式取代.目前已有一些同步辐射高压衍射专用线 站,如美国的 APS^[16],日本的 Spring-8^[17],欧洲的 ESRF^[18]、Diamond^[19]和 PETRA III 等^[20],都建 立了高压单晶 XRD 实验方法.在国内,BSRF 4W2 光束线的高压实验站也建立了高压单晶 XRD 实验 方法^[21].

实验室中常用的X射线单晶衍射仪一般会有 $\omega, \chi, \varphi 和 2\theta$ 四个转动轴^[22],而同步辐射线站上的 高压单晶XRD实验通常只围绕 ω 轴转动,这样在 高压粉末衍射线站上就可以通过软硬件的升级实 现单晶XRD实验平台的建立.由于DAC衍射窗口 的限制,高压单晶XRD实验中一般 ω 的转动范围 是±25°—±35°之间.4W2的单晶XRD实验过程 中常用的转动范围为-25°—25°.

在高压单晶 XRD 实验中,非常重要的步骤就 是如何将单晶样品准确定位到ω轴上.通常在高压 实验站,竖直方向的ω轴是一个水平放置的ω转台 的转轴,一般称为旋转中心.ω转台上下各有一组 平移台,转台下方的为*XY*方向平移台组合,转台 上方的为*XYZ*方向组合,如图1所示,其中*X*方 向与X射线平行,*Y*方向为垂直于入射同步辐射光 (X射线)的水平方向,*Z*为竖直方向.ω转台下面的 *XY* 平移台用于调整旋转中心位置,使其与入射同 步辐射光相交.ω转台上面的平移台用于调整样品 位置,使其与旋转中心和入射光的交点重合.选用 精度较高的转台和平移台,单晶样品、旋转中心以 及入射同步辐射光之间的定位精度可以好于1 μm.

单晶 XRD 实验平台中二维面探测器垂直于入 射同步辐射光进行放置.同步辐射光的能量通过转 动双晶单色器改变单色光能量来扫描元素吸收边 进行较定,如Zr的K边为17.998 keV,Mo的K边 为20.000 keV. 在确定能量后, 样品(旋转中心)到 探测器的距离通过标准样品,如CeO2或LaB6等进 行标定. 探测器相对于入射X射线的轻微偏转或 俯仰可以通过fit2d软件^[23]在系统标定过程中获 得. 目前同步辐射高压实验站多配备 Pilatus3、电 荷耦合器件(CCD)或Mar345作为衍射信号采集 探测器. 根据表1的性能比较可以看到, Pilatus3 探测器扫描时间非常短,但像素尺寸较大(172 µm ×172 µm), 对单晶 XRD 信号的空间分辨率有一 定的负面影响;而且受模块拼缝影响, Pilatus探 测器死区也比较大(如Pilatus3 1M的死区为成像 面积的7.2%, Pilatus3 2M的死区达到8%). 高压 单晶XRD 实验因DAC的限制,本身单晶数据的 完整度和分辨率就比较有限,如果再有额外的损 耗,对后续的精修处理会带来很大困难. Mar345 与CCD相比在数据读写速度上有较大差距,但在 同等的价格条件下, Mar345 探测器的有效探测尺 寸可以做的比较大,如Mar345的有效探测面积直 径为345 mm, 而常用 CCD 探测器的直径一般只有 165 mm 且价格更贵. Mar345 在一次扫描曝光过程 中获得的数据, CCD 往往要重复两到三次才能够 获得.此外, Mar345 探测器不存在电子学自噪音干 扰(暗电流)问题,相比较于CCD探测器, Mar345 探测器的信号噪音要更低一些, 这有助于提高衍 射数据精度. 基于以上原因, 在高压单晶 XRD 实

验方法中,大多采用 Mar345 作为探测器,也有部 分实验采用 CCD 探测器在不同位置多次曝光的方 法获取数据^[24].在 4W2 光束线有 Pilatus3 2M 和 Mar345 两种二维探测器,常规的粉末 HPXRD 实 验中多使用 Pilatus3 2M 探测器,单晶 XRD 实验则 使用 Mar345 探测器.为了减少衍射谱扫描时间, Mar345 可以在 3450 × 3450 (像素尺寸 100 μ m × 100 μ m,读出时间 96 s)或 2300 × 2300 (像素尺 寸 150 μ m × 150 μ m,读出时间 68 s)两种模式中 进行切换.



图 1 ω 转台、平移台、DAC 与入射同步辐射光布局图 Fig. 1. Layout of ω -rotation stage, linear transition stages, DAC and synchrotron radiation beam.

单晶XRD实验的数据采集过程分为两种模式:一是宽区扫描(wide scan),二是分步扫描(step scan). 宽区扫描通常会覆盖整个实验的ω角转动区域,例如从-30°- 30°,最后获得一张衍射谱.

表1 Pilatus3 2M, Mar345 以及 SX-165 CCD 性能比较 (数据摘自 MarXperts GmbH 公司网站) Table 1. The performances comparison of Pilatus3 2M, Mar345 and SX-165 CCD (the data are taken from the MarXperts GmbH website).

参数	Pilatus3 2M	Mar345	SX-165 CCD
感光区/mm	253.7×288.8	直径 345	直径165
标准像素尺寸/µm	172×172	100×100	80×80
死区占比	8%	0	0
动态范围	2^{20}	2^{17}	2^{16}
读出时间/s	0.095	96	2.5
点扩展函数	FWHM*<1 像素	_	FWHM $<$ 100 $\mu m,$ FW 1% $<$ 300 μm
读出噪声	无	固有噪声 <1 个等价光子	<13 e ⁻ /pixel,标准模式
门控	可	否	否

*FWHM: 半高全宽 (full width at half maximum).

宽区扫描的主要目的有两个:首先是通过快速扫描 过程确定单晶样品的情况,如是否在实验过程中发 生样品劈裂或结构相变等变化;其次是判断在设定 的转动速率(转动速率=扫描角度/曝光时间)下 进行曝光单晶衍射点强度是否合适,是否有饱和的 单晶衍射点出现, 然后根据曝光结果调整 ω 角的转 动速率. 分步扫描是将整个的ω角转动区域按某一 步长进行分段扫描,例如将-30°-30°的扫描区域 以2°为步长进行连续扫描和曝光,最后获得30张 衍射谱. 分步扫描获得的单晶数据会用于后续的晶 体结构处理过程. 分步扫描除了所需时间较多, 它 的主要缺点是如果有跨谱点,即衍射点出现的角度 正好在相邻两张衍射谱的角度边界位置,在数据后 处理过程中这个衍射点的强度恢复总是比较困难. 目前也可以实现根据一张宽区扫描谱完成数据的 后处理,它的优点是不会有跨谱点存在,但是因为 曝光时间较长, 衍射谱背底噪声比较高, 衍射点的 信噪比会差一些.

在衍射谱曝光过程中,有以下3点必须注意: 1) ω转台电机转动的速度必须均匀,每张衍射谱曝 光时间的控制或记录要求非常准确:2)衍射点的强 度与入射X射线强度呈线性关系,因此在曝光过程 中要用电离室或其他监视设备记录入射同步辐射 光的强度变化,以用于后处理过程中的衍射点强度 归一化; 3) 在分步扫描中, 边界角度的确定越准确 越好,减少数据的空白或重叠角度. XRD系统的布 局如图2所示,沿同步辐射光传输方向一般为电离 室、机械快门、DAC、探测器. 其他设备如转台、K-B 聚焦镜以及限光微孔等未在图2中表示.实验过程 中探测器处于常开状态,通过快速的机械快门(如 Vincent Associates 公司的 XRS6 快门) 控制曝光时 间. 为了消除ω转台的转动空程,以及等待电机转 动平稳后再进入曝光区间, 一般会在曝光开始角度 之前设置一定的冗余行程.



图 2 高压单晶 XRD 系统布局图



如图3所示,一个完整的采谱过程一般包括以 下步骤: 1) 控制软件命令ω转台转动到起始角度 θ_1 (起始角度 = 曝光开始角度 – 冗余行程), 此时时 间为t₀; 2) 当转台从θ₁开始加速转动后, 控制程序 会快速读取ω转台的角度位置(4W2光束线单晶 XRD系统常用读取间隔 < 10 ms), ω 转台在 t_1 时 刻加速完毕进入匀速转动; 3) t2 时刻ω转台到达 设定的开始曝光角度 θ_2 时机械快门打开,X射线照 射在单晶样品上,探测器开始记录单晶衍射信号; 4) 在t2时刻快门打开的同时, 控制程序内部计时 器开始计时,并按照固定频率 Δt (如每1 s读一次) 读取电离室强度信息进行记录;此时程序依然保持 快速读取电机角度位置; 5) t_3 时刻 ω 转台转动到扫 描终止位置θ₃,机械快门闭合,探测器停止采谱,控 制程序内部计时器停止计时, ω 转台开始减速,控 制程序将计时结果T及曝光过程中记录的N次电 离室强度平均值写入相应的log文件保存; 6) 控制 程序发送扫描命令,将探测器上的衍射数据保存到 本地.



图 3 高压单晶 XRD 数据采集过程时序图 Fig. 3. Time sequence of high pressure single-crystal XRD experiment.

为了降低用户对实验流程控制的难度,4W2实验站开发了专用的控制软件HPSXRD用于高压单晶XRD实验.此软件中包括了实验参数设定、扫描模式选择(宽区扫描或分步扫描)、扫描时间选择、扫描范围及步长设定、角度读取、快门控制、电离室读取等功能.除了对系统硬件的控制,数据后处理部分也包括在了软件中.利用此软件可直接完成数据处理到hkl文件输出的过程.图4是HPSXRD软件的界面及功能区说明.



图 4 HPSXRD 软件界面 Fig. 4. Screenshot of HPSXRD software.

2.2 高压单晶衍射所用 DAC

用一对压砧对样品挤压以获得高压环境^[25] 是 最常用的压力获得方式.金刚石因其最高硬度、最 高热导率、超高熔化温度以及光学透明等卓越的 性能优势,成为最常用的压砧材料.自从1959年 Jamison等^[26]和Wire等^[27]分别提出用两块相对 的圆锥形金刚石压砧挤压样品以产生高压强之后, DAC迅速成为高压研究的重要设备.基于金刚石 对顶砧这一基本构型,不同结构的加压装置也被提 了出来,如NBS压机^[28],Basset压机^[29],Mao-Bell 压机^[30]和Syassen-Holzapfel压机^[31]等.

除了金刚石压砧要有足够好的支撑以便获 得高压环境外,高压单晶 XRD 所用 DAC 与粉末 XRD所用DAC 的最大区别, 就是还需要有尽量 大的衍射张角,以覆盖足够大的倒易空间范围. 1974年, Merrill-Basset DAC^[32]的出现对高压单晶 XRD实验方法的推广起到了重要的作用. Merrill-Basset DAC十分小巧而且结构简单, 衍射张角 也足够大,非常适于安装在实验室衍射仪的测 角头上. 除了 Merrill-Basset DAC, 也有其他一些 DAC^[33-40]可以用于高压单晶研究.为了获得足 够大的衍射窗口, 使衍射数据覆盖尽量大的倒易空 间,这些DAC的设计过程一般都采用两种方式.第 一种是沿加压轴方向的轴向衍射方式. 这种方式多 使用铍(beryllium)作为垫块材料^[33,35,36,40],单晶 衍射信号穿过铍垫块后到达探测器. 铍垫块的优势 是对单晶衍射数据的吸收非常弱,能够使衍射窗口 不受垫块开孔的限制;但铍的存在依然会增加衍射 背底,同时会产生附加的衍射环^[41];铍材料氧化后 的毒性问题也会带来使用和加工成本的提高. 第二

种是垂直于加压轴的侧面衍射方式^[37-39,42],这种 方式可以获得足够大的衍射窗口,覆盖更大的倒易 空间,但是单晶衍射信号穿透路径比较复杂,有可 能会穿过封垫、压砧、样品等多种材料,进行强度修 正时难度较大.

Bohler 在 2004 年 提 出 来 一 种 新 的 Bohler-Almax 压砧结构^[43,44],在这种新结构中,金刚石 压砧大台面端的侧腰被加工成圆锥形,并用具有相 应下凹圆锥形开孔的碳化钨垫块进行支撑.这种 压砧-垫块组合用下部的斜侧面支撑代替了传统的 底部支撑,能有效减少硬质合金垫块对衍射窗口的 限制,在高压单晶 XRD 实验中具有很大的优势;同 时,它还能保证支撑面与压砧砧面之间的面积比 足够大,使得金刚石压砧能够达到足够高的压力 范围. Ahsbahs^[45]在 2004年也提出过类似的结构. 将 Bohler 结构压砧装入 Merrill-Basset DAC^[41] 或 者 BX90 DAC^[46]中,可以获得足够大的衍射窗口 (最大约 90°),对提高单晶 XRD 数据的完整度与精 度有着非常大的帮助.

2.3 样品装填

在高压实验中,样品准备是一件非常复杂的工作,高压单晶XRD实验尤其如此.在单晶样品装填的前期准备工作中不但要考虑DAC的适用性,金刚石压砧砧面尺寸与封垫材料是否符合实验压力范围要求,还要考虑封垫预压厚度、样品孔直径、样品尺寸(包括厚度)以及传压介质选择等一系列条件.即使各种因素都考虑到了,如何把单晶样品按照预设的方式完美的置于样品腔中,也是一项非常有挑战性的工作.

这里我们不介绍通过加温[47]或加压[36,48]方

式在样品腔中合成/生长出单晶颗粒的样品准备方 式,只涉及最常用的单晶颗粒装填方式. 图5是比 较典型的单晶样品装填方式,根据里面相应的组 分,下面分项进行简单介绍.





2.3.1 封 垫

一般来说, 在确定了实验可能会达到的压力范 围之后, 我们会选择相应砧面直径的DAC以及封 垫材料. 常用的封垫材料主要有硬质合金T301、铼 和钨等, 压力范围不高的实验多选用T301. 对于从 侧面接受衍射信号的单晶实验, 也会选用铍^[49,50] 和非晶硼^[51,52]作为封垫材料. 封垫的作用除了提 供样品腔以封闭样品和传压介质等提供(准)静水 压环境, 还可以在高压下对金刚石砧面周围形成机 械支撑, 防止砧面尖端由于巨大的剪切应力而损 坏. 在封垫使用之前需要用压砧进行预压以增加硬 度, 然后再在预压位置的中心钻出样品孔. 预压后 的封垫厚度一般在30—40 μm, 通常而言, 实验压 力范围越高, 封垫预压厚度越小. 如果选择填充液 体传压介质, 样品孔的直径一般不超过压砧砧面直 径的40%.

2.3.2 传压介质

在高压单晶XRD实验中,样品所处的静水压 或准静水压环境的好坏对衍射数据的质量非常重 要.在较高压力条件下样品腔内轴向与径向压力差 会随着压力上升而逐渐增加,这往往会导致单晶衍 射点的形状发生畸变,对后期强度校正工作带来不 利影响.由于不存在粉末XRD实验中样品颗粒之 间的作用力,单晶XRD实验中非静水压问题带来 的影响要稍微好一些.一般来说,小的X射线入射 光斑和小粒度的单晶样品颗粒会减弱非静水压的 不利影响,但传压介质的选择依然是非常重要的影 响因素.

在高压实验中,当单晶样品被流体状态的传压 介质包围时,它处于一个各向均匀受力的状态,这 时为静水压条件. 随着压力的上升, 流体状态的传 压介质会逐渐固化,静水压条件被破坏,样品在各 个方向所受的压力也不再均匀,样品腔内压力不均 匀性以及压力梯度都会逐渐增加. 在实验中选用的 传压介质和实验压力范围有直接关系. 在最常用 的几种液体传压介质中,4:1的甲醇、乙醇混合溶 液^[53],或者16:3:1的甲醇、乙醇和水的混合溶液 在10 GPa时依然能提供较好的静水压环境,但随 后静水压条件就会迅速下降^[54]. 硅油与甲醇、乙醇 混合溶液类似, 它能在12 GPa左右也提供较好的 静水压环境[55,56],但硅油在衍射信号中产生的背 底噪音会略高一些. Ar可以通过低温液化方式充 入样品腔内,是目前最常用的气体传压介质.300 K 条件下Ar在1.5 GPa固化,它能够达到的准静水压 范围为11 GPa左右^[14]. 室温条件下Ne在2.4 GPa 固化,它的准静水压上限能达到20 GPa^[57]. He的 固化压力在11 GPa以上^[58],毫无疑问它是最好的 静水压传压介质, 甚至在100 GPa的压力环境下也 可以提供较好的准静水压条件^[59].Ne和He一般 只能用高压充气[60,61]的方法注入样品腔中.

在选择传压介质时,除了要考虑实验的静水压 范围,还要考虑传压介质是否会与样品发生反应. 另外在He,Ne等小分子作为传压介质时,还要考 虑它们是否会在压力条件下渗入样品的结构中,特 别是对一些晶胞结构比较大的样品.

2.3.3 单晶样品尺寸

单晶颗粒形状与尺寸的选择在高压单晶 XRD 实验的样品准备过程中同样是一个很重要的问题. 最理想的单晶样品是球形,这样在实验过程中将样 品放置在 X 射线与旋转中心的交点位置后,样品参 与衍射的体积变化、样品对入射 X 光及单晶衍射信 号的吸收可以认为保持不变,后处理过程中相应的 校正可以略去不做.通常来说,在样品准备过程中 会尽量选择或切割出形状比较规则的单晶颗粒,如 正方体、长方体或圆柱体等,这主要是为了降低在 后处理过程中如果需要进行上述校正时的难度.在 样品准备过程中,除了样品的长度与宽度不能超过 样品孔直径,还有以下两点需要特别注意.

首先,单晶样品的厚度不能超过封垫的预压厚 度,这样才能让样品完全被传压介质包围,使其处 于静水压环境中.同样,在封垫预压厚度与样品厚 度之间需要保留一部分的余量,以免在加压过程中 因为样品孔变薄使样品直接被两个压砧砧面挤压, 从而导致静水压环境被破坏,甚至导致单晶颗粒 破碎.

其次,单晶颗粒在垂直于DAC加压轴方向的 长度与宽度尺寸,要与入射X光的尺寸结合考虑. 对于不同尺寸的入射X光,单晶尺寸的选择会有 所不同. 以BSRF 4W2高压实验站为例,在进行 高压单晶XRD实验时,样品处X射线半高全宽为 50 μm × 50 μm, 一般单晶样品的水平方向尺寸在 20-30 µm, 垂直方向可大可小. 这样在实验过程 中当单晶样品进行转动时,样品参与衍射的体积保 持不变,在后续数据处理过程中可以略去样品体积 校正的工作.如果实验站的X射线光斑尺寸比较 小,如APS的HPCAT 16BM-D,它在样品处的X 射线光斑半高全宽为5 μm×5 μm. 这种情况下如 果要求样品在实验过程中始终被X射线覆盖难度 比较大,一般尽量选择形状比较规则的样品,以降 低后续数据处理中的难度. 但小光斑也有其他优 势,特别是对多颗粒样品的单晶衍射有着非常大的 帮助^[47,62].

需要特别说明的是,对于密度较大的单晶样 品,在进行衍射信号强度处理过程中必须要考虑样 品对X射线吸收带来的影响.

2.4 数据处理

相对于高压粉末 XRD 实验,单晶 XRD 实验的 数据处理过程更为繁琐,涉及的内容也较多.为了 降低用户在单晶数据后处理工作中的难度,我们 在开发 HPSXRD 软件的过程中集成了单晶数据处 理的主要功能模块.图6是数据处理的一般流程, 下文按照这一流程进行介绍.hkl文件输出之后, 可以用于样品结构精修或电荷密度分布 (electron density distribution, EDD) 计算等研究内容.

2.4.1 衍射数据的指标化

有时因为准备过程中的问题,用户的样品包含 有几个单晶颗粒,或者由于在加压过程中样品的变 化,导致单晶样品碎裂.在这种情况下,所采集的 衍射数据不再是单晶衍射,而是有限颗粒(多颗粒) 衍射,即有多套衍射谱叠加在一起的衍射数据.直 接用以往的方法,如Niggli约化法^[63,64]或傅里叶 变换法^[65,66],处理这种数据便遇到了困难.为此, 我们发展了一套新的数据处理流程:首先用粉末 XRD指标化方法确定晶体的晶胞参数;然后再用 遗传算法尝试指标化相应的衍射点数据.这种算法 会不断调整模型方位角来匹配所得到衍射数据,直 到找到一个最佳匹配解.通过此解就可以计算出定 位矩阵(UB矩阵).最后,在得到最优化解以后,程 序首先将衍射点最多的小块单晶的数据提取出来, 然后反复利用遗传算法和已经确定的晶胞参数继 续对剩余的衍射数据进行指标化,这样可以完成对 所有有效衍射数据的指标化过程^[67].





上述功能已经集成到HPSXRD软件中的Index模块当中,该模块既可以完成单个单晶颗粒样 品的指标化工作,也可以对多个单晶颗粒样品分别 进行指标化.

2.4.2 衍射点强度的提取

单晶衍射点强度的提取是单晶XRD实验中重要的环节.随着目前二维面探测器的普及,如何准确、可靠地从二维衍射数据中提取衍射点净强度更是一个重要问题.经过近二十多年的发展,目前已经建立了一些比较可靠的方法.这些方法可以分为两类.一类是峰形函数法,使用二维Gaussian或Lorentz函数做峰形函数来拟合衍射点形状,然后对拟合得到的方程作积分得到相应衍射点的强度^[68].这种方法的优点是不管衍射信号强弱得到的衍射强度都比较精确,且不会出现负衍射强度的

情况;缺点是如果衍射点形状不规则,则提取的衍 射强度偏差较大.而另一类处理衍射点强度的方法 是衍射峰-背底区域划分法,它是利用统计学方法 对一定像素面积内的衍射点强度进行分析,并确定 衍射峰值、背底值及净衍射强度^[69].这一方法的优 点是可以处理因为应力导致的不规则形状衍射斑 点,缺点是对于比较弱的衍射点,净衍射强度值有 可能出现负值,且如果两个衍射峰距离较近(峰重 叠)时,该方法失效.理论上单晶衍射不会发生衍 射峰重叠情况,但是在高压单晶衍射过程中,由于 晶体破碎或受金刚石单晶压砧衍射影响有可能会 出现这种情况.

考虑到在压力较高时, 晶胞内部应力较大会导 致衍射斑形状不再是 Gaussian 分布 (见图 7 不同压 力下同一衍射点的形状对比), 在 HPSXRD 软件里 使用衍射峰-背底划分法作为衍射强度提取方法.



图 7 高压单晶 XRD 实验中由于非静水压导致的衍射 点形变 (图中为同一衍射点在不同压力下的形状;样品为 Cr₂O₃ 单晶,传压介质 Ne) (a) 采谱压力为 6.6 GPa; (b) 采谱压力为 50.7 GPa

Fig. 7. The deformation of diffraction point caused by non-hydrostatic conditions (single-crystal sample is Cr_2O_3 , pressure medium is Neon): (a) 6.6 GPa, hydrostatic condition; (b) 50.7 GPa, non-hydrostatic condition.

具体算法参考了Bruker公司早期的CAD4型四圆 单晶衍射仪点探测器一维衍射数据提取算法,过程 如下.

首先, 划定包含衍射点在内 N 个像素的一小 块范围. 然后, 计算该范围内的平均光子计数强度 *A*₁:

$$A_1 = \frac{1}{N} \sum_{i}^{N} P_i, \qquad (1)$$

其中*P_i*表示第*i*个像素点的光子计数,*N*表示所选范围内的像素数目.

其次, 计算所选范围内, 光子数小于 A₁ 的所有 像素的平均计数值 A₂:

$$A_2 = \frac{1}{M} \sum_{j}^{M} P_j, \qquad (2)$$

其中*P_j*表示第*j*个像素的光子计数,*M*表示所有 光子数小于*A*₁的像素的数目.

最后得到衍射点的强度为

$$I_{\rm net} = \sum_{i}^{N-M} P_i - (N-M) \times A_2 \ (P_i > A_2). \ (3)$$

将上述方法扩展,就可以处理二维衍射数据. 首先确定含有衍射峰的一个*nx*×*ny*像素(*nx*, *ny* 可以调整,通常设为*nx* = *ny*)区域. 然后按上述 公式就可以将该区域内衍射峰和背底的区域划分 出来.

完成衍射点强度提取后,只是得到了直接探测到的衍射信息,还需要对其进行洛伦兹校正、光源极化校正、金刚石吸收与衰减校正、扫描时间校正以及入射光强校正,最终得到可以直接用于结构精修的准确的强度信息.在HPSXRD程序中的Intensity模块可以用于衍射点强度提取与校正工作.下文针对前面三项校正流程进行介绍.扫描时间及入射光强校正主要是针对步进扫描过程的曝光时间及入射同步辐射光强归一化,因为涉及内容比较简单,不做过多说明.

2.4.3 洛伦兹校正

在数据采集过程中, 晶体绕样品台竖直轴ω轴 以均匀角速度转动, 因为倒易空间中不同倒易点距 转轴的距离 r 不同, 它们在经过衍射球 (埃瓦尔德 球, Ewald sphere) 的线速度v也不同^[70]. 因为线 速度的差别, 实验过程中不同等效点系的衍射点具 有不同的曝光时间, 洛伦兹校正就是对这种直接测 量的衍射点做线性校正, 校正后的衍射点强度为: $I_{corr} = I_{obs} \times (Y/D')$,其中 I_{obs} 表示直接测量得到 的衍射点强度,Y表示探测器上的衍射点M的Y轴坐标值,D'表示样品到探测器上衍射斑M的距 离, $D' = (D^2 + Y^2 + Z^2)^{1/2}$,如图8所示.图8中O点是位于埃瓦尔德球球心的样品原点(衍射仪坐标 系);O'为倒易点阵原点,坐标($1/\lambda$,0,0), $1/\lambda$ 为埃 瓦尔德球半径,等于O和O'之间的距离;O''为直 通X射线在探测器上的位置,它的坐标为(D,0,0), 其中D为样品到探测器的距离;r为某一与埃瓦尔 德球相交的倒易点m到 ω 转轴的半径;v为衍射点 m的线速度, $v = r \times \omega$;M为m在探测器上的衍射 点,它的坐标为(D,Y,Z).



图 8 洛伦兹校正原理图 Fig. 8. Schematic of Lorentz correction.

2.4.4 极化校正

一般实验室X射线衍射仪的光源为非极化光, 因此对于衍射强度的校正只考虑单色器引起的极 化效应即可.但是同步辐射光源为极化光,因此, 同步辐射的衍射数据在考虑极化效应时,既要考虑 单色器极化因素,也要考虑光源极化因素.对于入 射光的极化校正,Kahn等^[71]已经发展了相应的方 法,HPSXRD程序中也使用了一样的校正方法,下 面对计算方法进行简单介绍.

布拉格衍射点强度校正为: $I_{corr} = I_{obs}/P$,式中, I_{corr} 表示校正后的衍射强度; I_{obs} 表示原始衍射强度;P代表极化因子,由两部分组成,

$$P = P_0 + P', \tag{4}$$

$$P_0 = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta), \tag{5}$$

$$P' = -\frac{1}{2}\zeta\cos 2\phi\sin^2 2\theta, \qquad (6)$$

其中, P₀为单色器极化, P' 是光源极化, θ表示布拉 格衍射角, φ表示衍射点在探测器上的坐标位置与 探测器水平坐标的夹角 (如图9所示), ζ表示同步 辐射光源的极化参数, 其变化范围为-1—1之间, 可以从光束线参数或者对探测器所测背景拟合得 到. 经过测试, 4W2的极化参数为-0.7.



图 9 光源极化校正中角 θ 和 φ 角位置示意图, 其中 M 代 表单晶衍射点

Fig. 9. Diffraction geometry and parameters of polarization correction.

2.4.5 金刚石压砧的吸收和衍射校正

在高压单晶 XRD 实验过程中,不可避免地要 使用到大块金刚石单晶作为压砧. 大块的金刚石单 晶一方面会对入射同步辐射光产生衍射,另一方面 还有对入射光的吸收衰减作用.图10为DAC中上 游(入射侧)金刚石压砧在不同旋转角度时透过的 同步辐射光强度变化. 从图 10 可以看到, 在一些角 度透射光会有剧烈的强度变化,这种强度变化是由 金刚石衍射导致的,它会严重影响样品衍射信号的 强度. 而金刚石吸收带来的入射光强度变化可以从 透射光强度包络线上看出来, 它导致的强度变化相 对要平缓一些,而且只和转动角度相关.在单晶实 验之前或结束之后,需要对上游金刚石在不同角度 对入射同步辐射光的强度影响进行记录. 在后处 理的衍射强度校正过程中, HPSXRD程序会根据 导入的金刚石校正文件自动对单晶衍射点进行强 度校正,以保证最终能够得到正确的结构因子的强 度值.

DAC内的下游(衍射侧)金刚石对单晶样品的 衍射信号强度也有影响.但因为测量与分析的难 度,目前只通过程序中的路径拟合对吸收衰减校 正,没有考虑衍射造成的强度偏差.



图 10 上游金刚石透过光强随角度的变化 Fig. 10. Intensity of the transmitted X-ray going through the upstream diamond anvil at various *ω* angles.

3 应用举例

在高压单晶XRD实验平台测试过程中,我们 用ZnO单晶进行了测试,并根据单晶数据获得了 压力条件下ZnO的EDD结果. 实验中DAC的砧 面直径为250 μm, 封垫材料为T301, 封垫预压厚 度30 µm,样品腔直径100 µm. 单晶样品大小为 (宽) 22 µm × (高) 40 µm × (厚) 23 µm. 压力 标定采用红宝石荧光法^[72], 传压介质为Ne. 实验 过程中ω角转动范围为-27°--27°,采用步进扫描 模式,每2°收集一张衍射谱,每张衍射谱曝光时间 为30 s. 使用HPSXRD程序对数据进行处理,在 输出hkl文件之后,用Shelx-97程序^[73]进行结构 精修, 表 2 为 1.5 GPa 和 4.7 GPa 时 ZnO 单晶衍射 数据得到的结构精修结果.图11是这两个压力条 件下ZnO的EDD情况及差值EDD图,EDD结果 由最大熵算法^[74]得到. 从图11(c)可以看到: 随 着压力的增加, 电荷分布从Zn和O的核部向壳层 迁移, 使得Zn-O成键区电荷密度增加; 而且由于 Zn-O为不等性sp³杂化,使得成键区电荷增加不 一致.

表 2 ZnO 在不同压力下的精修结果 Table 2. The refinement results of ZnO under different pressure.

压力/GPa	$a/{ m \AA}$	$c/{ m \AA}$	$R_{ m int}/\%$	$R_{ m sigma}/\%$	$R_1/\%$	$wR_2/\%$
1.5	3.2323(13)	5.1516(15)	4.05	2.98	2.21	5.81
4.7	3.2046(11)	5.1066(20)	4.79	2.93	1.91	4.38





图 11 ZnO 在不同压力下的电荷密度分布结果及差值电荷密度 (a) 1.5 GPa, 电荷密度分布; (b) 4.7 GPa, 电荷密度分布; (c) 差值电荷密度, 图中黄色表示为电荷密度增加区域, 青色表示电荷密度减少区域 Fig. 11. The EDD restored of single-crystal ZnO using maximum entropy method: (a) EDD results under

1.5 GPa; (b) EDD results under 4.7 GPa; (c) difference EDD results.

4 总结与展望

本文介绍了同步辐射高压单晶XRD实验方法,其中重点针对同步辐射角色散高压单晶XRD 实验系统的设定、单晶XRD所用DAC的发展、单 晶样品装填的注意事项、数据后处理的主要步骤等 内容进行了说明,并在最后以ZnO为例对高压单晶 XRD的应用进行了介绍. 得益于高压实验技术以及同步辐射光源的不 断发展,高压单晶XRD实验方法已经成为很多高 压线站配备的实验手段.随着探测器技术的不断 发展,成本适中、面积较大、无死区或死区很小、扫 描时间非常短的探测器必将会在线站中逐渐普及, 这对提高单晶XRD实验的效率将起到极大的推动 作用.

目前世界上的主要高能光源,如APS, ESRF

和Spring-8都在进行升级计划,中国也计划在十三 五期间建设能量为6 GeV的新的高能光源.这些光 源无一例外都把获得更小发射度的同步辐射光作 为追求目标之一.随着发射度的降低,微米及亚微 米聚焦光斑将成为高压线站常规的实验条件,这将 推动高压多颗粒 XRD 实验技术的发展与普及.多 颗粒 XRD 实验技术基于单晶 XRD 发展而来,它的 样品可能是几十或者几百颗微单晶组成.多颗粒的 样品形态可以很好地弥补高压单晶 XRD 实验中数 据冗余度与完整度不足的缺陷,这种方法在晶体学 研究中具有非常大的潜力和应用前景.

感谢中国科学院高能物理研究所刘景研究员、李延春 博士和白利刚博士在本文写作过程中的建议,感谢杨栋亮 博士帮助完成图1的绘制工作;特别感谢美国华盛顿卡内基 研究院沈国寅教授在4W2高压单晶XRD系统搭建过程中 的建议与帮助.

参考文献

- [1] Hemley R J 2000 Annu. Rev. Phys. Chem. 51 763
- [2] Shen G, Mao H K 2017 Rep. Prog. Phys. 80 16101
- [3] Duffy T S 2005 Rep. Prog. Phys. 68 1811
- [4] Huang Q, Yu D, Xu B, Hu W, Ma Y, Wang Y, Zhao Z, Wen B, He J, Liu Z, Tian Y 2014 *Nature* 510 250
- [5] Wang L, Liu B, Li H, Yang W, Ding Y, Sinogeikin S V, Meng Y, Liu Z, Zeng X C, Mao W L 2012 Science 337 825
- [6] Duan D, Liu Y, Tian F, Li D, Huang X, Zhao Z, Yu H, Liu B, Tian W, Cui T 2014 Sci. Rep. 4 6968
- [7] Ma Y, Eremets M, Oganov A R, Xie Y, Trojan I, Medvedev S, Lyakhov A O, Valle M, Prakapenka V 2009 *Nature* 458 182
- [8] Sun L, Chen X J, Guo J, Gao P, Huang Q Z, Wang H, Fang M, Chen X, Chen G, Wu Q, Zhang C, Gu D, Dong X, Wang L, Yang K, Li A, Dai X, Mao H, Zhao Z 2012 *Nature* 483 67
- [9] Kang D, Zhou Y, Yi W, Yang C, Guo J, Shi Y, Zhang S, Wang Z, Zhang C, Jiang S, Li A, Yang K, Wu Q, Zhang G, Sun L, Zhao Z 2015 Nat. Commun. 6 7804
- [10] Zeng Q, Sheng H, Ding Y, Wang L, Yang W, Jiang J Z, Mao W L, Mao H K 2011 Science 332 1404
- [11] Katrusiak A 2008 Acta Crystallogr. Sect. A 64 135
- [12] Katrusiak A 2004 Acta Crystallogr. Sect. A 60 409
- [13] Ballaran T B, Kurnosov A, Trots D 2013 High Press. Res. 33 453
- [14] Loubeyre P, LeToullec R, Hausermann D, Hanfland M, Hemley R J, Mao H K, Finger L W 1996 Nature 383 702

- [15] Mao H K, Jephcoat A P, Hemley R J, Finger L W, Zha C S, Hazen R M, Cox D E 1988 Science 239 1131
- [16] Shen G, Sinogeikin S 2015 Rev. Sci. Instrum. 86 71901
- [17] Ohishi Y, Hirao N, Sata N, Hirose K, Takata M 2008 *High Press. Res.* 28 163
- [18] Mezouar M, Crichton W A, Bauchau S, Thurel F, Witsch H, Torrecillas F, Blattmann G, Marion P, Dabin Y, Chavanne J, Hignette O, Morawe C, Borel C 2005 J. Synchrotron Radiat. 12 659
- [19] Nowell H, Barnett S A, Christensen K E, Teat S J, Allan D R 2012 J. Synchrotron Radiat. 19 435
- [20] Rothkirch A, Gatta G D, Meyer M, Merkel S, Merlini
 M, Liermann H P 2013 J. Synchrotron Radiat. 20 711
- [21] Liu J 2016 Chin. Phys. B 25 076106
- [22] Katrusiak A 2004 High-Pressure Crystallography (Dordrecht: Springer Netherlands) pp57–68
- [23] Hammersley A P, Svensson S O, Hanfland M, Fitch A N, Hausermann D 1996 *High Press. Res.* 14 235
- [24] Dera P, Lavina B, Meng Y, Prakapenka V B 2011 J. Solid State Chem. 184 3040
- [25] Bridgman P W 1937 Proc. Am. Acad. Arts Sci. 71 387
- [26] Jamieson J C, Lawson A W, Nachtrieb N D 1959 Rev. Sci. Instrum. 30 1016
- [27] Weir C E, Lippincott E R, van Valkenburg A, Bunting E N 1959 J. Res. Natl. Bur. Stand. A 63 55
- [28] Piermarini G J, Block S 1975 Rev. Sci. Instrum. 46 973
- [29] Bassett W A, Takahashi T, Stook P W 1967 Rev. Sci. Instrum. 38 37
- [30] Mao H K, Bell P M 1978 Carnegie Inst. Yearb. 77 904
- [31] Huber G, Syassen K, Holzapfel W B 1977 Phys. Rev. B 15 5123
- [32] Merrill L, Bassett W A 1974 Rev. Sci. Instrum. 45 290
- [33] Keller R, Holzapfel W B 1977 Rev. Sci. Instrum. 48 517
- [34] Allan D R, Miletich R, Angel R J 1996 Rev. Sci. Instrum. 67 840
- [35] Mao H K, Bell P M 1980 Carnegie Inst. Yearb. 79 409
- [36] Weir C E, Block S, Piermarini G J 1965 J. Res. Natl. Bur. Stand. C 69 275
- [37] Schiferl D 1977 Rev. Sci. Instrum. 48 24
- [38] Ahsbahs H 1984 Rev. Sci. Instrum. 55 99
- [39] Malinowski M 1987 J. Appl. Crystallogr. 20 379
- [40] Chervin J C, Canny B, Besson J M, Pruzan P 1995 *Rev. Sci. Instrum.* 66 2595
- [41] Moggach S A, Allan D R, Parsons S, Warren J E 2008 J. Appl. Crystallogr. 41 249
- [42] Bassett W A, Spetzler H, Angel R J, Chen G R, Shen A H, Reichmann H J, Yoneda A 1998 *Rev. High Press. Sci. Technol.* 7 142
- [43] Boehler R, de Hantsetters K 2004 High Press. Res. 24 391
- [44] Boehler R 2006 Rev. Sci. Instrum. 77 115103
- [45] Ahsbahs H 2004 Z. Für Krist.-Cryst. Mater. 219 305
- [46] Kantor I, Prakapenka V, Kantor A, Dera P, Kurnosov A, Sinogeikin S, Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L 2012 *Rev. Sci. Instrum.* 83 125102

- [47] Li R 2016 Ph. D. Dissertation (Beijing: Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [李蕊 2016 博士学位论文 (北京:中国科学院高能物 理研究所)]
- [48] Miletich R, Allan D R, Kuhs W F 2000 Rev. Mineral. Geochem. 41 445
- [49] Macavei J, Schulz H 1990 Rev. Sci. Instrum. 61 2236
- [50] Mao H K, Xu J, Struzhkin V V, Shu J, Hemley R J, Sturhahn W, Hu M Y, Alp E E, Vocadlo L, Alfè D, Price G D, Gillan M J, Schwoerer-Böhning M, Häusermann D, Eng P, Shen G, Giefers H, Lübbers R, Wortmann G 2001 *Science* 292 914
- [51] Mao H K, Shu J, Fei Y, Hu J, Hemley R J 1996 Phys. Earth Planet. Inter. 96 135
- [52] Lin J F, Shu J, Mao H K, Hemley R J, Shen G 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 4732
- [53] Piermarini G J, Block S, Barnett J D 1973 J. Appl. Phys. 44 5377
- [54] Angel R J, Bujak M, Zhao J, Gatta G D, Jacobsen S D 2007 J. Appl. Crystallogr. 40 26
- [55] Shen Y, Kumar R S, Pravica M, Nicol M F 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 4450
- [56] Ragan D D, Clarke D R, Schiferl D 1996 Rev. Sci. Instrum. 67 494
- [57] Takemura K, Singh A 2006 Phys. Rev. B 73 224119
- [58] Besson J, Pinceaux J 1979 Science **206** 1073
- [59] Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M 2004 Phys. Rev. B 70 94112
- [60] Kenichi T, Sahu P C, Yoshiyasu K, Yasuo T 2001 Rev. Sci. Instrum. 72 3873

- [61] Rivers M, Prakapenka V B, Kubo A, Pullins C, Holl C M, Jacobsen S D 2008 *High Press. Res.* 28 273
- [62] Zhang L, Meng Y, Dera P, Yang W, Mao W L, Mao H K 2013 Proc. Natl. Acad. Sci. 110 6292
- [63] Křivý I, Gruber B 1976 Acta Crystallogr. A 32 297
- [64] Andrews L C, Bernstein H J 1988 Acta Crystallogr. Sect. A 44 1009
- [65] Steller I, Bolotovsky R, Rossmann M G 1997 J. Appl. Crystallogr. 30 1036
- [66] Rossmann M G 2001 International Tables for Crystallography Volume F: Crystallography of Biological Macromolecules (Dordrecht: Springer Netherlands) pp209–211
- [67] Li H, Li X, He M, Li Y, Liu J, Shen G, Zhang Z 2013 J. Appl. Crystallogr. 46 387
- [68] Dera P, Zhuravlev K, Prakapenka V, Rivers M L, Finkelstein G J, Grubor-Urosevic O, Tschauner O, Clark S M, Downs R T 2013 *High Press. Res.* 33 466
- [69] Leslie A G W 2001 International Tables for Crystallography Volume F: Crystallography of Biological Macromolecules (Dordrecht: Springer Netherlands) pp212–217
- [70] Holton J M, Frankel K A 2010 Acta Crystallogr. Sect. D 66 393
- [71] Kahn R, Fourme R, Gadet A, Janin J, Dumas C, Andre D 1982 J. Appl. Crystallogr. 15 330
- [72] Mao H K, Xu J, Bell P M 1986 J. Geophys. Res. Solid Earth 91 4673
- [73] Sheldrick G M 2008 Acta Crystallogr. Sect. A 64 112
- [74] Collins D M 1982 Nature 298 49

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique^{*}

Li Xiao-Dong^{1)†} Li Hui²⁾ Li Peng-Shan¹⁾

(Center for Multi-disciplinary Research, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)
 (Institute of Microstructure and Properties of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)
 (Received 10 January 2017; revised manuscript received 13 January 2017)

Abstract

A lot of great work has been done since the high pressure research carried out on synchrotron radiation facility almost 40 years ago. The history of high pressure single-crystal diffraction research on synchrotron radiation facility has also been more than 20 years. Recently, with the development of synchrotron X-ray optical techniques and high pressure technology, especially the invention and improvement of large opening diamond anvil cell (DAC), high pressure single-crystal X-ray diffraction (HPSXRD) method has become more and more popular in high pressure studies. The HPSXRD can be used to perform structure determination and refinement to obtain the information about lattice parameter, space group, atomic coordinate and site occupation. Compared with powder X-ray diffraction, the HPSXRD can not only obtain the three-dimensional diffraction information of samples, but also have much better signal-to-noise ratio. Furthermore, the HPSXRD data can be used to study the electron density distribution to obtain more information about chemical bonds and electron distribution. In this work, we introduce the HPSXRD method in synchrotron radiation facilities, including the knowledge of single-crystal X-ray diffraction experimental system, DAC for HPSXRD, sample loading, and HPSXRD data processing.

Keywords: high pressure, single-crystal, synchrotron radiation, X-ray diffraction

PACS: 62.50.–p, 07.85.Qe, 61.05.cp

DOI: 10.7498/aps.66.036203

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274030, 11474281).

[†] Corresponding author. E-mail: lixd@ihep.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica

温稠密物质物态方程的理论研究

马桂存 张其黎 宋红州 李琼 朱希睿 孟续军

Theoretical study of the equation of state for warm dense matter

Ma Gui-Cun Zhang Qi-Li Song Hong-Zhou Li Qiong Zhu Xi-Rui Meng Xu-Jun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 036401 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.036401 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036401 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

合金沉淀颗粒劈裂的模拟研究(II):弹性能坍塌

Simulation of precipitate splitting in an alloy (II): Elastic energy collapse 物理学报.2015, 64(1): 016401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016401

基于二水草酸镁 (MgC₂O₄·2H₂O) 的无水碳酸镁 (MgCO₃) 的高压制备和表征 High pressure synthesis of anhydrous magnesium carbonate (MgCO₃) from magnesium oxalate dihydrate (MgC₂O₄·2H₂O) and its characterization 物理学报.2017, 66(3): 036202 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036202

平板冲击下氧化铝陶瓷弹性前驱波衰减的细观机理

Mesomechanism of elastic precursor decay in alumina under plate impact loading 物理学报.2016, 65(16): 166201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.166201

磁驱动准等熵加载下Z切石英晶体的折射率

Refractive index of Z-cut quartz under magnetically driven quasi-isentropic compression 物理学报.2016, 65(4): 046201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046201

高密度氦相变的分子动力学研究

Molecular dynamics study on the phase transition of high density helium 物理学报.2015, 64(1): 016202 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016202

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

温稠密物质物态方程的理论研究

马桂存† 张其黎 宋红州 李琼 朱希睿 孟续军

(北京应用物理与计算数学研究所,北京 100089)

(2016年11月23日收到;2016年12月26日收到修改稿)

本文详细地介绍了温稠密物质物态方程的理论模型,其中包括液体变分微扰理论、化学图像模型、离化电 离平衡模型、平均原子模型和INFERNO模型;给出了混合物物态方程的计算方法;对第一原理分子动力学和 量子蒙特卡罗方法进行了介绍;对一些典型材料(如氢、氘、氦、氙、金、钨等)在温稠密区的物态方程进行了计 算和总结;分析了离解、电离效应对物态方程的影响.

关键词:温稠密物质,物态方程,等离子体 PACS: 64.10.+h, 62.50.-p, 91.60.Fe, 52.25.Kn

DOI: 10.7498/aps.66.036401

1引言

材料的物态方程是反映物质的压强、密度、温度之间的函数关系的方程^[1].它在工程和科学技术中有着广泛的应用背景,如天体物理中的恒星构造、地球物理中的地核运动以及核聚变等领域中都需要知道材料的物态方程.在恒星体的内部(如太阳以及银河系中的其他类星体中),其物质的状态实际上是一种高温、高密度的等离子体状态.地球的内核实际上也是一种熔融的温稠密的等离子体态.

随着科学技术的快速发展,目前人们能够在实 验室中实现材料的高温高压状态,如激光惯性约束 聚变和磁约束聚变.美国的国家点火装置、中国的 神光装置以及即将在欧洲建造的国际热核聚变实 验堆装置等都是实现材料在极高温极高压状态的 大型设备.在这些研究领域中所涉及的材料的物态 方程其温度密度范围都非常宽广,从室温到几千万 度,压强从常压到几千万大气压.在如此宽广的温 度密度变化范围内,物质经历着固态、液态、气态、 等离子体态等各种聚集态的变化,发生着相变、离 解、电离等各种复杂的物理过程.在宽广的温度与 密度范围内,如何准确给出材料的状态方程是一项 富有挑战性的科学课题.

在高温高压下,物质全部熔化,出现部分离化 或电离等复杂的物理变化过程.这种部分离化的 强耦合电子离子系统给理论描述带来了很大的困 难.托马斯-费米理论只适用于极高压强的物质状态(通常为几千万甚至亿万大气压).该模型不考 虑原子的壳层结构,认为物质中的原子处于完全电 离的状态.在千万大气压的压强段,物质中的原子 实际上是处于部分离化的状态,即一部分电子仍然 被束缚在原子核周围,另一部分电子则处于游离状 态.也就是说,物质在高温高压"过渡区"的状态实 际上是一种部分离化的等离子体状态.由于在这个 区域内,粒子之间的相互作用很强,多体微扰理论 不适用.而且,由于存在多种粒子的激发态,使得 统计物理计算十分困难.

用于该区域的理论模型有物理图像法和化学 图像法.物理图像法中的逸度展开方法^[2]只能用 于高温低密度系统.对于温稠密系统的物态方程, 一般都采用化学图像方法计算.化学图像方法需 要先给出系统的自由能,如俄罗斯科学家Fortov 等^[3]提出的自由能模型,以及美国和欧洲科学家 Saumon, Chabrier, van Horn提出的自由能模型,

[†]通信作者. E-mail: ma_guicun@iapcm.ac.cn

^{© 2017} 中国物理学会 Chinese Physical Society

即 SCVH 模型^[4].液体微扰理论和粒子之间的相 互作用势是该类模型的理论基础^[5-7].在用 SCVH 模型对氢高压物态方程的研究中,他们发现了一种 等离子体相变,即氢从导电率很低的绝缘态到导电 率很高的金属态的转变.

除了上述物理与化学图像外,处理部分离化的 等离子体系统还可以采用经验模型,如Kerley^[8]提 出的离化电离平衡模型.将该模型与液体微扰理论 相结合,可以获得宽广的温度与密度范围内的物态 方程^[9].该模型是建立在经验内插基础之上,它有 很多的经验参数,确定起来很困难.有些参数需要 靠冲击波实验以及其他一些实验才能确定^[10].

平均原子模型是将等离子体中的复杂离 子系统等效为一个原子,用一个原子的性质 来表达整个系统的性质. 最有代表性的就是 Rozsnyai^[11]的EOSTA模型和Liberman^[12]的IN-FERNO模型. 该模型在过渡区物态方程的计算 中也取得了相当的成功. 朱希睿和孟续军[13] 对 Rozsnyai的EOSTA模型进行了推广,并将其用于 Au, Al, Hg等材料的电子热能热压计算. 通过改进 计算方法, INFERNO模型已经用于 Al, Be, U等材 料高压雨贡纽的计算^[14,15]. Barshalom和Oreg^[16] 通过修改维里定理的表达方式,得到了与实验符合 得较好的冷能冷压. 最近, 马桂存等^[17]又将该模 型用于金高压雨贡纽的计算. 上述平均原子模型的 共同特点是考虑了束缚态电子的压致离化和温致 离化效应,能够比较好地用于过渡区.但该模型也 有很多不足之处, 主要是没有考虑离子本身的热运 动,以及没有考虑其他离子的热运动对所研究的平 均原子内的电子态的关联影响.

在物态方程的数值模拟方面,目前主要采用量 子分子动力学和量子蒙特卡罗方法.分子动力学 (如VASP^[18])只能用于较低的温度,一般认为其适 用的温度不超过10 eV.尽管人们也提出了高温数 值模拟方法,如无轨道分子动力学方法^[19].但是, 如何构造密度泛函和粒子之间的相互作用势仍然 是没有解决的问题.量子蒙特卡罗方法虽然是用于 多体相互作用系统比较好的数值模拟方法.但由于 其计算量大,计算方法复杂,目前仅用于低原子序 数材料的物态方程计算^[20,21].

混合物的物态方程在实际应用中也非常重要, 如人们在研究木星的构造时,就需要氢和氦混合物 的物态方程.无论是用物理图像法,还是化学图像 法计算混合物的物态方程,其计算量将成倍地增加.此外,如何给出不同种类粒子之间的相互作用势也是一个非常复杂的问题.目前的第一原理计算只能模拟上百个原子,所以在目前的计算条件下,完全用第一原理方法来给出混合物的物态方程也是不现实的.因此,寻找从单质物态方程构造混合物物态方程的经验方法,就成为构造混合物物态方程的主要方法.其中,体积相加模型就是一种获得混合物物态方程的有效方法^[22].

本文从两方面来介绍温稠密物质物态方程的 计算方法.在第2节中,主要介绍温稠密物质物态 方程的理论模型,其中,包括考虑原子内部电子 热激发效应的流体变分微扰理论、化学图像模型 SCVH、离化电离平衡模型IEQ、平均原子模型和 INFERNO模型以及混合物态方程的计算方法.在 第3节中,主要介绍第一原理分子动力学方法和量 子蒙特卡罗方法,以及这两种方法在氢、氘、氦、金、 钨等材料物态方程计算中的应用结果.最后,给出 本文的总结.

2 物态方程的理论模型

2.1 液体变分微扰理论

液体是常见的一种物质状态,是固体熔化或气体在低温下被压缩形成的一种状态,它的物态方程在物态方程的理论研究中占有十分重要的地位.由于液体分子在空间排列无序,以及粒子间存在很强的相互作用,理论上给出液体状态方程都采用变分微扰论方法.在给定粒子之间相互作用势的基础上,以硬球模型或软球模型为参考态来建立计算液体物态方程的理论计算方法,被称之为液体变分微扰论(FVT)^[23].传统的液体物态方程理论模型是不考虑系统中粒子内部电子的激发.这种近似在低温下是可行的,但随着温度的升高,电子被激发到高量子态,甚至电离.在本节中我们将考虑这种热效应对物态方程的贡献,并称考虑热效应的液体变分微扰论为IFVT.

对于给定温度和密度的热力学系统, 亥姆霍兹 自由能是系统的热力学特征函数, 完全决定系统 的热力学性质. 所以, 模型的建立从构造系统的自 由能开始. 相互作用系统的自由能可以分为三个 部分:

$$F = F^{\rm id} + F^{\rm non-id} + F^{\rm int},\tag{1}$$

其中, F^{id} 是理想气体部分, F^{non-id} 是相互作用引起的自由能, F^{int} 是内部运动的自由能. 根据液体变分微扰, 系统的自由能为

$$F = F^{\rm id} + F^{\rm non-id},\tag{2}$$

$$F^{\rm id} = Nk_{\rm B}T \left[\ln \left(n\Lambda^3 \right) - 1 \right], \qquad (3)$$

$$F^{\text{non-id}} = F_{\text{ss}}(\eta) + \frac{N^2}{V} \int_{\sigma}^{\infty} \phi(r) g_{\text{HS}}(r,\eta) \,\mathrm{d}^3 r, \quad (4)$$
$$F_{\text{ss}}(\eta) = N k_{\text{B}} T \left[\frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} - \left(\frac{\eta^4}{2} + \eta^2 + \frac{\eta}{2} \right) \right], \quad (5)$$

其中 $\eta = \frac{1}{6}\pi d^3 \rho$, d是硬球直径; $g_{HS}(r, \eta)$ 是硬球流体的对分布函数; $F_{ss}(\eta)$ 是软球参考系统的自由能. 原子间相互作用势函数为

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{\varepsilon}{\alpha - 6} \left\{ 6 \exp\left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_a}\right)\right] - \alpha \left(\frac{r_a}{r}\right)^6 \right\}, \\ r \ge W, \\ A \exp\left(-Br\right), \quad r \le W, \end{cases}$$
(6)

其中,参数 ε = 243.1 K, α = 12.8, r_a = 4.42 Å, W = 1.28 Å; 近距离的非物理吸引势用指数衰减排 斥势代替, A, B的取值保证函数值和一次导数在 衔接处连续. 对上述自由能变分,可求得与自由能 极小值相对应的硬球直径.

考虑到热效应修正,自由能需要增加原子的壳 层电子跃迁项 *F*^{int},

$$F^{\text{int}} = -Nk_{\text{B}}T\ln\left(Z_{0}^{(\text{int})}\right),\tag{7}$$

$$Z_0^{(\text{int})} = \sum_{\alpha} g_{\alpha} \exp\left[-\varepsilon_{\alpha}/(k_{\text{B}}T)\right], \qquad (8)$$

其中, $g_{\alpha} \pi \varepsilon_{\alpha}$ 分别是氙原子第 α 个能级的简并度 和能量, 数值取自 NIST 数据库^[24].

基于上述液体变分微扰方法,我们计算了氙的 雨贡纽压强和温度,并考查了热效应修正的影响, 其结果如图1和图2所示,其中FVT和IFVT分别 为传统的液体变分微扰方法和考虑了热效应修正 的液体变分微扰方法.从6g/cm³处开始热效应修 正显著降低了雨贡纽压强和温度,使其与实验数 据^[25,26]符合更好.这是由于壳层电子跃迁能够吸 收冲击波能量,使得原子的热运动能量减少,从而 显著降低温度和压强.由此可以看出,采用原子的 壳层电子跃迁项能够比较准确地描述液体变分微 扰方法的热效应修正,使得雨贡纽压强和温度的计 算值在较大范围内得到显著改善,与传统的液体变 分微扰方法相比,热效应修正使得模型的适用范围 得到了较大扩展.



Fig. 1. The Hugoniot of xenon, the initial state is 165 K, 2.96 $\rm g/cm^3.$



图 2 氙的 Hugoniot 温度随密度的变化, 冲击初态同图 1 Fig. 2. The Hugoniot temperature changes with density, the initial state is the same as that in Fig. 1.

2.2 化学平衡模型

当温度逐渐升高或密度进一步增大,就会引起分子的离解和原子的电离,形成分子、原子、离子和电子的混合物.对于这样一个复杂的系统,计算该系统物态方程的方法主要有自由能极小方法. Saumon, Chabrier和van Horn提出了一种计算系统自由能的方法,即SCVH模型^[4-6].该模型是一种化学图像法,即事先假定系统中包含有哪几种物质成分,如分子、原子、离子以及电子等,然后根据系统的自由能极小来确定各种成分的比例.下面我们将以氢为例来具体介绍SCVH模型.

在低温下,氢以分子形式存在,当温度升高或 密度增加时,会发生氢分子的离解和氢原子的电 离. SCVH模型分两步给出了系统的自由能,首先 给出氢分子和氢原子混合物的自由能,然后再给出 氢离子(即质子)和电子组成的等离子体系统的自 由能. 对于氢分子和氢原子组成的混合物,它的自 由能为

$$F_{\mathrm{H}_{2},\mathrm{H}} = F^{\mathrm{id}} + F^{\mathrm{conf}} + F^{\mathrm{int}} + F^{\mathrm{qm}},\qquad(9)$$

其中, F^{id} 是分子或原子的质心运动动能; F^{conf} 表 示相互作用引起的自由能,即H2-H2,H-H以及H2-H之间相互作用导致的自由能; F^{int} 是由分子内部 自由度和原子内部自由度导致的自由能,即分子的 振动与转动以及原子内电子热运动的能量: F^{qm} 是 考虑分子和原子自身运动的量子效应修正,它是 一个小量,由Wigner^[27]和Kirkwood^[28]的^ħ2展开 方法给出.对于相互作用部分F^{conf},则采用以硬 球系统为参考系的 Weeks-Chandler-Andersen 形式 的液体微扰论方法^[29-31]计算. 准确给出分子与分 子、原子与原子以及分子与原子之间的相互作用 势是本模型的关键. H2分子之间的有效两体相互 作用势用冲击波实验数据拟合确定, H原子之间以 及H2分子与H原子之间的相互作用势由第一原理 方法给出.由于SCVH模型涉及压致离化区域,所 以 F^{int} 部分采用 Hummer 和 Mihalas^[32] 提出的占 据概率方法计算,

$$F^{\text{int}} = -kT \sum_{i=1}^{2} N_i \ln \sum_{\alpha} \omega_{i\alpha} g_{i\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{i\alpha}}, \quad (10)$$

式中, 下标 i = 1, 2 分别对应于 H₂, H; $\omega_{i\alpha}$ 表示束 缚态 α 存在的概率 ($0 \le \omega_{i\alpha} \le 1$); N_i 表示系统中 分子或原子的数目; $\varepsilon_{i\alpha}, g_{i\alpha}$ 分别表示分子或原子 内部运动的能级和简并度.

对于由质子和电子组成的等离子体系统, SCVH模型采用屏蔽的一元等离子体模型描述, 即认为质子在由电子组成的负电荷背景中运动, 离子之间的相互作用势用屏蔽的库仑势V_{eff}描述. 这种模型被称之为SCOP(screened one component plasma), 它的自由能为^[6]

$$F_{\text{SCOP}} = F_{\text{i}}^{\text{id}} + F_{\text{e}}^{\text{id}} + F_{\text{e}}^{\text{xc}} - kT \ln \int \mathrm{d}R_1 \cdots \mathrm{d}R_N \,\mathrm{e}^{-\beta V_{\text{eff}}}, \quad (11)$$

其中,下标i为质子,下标e为电子,F^{xc}代表电子之间的交换关联能.对于由氢分子、氢原子、质子、电子这四种粒子组成的混合物,它的自由能应为(9)式,(11)式与(12)式之和.即必须要加上带电粒子与中性粒子之间的相互作用,这种相互作用通常用

极化作用描述. 由此, 引进了极化相互作用^[33]能 *F*^{pol},

$$F_{\rm pol} = \frac{4kT}{V} \sum_{i=1}^{2} N_i B_i,$$
 (12)

所以, 整个系统的自由能为

$$F = F_{\rm H_2-H} + F_{\rm SCOP} + F_{\rm pol}.$$
 (13)

在给定的温度和密度下, 通过求系统的自由能极 小,可以给出各种粒子成分的含量.此外,通过热 力学关系式,可以求出系统的内能、压强等物理 量. 图3给出了氢原子的浓度随温度密度的变化关 系^[5]. 温度从 2884—18197 K 在对数坐标下等间隔 分布. 从图3可以看出, 在低温 (T < 3000 K) 下, 氢分子含量比较多,氢原子占的比例比较少.随着 温度的升高,氢原子的浓度在低密度区由小变大 逐渐接近于1, 这表明温致离解效应在该区域起作 用. 其次,随着密度的增加氢原子浓度在减小,在 密度为0.5—1.0 g/cm³内有一个明显的转变, 它反 映的是压强导致的离解和离化效应.即在给定的 温度下, 当密度大于1.0以后, 系统中的氢分子将 不复存在, 取而代之的是氢原子或氢离子. 图4给 出了氢的物态方程,即压强随温度密度的变化[4]. 其中的两条低温等温线出现了明显的转折, 它反 映了在该区域出现了等离子体相变(plasma phase transition, PPT), 即从导电率很低的绝缘体状态 转变到导电率很高的金属状态. 该相变类似于气液 相变,即物理量存在不连续变化,且有临界点存在. 这种相变的内在机理就是压致离化,即由压强或密 度的增加而导致的凝聚体物性的突变.关于PPT 的详细讨论请看参考文献[6].



图 3 在一系列的温度下氢原子的浓度随密度的变化 Fig. 3. The concentration of H atom changes with density at a series of temperatures.



图 4 氢在一系列温度下的等温线 Fig. 4. The equation of state of hydrogen at a series of temperatures.

2.3 离化电离平衡模型

上节中的SCVH模型依赖于粒子之间的详细 相互作用,给出粒子之间的相互作用势是一项复杂 而繁重的工作.在本节中,我们将在经验模型的基 础上,给出氘的物态方程.在给定的温度和密度下, 对于由单一成分组成的系统,其能量和压强通常写 成如下三项式形式:

$$E(\rho, T) = E_{\rm c}(\rho) + E_{\rm ion}(\rho, T) + E_{\rm e}(\rho, T),$$
 (14)

$$P(\rho, T) = P_{\rm c}(\rho) + P_{\rm ion}(\rho, T) + P_{\rm e}(\rho, T), \quad (15)$$

其中, E_c, P_c为冷能、冷压; E_{ion}, P_{ion}为离子的热能、热压; E_e, P_e为电子的热能、热压. 对于由氘分子, 或氘原子组成的系统, 其冷能、冷压都用如下经验公式描述^[9]:

$$P_{\rm c}(\rho) = \frac{\rho_0 E_{\rm B}\nu}{(1-3\nu/\alpha)} \{\delta^{2/3} \exp[\alpha(1-\delta^{-1/3})] - \delta^{\nu+1}\},$$
(16)

$$E_{\rm c}(\rho) = \frac{E_{\rm B}}{(1 - 3\nu/\alpha)} \Big\{ \frac{3\nu}{\alpha} \exp\left[\alpha(1 - \delta^{-1/3})\right] - \delta^{\nu} \Big\},\tag{17}$$

式中, $E_{\rm B}$ 是结合能; $\delta = \rho / \rho_0$; α, ν 是可调参数, 可 根据实验数据给出.

离子部分的贡献由修正的硬球模型(即CRIS 模型^[34-36])给出:

$$E_{\rm ion} = \frac{3}{2} N k_{\rm B} T + N \langle \phi \rangle_0 + \Delta E_1 + \Delta E_2, \quad (18)$$
$$P_{\rm ion} = N k_{\rm B} T \rho + N \rho^2 \left(\frac{\partial \langle \phi \rangle_0}{\partial \rho}\right)_{\eta, T}$$

$$+\Delta P_1 + \Delta P_2, \tag{19}$$

式中 $N\langle\phi\rangle_0$ 是一级势能项^[34]; $\eta = \frac{1}{6}\rho\pi\sigma_0^3$ 为硬球 系统的堆积因子 (packing fraction of hard sphere); $\Delta E_1, \Delta E_2, \Delta P_1, \Delta P_2$ 是高价修正项^[35,36].

热激发的电子对物态方程的贡献采用离化电 离平衡模型(IEQ)计算^[8].设在体积为V和温度为 T的系统中,含有N个粒子,它包括不带电的中性 原子和带正电的离子.原子的核电荷数为Z,原子 量为W.每个原子或离子的电子结构是通过指定 每个轨道上的电子占据数来确定,然后,根据量子 力学原理来确定每个电子的轨道能量,系统的宏观 量是各种离子成分贡献的统计平均.在描述电子运 动时,要区分电子的两种状态,一种是束缚态,一种 是巡游态.处于束缚态的电子只能围绕原子核运 动,一般用原子轨道波函数描述;处于巡游态的电 子可以在整个系统中运动,一般用平面波描述.该 模型的优点是它考虑了各种离子成分对物态方程 的贡献.系统的自由能可以表示为^[8]

$$A_{\rm e} = -\frac{RT}{W} \ln q_{\rm e}, \qquad (20)$$

$$q_{\rm e} = \sum_{z=0}^{2} q_z \exp[-\beta(\delta_z + u_z + za_{\rm f}^0(z))], \quad (21)$$

$$q_z = \sum_{n} g_z(n) \exp[-\beta \varepsilon_z(n)], \qquad (22)$$

其中, q_e 为系统的配分函数, q_z 为带电荷为z的离 子的配分函数. (21)式中的求和是对各种离子态 进行的,各种离子态的电荷数分别为z = 0, 1, 2, $3, \dots, Z,$ 共包含Z + 1种离子态; u_z 为带电荷z的 离子的基态能量; $a_1^0(z)$ 为一个自由电子的自由能, 电中性要求每个离子平均含有z个自由电子; δ_z 表 示每个原子的电荷涨落. (22)式中的求和表示对每 个离子的能级进行求和,其中 $\varepsilon_z(n), g_z(n)$ 分别表 示离子的各个量子态的能量和相应的简并度.为了 能够使上述模型准确地描述电子的电离态,必须做 一些修正,如连续谱能量修正、电荷涨落效应和体 积涨落效应修正等.

根据上述物态方程理论模型,我们计算了液氘 在一定的温度与密度范围内的物态方程,并计算了 液氘在一定的压力范围内的雨贡纽.图5和图6给 出了液氘的低压和高压雨贡纽,同时也给出了雨贡 纽实验点、第一原理计算以及各种理论模型的结果.



图 5 液氘的雨贡纽 (低压部分)

Fig. 5. The Hugoniot of liquid deuterium (low pressure part).



图 6 液氘的雨贡纽 (高压部分) Fig. 6. The Hugoniot of liquid deuterium (high pressure part).

目前用于测量液氘雨贡纽的实验有四类: 第 一类是化爆和二级轻气炮^[37],它们给出的雨贡 纽压强只有20 GPa (见图中Gas gun); 第二类是 球面内爆^[38],它的压强达到110 GPa (见图中Explosive); 第三类是 Z-pinch^[39], 它达到的压强也有 100 GPa; 第四类是强激光实验^[40-42], 它达到的压 强有 350 GPa (见图中 Laser). 较早期的强激光实 验^[40,41] (见图中Silva和Collins)由于其测量的方 法导致的误差非常大. 所以, 它给出的雨贡纽线最 大压缩比也非常大.后期的Z-pinch、球面内爆以及 强激光实验结果^[42]都给出了较小的最大压缩比. 最早的第一原理计算结果是由美国科学家 Militzer 和Ceperley^[43]用量子蒙特卡罗方法在2000年给 出 (见图中QMC). 后来的第一原理计算结果, 如采 用直接积分的量子蒙特卡罗方法[44]以及第一原理 分子动力学计算结果^[45](见图中QMD)都表明,液 氘雨贡纽的最大压缩比为4.65左右.同时,在这一

时期,物态方程的理论模型也得到了很大的改进. Ross^[46]的线性混合模型提出得比较早,该模型给出的雨贡纽曲线的压缩比也比较大,与早期的激光 实验结果差不多.后来提出的物态方程理论模型, 如液体变分微扰理论^[7,23](见图中FVT),Saumon 和 Chabrier^[4-6]的化学平衡模型(见图中SCVH), 以及在本节中以Kerley的Sesame物态方程模型为 基础新做的物态方程(见图中New model^[9]),都给 出了较小的压缩比.

2.4 INFERNO模型

INFERNO模型是在固体凝胶模型中加入一 个原子而形成的平均原子模型.在通常的固体结 构中,带正电的离子按照一定的方式排列,在每个 离子周围又有很多电子,它们代表核芯电子与价电 子(或巡游电子).核芯电子只能在束缚它的原子核 周围运动,而巡游电子属于整个系统,可以在物质 内部自由运动.在量子统计自洽场INFERNO模型 中,认为正离子是均匀分布在整个空间的,同时,为 了保持系统的电中性,也有均匀分布的同样多的负 电荷存在,这种模型被称为凝胶模型.现在,在凝 胶模型中加入一个原子,该原子的核电荷位于系统 中央,为了保持系统的电中性,在以原子核为中心, 原子半径为大小的空间内,所有的正电荷将被排斥 掉,剩下的是按照量子力学规律分布的负电荷.这 种模型通常被称之为INFERNO 模型^[12,47].

在 INFERNO 模型中, 球内电子的波函数满足 相对论形式的单电子狄拉克方程^[12,47]:

$$(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\beta}c^2 - c^2 + V(r))\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}), \quad (23)$$

式中 α , β 是Dirac矩阵, c是光速. 在原子球内(或 muffin-tin球内)的势函数V(r)可以表示为

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int_{r < R} \frac{\rho(r') \,\mathrm{d}\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{[3\pi^2 \rho(r)]^{1/3}}{\pi} - \upsilon,$$
(24)

其中, Z是核电荷数, $\rho(r)$ 是球内电子电荷密度分 布, R是原子球半径, v为拉格朗日乘子. muffin-tin 球外的势函数可以表示为

$$V(r) = -(3\pi^2 \bar{\rho})^{1/3} / \pi = V_{\infty}, \qquad (25)$$

其中, $\bar{\rho}$ 是球外电子电荷密度的平均值, 交换关联势 取 Kohn-Sham 形式.

在 INFERNO 模型中, 电子的状态被分为束缚 态、共振态、巡游态(或散射态)三种类型,电子的 波函数要通过自洽求解量子力学的Dirac方程获 得. 电子所受到的势场是一个自治的多体势, 它包 含了电荷之间的库仑能,以及多体效应引起的交换 关联能. 共振态、散射态的出现给理论计算带来了 很大的困难^[47],特别是在高能量、高角动量的情况 下,电子波函数要发生剧烈振荡,这些问题的出现 使理论计算非常复杂.为了克服上述困难,美国利 弗莫尔实验室的科学家提出了用位相-振幅形式的 波函数方法^[14]来描述电子态,克服了高能量的连 续谱在计算上困难,得到了很好的结果. 2009年, 法国原子能科学研究中心的科学家提出了采用大 规模并行计算的方法[15]来克服高能量积分,高角 动量求和困难. 2011年,俄罗斯科学家也用类似的 方法计算了 INFERNO 模型的物理量^[48].除了在 计算方法上得到改进外,最近,以色列科学家又对 INFERNO模型在压强计算上进行了改进^[16,49,50], 提出了根据维里定理计算压强的方法,得到了与实 验一致的很好结果.

我们利用INFERNO模型,对Au在宽广的 温度与密度范围内的物态方程进行了计算[17]. 图7给出了金属Au中的电子压强随密度的变化, 每一条线对应一个温度. 温度从 $\log_{10}(2.3 \times 10^3)$ 到 log10(4.8×10⁶), 等间距分布. 从图 7 可以看出, 在 比较低的温度下,电子系统的压强随密度都发生了 非单调变化. 引起这个变化的主要原因是Au原子 中的外壳层电子的状态发生了变化,即从束缚态变 成了巡游态,这种转变被称之为绝缘体金属转变或 Mott转变^[51].对发生这种转变的理解并不是非常 困难. 设想初始时,系统中的Au原子处于密度小 于10 g/cm³的某个状态,显然,在这种状态下,Au 的外壳层电子被原子核束缚, 整个系统是绝缘体. 如果在温度不变的条件下,对系统进行压缩,在某 个密度下, Au 原子的外壳层电子波函数就要发生 重叠, 它将引起外壳层的d电子和s电子从束缚态 变成巡游态.转变完成,整个系统将变成金属.这 一转变的主要特征是其d电子能谱由宽变窄,再变 宽,即d电子由束缚态变为共振态,再变为巡游态. 这种现象被称之为压致电离效应[47,51],即由压强 引起的电子态的转变. 在用 INFERNO 模型对 Au 全区域物态方程的计算过程中,在某些温度密度点 处经常会遇到共振能态,它是由压强或温度变化引 起的电子状态的变化. 共振能态的主要特点是其态

密度有尖锐峰出现,而且峰宽非常窄,这给计算带 来了很大的困难.为了克服这一困难,我们对共振 能态的特点进行了仔细的分析,得到了计算连续谱 的波函数的有效方法^[47],这种方法对处理共振能 态特别有效.

对于离子热运动部分,我们采用一种内插模型 来描述固态或液态系统的物态方程,它就是大家常 用的自由体积模型^[1].在给出了物态方程的各个部 分贡献之后,就可以按照三项式形式的物态方程计 算材料的雨贡纽.图8给出了Au的理论雨贡纽.为 了比较,我们也在图8中给出了利用一些加载设备 如化爆、二级轻气炮等从实验上获得的金材料的高 压雨贡纽^[52-55].从图8可以看出理论与实验符合 得非常好.在很高的压强下材料的雨贡纽曲线发生 了弯曲,它是由原子的内壳层电子的离化从而吸收 冲击波能量所致.



图 7 在一系列温度下 Au 中的电子热压随密度的变化 Fig. 7. The electronic pressure of gold changes with density at a series of temperatures.



图 8 Au 的高压雨贡纽曲线, 其中, 实线是理论结果 Fig. 8. The Hugoniot curve of gold at high pressure, solid line is the result of theory.

2.5 平均原子模型

在前面几节,我们已经涉及了物质中的原子的 离化或电离效应,如在SCVH模型、INFERNO模 型以及IEQ模型中,都考虑到了原子的电离效应. 在每一种模型中,都给出了用一定的方法来处理周 围的带电粒子对所考虑的离子的影响. INFERNO 模型对束缚电子与自由电子之间的转换做了自洽 处理. 实际上, 在部分离化的等离子体区域, 还有 另一种经常使用的平均原子模型,即Rozsnvai^[11] 给出的平均原子模型. 它是基于温稠密物质的等 效原子模型思想,即认为在整个系统中每个原子都 是等价的. 这样每原子周围的环境都是一样的, 因 而导致在原子边界上的电荷密度是连续的,周期 性边界条件要求电荷密度的导数也应连续. 这些 条件界定了离子内部束缚电子的占住方式. 自由 电子和准自由电子的存在,以及离子内部电子细 致组态的考虑,使模型在计算上变得比较复杂.在 Hartree-Fock 理论的框架下, 电子的运动方程为

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - V_{\rm sc}(r)\right)\phi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\boldsymbol{r}),\qquad(26)$$

其中 $V_{sc}(r)$ 为自治势, $\phi_i(r)$ 为单电子波函数, ε_i 为 单电子能级. 在球坐标系下分离变量, 可得到径向 波函数 $P_{nl}(r)$ 满足的方程.考虑到电荷密度及其导 数的连续性, 径向波函数 $P_{nl}(r)$ 应满足下列两种形 式的边界条件:

第一种边界条件取为

$$P_{nl}(R_0) = C, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left[\frac{P_{nl}(r)}{r} \right]_{r=R_0} = 0;$$

第二种边界条件取为

$$P_{nl}(R_0) = 0, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left[\frac{P_{nl}(r)}{r}\right]_{r=R_0} = C.$$

周期场中的电子,其波函数一般要受到简谐波 的调制.对应来讲,波函数按第一类边界条件衔接 时是因为整个物质内部处于最低能态,按第二类边 界条件衔接意味着物质内部已处于最高能态.由于 物质内部调制波的周期是最基本周期的整数倍,那 么原子间波函数的连接就不只是第一类和第二类 边界条件,还可能是中间过渡的边界条件.

严格确定原子的波函数取第一类边界条件还 是第二类边界条件是没有太大意义的. 当原子中 的电子波函数取第一类边界条件与第二类边界条 件之间的允许值时, 电子的能级就具有了一定的范 围,这个能级范围也可以叫做"能带".不过这个能带的起源与固体理论中能带的起源本质是不同的. 这个"能带"对确定有界原子束缚态波函数的能态密度具有重要意义.能带的出现使得高温稠密等离子体的原子结构求解更加复杂.为了简化模型,一般取第一类边界条件.

原子胞中的电子被分为束缚电子和自由电子, 其数密度可以写为

$$\rho(r) = \rho_{\rm b}(r) + \rho_{\rm f}(r). \tag{27}$$

自由电子的数密度 $\rho_f(r)$ 本应由自由电子的正能态 波函数来确定,但由于正能态能量、轨道量子数都 是无限的,为了快速计算,采用分波加统计的方法 解决,并且具有较高的精度.自由电子数密度 $\rho_f(r)$ 可以写为

$$4\pi r^{2} \rho_{\rm f}(r) = \int_{-V(R_{0})}^{\varepsilon_{\rm max}} \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - \mu)/T] + 1} \sum_{l=0}^{l_{0}} 2(2l+1) P_{\varepsilon l}^{2}(r) + \frac{4r^{2}}{\pi} \int_{-V(R_{0})}^{\varepsilon_{\rm max}} \frac{\sqrt{2(\varepsilon + V(r)) - l_{0}(l_{0} + 1)/r^{2}}}{\exp[(\varepsilon - \mu)/T] + 1} \mathrm{d}\varepsilon,$$
(28)

其中, V(r) 是自治势, μ 是化学势, T 是温度, l_0 是 分波的界限, 其取值视所需计算量和精度所定. 束 缚态电子的数密度 $\rho_{\rm b}(r)$ 为

$$4\pi r^2 \rho_{\rm b}(r) = \sum_i N_i P_i^2(r).$$
 (29)

关于压强的计算,由于已经把一部分波函数能 延伸到原子边界处的束缚电子划归准自由电子用 分波法处理,所以剩下的束缚电子的径向波函数就 基本不能延伸到原子边界处,这样电子压强就只能 与非束缚电子有关.这样我们得到的电子压强就可 以只由三部分组成:

$$P = P_{\rm k} + P_{\rm r} + P_{\rm ex+corr},\tag{30}$$

其中, P_k为自由电子产生的动压, P_r为分波电子产生的压强, P_{ex+corr}为交换、关联效应综合产生的 负压.

在含温有界原子模型下,精确的原子总能量由 四部分组成:束缚电子的组态平均能量*E*_{bav},自由 电子的单电子能*E*_f、束缚电子与自由电子间的相互 作用能*E*_{b-f},自由电子与自由电子间的相互作用能 *E*_{f-f},即

$$E_{\rm tot} = E_{\rm bav} + E_{\rm f} + E_{\rm b-f} + E_{\rm f-f}.$$
 (31)

036401-8

关于压强和能量的各部分贡献的详细计算请 看参考文献 [13, 56].由于我们的含温有界模型是 自动包含温度、密度效应的,并且由于部分分波法 的引入大大降低了高温下原子参数和状态方程参 量的计算量,因而我们可以在保证相当的精度下快 速得到任意温度密度下的状态方程参数.

图 9 和图 10 展示了本模型计算的 Au 在温度 分别为0.1, 5.0, 10.0, 50, 100, 500, 1000 eV下, 电子压强 P 和原子能量 E 随物质密度的大范 围变化 (密度为1.0—5000 g/cm³, 基态能 $E_0 =$ -17865.2288 a.u.). 从计算结果中可以看出, 在 密度为 20 g/cm³ 以及 70 g/cm³ 处均显示出了较强 的原子壳层效应, 这是由于原子壳层的压制离化所 导致的. 在图 10 中, 原子的能量不再随密度的增加 而稳步上升, 甚至会出现随密度的增加原子能量降 低的现象. 这是由于本模型考虑的是孤立原子的能 量, 在密度比较稀时, 低壳层会出现一些空轨道, 而



图 9 在一系列的温度下 Au 电子压强随密度的变化 Fig. 9. The electronic pressure of gold changes with density at a series of temperatures.





密度的增加标志着压力的增大,会把一些外壳层的 电子压回低壳层的空轨道上,使得电子的总势能下 降,从而造成整个原子的能量会有所降低.

2.6 混合物物态方程

在激光惯性约束聚变以及天体物理的行星构 造研究中,人们经常会遇到混合物情况.如何给出 混合物物态方程是备受关注的一个问题. 例如在 研究木星构造时,就要知道氢与氦混合物的状态方 程. 木星表层中^[57]氢占74.2%, 氦占23.1%, 其他 元素占0.027%. 前面几节介绍的物态方程计算方 法都是对单一成分而言的,对于由多种元素组成的 混合物,如果按照液体微扰论方法计算物态方程, 那就需要给出不同粒子之间的相互作用势,这在实 际问题中很难做到. 如果按照第一原理计算方法 求物态方程,对于不同的混合比都一一去做数值计 算,其计算量也是相当大的.所以,有必要寻找一 种从单质物态方程计算混合物物态方程的经验方 法. 线性混合模型或体积相加模型可以比较好地给 出混合物的物态方程. 在这个模型中, 认为在等温 等压条件下,混合物的体积是单质成分在与混合物 有相同的压强和温度下的体积之和,即

$$V(T,P) = \sum_{i=1}^{N} n_i V_i(T,P),$$
 (32)

其中, N 是混合物中组元的总数, n_i 是第i组元的 摩尔分数. 如果用质量百分比 χ_i 来表示, 即

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\chi_i}{\rho_i},\tag{33}$$

其中, ρ 是混合物的密度, ρ_i 是组元i的密度.系统的内能为

$$E = \sum_{i=1}^{N} \chi_i E_i, \qquad (34)$$

系统的熵为

$$S = \sum_{i=1}^{N} \chi_i S_i + S_{\text{mix}}, \qquad (35)$$

其中, E_i , S_i 分别是组元 i的内能和熵; S_{mix} 是混合 熵增.

下面以氢与氦混合物为例,具体讨论体积相加 模型在物态方程计算中的应用.图11给出了用体 积相加模型计算的氢氦混合物的物态方程,氢与氦 的原子个数比为 N_H: N_{He} = 2,同时我们将第一原 理分子动力学 (QMD) 计算结果^[22]也标注在图中,

可以看出两者符合得比较好,说明体积相加模型是 计算混合物物态方程的一个很好的近似计算方法. 但是,用第一性原理分子动力学和量子蒙特卡罗方 法对氢氦混合物物态方程的详细研究表明: 在某些 温度密度范围内,线性混合模型与第一原理结果相 比却给出了高达12%误差^[22].我们也用分子动力 学方法计算了氘氦混合物的物态方程[58]. 定义混 合比 $x = N_{\text{He}}/(N_{\text{H}} + N_{\text{He}})$. 图 12 给出了氘氦混合 物在压强P = 10 GPa,不同温度、不同混合比下的 体积差: $\Delta V_{\text{mix}}/V = (V_{\text{LM}} - V)/V$ 随混合比 x 的 变化,其中V是实际体积, VLM 是混合模型给出的 体积. 从图 12 可以看出, 在高温下, 混合比 x 接近 0.5时, 偏差最大, 最高可达到8%. 研究表明, 氦混 合到氢中会对氢分子的离解产生一定的影响.同时 它也对氢原子的电离产生一定的影响. 这种影响在 某些情况下是无法用线性混合模型来表达的.



图 11 在不同温度下氢氢混合物的物态方程,其中,实线是体 积相加模型的结果,数据点是第一原理分子动力学结果^[22] Fig. 11. The equation of state for H and He mixing at different temperatures. lines are the results of additive volume, dots from QMD^[22].



图 12 在压强为 10 GPa 时不同温度下体积差随混合比 的变化

Fig. 12. The volume difference changes with mixing fraction of Helium at pressure 10 GPa.

如果我们定义系统的过剩压强为总压强与理 想气体压强之差,即Pex = P - Pid,则在线性混 合的假设下,让每个单一成分按照等温等Pex 混合, 其混合体积仍然是各成分的体积之和,那么按照这 种方式得到的混合物物态方程与第一原理的差别 会更小^[59].从热力学上看,这种让过剩压强相等的 混合模型相当于认为混合系统是由独立的平均有 效原子组成,各种有效原子之间不存在相互作用, 混合系统的过剩自由能就是每个有效原子的自由 能之和.

3 物态方程的第一原理计算

在温稠密物质系统内部, 粒子之间的关联相互 作用非常强, 随着温度和密度的变化在温稠密物质 内部会发生部分离化、强关联以及量子效应等一系 列复杂过程, 特别是在金属绝缘体转变区域, 很难 找到一种有效的理论方法来描述其变化行为. 第一 原理分子动力学和量子蒙特卡罗方法为我们提供 了认识该区域物态变化行为的有效数值模拟工具, 两者都是解决多体问题的有效方法. 第一原理分子 动力学是建立在密度泛函理论基础上的有限温度 数值模拟方法, 量子蒙特卡罗方法是建立在路径积 分基础上的一种随机行走方法.

3.1 第一原理分子动力学方法

计算材料在有限温度下状态方程的数值方 法,目前比较常用的是基于密度泛函理论的分子 动力学方法,通常称为量子分子动力学(QMD)方 法^[18,60],该方法通过Born-Oppenhaimer近似,将 电子离子问题部分解耦合,每个离子都在电子与其 他离子形成的有效势场中运动,离子受到的力通过 Hellman-Feynman定理给出,离子运动按照经典力 学规律描述.在离子运动的每个时刻中,电子运动 由求解该时刻离子位置构型下的电子Hamiltonian 系统来确定.QMD方法严重依赖赝势和交换关联 势的准确性,同时随着温度升高,需要计算的能带 数目增加,导致计算量大大增加,因此QMD不适 合在很高温度下的材料模拟.在本节中,我们将介 绍利用QMD方法对氦、金、钨的物态方程以及钨的 电学性质的计算. 在分子动力学模拟中,一般采用超原胞和周期性边界条件,模拟的原子数越多,所需的计算量就越大,通常用64或128个原子就可以达到理想的结果.电子和离子之间的相互作用势选用超软赝势或投影缀加波赝势,交换关联泛函选用广义梯度近似Perdew-Burke-Ernzerhof^[61,62]形式,倒空间布里渊区积分采用Monkhorst-Pack^[63]方法或用单Gamma点方法;平面波展开的波函数截断能量一般为几百 eV.平面波截断能量和 k 点的数目在实际计算时都要经过优化,以达到满足实际精度的要求.离子系统的运动采用NVT系综描述,由Nose-Hoover^[64]恒温器来控制离子温度,电子温度分布则根据Fermi-Dirac统计得到.

3.1.1 氦的物态方程

我们用分子动力学VASP程序计算了氦在 10000 K和30000 K的等温线(见文献[58]图1). 计算表明,在温度不超过30000 K,密度不超过 5 g/cm³的范围内,用化学模型来计算状态方程是 合理的.在更高的温度密度区域,则需要进一步 改进模型.图13显示了根据物态方程计算得到的 氦的一次冲击和二次冲击Hugoniot曲线,同时还 显示了Nellis等^[65]的实验数据.从图13可以看出, QMD和化学平衡模型(CM)的计算结果符合得很 好,且一次冲击Hugoniot与实验数据一致,二次冲 击Hugoniot结果与实验数据相比稍微偏软,这与 实验点的精度有关.尽管如此,理论仍然在实验的 误差范围.



图 13 氦的一次和二次冲击 Hugoniot 曲线 Fig. 13. The Hugoniot of helium from first and second shock.

3.1.2 金的物态方程

我们用分子动力学方法计算了Au密度在 19.3—42 g/cm³,温度在1000—50000 K区间的物 态方程,并在此基础上得到了Hugoniot曲线^[66], 如图 14 所示 [52,67-70]. 图中 D 是冲击波速度, u 是 粒子速度,其中的数据点是实验结果,粉色的曲 线是马桂存等^[67]在2005年用QEOS方法计算的 结果. 在低压区 (u < 1.5 km/s), 我们的结果与 QEOS 基本一致, 且与早期的实验结果符合得很好, 在1.5 km/s < u < 6 km/s 区间, 我们的结果与 QEOS方法计算的结果差别较大, Yokoo 研究组^[52] 的实验结果与我们的计算结果更接近, QEOS 方法 计算的结果偏软,其原因是QEOS方法在做参数拟 合时只用到了早期的化爆和气炮实验结果. 在更高 压区,目前的实验手段只有激光加载才能达到,但 由于实验中各种复杂的因素导致激光加载实验数 据的精度较差、数据点分散,因此实验结果不能用 来标定理论数据. 由此可以得出结论: 仅利用低压 的实验数据拟合参数得到的QEOS理论状态方程, 不能保证在高压时的准确性;为了能使其用于惯性 约束聚变数值模拟中,需要更多的高精度的高压实 验数据来标定理论物态方程的参数.





3.1.3 钨的物态方程

从理论上说,数值模拟膨胀态金属流体系统的 金属-非金属转变非常困难,由于系统在极端条件 下的无序性和热激发行为,体系成分复杂,包括离 子、自由电子、中性原子、分子及团簇等,且各成分 高度瞬时变化;此外物理过程也非常复杂,包括各 种分解、激发、电离及其逆过程,体系成分及其中 发生的物理过程强烈地受周围环境的影响,必须考 虑多体效应以及关联相互作用.基于有限温度密度 泛函理论的量子分子动力学方法提供了有效模拟 极端情况下流体特性的工具.该方法对离子实采用 经典分子动力学描述,对电子采用有限温度量子处理,并结合线性响应理论的Kubo-Greenwood公式,在统一的框架下计算材料的物态方程、光学性质、电学性质和热力学性质.

我们采用第一原理分子动力学方法研究了 膨胀钨在较宽的温度与密度范围的物态方程, 并与已有的实验结果进行了比较,如图15所示. 以温度为300 K时的体积Vo作为参考体积. 其 中,用QMD计算的等温线的温度分别为0,300, 500,1000,1500 K. 在图15中,我们还给出了Konstantin等^[71]采用WC压砧,MgO-Au作为压标,给 出的一系列温度下的压强实验数据.理论与实验符 合得很好.



图 15 金属钨在膨胀区的物态方程

Fig. 15. The equation of state for tungsten in the expanded region.

3.1.4 钨的电导率

我们利用分子动力学 VASP 程序计算体系的 电导率,主要通过 Kubo-Greenwood 公式^[72,73] 计 算电导的实部随频率的变化:

 $\sigma(\omega)$

$$=\frac{2\pi}{3\omega\Omega}\sum_{k}\omega\left(k\right)\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{3}\left[f\left(\varepsilon_{i},k\right)-f\left(\varepsilon_{j},k\right)\right]$$
$$\times\left|\langle\Psi_{i,k}\mid\nabla_{\alpha}\mid\Psi_{i,k}\rangle\right|^{2}\delta\left(\varepsilon_{i,k}-\varepsilon_{i,k}-\hbar\omega\right),\quad(36)$$

式中 $\Psi_{i,k}$ 和 $\Psi_{j,k}$ 为Kohn-Sham方程本征态, $\varepsilon_{i,k}$ 和 $\varepsilon_{j,k}$ 为对应的本征值; $f(\varepsilon_i, k)$ 是电子占据数; $\omega(k)$ 是k点权重.

静态电导可表示为频率趋于0时的动态电导 的实部 $\sigma_{dc} = \lim_{\omega \to 0} \{ \operatorname{Re} \sigma(\omega) \}, 我们统计了不同温$ 度下静态电导随密度的变化, 如图 16 所示, 在密度约为2—3 g/cm³ (对应体积比5—6)时, 静态电导 出现反转, 预示着发生了金属-非金属转变^[74,75]. 一般认为, 含温无序金属体系电导率最小值约 2000 Ω^{-1} ·cm⁻¹, 这与图中膨胀态钨的金属-非金属 相变体积比为5—6、电导率减小到2000 Ω^{-1} ·cm⁻¹ 以下是一致的.



图 16 在不同的温度下钨的静态电导率随密度变化行为, 其中,在密度为 3 g/cm³ 附近,电导率出现了反转,表明 出现金属 -非金属转变

Fig. 16. The static conductivity of W changes with density at different temperatures. Near density 3 g/cm³, the behavior of conductivity changed abruptly, which means that metal to non-metal transition occurred.

金属与非金属区别在于在电子能谱中是否有 能带间隙,而带隙的出现可以通过电导反映出来. 由于离化引起热激发,体系直流电导将随温度的增 加而增大,但是随着密度的减小又将导致电导率的 降低.体系的实际电导随温度和体积的变化关系是 上述两种行为的竞争结果,体系发生金属-非金属 转变需要低电子浓度以及达到一定程度的无序性, 最终导致电子的局域化并引起金属-非金属相变.

3.2 量子蒙特卡罗方法

路径积分蒙特卡罗(PIMC)方法是比较适合的模拟系统有限温度性质的第一性原理方法^[76]. 该方法已经很好地用于描述Bose系统的热力学性质,但对于Fermi系统,由于波函数的交换反对称性导致所谓的"负符号"问题限制了它的应用.为了解决这个问题,Ceperley等提出了约束路径积分蒙特卡罗(RPIMC)方法^[76-78],Hu等^[21]利用RPIMC方法计算了一套氘的状态方程数据. Filinov等^[79-81]认为RPIMC方法引入了不可控的近似,他们发展了直接费米路径积分蒙特卡罗(DPIMC)方法,并成功计算了非理想氢等离子体 平衡态的热力学性质.我们采用DPIMC方法对氢的状态方程进行了计算,并与QMD和RPIMC的结果进行了比较.

3.2.1 DPIMC方法简介

众所周知,量子系统的热力学性质完全由其配分函数 Z 决定.对于由 N_e个电子和 N_p个质子组成的二元混合系统,其配分函数 Z 可表示为

$$Z(N_{\rm e}, N_{\rm p}, V, \beta) = \frac{Q(N_{\rm e}, N_{\rm p}, V, \beta)}{N_{\rm e}! N_{\rm p}!},$$
(37)

$$Q(N_{\rm e}, N_{\rm p}, V, \beta) = \sum_{\sigma} \int_{V} \mathrm{d}q \,\mathrm{d}r \rho(q, r, \sigma, \beta), \quad (38)$$

其中, $\beta = 1/k_{\rm B}T$; $q = \{q_1, q_2, \dots, q_{N_{\rm P}}\}$ 和 $r = \{r_1, r_2, \dots, r_{N_{\rm e}}\}$ 分别表示质子和电子的坐标; $\sigma = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N_{\rm e}}\}$ 表示电子的自旋态. ρ 是 密度矩阵, 可以表示为路径积分的标准形式:

$$\boldsymbol{\rho}(q,r,\sigma,\beta) = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{p}}^{3N_{\mathrm{p}}}\lambda_{\Delta}^{3N_{\mathrm{e}}}} \sum_{P} (\pm 1)^{\kappa_{P}} \int_{V} \mathrm{d}r^{(1)} \cdots \mathrm{d}r^{(n)} \\
\times \rho\left(q,r,r^{(1)};\Delta\beta\right) \cdots \rho\left(q,r^{(n)},\hat{P}r^{(n+1)};\Delta\beta\right) \\
\times X\left(\sigma,\hat{P}\sigma'\right),$$
(39)

这里, $\Delta\beta \equiv \beta/(n+1)$, $\lambda_{\Delta}^2 = 2\pi\hbar^2\Delta\beta/m_e$; 另外, $r^{(n+1)} \equiv r$, $\sigma = \sigma'$, 即粒子由n + 1个穿在一起的 坐标(珠子) $[r] \equiv [r, r^{(1)}, \cdots, r^{(n)}, r]$ 组成的 Fermi 圈表示; $X(\sigma, \hat{P}\sigma')$ 表示电子自旋的置换效应; \hat{P} 是 置换算符, κ_P 表示 \hat{P} 的字称. 在可控的误差范围内 (即 $\varepsilon \sim (\beta Ry)^2 \chi/(n+1)$, 当珠子数n增加时逐渐 趋于零), 可以将密度矩阵近似表示为

$$\sum_{\sigma} \boldsymbol{\rho}(q, r, \sigma; \beta) = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{p}}^{3N_{\mathrm{p}}} \lambda_{\Delta}^{3N_{\mathrm{e}}}} \sum_{s=0}^{N_{\mathrm{e}}} \boldsymbol{\rho}_{\mathrm{s}}(q, [r], \beta),$$
(40)

$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{s}}\left(q, [r], \beta\right) = \frac{C_{N_{\mathrm{e}}}^{s}}{2^{N_{\mathrm{e}}}} \exp\left\{-\beta U\left(q, [r], \beta\right)\right\} \\ \times \prod_{l=1}^{n} \prod_{k=1}^{N_{\mathrm{e}}} \boldsymbol{\phi}_{kk}^{l} \det\left|\boldsymbol{\Psi}_{ab}^{n,1}\right|_{\mathrm{s}}, \quad (41)$$

其中, $\phi_{kk}^{l} \equiv \exp\left[-\pi(\xi_{k}^{(l)})^{2}\right]$ 来自于 k 电子的动能密度矩阵,这里引入了无量纲量 $\xi_{k}^{(l)}$ 来表示同一个 Fermi圈中相邻顶点之间的距离,即 [r] $\equiv [r, r + \lambda_{\Delta}\xi^{(1)}, r + \lambda_{\Delta}(\xi^{(1)} + \xi^{(2)}), \cdots]$. 交换矩阵表示为

$$\left|\boldsymbol{\Psi}_{\mathrm{ab}}^{n,1}\right|_{\mathrm{s}} \equiv \left\|\exp\left\{-\frac{\pi}{\lambda_{\Delta}^{2}}\left|r_{\mathrm{a}}-r_{\mathrm{b}}+y_{\mathrm{a}}^{n}\right|^{2}\right\}\right\|_{\mathrm{s}}, \quad (42)$$

其中, $y_{a}^{n} = \lambda_{\Delta} \sum_{k=1}^{n} \xi_{a}^{(k)}$. 下标s表示具有相同自旋 投影的电子数.

$$U(q, [r], \beta) = U^{\text{pp}}(q) + \sum_{l=0}^{n} \frac{U_{l}^{\text{ee}}([r], \Delta\beta) + U_{l}^{\text{ep}}(q, [r], \Delta\beta)}{n+1},$$
(43)

这里*U*^{pp}, *U*^{ee}, *U*^{ep}分别表示质子之间、*l*顶点的电子之间以及*l*顶点的电子与质子之间两体相互作用之和.其中两体相互作用采用Kelbg势

$$\phi^{\mathrm{ab}}\left(\left|r_{\mathrm{ab}}\right|,\Delta\beta\right)$$

$$=\frac{e_{\mathrm{a}}e_{\mathrm{b}}}{\lambda_{\mathrm{ab}}x_{\mathrm{ab}}}\left[1-\exp(-x_{\mathrm{ab}}^{2})+\sqrt{\pi}x_{\mathrm{ab}}(1-\operatorname{erf}(x_{\mathrm{ab}}))\right],$$
(44)

其中,
$$x_{\rm ab} = |r_{\rm ab}| / \lambda_{\rm ab}, \lambda_{\rm ab}^2 = \hbar^2 \Delta \beta / (2\mu_{\rm ab}), \mu_{\rm ab}^{-1} = m_{\rm a}^{-1} + m_{\rm b}^{-1}, \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \mathrm{d}t \, \mathrm{e}^{-t^2}.$$

根据统计物理学的热力学公式,可以得到系统 能量和压强的表达式. 能量的计算公式为 $\beta E = -\beta \partial \ln Q / \partial \beta$, 压强公式为 $\beta p = \partial \ln Q / \partial V = [\alpha/3V \partial \ln Q / \partial \alpha]_{\alpha=1}$. 以上计算状态方程的公式 中都包含多重积分,不能直接进行计算,但很适合 采用标准的蒙特卡罗方法进行数值计算.

3.2.2 DPIMC计算结果

我们对氢等离子体状态方程进行了大量的计 算.图17是125000 K温度下的压强随密度的变化, 我们将计算结果与其他数值方法进行了比较,图 中的QMD表示基于密度泛函理论的量子分子动力 学方法^[82], RPIMC表示约束路径积分蒙特卡罗方 法[77]. 在低密度下,关联效应和简并效应都较弱, 三种数值方法计算的结果符合得很好. 但在高密度 下,关联效应和简并效应都很强,三种方法计算的 结果存在比较大的偏差. QMD 计算的压强比两种 路径积分方法更高,可能的原因有以下两点:1)在 高温下,QMD一般采用无轨道形式,其电子动能 算符的密度泛函形式采用 Thomas-Fermi 模型,该 模型高估电子的压强; 2) 在密度泛函理论中, 交 换-关联势通常采用对零温电子气的蒙特卡罗模拟 结果进行拟合得到的经验形式,其能否准确描述高 温电子的交换-关联效应,没有经过检验.两种路径 积分的结果也存在偏差,与它们在处理"负符号"问 题时所引入的近似有关.



图 17 温度T = 125000 K时压强与密度的关系 (1 bar = 10^5 Pa)

Fig. 17. The pressure changes with density at temperature T = 125000 K (1 bar = 10^5 Pa).

由于QMD与DPIMC计算能量的方式不同, 它们计算的能量不能直接比较,在图18中我们 比较了DPIMC和RPIMC计算的能量.在大部 分温度范围内,两者都符合得很好,只在低温 (T = 31250 K)下有明显差别,如图18的内插图 中最左边的点所示.在该点, $\Gamma = 3.37$, $\Theta = 0.48$, 关联和简并效应都不能忽略.这说明DPIMC和 RPIMC对关联和简并效应考虑的近似程度是不一 样的,在目前的实验技术条件下,在该温度密度下 有可能通过精密的实验来进行验证,并为更准确的 理论模型提供参考.



图 18 电子数密度为 0.05962 A^{-3} 时, 能量与温度的关系 Fig. 18. The energy changes with temperature at electron density 0.05962 A^{-3} .

4 结 论

针对温稠密物质状态的变化特点,我们介绍了 一系列能够计算该区域物态方程的物理模型.建立 在液体微扰论基础上的化学图像模型SCVH能够 比较好地描述物质从分子到原子、从原子到离子的 离解和电离过程.该模型的不足之处是它依赖于粒 子之间的详细相互作用势.建立在经验模型基础之 上的离化电离平衡模型(IEQ),也是一种近似的化 学平衡模型.它也能够比较好地给出物质在过渡 区的物态方程.其缺点是该模型有一些经验参数 需要由实验来确定.平均原子模型在概念上虽然 简单,但它却是描述过渡区原子电离的很好模型. 在INFERNO模型中,由于对共振电子态的特殊处 理,从而避免了电子电离带来的物理量跳跃.这是 INFERNO模型的最大优点.但是该模型也有不足 之处,主要是它没有考虑离子的热运动,以及没有 考虑其他离子对该离子的关联影响.

第一原理分子动力学和量子蒙特卡罗方法是 计算温稠密区物态方程的有效方法.这两种数值模 拟方法的最大特点是它能够在量子力学的框架内 高效、准确地处理分子离解、原子电离等复杂的物 理过程,而且,还能够对温稠密物质的电学性质、光 学性质等输运特性做很好的计算.两者共同特点是 模拟的粒子数少,计算量大.量子分子动力学方法 向高温推广也有一定的困难.量子蒙特卡罗方法向 多电子束缚态的低温推广也有一定的困难.

等离子体相变(即PPT)是在温稠密区发现的 一个有趣的物理现象,但是在一些分子动力学模拟 计算中却没有发现这一现象^[83,84],所以有必要从 理论和实验上对该问题做进一步地探讨.其次,在 温稠密区出现的多元素混合物的相分离现象(如氢 氦混合物^[85])也是值得进一步研究的课题.这些现 象将直接影响人们对行星(如木星)构造的认识.

参考文献

- Xu X S, Zhang W X 1986 Introduction to the Theory of Equation of State (Beijing: Science Press) (in Chinese) [徐锡申, 张万箱 1986 实用物态方程理论导引 (北京: 科学 出版社)]
- [2] Rogers F J, Young D A 1997 Phys. Rev. $E~{\bf 56}~5876$
- Fortov V, Iakubov I, Khrapak A 2006 Physics of Strongly Coupled Plasma (Oxford: Oxford University Press)
- [4] Saumon D, Chabrier G, van Horn H M 1995 Astrophys. J. Suppl. Ser. 99 713
- $[5]\,$ Saumon D, Chabrier G 1991 Phys. Rev. A 44 5122
- [6] Saumon D, Chabrier G 1992 Phys. Rev. A 46 2084
- [7] Juranek H, Redmer R 2002 J. Chem. Phys. 117 1768
- [8] Kerley G I 1986 J. Chem. Phys. 85 5228
- Kerley G I 2003 Equations of State for Hydrogen and Deuterium Sandia National Laboratories Technical Report No. SAND2003-3613
- [10] Jin F Q 1999 Introduction to the Experiments of the Equation of State (Beijing: Science Press) (in Chinese)
 [经福谦 1999 实验物态方程导引 (北京: 科学出版社)]
- [11] Rozsnyai B F 1972 Phys. Rev. A 5 1137
- [12] Liberman D A 1979 *Phys. Rev. B* **20** 4981
- [13] Zhu X R, Meng X J 2011 Acta Phys. Sin. 60 093103 (in Chinese) [朱希睿, 孟续军 2011 物理学报 60 093103]
- [14] Wilson B, Sonnad V, Sterne P, Isaacs W 2006 J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 99 658
- [15] Penicaud M 2009 J. Phys.: Condens. Matter 21 095409
- Barshalom A, Oreg J 2009 High Energy Density Physics
 5 196
- [17] Ma G C, Zhang Q L, Lu G 2017 Chin. J. High Press.
 Phys. 31 1 (in Chinese) [马桂存, 张其黎, 卢果 2017 高压 物理学报 31 1]
- [18] Kress G, Furthmuller J 1996 Phys. Rev. B 54 11169
- [19] Lambert F, Clerouin J, Zerah G 2006 Phys. Rev. E 73 016403
- [20] Driver K P, Militzer B 2012 Phys. Rev. Lett. 108 115502
- [21] Hu S X, Militzer B, Goncharov V N, Skupsky S 2011 Phys. Rev. B 84 224109
- [22] Vorberger J, Tamblyn I, Militzer B, Bonev S A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 024206
- [23] Juranek H, Redmer R 2000 J. Chem. Phys. 112 3780
- [24] Kramida A, Ralchenko Yu, Reader J, NIST ASD Team NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3) http://physics.nist.gov/asd [2015-1-2]
- [25] Nellis W J, van Thiel M, Mitchell A C 1982 Phys. Rev. Lett. 48 816
- [26] Urlin V D, Mochalov M A, Mikhailova O L 1992 High Press. Res. 8 595
- [27] Wigner E 1932 Phys. Rev. 40 749
- [28] Kirkwoord J 1933 Phys. Rev. 44 31
- [29] Andersen H C, Chandler D 1970 J. Chem. Phys. 53 547
- [30] Weeks J D, Chandler D, Andersen H C 1971 J. Chem. Phys. 54 5237
- [31] Weeks J D, Chandler D, Andersen H C 1971 J. Chem. Phys. 55 5422
- [32] Hummer D G, Mihalas D 1988 Astrophys. J. **331** 794
- [33] Ebeling W, Forster A, Richert W, Hess H 1988 Physica A 150 159
- [34] Kerley G I 1980 J. Chem. Phys. 73 469
- [35] Kerley G I 1980 J. Chem. Phys. **73** 478
- [36] Kerley G I 1980 J. Chem. Phys. 73 487
- [37] Nellis W J, Mitchell A C, van Thiel M, Devine G J, Trainor R J 1983 J. Chem. Phys. 79 1480
- [38] Boriskov G V, Bykov A I, II' kaev R I, Selemir V D, Simakov G V, Trunin R F, Urlin V D, Shuikin A N, Nellis W J 2005 Phys. Rev. B 71 092104
- [39] Knudson M D, Hanson D L, Bailey J E, Hall C A, Asay J R 2001 Phys. Rev. Lett. 87 225501
- [40] Da Silva L B, Celliers P, Collins G W, Budil K S, Holmes N C, Barbee T W, Hammel B A, Kilkenny J D, Wallace R J, Ross M, Cauble R, Ng A, Chiu G L B 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 483

- [41] Collins G W, Da Silva L B, Celliers P, Gold D, Foord M, Wallace R, Ng A, Weber S, Budil K, Cauble R 1998 Science 281 1178
- [42] Hicks D G, Boehly T R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014112
- [43] Militzer B, Ceperley D M 2000 Phys. Rev. Lett. 85 1890
- [44] Bezkrovniy V, Filinov V S, Kremp D, Bonitz M, Schlanges M, Kraeft W D, Levashov P R, Fortov V E 2004 Phys. Rev. E 70 057401
- [45] Caillabet L, Mazevet S, Loubeyre P 2011 *Phys. Rev. B* 83 094101
- [46] Ross M 1998 Phys. Rev. B 58 669
- [47] Ma G C, Qi J, Wang M 2015 Chin. J. Comput. Phys.
 32 361 (in Chinese) [马桂存,齐进, 王敏 2015 计算物理
 32 361]
- [48] Novikov V G, Ovechkin A A 2011 Math. Models Comput. Simulations 3 290
- [49] Barshalom A, Oreg J 2007 High Energy Density Phys. 3 12
- [50] Barshalom A, Oreg J 2006 J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 99 35
- [51] Kerley G I 1987 Int. J. Impact. Eng. 5 441
- [52] Yokoo M, Kawai N, Nakamura K G, Kondo K 2008 Appl. Phys. Lett. 92 051901
- [53] Marsh S P 1980 Los Alamos Shock Hugoniot Data (Berkeley: University of California Press)
- [54] Al'tshuler L V, Bakanova A A, Dudoladov I P, Dynin E
 A, Trunin R F, Chekin B S 1981 J. Appl. Mech. Tech. Phys. 22 145
- [55] Jones A H, Isbell W M, Maiden C J 1966 J. Appl. Phys. 37 3493
- [56] Zhu X R, Meng X J, Tian M F 2008 Acta Phys. Sin. 57
 4049 (in Chinese) [朱希蓉, 孟续军, 田明峰 2008 物理学报
 57 4049]
- [57] Militzer B 2005 J. Low. Temp. Phys. **139** 739
- [58] Zhang Q L, Zhang G M, Zhao Y H, Liu H F 2015 Acta Phys. Sin. 64 094702 (in Chinese) [张其黎, 张弓木, 赵艳 红, 刘海风 2015 物理学报 64 094702]
- [59] Danel J F, Kazandjian L 2015 Phys. Rev. E 91 013103
- [60] Car R, Parrinello M 1985 Phys. Rev. Lett. 55 2471
- [61] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett.
 77 3865
- [62] Wang Y, Perdew J P 1991 Phys. Rev. B 44 13298
- [63] Monkhorst H J, Pack J D 1976 Phys. Rev. B 13 5188
- [64] Nose S C 1984 J. Chem. Phys. 81 511
- [65] Nellis W J, Holmes N C, Mitchell A C, Trainor R J, Governo G K, Ross M, Young D A 1984 Phys. Rev. Lett. 53 1248
- [66] Zhang Q L, Zhao Y H, Ma G C 2014 Chin. J. High Press. Phys. 28 18 (in Chinese) [张其黎, 赵艳红, 马桂存 2014 高压物理学报 28 18]
- [67] Ma G C, Pei W B, Wang M 2005 Annual Report of ICF
 272 (in Chinese) [马桂存, 裴文兵, 王敏 2005 ICF 科技年
 报 272]
- [68] Koenig M, Faral B, Boudenne J, Batani D, Benuzzi A, Bossi S, Remond C, Perrine J P, Temporal M, Atzeni S 1995 Phys. Rev. Lett. 74 2260
- [69] McQueen R, Marsh S 1960 J. Appl. Phys. 31 1253

- [70] Al'tshuler L, Krupnikov K, Brazhnik M I 1958 Sov. Phys. JETP 7 614
- [71] Konstantin D L, Pavel N G, Dorogokupets P I, Igor S S, Shatskiy A, Fei Y W, Pashchenko S V, Seryotkin Y V, Higo Y J, Funakoshi K, Ohtani E 2013 J. Appl. Phys. 113 133505
- [72] Kubo R 1957 J. Phys. Soc. Jpn. 12 570
- [73] Greenwood D A 1958 Proc. Phys. Soc. London 715 585
- [74] Mott N 1984 Rep. Prog. Phys. 47 909
- [75] Korobenko V N, Rakhel A D 2013 Phys. Rev. B 88 134203
- [76] Ceperley D M 1995 Rev. Mod. Phys. 67 279
- [77] Pierleoni C, Ceperley D M, Bernu B, Magro W R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2145

- [78] Magro W R, Ceperley D M, Pierleoni C, Bernu B 1996 Phys. Rev. Lett. 76 1240
- [79] Filinov V S, Bonitz M, Ebeling W, Fortov V E 2001 Plasmas Phys. Controlled Fusion 43 743
- [80] Filinov V S, Fortov V E, Bonitz M, Kremp D 2000 Phys. Lett. A 274 228
- [81] Filinov V S, Bonitz M, Kremp D, Kraeft W D, Ebeling
 W, Levashov P R, Fortov V E 2001 Contrib. Plasmas Phys. 41 135
- [82] Wang C, Zhang P 2013 Phys. Plasmas 20 092703
- [83] Holst B, Redmer R, Desjarlais M P 2008 *Phys. Rev. B* 77 184201
- [84] Redmer R, Ropke G 2010 Contrib. Plasma Phys. 50 970
- [85] Militzer B 2013 Phys. Rev. B 87 014202

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Theoretical study of the equation of state for warm dense matter

Ma Gui-Cun[†] Zhang Qi-Li Song Hong-Zhou Li Qiong Zhu Xi-Rui Meng Xu-Jun

(Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100089, China)(Received 23 November 2016; revised manuscript received 26 December 2016)

Abstract

In this paper, we present in detail various theoretical models for studying the equation of state of warm dense matter, including the fluid variational theory, the chemical model, the ionization equilibrium model, the average atom model and INFERNO model. The method of calculating the equation of state of a mixture is also given. The results from the first principles molecular dynamics simulation and the quantum Monte Carlo simulation are also provided. Typical materials such as hydrogen, deuterium, helium, xenon, gold, tungsten, etc. are studied in warm dense region by using all the methods, showing the effects of dissociation and ionization in the equation of state.

Keywords: warm dense matter, equation of state, plasma

PACS: 64.10.+h, 62.50.-p, 91.60.Fe, 52.25.Kn

DOI: 10.7498/aps.66.036401

[†] Corresponding author. E-mail: ma_guicun@iapcm.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



压力下铁砷基化合物的超导电性研究

衣玮 吴奇 孙力玲

Superconductivities of pressurized iron pnictide superconductors

Yi Wei Wu Qi Sun Li-Ling

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 037402 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.037402 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037402 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

高压下富氢化合物的结构与奇异超导电性

Structures and novel superconductivity of hydrogen-rich compounds under high pressures 物理学报.2017, 66(3): 036102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036102

Li₂C₂中电声耦合及超导电性的第一性原理计算研究

First-principles study of electron-phonon coupling and superconductivity in compound Li₂C₂ 物理学报.2015, 64(21): 214701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.214701

铁基超导体 FeSe0.5 Te0.5 表面隧道谱的研究

Investigation of scanning tunneling spectra on iron-based superconductor FeSe_{0.5}Te_{0.5} 物理学报.2015, 64(9): 097401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097401

时效Ag-7wt.%Cu合金的微观组织、电阻率和硬度

Microstructure, resistivity, and hardness of aged Ag-7wt.%Cu alloy 物理学报.2017, 66(2): 027401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.027401

压力下碱金属铁硒基超导体中的现象与物理

Phenomena and findings in pressurized alkaline iron selenide superconductors 物理学报.2015, 64(21): 217406 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217406

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

压力下铁砷基化合物的超导电性研究*

衣玮¹⁾ 吴奇¹⁾ 孙力玲¹⁾²⁾[†]

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (中国科学院大学,北京 100190)

(2016年12月13日收到; 2017年1月10日收到修改稿)

随着高压实验设备与技术的不断发展, 压力作为对物质状态调控的独立变量在凝聚态物理研究中得到了 越来越广泛的应用.高压研究对发现新材料、新现象、新规律及对其形成机理的理解和对相关理论的验证起到 了不可替代的重要作用, 近年来在对铁基超导体超导电性的高压研究中取得的诸多重要研究进展充分说明了 这一点.本文简要介绍了在压力下铁砷基超导体中呈现出的一些有趣的物理现象及其所反映出的物理内涵, 例如, 压力下对1111体系超导电性的研究在指导常压下用小离子半径元素替代获得最高超导转变温度的铁 砷基超导体和推测铁砷基超导体超导转变温度上限等方面起到了重要作用; 压力可抑制122体系母相的磁有 序进而诱发超导电性, 并揭示出 Eu-122体系中 Eu 离子插层的磁有序与 FeAs 层超导电性的关系; 在新型铁砷 基超导体 Ca_{0.73}La_{0.27}FeAs₂ 中发现的压致双临界点现象等.希望本文能对读者了解铁砷基超导体的高压研 究进展情况有所帮助.

关键词: 高压, 超导电性, 铁砷基超导体 **PACS:** 74.25.-q, 74.70.Xa, 74.62.Fj

1引言

2008年初, 日本东京工业大学的 Hosono 教授 研究组^[1] 首次报道了在氟(F)掺杂的铁砷化合物 LaFeAsO(1111体系)中发现了超导转变温度(*T*_C) 为26 K的超导电性, 从此揭开了继铜氧化物高温 超导体之后高温超导材料探索及超导机理研究的 新篇章. 铁砷基超导体和铜氧化物高温超导体类 似, 也具有层状准二维晶体结构, 主要由 FeAs 层 和中间插层构成. 根据这一特点, 具有不同种类插 层结构的铁砷基超导体被分为*Re*FeAs(O/F)(*Re* 为稀土元素)"1111"体系^[1], *A*FeAs(*A*为碱金属元 素)"111"体系^[2], *AR*FeAs₂(*AR*为稀土元素掺杂 的碱土金属元素)"112"体系、*M*Fe₂As₂(*M*为碱土 金属、碱金属及Eu)"122"体系^[3]以及由122体系

DOI: 10.7498/aps.66.037402

衍生出的更复杂的 "21311", "10-3-8" 体系等^[4,5]. 图 1 为四种主要铁砷基超导体系的晶体结构.

压力(P)作为一种极端的实验条件和重要的 物理维度以及对研究材料状态的独特调控方式, 在凝聚态物理及材料科学等相关前沿科学研究 领域中发挥着重要的作用.作为独立于温度和 化学组分之外的一个参量,压力在物质科学研 究中的作用是其他参量无法替代的.压力最基 本的效应就是使材料内部原子间距缩小,从而 影响到材料的物理、化学性质,进而使材料呈 现出新现象、新规律及新性质.在压力的作用 下,材料中会产生结构相变、金属-绝缘体转变 以及超导转变等丰富的物理现象^[6-9].了解压 力下*T*_C的变化规律对超导机理的理解有重要的 意义外,对指导常压下提高*T*_C、设计新型超导 体和探索新材料也有很大帮助.比如,在提高铁基

* 国家自然科学基金 (批准号: 91321207, 11427805)、中国科学院 B 类先导项目 (批准号: XDB07020300) 和国家重点研发计划 (批准 号: 2016YFA0300300) 资助的课题.

†通信作者. E-mail: llsun@iphy.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society



图 1 四类主要铁砷基超导体的晶体结构, 其中 FeAs 层为超导"基因"层 (如蓝色背底所示) Fig. 1. The crystal structures of 1111-type, 122-type, 112-type and 111-type iron pnictide superconductors, displaying the same superconducting Fe-As layers with different inter-layers.

超导体的 $T_{\rm C}$ 的探索研究中,1111体系超导体 LaFeAsO_{1-x}F_x的 $T_{\rm C}$ 在压力下有所上升^[10,11],启 发了赵忠贤团队用具有较小离子半径的Sm替 代La,并采用高温高压合成的方法使 $T_{\rm C}$ 提高到 55 K^[12],为铁基超导体的快速发展做出了关键的 贡献.

常压下的研究结果表明,铁砷基超导体的*T*_C 与铁砷层的As—Fe—As键角以及阴离子As相对 于Fe层的高度有直接关系^[13-15].压力是一种调 制晶体结构、改变原子间距和成键角度的"纯净"手 段,不像化学掺杂那样向研究体系中引进化学复杂 性.铁砷基超导体对于压力的敏感性使得高压研究 手段能在铁基超导体超导电性的研究方面发挥重 要作用.

本文围绕压力下研究比较多的两种铁砷基超 导体(1111体系及122体系)和其他几类有趣的铁 砷基超导体的高压研究进展,介绍铁砷基超导体在 高压研究方面的概况.希望能为读者对铁砷基超导 体高压行为的了解勾画出一个粗略的轮廓,更希望 能为理论和实验上开展更加深入的研究提供一组 较为系统的关于压力下行为的实验结果,进而为非 常规超导机理的破解提供有用的信息.本文所列举 的研究实例包括了作者所在的课题组和国内外其 他研究小组在铁砷基超导体高压研究方面取得的 部分研究结果.

2 压力下的1111体系

1111体系化合物 (*Re*FeAsO, *Re*为 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd等稀土元素) 在室温下具有四方的 Zr-CuSiAs 型准二维晶体结构 (空间群为 *P*4/*nmm*),

由铁砷(FeAs) 层和稀土氧(*Re*-O) 层构成.其中, FeAs 层是超导层,而*Re*-O 层是载流子库层(提供 载流子).这种各司其职又互相关联的准二维插层 结构的特点与铜氧化物超导体相似.对这类化合物 在不同位置上的组分替代、掺杂和施加外部压力等 均被认为是提高铁砷基超导体*T*C的有效方法.

未掺杂的1111体系化合物在常压下并不超导. 在降温过程中,先发生从四方相到正交相的结构相 变,然后,在更低温度下出现反铁磁有序态^[16-24]. 通过化学掺杂或外部压力可以抑制反铁磁有序 态,诱发超导转变.例如,LaFeAsO和SmFeAsO 在压力下其结构相变温度($T_{\rm S}$)和反铁磁转变温度 ($T_{\rm M}$)均会被抑制,随后出现超导电性.LaFeAsO 的最高 $T_{\rm C}$ 在12 GPa压力下达到最高值(21 K),而 SmFeAsO的 $T_{\rm C}$ 在9 GPa压力下为11 K^[25].

Lu等和Takahashi等分别对LaFeAsO0 89F0.11 材料进行了高压研究,发现Tc 的压力效应为正 $(T_{\rm C}$ 随压力增加而升高)^[10], 在4 GPa压力下其 $T_{\rm C}$ 达到43 K^[11]. 据此, 赵忠贤团队率先通过用其他 小半径的稀土元素如Ce, Pr, Nd, Sm等替代La-1111中的La提高了T_C,其中SmFeAsO_{0.9}F_{0.1}^[12], SmFeAsO_{0.85}^[26]及Gd_{0.8}Th_{0.2}FeAsO^[23]的T_C均 可达到55 K左右. Yi等^[27]在对采用高压方法合 成的一系列La-Sm混合稀土的1111体系超导体 La1-xSmxFeAsO085的研究中发现随着离子半径 相对较小的Sm含量的不断增加(La含量的不断减 少), 其T_C逐步提高. 这一结果证实了单纯通过施 加化学内压力就可以提高1111体系超导体的T_C. 同时,也使人们对1111体系超导体在外部压力下 其T_C能否进一步提高产生了浓厚的兴趣. 1111体 系在压力下所表现出的一些物理现象,为人们对这

类超导体的理解提供了直接的实验依据.

2.1 铁砷基1111体系超导体的最高T_C 推测

常压下含有不同稀土元素的1111体系化合物的T_C对压力的响应不尽相同.人们对1111体系化合物开展了大量的高压研究,取得了许多实验结果(如表1所列).由该表可见,Pr_{0.75}Sr_{0.25}FeAsO、欠掺杂Sm-1111体系及所有La-1111体系化合物的超导电性都具有正的压力效应,而最佳掺杂和过掺杂的Sm-1111体系以及Ce-1111,Nd-1111,Gd-1111超导体的超导电性都具有负的压力效应.

Yi等^[28]在高压下原位电阻等物性测量研究 中发现,具有最佳氧含量的SmFeAsO_{0.85}和Nd-FeAsO_{0.85}随着压力的升高其T_C会下降,其压力效 应(dT_C/dP)分别为-2.0 K/GPa和-2.6 K/GPa. 综合考虑实验与理论计算结果,他们认为压力 对超导电性的负作用主要归因于压力导致了 其费米面附近态密度的降低. Lu等^[29]发现高 压合成的过量氟掺杂样品LaFeAsO04F06常压 下的T_C为41 K. 随后Yi等^[30]发现, 高氧缺位样 品LaFeAsO_{0.3}从名义组分上看属于过掺杂样品, 常压下的T_C为43 K, 而在1.5 GPa的压力下其 $T_{\rm C}$ 达到50 K. 过量氟掺杂的LaFeAsO_{0.5}F_{0.5}样 品其常压下的T_C为37.5 K,在压力2.7 GPa下达 到45 K. LaFeAs(O_{0.89}F_{0.11})常压下的T_C为26 K, 在压力3 GPa下达到30.5 K. 三种材料在压力作 用下均形成具有拱形T_C-P关系的相图. 其中 LaFeAs(O_{0.89}F_{0.11})的高压研究结果与Zocco等^[31] 对LaFeAs(O_{0.89}F_{0.11})的高压研究取得的结果基本 一致, 而过量氟掺杂的LaFeAs($O_{0.5}F_{0.5}$)的高压研 究数据与Takahashi等^[11]对LaFeAs(O_{0.89}F_{0.11}) 的高压研究结果相符合.

常 压 下 LaFeAsO_{0.3} 的 $T_{\rm C}$ 为 43 K,这是 La-1111 体系超导体在常压下迄今为止达到的最高 $T_{\rm C}$.在压力的作用下,其 $T_{\rm C}$ 迅速提高,压力效应 为 7.5 K/GPa.在约 1.5 GPa压力下达到 50 K的最 大值,之后呈线性下降 (d $T_{\rm C}$ /dP = -1.2 K/GPa), 直到该实验的最高压力 (约 13 GPa).可见,虽然 常压下 LaFeAsO_{0.3} 的 $T_{\rm C}$ 要比 LaFeAs(O_{0.89}F_{0.11}) 高,但是二者 $T_{\rm C}$ 的压力效应都是先正后负.

将上述实验结果进行整理可得到*T*_C与压力的关系,如图2所示.如果对每个样品的*T*_C随着压力

升高而下降部分的 $T_{\rm C}$ -*P*数据进行拟合,并反向延长至常压,发现所有样品在常压下的 $T_{\rm C}$ 都在55 K左右.由此,Yi等^[30]认为这些实验结果表明铁砷基超导体可实现的极限 $T_{\rm C}$ 可能不会超过60 K.的确如此,到目前为止在块体铁砷基超导体中尚未发现 $T_{\rm C}$ 突破此推测极限的情况.

表1 具有 1111 结构的铁砷基超导体的常压 $T_{\rm C}$ 与高压 $T_{\rm C}$ 的对比.表中 AP- $T_{\rm C}$ 为常压下的超导转变温度; Max- $T_{\rm C}$ 为最高 $T_{\rm C}$ (包括压力下); $P_{\rm max}$ 为最高 $T_{\rm C}$ 对应的压 力值; $P_{\rm h}$ 为所研究的最高压力; AP 为常压条件

Table 1. The $T_{\rm C}$ values of iron pnictide superconductors with 1111 type structure obtained at ambient pressure and high pressure. AP, ambient pressure; Max- $T_{\rm C}$, the highest $T_{\rm C}$ (including the $T_{\rm C}$ achieved at high pressure); $P_{\rm max}$, the pressure where the maximum $T_{\rm C}$ is achieved; $P_{\rm h}$, the highest pressure applied for the investigations.

Materials ^{Ref.}	$AP-T_C$	$Max-T_C$	P _{max}	P _h
	/K	/K	/GPa	/GPa
$a \left[25 \ 32 \ 33 \right]$			10	~
x = 0 [20, 32, 30]	_	21	12	35
x = 0.05 ^[25]	25	28	3	20
$x = 0.11^{[11,34]}$	26	43	4	30
$x = 0.14^{[50]}$	19	43	5	17
x = 0.50 ^[30]	35	45	2.7	20
$LaFeAsO_{0.3}^{[30]}$	43	50	1.5	13
$LaFeAsO_{0.82}H_{0.18}$ [35]	36	52	6	19
$CeFeAsO_xF_{1-x}$				
$x = 0.12^{[31]}$	40	_	AP	18
x = 0.16 [36]	41	_	AP	15.8
x = 0.30 [36]	46	_	AP	16.5
${\rm Pr}_{0.75}{\rm Sr}_{0.25}{\rm FeAsO}^{[37]}$	17	34	6	20
$\mathrm{NdFeAsO}_{0.85}^{[28]}$	52	_	AP	7.3
$\mathrm{NdFeAsO}_{0.6} {}^{[38]}$	54	_	AP	18
$SmFeAsO_{1-x}F_x$				
$x = 0^{[39]}$	—	11	5	28
$x = 0.10^{[40]}$	12	—	AP	1.2
$x = 0.13^{[41]}$	25.6	_	AP	1.5
$x = 0.20 ^{[40]}$	49	—	AP	1.09
$x = 0.30^{[41]}$	43	_	AP	1.5
$\mathrm{SmFeAsO}_{0.85}$ ^[28]	55	_	AP	6.8
${ m SmFeAsO}_{0.8}{ m H}_{0.2}$ [35]	55	_	AP	15
$GdFeAsO_{0.85} [42]$	53	—	AP	5.3
${\rm GdFe}_{0.9}{\rm Co}_{0.1}{\rm AsO}^{[43]}$	19	—	AP	2.9



图 2 在常压下具有不同 $T_{\rm C}$ 的 La-1111 体系的 $T_{\rm C}$ -P 相图 Fig. 2. Temperature-pressure phase diagram of the La-1111 samples.

2.2 压力下Ce-1111超导体中超导电性与 近藤效应的竞争

Sun 等^[36] 对 x 为 0.1 和 0.3 的 CeFeAsO_{1-x}F_x 的铁砷基超导体开展高压下的电阻测量、X 射线 衍射测量以及 X 射线吸收谱研究,发现了在压力作 用下 CeFeAsO_{1-x}F_x 从超导态到非超导态的转变 (如图 **3** 所示).



图 3 CeFeAsO_{1-x}F_x(x为0.12, 0.16及0.3) ^[34,36]的 $T_{\rm C}$ -P相图,插图为SmFeAsO_{0.85},LaFeAsO_{0.5}F_{0.5}和 LaFeAsO_{0.89}F_{0.11}的 $T_{\rm C}$ -P相图

Fig. 3. Pressure dependence of the superconducting transition temperature $(T_{\rm C})$ for CeFeAsO_{1-x}F_x (x = 0.12, 0.16 and 0.3)^[34,36] samples. The inset shows the plots of $T_{\rm C}$ -P for SmFeAsO_{0.85}, LaFeAsO_{0.5}F_{0.5} and LaFeAsO_{0.89}F_{0.11} superconductors.

电阻测量表明, CeFeAsO_{1-x}F_x的 T_C 随着压力的升高而缓慢下降.大约在8 GPa压力以上,其 T_C 突然骤降然后超导消失^[34,36].比较不同F掺杂

量的 CeFeAsO_{1-x}F_x样品,发现 F 掺杂量越高的样 品在压力作用下 $T_{\rm C}$ 降低并消失的越迅速.与周期 表中位于 Ce两侧的 Sm 和 La 的 1111 体系超导样品 的 $T_{\rm C}$ -P 相图相比较,发现其他 Re-1111 体系超导 体在压力作用下并没有出现这种类似现象.虽然也 出现 $T_{\rm C}$ 下降,但是直到 20 GPa,超导转变依然没 有消失.高压下原位 X 射线衍射以及 X 射线吸收谱 研究发现,在超导电性消失的临界压力点下,样品 的晶格发生了坍塌,同时 Ce离子的价态发生了变 化.他们认为这种 Ce-1111 超导体中 $T_{\rm C}$ 在压力作 用下突然消失的现象可能源于这种超导体中存在 的超导相和近藤效应的相互竞争.



图 4 (a) 不同压力下 GdFeAsO_{0.85} 的比热测量结果, 插图 为 $\Delta C/T_{\rm C}$ 对温度的依赖关系,其中蓝色实心三角形为常压 下 SmFeAsO_{0.6} 的比热测量结果^[44]; (b) GdFeAsO_{0.85} 的 $T_{\rm C}$ -P 相图,其中红色方形和绿色方形分别为电阻测量和磁化 率测量结果,蓝色圆形为比热测量结果

Fig. 4. (a) The temperature (T) dependence of the excess specific heat of GdFeAsO_{0.85} ($\Delta C/T$) related with superconducting transition at different pressures, the inset shows $\Delta C/T_{\rm C}$ vs T in a log-log scale, bold triangle represents the ambient pressure data for SmFeAsO_{0.6} ^[44]; (b) $T_{\rm C}$ -P phase diagram of GdFeAs_{0.85}, obtained from resistance, alternating current susceptibility and specific heat measurements.

2.3 Gd-1111超导体超导电性的高压抑制

Zhou 等^[42] 对最佳氧空位的 GdFeAsO_{0.85} 多 晶样品开展了高压下的超导电性研究,包括低温下 的电阻测量、交流磁化率测量以及比热测量,发现 随着压力的增加其 $T_{\rm C}$ 单调下降.此外,他们还对 该样品进行了高压原位比热(*C*)测量,这是首次报 道的关于铁砷基1111 体系超导体的高压比热测量 结果.图4(a)为不同压力下比热的测量结果和分 析,可见, $\Delta C/T_{\rm C}$ 与 T^2 成正比(见插图).将高压下 电阻测量、磁化率测量以及比热测量得到的 $T_{\rm C}$ -*P* 关系汇总于图4(b),发现压力对于GdFeAsO_{0.85}的 $T_{\rm C}$ 的影响并非是线性的.在低压范围内, $T_{\rm C}$ 的压 力效应达到–1.4 K/GPa,而在5 GPa附近时,压 力效应达到–4.9 K/GPa.由此,他们推测大概在 10 GPa附近GdFeAsO_{0.85}的超导电性将会完全消 失,该结论还有待进一步的实验验证.

3 压力下的122体系

122体系的铁基超导体 MFe₂As₂ (M 为碱金属、碱土金属或Eu) 具有 ThCr₂Si₂型晶体结构,与 1111体系相似之处是都具有包含 FeAs 层的准二维 结构,不同之处在于其 FeAs 层之间的插层由金属 阳离子层替代了 *Re*-O 层.下面分三种情况介绍这 类材料的超导电性在高压下的研究进展.

3.1 A-122 (A = K, Rb, Cs)体系 T_{C} 的 压力效应

碱金属插层的 122 体系超导体 $AFe_2As_2(A)$ Na, K, Rb, Cs, 简称为A-122) 在常压下具有超导 电性 ^[3,45-55], 施加外部压力后, 其 T_C 随压力的变 化不尽相同. 图 5 中是 A-122 体系主要成员 T_C 的 高压研究结果. Tafti 等 ^[56-58] 发现在压力不高于 2.5 GPa时, 其 T_C 均先降低后升高,构成V形 T_C -P相图. 比如, KFe₂As₂在常压下其 T_C 为3.6 K, 当 压力为1.75 GPa时, 其 T_C 下降到1.6 K, 然后又随 着压力的增加而升高; RbFe₂As₂在常压下其 T_C 为 2.5 K, 在1.1 GPa压力作用下其 T_C 下降到1.2 K, 随后又随着压力的增加而升高; 类似的 T_C -P相图 在 CsFe₂As₂中也被观察到 ^[56-58]. 对于A-122 体 系中 T_C 的压力效应由负变正的物理解释, 科学家 们开展了一系列高压研究和讨论. Tafti 等 ^[56]指出 K-122的 $T_{\rm C}$ 在压力作用下的V形转变是由于其超导配对从d波到s波的变化所致.而Taufour等^[59]和Terashima等^[60]则认为是由于能带结构在临界压力以上发生了改变.此外,高压下的核磁共振研究认为,这种V形的 $T_{\rm C}$ -P关系与自旋涨落相关^[61,62].

KFe₂As₂的*T*_C对传压介质和加压方式很敏感. Nakajima 等^[63]利用金刚石对顶砧,在以NaCl为 传压介质进行的高压研究中发现,压力为15 GPa 以上时,K-122出现了一个新的超导相,而且*T*_C随 着压力的增大而降低.Ying等^[64]利用金刚石对顶 砧,以液体Daphne 7373为传压介质对K-122的高 压研究中,在约16 GPa压力以上同样发现了这一 新的超导相.而Wang等^[65]采用立方六面对顶砧 对K-122的研究中,在17.5 GPa的静水压力环境下 并没有发现上述新的超导相.



图5 AFe₂As₂(A为K, Rb和Cs)的T_C-P相图,不同的 背底颜色用来区分K-122的四方相结构(T-phase)和坍 塌四方相结构(cT-phase)

Fig. 5. The temperature-pressure phase diagram of $A Fe_2 As_2$ (A = K, Rb, and Cs). The yellow region and blue region show the pressure dependence of $T_{\rm C}$ in the T-phase and cT-phase, respectively.

压力作用下 A-122 的晶体结构会从四方相 (T-phase)转变成坍塌的四方相 (cT-phase). K-122 的四方相到坍塌四方相转变的临界压力约为 15 GPa^[63,64], Na-122 的临界压力约为4 GPa^[66]. K-122 新的高温超导相的出现, 对应于结构为 cT 相 的压力区域 (如图 5).

3.2 *Ae*-122(*Ae* = Ca, Sr, Ba)体系的 高压研究

当 *M*Fe₂As₂ 体系中的 *M* 为碱土金属时,常压下的母相材料在低温下出现晶体结构相变(从四方

相 *I*4/*mmm* (ThCr₂Si₂型结构) 到正交相 *Fmmm* (β -SrRh₂As₂型结构)),同时伴有反铁磁相变(即 *T*_S = *T*_M). 含有不同碱土金属的这类化合物, 其相变温度有所不同,比如,CaFe₂As₂的*T*_S (或 *T*_M) 约为170 K^[67,68], SrFe₂As₂ 的*T*_S(或*T*_M) 约为 205 K^[69], BaFe₂As₂ 的*T*_S(或*T*_M) 约为132 K^[70] (140 K^[71]). 通过化学掺杂可以压制*T*_S和*T*_M, 诱发超导转变,例如,采用过渡金属*TM*(*TM* 为 Co, Ni, Pd, Rh, Ru, Pt, Ir等)在Fe位掺杂 的*Ae*(Fe_{1-x}*TM*_x)₂As₂在常压下均表现出超导电 性^[72-82].此外,外部压力作用同样可以诱发该体 系的超导转变.

研究发现, Ae-122体系化合物的超导电性对压 力环境的敏感性极强, 相同样品在轴压和静水压力 环境下的实验结果相差很大, 如进入超导态的起始 压力, 最高T_C以及最高T_C对应的临界压力等在不 同的压力环境下均有所不相同^[83-86].

例如, 对 BaFe₂As₂ 单晶样品采用不同传压介 质的高压研究就出现了几种不同的结果^[87–91]. Alireza 等^[87] 报道, 在 2.8 GPa 压力下出现超导 态,随后在 4.5 GPa 压力下其 T_C 最高达到 29 K. 而 Mani 等^[90] 报道, BaFe₂As₂ 在 1.5 GPa 的压力下 最高 T_C 为 35 K. Kimber 等^[92] 则报道, 在 5.5 GPa 的压力下其最高 T_C 为 31 K. 结果表明: 相对静 水压而言,轴压更有利于 BaFe₂As₂ 中超导态的 出现.

再如, Sr-122体系中, 压力对于结构相变和 磁相变温度的抑制速率大概在—10 K/GPa到 —13 K/GPa之间^[93,94]. 值得注意的是静水压环境 的不同, 会得到不同的高压实验结果 (虽然它们的 趋势相近). Takahashi等^[95]在高压下电阻测量中 发现, 在1.5 GPa压力下超导转变的起始温度出现 在11.5 K; 当压力约为4 GPa时 $T_{\rm C}$ 达到34 K, 随 着压力的继续增加 $T_{\rm C}$ 开始降低. 而Alireza等^[87] 在高压下磁测量中发现, 在3.1 GPa压力下 $T_{\rm C}$ 为 25 K, 在3.8 GPa压力下 $T_{\rm C}$ 达到27 K的最高值, 随 后下降.

压力环境对于 $T_{\rm C}$ 的影响在Ca-122中表现尤为突出.对于CaFe₂As₂的高压研究发现,在准静水压约0.5 GPa下, $T_{\rm C}$ 约为10 K^[96-100].而当采用氦气为传压介质的更好的静水压条件下,却没有出现超导态^[85].可见,即使对同一样品,使用不同的传压介质得到的温度-压力相图也有所不同^[84].

Torikachvili 等^[96] 报道了 Ca-122 在比较低的压力 (0.23 GPa)下便出现超导电性,在 0.5 GPa下 $T_{\rm C}$ 升 高到 12 K. 而 Park 等^[97] 在 0.69 GPa下发现其最 高 $T_{\rm C}$ 约为 13 K.

此外,对于掺杂的 Ba-122体系超导体,因掺杂 情况不同,其 $T_{\rm C}$ 的压力效应也不尽相同.如电子 欠掺杂的超导体 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂中,超导态与 反铁磁态共存,在2.4 GPa压力下,其反铁磁有序 温度从 66 K下降到约 52 K,而 $T_{\rm C}$ 由11 K升高到 21 K^[101,102];对于最佳掺杂及过掺杂的样品,压 力对 $T_{\rm C}$ 的影响却微乎其微^[103];而对于空穴最佳 掺杂的 Ba_{0.55}K_{0.45}Fe₂As₂而言, $T_{\rm C}$ 的压力效应为 -2 K/GPa^[96].

3.3 高压下 Eu-122 中 Eu 价态的变化及磁 有序与超导电性的竞争

不同于 AeFe₂As₂, EuFe₂As₂含有 4f 电子,因而具有一些独特的性质.由于 Eu²⁺ (4f⁷ 电子构型)的离子半径相对于 Eu³⁺(4f⁶ 电子构型)的离子半径大,在压力作用下 Eu-122 中的 Eu离子容易发生从二价到三价的价态变化.因而,施加外部压力或在As 位采用等价态磷的掺杂引入化学内压力均能导致 Eu离子价态的变化,同时诱发超导电性^[104,105].

Sun等^[106]在常压下对EuFe₂As₂, EuFe₂As_{1.4}-P_{0.6} 以及EuFe_{1.715}Co_{0.285}As₂中的Eu离子通过室 温X射线吸收谱进行价态表征的研究中发现,只 在 $EuFe_2As_{1,4}P_{0,6}$ 超导体中存在 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 的 混价态, 如图6(a)所示, 并确定了其Eu离子的平 均价态为2.32. 在高压下对EuFe2As2中的Eu通过 原位X射线吸收谱进行价态表征,发现在压力的 作用下, 谱权重由 Eu^{2+} 向 Eu^{3+} 的转移, 如图 6 (b) 所示, 插图中给出了 Eu 的平均价态与压力的关系. 在2.8 GPa下, EuFe₂As₂中的Eu离子平均价态约 为2.3, 这与常压下 EuFe₂As_{1.4}P_{0.6}中的 Eu 离子的 平均价态(2.32)接近. EuFe₂As₂在2.8 GPa下,其 晶胞体积受到压缩后与同结构的EuFe2As1.4P0.6 在常压下的晶胞体积相近. Terashima 等^[107] 报道 $EuFe_2As_2$ 在压力 2.8 GPa下的 T_C 为 30 K, 与常压 下EuFe₂As_{1.4}P_{0.6}的T_C(26 K)^[108]也相近.

对于EuFe₂As₂的高压研究还发现,随着压力 的增加,FeAs层的反铁磁有序态被压力压制后出 现了超导电性.在压力下Eu-122体系中的超导电性



图 6 (a) 常压下 EuFe₂As₂, EuFe₂As_{1.4}P_{0.6}和 EuFe_{1.715}Co_{0.285}的 X 射线吸收谱; (b) 不同压力下 EuFe₂As₂的 X 射线吸收谱, 插图所示为 EuFe₂As₂中 Eu 的平均价态与压力的关系 Fig. 6. (a) X-ray absorption spectra data obtained at ambient pressure for the three samples; (b) X-ray absorption spectra data for EuFe₂Aa₂ obtained at different pressures. The inset shows the plot of pressure vs mean valence of Eu ions in EuFe₂As₂.

与其价态变化的关联性是一个十分有趣的问题.理 解这些问题对于我们理解超导机理大有裨益.对于 由磁性导电层和非磁性插层组成的非常规超导体 如铜氧化物超导体和大多数的铁基超导体而言,其 超导电性的出现与导电层的长程反铁磁序的抑制 紧密相关.

由于Eu-122体系中存在两种不同磁性起源 的结构层(FeAs层和Eu离子层)^[18],所以在铁基 超导体成员中它具有特殊性[109,110]. 对于这种 独特的体系, Eu插层中的磁性与该样品超导电 性的关系是备受关注的前沿问题. Guo等^[111]对 $EuFe_2(As_{0.81}P_{0.19})_2$ 单晶样品开展了系统和深入 的高压研究,包括原位电阻测量、比热测量、X射线 衍射测量及X射线吸收测量.如图7所示,随着压 力的升高, T_C不断下降, 而Eu离子插层的磁有序 态转变温度(Tm)不断上升,其有序态与超导态在 很窄的压力范围(0-0.5 GPa)内是共存的. 随着压 力的继续升高,当Eu离子插层的磁有序转变温度 高于T_C时,超导电性消失.高压同步辐射X射线衍 射实验结果表明: EuFe₂(As_{0.81}P_{0.19})₂在所研究的 压力范围内并没有发生结构相变,但是在9 GPa压 力附近发现c轴有明显的塌缩. 高压同步辐射吸收 实验结果表明, Eu 离子的价态随着压力的升高从 二价向三价转变. 可见压致体积塌缩是促进Eu价 态转变的主要原因. 该研究首次综合研究了压力下

Eu离子插层的磁性对FeAs层的超导电性影响,提出了Eu离子插层磁有序转变温度低于 $T_{\rm C}$ 时,超导



图 7 EuFe₂(As_{0.81}P_{0.19})₂ 的压力-温度相图,图中 $T_{\rm C}$ 为超导转变临界温度, $T_{\rm m}$ 为PM-UM的转变温度, $T'_{\rm m}$ 为 PM-FM 的转变温度

Fig. 7. Pressure-Temperature phase diagram of the EuFe₂(As_{0.81}P_{0.19})₂ sample. $T_{\rm C}(R)$ stands for superconducting transition temperature determined from electrical resistance measurements; $T_{\rm m}(R)$ and $T_{\rm m}(C)$ represent the onset temperature of PM-UM transition of the Eu ions, which are obtained from electrical resistance and heat capacity measurements; $T'_{\rm m}(R)$ and $T'_{\rm m}(C)$ represent the onset temperature of PM-FM transition, which are obtained from electrical resistance and heat capacity measurements. 电性可与 Eu 离子层的磁有序态共存. 当 Eu 离子层 磁有序的转变温度高于 T_C 时, 超导电性不再存在. 这些研究结果丰富了人们对铁基超导体中磁性插 层的有序态与超导态间相互作用的认识.

4 其他体系铁砷基超导体的高压研究

对于准二维插层结构的铁砷基超导体,在 不改变FeAs超导层的基础上,插入不同的中间 插层可以在调制载流子浓度的同时,改变化学 内压力以及FeAs层与插层间的相互作用进而 实现对超导态的调制.例如,在122体系的基 础上,通过复杂的插层结构,增加FeAs层之间 距离便成为了材料物理学家探索新型超导材料 的又一个有效途径.如Sr₂VO₃FeAs(21311)便是 具有复杂插层结构的一类122体系铁基超导体. 其中间插层为复杂的Sr₄V₂O₆层^[4].其常压下 $T_{\rm C}$ 为36.4 K,而在4 GPa压力下其 $T_{\rm C}$ 提高到约 46 K^[112].Sr₂Mg₂Ti_{0.7}O₃FeAs同样具有复杂的插 层结构,其 $T_{\rm C}$ 在常压下为37 K,而在4.2 GPa压力 下其 $T_{\rm C}$ 提高到43 K^[113].此外,还有下列几种重要 的FeAs基超导体在压力下表现出有趣的行为.

4.1 两种111体系压致超导电性变化的 比较

111体系超导体 AFeAs (A = Li, Na)具有 Cu₂Sb型的插层结构,空间群为P4/nmm (与1111 体系超导体一样), FeAs层之间的插层为碱金属 离子层. Gooch等^[114]对LiFeAs的高压研究中 发现 $T_{\rm C}$ 的压力效应为-1.5 K/GPa,这与Zhang 等^[115]对LiFeAs开展的高压研究的结果一致. 而 Na_{1-x}FeAs在3 GPa压力下其 $T_{\rm C}$ 从26 K升高到 31 K,随后随着压力继续增加 $T_{\rm C}$ 迅速下降 (如 图 8 所示)^[116]. 高压原位X射线衍射测量结果表 明^[117], As—Fe—As的键角是决定 $T_{\rm C}$ 的关键因素. 由于Li离子半径比Na离子半径小,所以LiFeAs的 压力效应该处于NaFeAs的 $T_{\rm C}$ -P相图中 $T_{\rm C}$ 下降的 阶段.

4.2 具有复杂晶体结构10-3-8体系的压致 超导电性及其与掺杂效应的对比

Ca₁₀(Pt₃As₈)(Fe₂As₂)₅ 是一种新型的具有更 为复杂插层结构的铁砷基化合物(简称为103-8体系),其晶体结构可描述为在 $CaFe_2As_2$ 晶 格中交替插入 Pt_nAs_8 中间层,即在一个晶胞中 以 $Ca-Pt_nAs_8-Ca-Fe_2As_2$ 复杂的层状形式堆垛而 成^[118-124].未掺杂的10-3-8化合物为反铁磁半导 体.通过用Pt部分替代其FeAs层中的Fe,可诱导 超导电性的出现^[121-124].



图 8 NaFeAs 的 $T_{\rm C}$, As—Fe—As 键角以及晶体结构与 压力的依赖关系

Fig. 8. The pressure dependence of $T_{\rm C}$, As—Fe—As bond angle and crystalline structure of NaFeAs.



图 9 Ca₁₀(Pt₃As₈)(Fe₂As₂)₅单晶样品的温度-压力相图及其 与温度-掺杂相图的对比 (实心绿点和蓝点代表压力下的超导转 变温度 $T_{\rm C}$,空心四方型代表 Fe 位 Pt 掺杂得到的 $T_{\rm C}$) Fig. 9. Temperature-pressure electronic phase diagram for the Ca₁₀(Pt₃As₈)(Fe₂As₂)₅, and scaled temperature-doping phase diagram.

Gao等^[5]通过高压原位电阻测量、交流磁化率测量、霍尔测量及同步辐射X射线结构分析等综合实验手段,对这类具有复杂插层结构的化合物进行了深入、系统的高压研究.他们发现压力可有效地抑制样品中的反铁磁长程序,诱发超导电性.在压力小于2.5 GPa以下时,10-3-8化合物表现出半导体特征.低温下其反铁磁转变温度随着压力的增加而下降.在压力为3.5 GPa处,其反铁磁有序态被抑制,样品进入超导态(如图9所示).

将温度-压力电子相图和Fe位Pt掺杂的温度-掺杂电子相图相对比,发现在4.1 GPa以内,压力 和电子掺杂对该体系的反铁磁转变温度的抑制和 T_C的影响十分相似.然而在更高压力下,压力和电 子掺杂对该体系T_C的影响则完全不同,表明两种 途径对费米面拓扑性质的影响是不同的.这些实验 结果为进一步深入开展对铁基超导体的实验和理 论研究提供了重要的信息.

4.3 压力下112体系相图中的双临界点

 $Ca_{1-x}La_xFeAs_2(简称为AR-112)体系是一个$ $新型铁砷基体. 与MFe_2As_2相比,这类超导体的晶体结构可以描述为FeAs 层与复杂的(Ae/Re)-As (Ae/Re)插层构成. 空间群为<math>P2_1$ (No. 4). 当La掺 杂量为0.15时,其晶体结构才稳定,并且反铁磁态 与超导态共存^[125]. 当La掺杂大于0.25后,该体系 具有纯的反铁磁态^[126].

Zhou等^[127]对具有纯反铁磁态的Ca_{0.73}-La_{0.27}FeAs₂开展了高压原位电阻测量、交流磁 化率测量以及比热测量等.他们发现压力可以使 其反铁磁有序态被逐渐抑制,在反铁磁转变温度 (*T*_M)突然消失的压力点,超导态同时出现.而且, 其*T*_M与*T*_C的数值非常接近,几乎相交于一点.这 是首次从实验上在高温超导体的*T*_C-*P*相图中发现 的具有双临界点的反铁磁与超导相变.这一发现不 仅对112体系超导体的超导电性有了更为深刻的理 解,而且对于其他具有3d电子的超导体中超导电 性与反铁磁关系的理解也具有重要的意义.

5 压力对各类铁砷基超导体超导转变 温度的影响

铁砷基化合物在压力作用下其超导电性表现 出丰富的变化. 图 10 中归纳了压力对主要的铁砷 基化合物 $T_{\rm C}$ 的影响.由图 10 (a) 可见,在压力作用 下,常压下不超导的1111,122,112及10-3-8等多 个体系的母相材料及过掺杂或者欠掺杂的铁砷基 化合物在压力作用下可以实现超导.随着压力的继 续增加, T_C升高到一个最大值后开始下降甚至消 失. 拱形的T_C-P相图是铁砷基超导体的一个共性. SmFeAsO在压力作用下出现超导态后, $T_{\rm C}$ 并没有 明显的升高. 在一定压力范围内其Tc 基本不变, 随 后开始出现下降. SmFeAsO的这种特殊性可能与 其晶体结构中As—Fe—As的键角接近铁砷基超导 体最佳的键角有关. 相对铜氧化物, 铁砷基超导体 的压力效应更为敏感. 常压下不超导的铁砷基化合 物,在较低压力作用下其反铁磁序就会被抑制,随 后出现超导态并达到最高T_C. 在已报道的铁砷基 化合物中, EuFe₂As₂的压致超导转变温度为最高 (41 K).



图 10 主要铁砷基超导体的 $T_{\rm C}$ 与压力的依赖关系 包括: Ca_{0.73}La_{0.27}FeAs^[42], EuFe₂As₂^[104], LaFeAsO^[25], CaFe₂As₂^[87], SrFe₂As₂^[94], BaFe₂As₂^[90], SmFeAsO^[25], Ca₁₀(Pt₃As₈)(Fe_{1.996}Pt_{0.004}As₂)₅^[5], SmFeAsO_{0.85}^[28], GdFeAsO_{0.85}^[42], NdFeAsO_{0.85}^[28], LaFeAsO_{0.35}^[30], CeFeAsO_{0.88}F_{0.12}^[31], Sr₂VO₃FeAs^[112], LaFeAsO_{0.89}F_{0.11}^[11], Na_{1-x}FeAs^[116], GdFe_{0.9}Co_{0.1}AsO^[43], LiFeAs^[114] 和 Pr_{0.75}Sr_{0.25}FeAsO^[37]; Δ 表示压力调控 $T_{\rm C}$ 上升可达到的最大值及相应的压力, ∇ 表示 $T_{\rm C}$ 在压力作用下降低的温度,其所对应的压力为报道的研究压力范围; (a) 图中。表示压力作用下超导态出现时的 $T_{\rm C}$, (b) 图中 o 表示常压下的 $T_{\rm C}$

Fig. 10. The pressure dependence of $T_{\rm C}$ for iron pnictide superconductors. \triangle represents the $T_{\rm C}$ that is increased under pressure, \triangledown stands for the $T_{\rm C}$ that is decreased under pressure; \circ in figure (a) represents the $T_{\rm C}$ that is emerged by the application of pressure; \circ in figure (b) represents the $T_{\rm C}$ that exits at ambient pressure.

图 10 (b) 中汇总了常压下超导的主要铁砷基 超导体的 $T_{\rm C}$ 在压力作用下的变化趋势.可见,对 于很多在常压下超导的铁砷基超导体,如La-1111, 空穴掺杂的 Pr-1111, Na-111以及具有复杂插层结 构的 21311 体系在压力作用下, $T_{\rm C}$ 会继续升高,达 到最高 $T_{\rm C}$ 后再缓慢下降,构成了拱形的 $T_{\rm C}$ -P相 图.此外,最佳掺杂的 Sm-1111, Gd-1111, Nd-1111 体系以及 Li-111 体系超导体在压力作用下其 $T_{\rm C}$ 的降低可以归纳为 As—Fe—As 键角偏离了最优 值 [13–15]. 有趣的是 Ce-1111 中 As—Fe—As 键角 在压力作用下朝着最佳值方向变化,但其 $T_{\rm C}$ 却是 下降的,其原因在于 Ce 离子在压力作用下由 Ce³⁺ 向 Ce⁴⁺变化,导致超导态与近藤效应的竞争,从而 抑制了 $T_{\rm C}$ 的升高 [³⁶].

6 结束语

自2008年铁基超导体被发现以来,对铁基超 导体的研究一直是高温超导研究领域的主攻方向. 其中,高压下铁砷基超导体的研究对促进铁基超导 体的研究发挥了重要的作用. 在压力下铁砷基超导 体表现出丰富的物理现象, 启示着人们开展对铁基 超导新材料的探索及其超导机理的研究. 例如, 在 压力下对1111体系超导电性的研究在指导常压下 用小离子半径元素替代从而获得了最高T_C铁砷基 超导体和推测铁砷基超导体超导转变温度上限等 方面起到了重要作用:压力可抑制122体系母相的 磁有序进而诱发超导电性,并揭示出Eu-122体系 中的Eu离子插层中的磁有序与FeAs层超导电性 的关系;在新型铁砷基超导体Ca0.73La0.27FeAs2中 发现的压致双临界点现象等. 这些实验结果为人们 理解铁砷基超导体的电子结构与晶体结构的变化 关系以及磁性与超导电性的关系等高温超导研究 的核心问题提供了重要的实验依据. 毫无疑问, 在 Onnes首次开展高压下超导电性研究^[128]90多年 后的今天,基于现代技术的高压下的超导研究更应 该是值得我们继续开展和充满期待的研究方向.

感谢赵忠贤院士给予本文的指导.感谢与作者共同发 表本综述中所涉及文章的合作者:Robert Cava教授、车广 灿研究员、陈根富研究员、陈仙辉教授、戴希研究员、丁洪 研究员、董晓莉研究员、方忠研究员、冯济教授、郭静副研 究员、Ni Ni教授、任志安研究员、Katsuya Shimizu 教授、 Vladimir Sidorov 教授、王楠林教授、张广铭教授、赵忠贤院 士和周放研究员等. 感谢上海光源和中国科学院高能物理 研究所同步辐射装置对我们相关高压实验的支持.

参考文献

- Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 J. Am. Chem. Soc. 130 3296
- [2] Wang X C, Liu Q Q, Lü Y X, Gao W B, Yang L X, Yu R C, Li F Y, Jin C Q 2008 Solid State Commun. 148 538
- [3] Rotter M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* 101 107006
- [4] Zhu X Y, Han F, Mu G, Cheng P, Shen B, Zeng B, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 220512
- [5] Gao P W, Sun L L, Ni N, Guo J, Wu Q, Zhang C, Gu D C, Yang K, Li A G, Jiang S, Cava R J, Zhao Z X 2014 Adv. Mater. 26 2346
- [6] Sun L L, Chen X J, Guo J, Gao P W, Huang Q Z, Wang H D, Fang M H, Chen X L, Chen G F, Wu Q, Zhang C, Gu D C, Dong X L, Wang L, Yang K, Li A G, Dai X, Mao H K, Zhao Z X 2012 Nature 483 67
- [7]~Matsuoka T, Shimizu K $2009~Nature~{\bf 458}$ 186
- [8] Ma Y M, Eremets M, Oganov A R, Xie Y, Trojan I, Medvedev S, Lyakhov A O, Valle M, Prakapenka V 2009 *Nature* 458 182
- [9] Kang D F, Zhou Y Z, Yi W, Yang C L, Guo J, Shi Y G, Zhang S, Li A G, Yang K, Wu Q, Zhang G M, Sun L L, Zhao Z X 2015 Nat. Commun. 6 7804
- [10] Lu W, Yang J, Dong X L, Ren Z A, Che G C, Zhao Z X 2008 New J. Phys. 10 063026
- [11] Takahashi H, Igawa K, Arii K, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H 2008 Nature 453 376
- [12] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Li Z C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 Chin. Phys. Lett. 25 2215
- [13] Mizuguchi Y, Hara Y, Deguchi K, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeda K, Kotegawa H, Tou H, Takano Y 2010 Supercond. Sci. Tech. 23 054013
- [14] Lee C H, Iyo A, Eisaki H, Kito H, Fernandez-Diaz M T, Kumai R, Miyazawa K, Kihou K, Matsuhata H, Braden M, Yamada K 2008 J. Phys. Soc. Jpn. 77 44
- [15] Konzen L M N, Sefat A S 2016 arXive: 1611.03400 [condmat.supr-con]
- [16] Luetkens H, Klauss H H, Kraken M, Litterst F J, Dellmann T, Klingeler R, Hess C, Khasanov R, Amato A, Baines C, Kosmala M, Schumann O J, Braden M, Hamann-Borrero J, Leps N, Kondrat A, Behr G, Werner J, Buchner B 2009 Nat. Mater. 8 305
- [17] Rotundu C R, Keane D T, Freelon B, Wilson S D, Kim A, Valdivia P N, Bourret-Courchesne E, Birgeneau R J 2009 Phys. Rev. B 80 144517
- [18] Zhao J, Huang Q, de la Cruz C, Li S L, Lynn J W, Chen Y, Green M A, Chen G F, Li G, Li Z, Luo J L, Wang N L, Dai P C 2008 Nat. Mater. 7 953

- [19] Jesche A, Krellner C, de Souza M, Lang M, Geibel C 2010 Phys. Rev. B 81 134525
- [20] Qiu Y, Bao W, Huang Q, Yildirim T, Simmons J M, Green M A, Lynn J W, Gasparovic Y C, Li J, Wu T, Wu G, Chen X H 2008 Phys. Rev. Lett. 101 257002
- [21] Chen Y, Lynn J W, Li J, Li G, Chen G F, Luo J L, Wang N L, Dai P C, dela Cruz C, Mook H A 2008 *Phys. Rev. B* 78 064515
- [22] Martinelli A, Palenzona A, Tropeano M, Putti M, Ferdeghini C, Profeta G, Emerich E 2011 Phys. Rev. Lett. 106 227001
- [23] Wang C, Li L J, Chi S, Zhu Z W, Ren Z, Li Y K, Wang Y T, Lin X, Luo Y K, Jiang S A, Xu X F, Cao G H, Xu Z A 2008 Europhys. Lett. 83 67006
- [24] Drew A J, Niedermayer C, Baker P J, Pratt F L, Blundell S J, Lancaster T, Liu R H, Wu G, Chen X H, Watanabe I, Malik V K, Dubroka A, Rossle M, Kim K W, Baines C, Bernhard C 2009 Nat. Mater. 8 310
- [25] Takahashi H, Okada H, Igawa K, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H, Matsubayashi K, Uwatoko Y 2009 J. Supercond. Nov. Magn. 22 595
- [26] Ren Z A, Che G C, Dong X L, Yang J, Lu W, Yi W, Shen X L, Li Z C, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Europhys. Lett.* 83 17002
- [27] Yi W, Yang J, Shen X L, Lu W, Li Z C, Ren Z A, Che G C, Dong X L, Zhou F, Sun L L, Zhao Z X 2008 Supercond. Sci. Tech. 21 125002
- [28] Yi W, Sun L L, Ren Z A, Lu W, Dong X L, Zhang H J, Dai X, Fang Z, Li Z C, Che G C, Yang J, Shen X L, Zhou F, Zhao Z X 2008 Europhys. Lett. 83 57002
- [29] Lu W, Shen X L, Yang J, Li Z C, Yi W, Ren Z A, Dong X L, Che G C, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 Solid State Commun. 148 168
- [30] Yi W, Zhang C, Sun L L, Ren Z A, Lu W, Dong X L, Li Z C, Che G C, Yang J, Shen X L, Dai X, Fang Z, Zhou F, Zhao Z X 2008 Europhys. Lett. 84 67009
- [31] Zocco D A, Hamlin J J, Baumbach R E, Maple M B, McGuire M A, Sefat A S, Sales B C, Jin R, Mandrus D, Jeffries J R, Weir S T, Vohra Y K 2008 *Physica C* 468 2229
- [32] Okada H, Igawa K, Takahashi H, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H, Matsubayashi K, Uwatoko Y 2008 J. Phys. Soc. Jpn. 77 113712
- [33] Kawakami T, Kamatani T, Okada H, Takahashi H, Nasu S, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H 2009 J. Phys. Soc. Jpn. 78 123703
- [34] Zocco D A, Baumbach R E, Hamlin J J, Janoschek M, Lum I K, McGuire M A, Sefat A S, Sales B C, Jin R, Mandrus D, Jeffries J R, Weir S T, Vohra Y K, Maple M B 2011 Phys. Rev. B 83 094528
- [35] Takahashi H, Soeda H, Nukii M, Kawashima C, Nakanishi T, Iimura S, Muraba Y, Matsuishi S, Hosono H 2015 *Sci. Rep.* 5 7829
- [36] Sun L L, Dai X, Zhang C, Yi W, Chen G F, Wang N L, Zheng L R, Jiang Z, Wei X J, Huang Y Y, Yang J, Ren Z A, Lu W, Dong X L, Che G C, Wu Q, Ding H, Liu J, Hu T D, Zhao Z X 2010 *Europhys. Lett.* **91** 57008

- [37] Tamilselvan N R, Kanagaraj M, Murata K, Yoshino H, Arumugam S, Yamada A, Uwatoko Y, Kumararaman S 2014 J. Supercond. Nov. Magn. 27 1381
- [38] Takeshita N, Iyo A, Eisaki H, Kito H, Ito T 2008 J. Phys. Soc. Jpn. 77 075003
- [39] Takahashi H, Okada H, Igawa K, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H 2009 *Physica C* 469 413
- [40] Takabayashi Y, McDonald M T, Papanikolaou D, Margadonna S, Wu G, Liu R H, Chen X H, Prassides K 2008 J. Am. Chem. Soc. 130 9242
- [41] Lorenz B, Sasmal K, Chaudhury R P, Chen X H, Liu R
 H, Wu T, Chu C W 2008 *Phys. Rev. B* 78 012505
- [42] Zhou Y Z, Sidorov V A, Petrova A E, Penkov A A, Pinyagin A N, Zhao Z X, Sun L L 2016 J. Supercond. Nov. Magn. 29 1105
- [43] Selvan G K, Bhoi D, Arumugam S, Midya A, Mandal P 2015 Supercond. Sci. Tech. 28 015009
- [44] Ju J, Huynh K, Tang J, Li Z F, Watahiki M, Sato K, Terasaki H, Ohtani E, Takizawa H, Tanigaki K 2010 J. Phys. Chem. Solids 71 491
- [45] Karpinski J, Zhigadlo N D, Katrych S, Bukowski Z, Moll P, Weyeneth S, Keller H, Puzniak R, Tortello M, Daghero D, Gonnelli R, Maggio-Aprile I, Fasano Y, Fischer O, Rogacki K, Batlogg B 2009 *Physica C* 469 370
- [46] Sasmal K, Lü B, Lorenz B, Guloy A M, Chen F, Xue Y Y, Chu C W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107007
- [47] Goko T, Aczel A A, Baggio-Saitovitch E, Bud'ko S L, Canfield P C, Carlo J P, Chen G F, Dai P C, Hamann A C, Hu W Z, Kageyama H, Luke G M, Luo J L, Nachumi B, Ni N, Reznik D, Sanchez-Candela D R, Savici A T, Sikes K J, Wang N L, Wiebe C R, Williams T J, Yamamoto T, Yu W, Uemura Y J 2009 *Phys. Rev. B* 80 024508
- [48] Zhao K, Liu Q Q, Wang X C, Deng Z, Lü Y X, Zhu J L, Li F Y, Jin C Q 2010 J. Phys.: Condens. Matter 22 222203
- [49] Jeevan H S, Hossain Z, Kasinathan D, Rosner H, Geibel
 C, Gegenwart P 2008 *Phys. Rev. B* 78 092406
- [50] Anupam, Paulose P L, Jeevan H S, Geibel C, Hossain Z 2009 J. Phys.: Condens. Matter 21 265701
- [51] Qi Y P, Gao Z S, Wang L, Wang D L, Zhang X P, Ma Y W 2008 New J. Phys. 10 123003
- [52] Rotter M, Pangerl M, Tegel M, Johrendt D 2008 Angew. Chem. Int. Edit. 47 7949
- [53] Zhang Z, Wang A F, Hong X C, Zhang J, Pan B Y, Pan J, Xu Y, Luo X G, Chen X H, Li S Y 2015 *Phys. Rev.* B 91 024502
- [54] Friederichs G M, Schellenberg I, Pottgen R, Duppel V, Kienle L, der Gueinne J S A, Johrendt D 2012 Inorg. Chem. 51 8161
- [55] Gooch M, Lü B, Sasmal K, Tapp J H, Tang Z J, Guloy A M, Lorenz B, Chu C W 2010 Physica C 470 S276
- [56] Tafti F F, Ouellet A, Juneau-Fecteau A, Faucher S, Lapointe-Major M, Doiron-Leyraud N, Wang A F, Luo X G, Chen X H, Taillefer L 2015 *Phys. Rev. B* 91 054511
- [57] Tafti F F, Juneau-Fecteau A, Delage M E, de Cotret S R, Reid J P, Wang A F, Luo X G, Chen X H, Doiron-Leyraud N, Taillefer L 2013 Nat. Phys. 9 349

- [58] Tafti F F, Clancy J P, Lapointe-Major M, Collignon C, Faucher S, Sears J A, Juneau-Fecteau A, Doiron-Leyraud N, Wang A F, Luo X G, Chen X H, Desgreniers S, Kim Y J, Taillefer L 2014 Phys. Rev. B 89 134502
- [59] Taufour V, Foroozani N, Tanatar M A, Lim J, Kaluarachchi U, Kim S K, Liu Y, Lograsso T A, Kogan V G, Prozorov R, Bud'ko S L, Schilling J S, Canfield P C 2014 Phys. Rev. B 89 220509
- [60] Terashima T, Kihou K, Sugii K, Kikugawa N, Matsumoto T, Ishida S, Lee C H, Iyo A, Eisaki H, Uji S 2014 Phys. Rev. B 89 134520
- [61] Wang P S, Zhou P, Dai J, Zhang J, Ding X X, Lin H, Wen H H, Normand B, Yu R, Yu W Q 2016 *Phys. Rev. B* 93 085129
- [62] Eilers F, Grube K, Zocco D A, Wolf T, Merz M, Schweiss P, Heid R, Eder R, Yu R, Zhu J X, Si Q M, Shibauchi T, Lohneysen H V 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 237003
- [63] Nakajima Y, Wang R X, Metz T, Wang X F, Wang L M, Cynn H, Weir S T, Jeffries J R, Paglione J 2015 *Phys. Rev. B* 91 060508
- [64] Ying J J, Tang L Y, Struzhkin V V, Mao H K, Gavriliuk A G, Wang A F, Chen X H, Chen X J 2015 arXive: 1501.00330 [cond-mat.supr-con]
- [65] Wang B S, Matsubayashi K, Cheng J G, Terashima T, Kihou K, Ishida S, Lee C H, Iyo A, Eisaki H, Uwatoko Y 2016 *Phys. Rev. B* 94 020502(R)
- [66] Stavrou E, Chen X J, Oganov A R, Wang A F, Yan Y J, Luo X G, Chen X H, Goncharov A F 2015 Sci. Rep. 5 9869
- [67] Ronning F, Klimczuk T, Bauer E D, Volz H, Thompson J D 2008 J. Phys.: Condens. Matter 20 322201
- [68] Ni N, Nandi S, Kreyssig A, Goldman A I, Mun E D, Bud'ko S L, Canfield P C 2008 *Phys. Rev. B* 78 014523
- [69] Krellner C, Caroca-Canales N, Jesche A, Rosner H, Ormeci A, Geibel C 2008 Phys. Rev. B 78 100504
- [70] Sefat A S, McGuire M A, Jin R, Sales B C, Mandrus D, Ronning F, Bauer E D, Mozharivskyj Y 2009 Phys. Rev. B 79 094508
- [71] Rotter M, Tegel M, Johrendt D, Schellenberg I, Hermes
 W, Pottgen R 2008 Phys. Rev. B 78 020503
- Sharma S, Bharathi A, Chandra S, Reddy V R, Paulraj
 S, Satya A T, Sastry V S, Gupta A, Sundar C S 2010
 Phys. Rev. B 81 174512
- [73] Sefat A S, Jin R Y, McGuire M A, Sales B C, Singh D J, Mandrus D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 117004
- [74] Li L J, Luo Y K, Wang Q B, Chen H, Ren Z, Tao Q, Li Y K, Lin X, He M, Zhu Z W, Cao G H, Xu Z A 2009 *New J. Phys.* **11** 025008
- [75] Ni N, Thaler A, Kracher A, Yan J Q, Bud'ko S L, Canfield P C 2009 *Phys. Rev. B* 80 024511
- [76] Saha S R, Drye T, Kirshenbaum K, Butch N P, Zavalij P Y, Paglione J 2010 J. Phys.: Condens. Matter 22 072204
- [77] Leithe-Jasper A, Schnelle W, Geibel C, Rosner H 2008 Phys. Rev. Lett. 101 207004
- [78] Han F, Zhu X Y, Cheng P, Mu G, Jia Y, Fang L, Wang Y L, Luo H Q, Zeng B, Shen B, Shan L, Ren C, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* 80 024506

- [79] Qi Y P, Wang L, Gao Z S, Wang D L, Zhang X P, Ma Y W 2009 *Physica C* 469 1921
- [80] Kirshenbaum K, Saha S R, Drye T, Paglione J 2010 Phys. Rev. B 82 144518
- [81] Kumar N, Nagalakshmi R, Kulkarni R, Paulose P L, Nigam A K, Dhar S K, Thamizhavel A 2009 *Phys. Rev.* B 79 012504
- [82] Qi Y P, Wang L, Gao Z S, Wang D L, Zhang X P, Wang C L, Yao C, Ma Y W 2011 New J. Phys. **13** 033022
- [83] Sefat A S 2011 Rep. Prog. Phys. **74** 124502
- [84] Kotegawa H, Kawazoe T, Sugawara H, Murata K, Tou H 2009 J. Phys. Soc. Jpn. 78 083702
- [85] Yu W, Aczel A A, Williams T J, Bud'ko S L, Ni N, Canfield P C, Luke G M 2009 *Phys. Rev. B* 79 020511
- [86] Colombier E, Bud'ko S L, Ni N, Canfield P C 2009 Phys. Rev. B 79 224518
- [87] Alireza P L, Ko Y T C, Gillett J, Petrone C M, Cole J M, Lonzarich G G, Sebastian S E 2009 J. Phys.: Condens. Matter 21 012208
- [88] Duncan W J, Welzel O P, Harrison C, Wang X F, Chen X H, Grosche F M, Niklowitz P G 2010 J. Phys.: Condens. Matter 22 052201
- [89] Fukazawa H, Takeshita N, Yamazaki T, Kondo K, Hirayama K, Kohori Y, Miyazawa K, Kito H, Eisaki H, Iyo A 2008 J. Phys. Soc. Jpn. 77 105004
- [90] Mani A, Ghosh N, Paulraj S, Bharathi A, Sundar C S 2009 Europhys. Lett. 87 17004
- [91] Matsubayashi K, Katayama N, Ohgushi K, Yamada A, Munakata K, Matsumoto T, Uwatoko Y 2009 J. Phys. Soc. Jpn. 78 073706
- [92] Kimber S A J, Kreyssig A, Zhang Y-Z, Jeschke H O, Valenti R, Yokaichiya F, Colombier E, Yan J, Hansen T C, Chatterji T, McQueeney R J, Canfield P C, Goldman A I, Argyriou D N 2009 Nat. Mater. 8 471
- [93] Kumar M, Nicklas M, Jesche A, Caroca-Canales N, Schmitt M, Hanfland M, Kasinathan D, Schwarz U, Rosner H, Geibel C 2008 Phys. Rev. B 78 184516
- [94] Igawa K, Okada H, Takahashi H, Matsuishi S, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H, Matsubayashi K, Uwatoko Y 2009 J. Phys. Soc. Jpn. 78 025001
- [95] Takahashi H, Okada H, Igawa K, Arii K, Kamihara Y, Matsuishi S, Hirano M, Hosono H, Matsubayashi K, Uwatoko Y 2008 J. Phys. Soc. Jpn. 77 78
- [96] Torikachvili M S, Bud'ko S L, Ni N, Canfield P C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 057006
- [97] Park T, Park E, Lee H, Klimczuk T, Bauer E D, Ronning F, Thompson J D 2008 J. Phys.: Condens. Matter 20 322204
- [98] Torikachvili M S, Bud'ko S L, Ni N, Canfield P C, Hannahs S T 2009 Phys. Rev. B 80 014521
- [99] Lee H, Park E, Park T, Sidorov V A, Ronning F, Bauer E D, Thompson J D 2009 Phys. Rev. B 80 024519
- [100] Kreyssig A, Green M A, Lee Y, Samolyuk G D, Zajdel P, Lynn J W, Bud'ko S L, Torikachvili M S, Ni N, Nandi S, Leao J B, Poulton S J, Argyriou D N, Harmon B N, McQueeney R J, Canfield P C, Goldman A I 2008 *Phys. Rev. B* 78 184517

- [101] Ahilan K, Balasubramaniam J, Ning F L, Imai T, Sefat A S, Jin R, McGguire M A, Sales B C, Mandrus D 2008 J. Phys.: Condens. Matter 20 472201
- [102] Ni N, Thaler A, Yan J Q, Kracher A, Colombier E, Bud' ko S L, Canfield P C, Hannahs S T 2010 Phys. Rev. B 82 024519
- [103] Ahilan K, Ning F L, Imai T, Sefat A S, McGuire M A, Sales B C, Mandrus D 2009 Phys. Rev. B 79 214520
- [104] Uhoya W, Tsoi G, Vohra Y K, McGuire M A, Sefat A S, Sales B C, Mandrus D, Weir S T 2010 J. Phys.: Condens. Matter 22 292202
- [105] Miclea C F, Nicklas M, Jeevan H S, Kasinathan D, Hossain Z, Rosner H, Gegenwart P, Geibel C, Steglich F 2009 Phys. Rev. B 79 212509
- [106] Sun L L, Guo J, Chen G F, Chen X H, Dong X L, Lu W, Zhang C, Jiang Z, Zou Y, Zhang S, Huang Y Y, Wu Q, Dai X, Li Y C, Liu J, Zhao Z X 2010 *Phys. Rev. B* 82 134509
- [107] Terashima T, Kimata M, Satsukawa H, Harada A, Hazama K, Uji S, Suzuki H S, Matsumoto T, Murata K 2009 J. Phys. Soc. Jpn. 78 083701
- [108] Ren Z, Tao Q, Jiang S A, Feng C M, Wang C, Dai J H, Cao G H, Xu Z A 2009 Phys. Rev. Lett. 102 137002
- [109] Ren Z, Zhu Z W, Jiang S A, Xu X F, Tao Q, Wang C, Feng C M, Cao G H, Xu Z A 2008 *Phys. Rev. B* 78 052501
- [110] Xiao Y, Su Y, Meven M, Mittal R, Kumar C M N, Chatterji T, Price S, Persson J, Kumar N, Dhar S K, Thamizhavel A, Brueckel T 2009 *Phys. Rev. B* 80 174424
- [111] Guo J, Wu Q, Feng J, Chen G F, Kagayama T, Zhang C, Yi W, Li Y C, Li X D, Liu J, Jiang Z, Wei X J, Huang Y Y, Shimizhu K, Sun L L, Zhao Z X 2015 *Europhys. Lett.* **111** 57007
- [112] Kotegawa H, Kawazoe T, Tou H, Murata K, Ogino H, Kishio K, Shimoyama J 2009 J. Phys. Soc. Jpn. 78 123707
- [113] Sato S, Ogino H, Kawaguchi N, Katsura Y, Kishio K, Shimoyama J, Kotegawa H, Tou H 2010 Supercond. Sci. Tech. 23 045001
- [114] Gooch M, Lü B, Tapp J H, Tang Z, Lorenz B, Guloy A M, Chu P C W 2009 Europhys. Lett. 85 27005

- [115] Zhang S J, Wang X C, Sammynaiken R, Tse J S, Yang L X, Li Z, Liu Q Q, Desgreniers S, Yao Y, Liu H Z, Jin C Q 2009 Phys. Rev. B 80 014506
- [116] Zhang S J, Wang X C, Liu Q Q, Lü Y X, Yu X H, Lin Z J, Zhao Y S, Wang L, Ding Y, Mao H K, Jin C Q 2009 *Europhys. Lett.* 88 47008
- [117] Liu Q Q, Yu X H, Wang X C, Deng Z, Lü Y X, Zhu J L, Zhang S J, Liu H Z, Yang W G, Wang L, Mao H W, Shen G Y, Lu Z Y, Ren Y, Chen Z Q, Lin Z J, Zhao Y S, Jin C Q 2011 J. Am. Chem. Soc. 133 7892
- [118] Ni N, Allred J M, Chan B C, Cava R J 2011 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 108 1019
- [119] Lohnert C, Sturzer T, Tegel M, Frankovsky R, Friederichs G, Johrendt D 2011 Angew. Chem. Int. Edit. 50 9195
- [120] Sturzer T, Derondeau G, Johrendt D 2012 *Phys. Rev. B* 86 060516
- [121] Cho K, Tanatar M A, Kim H, Straszheim W E, Ni N, Cava R J, Prozorov R 2012 Phys. Rev. B 85 020504
- [122] Nohara M, Kakiya S, Kudo K, Oshiro Y, Araki S, Kobayashi T C, Oku K, Nishibori E, Sawa H 2012 Solid State Commun. 152 635
- [123] Kakiya S, Kudo K, Nishikubo Y, Oku K, Nishibori E, Sawa H, Yamamoto T, Nozaka T, Nohara M 2011 J. Phys. Soc. Jpn. 80 093704
- [124] Xiang Z J, Luo X G, Ying J J, Wang X F, Yan Y J, Wang A F, Cheng P, Ye G J, Chen X H 2012 *Phys. Rev. B* 85 224527
- [125] Katayama N, Kudo K, Onari S, Mizukami T, Sugawara K, Sugiyama Y, Kitahama Y, Iba K, Fujimura K, Nishimoto N, Nohara M, Sawa H 2013 J. Phys. Soc. Jpn. 82 123702
- [126] Kawasaki S, Mabuchi T, Maeda S, Adachi T, Mizukami T, Kudo K, Nohara M, Zheng G Q 2015 *Phys. Rev. B* 92 180508
- [127] Zhou Y, Jiang S, Wu Q, Sidorov V A, Guo J, Yi W, Zhang S, Wang Z, Wang H, Cai S, Yang K, Jiang S, Li A, Ni N, Zhang G, Sun L, Zhao Z 2016 arXive: 1603.05740 [cond-mat.supr-con]
- [128] Sizoo G J, Onnes H K 1925 Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden 180 13

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Superconductivities of pressurized iron pnictide superconductors*

Yi Wei¹⁾ Wu Qi¹⁾ Sun Li-Ling^{1)2)†}

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)
 (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)
 (Received 13 December 2016; revised manuscript received 10 January 2017)

Abstract

As one of the independent control parameters, pressure plays an important role in finding new phenomena, testing related theories and guiding the explorations for new superconductors. In this review article, we will briefly review the progress achieved from high pressure studies on some main types of the iron pnictide superconductors, including 1111-type, 122-type, 111-type, 10-3-8 type and 112-type. A few typical results from high pressure studies are introduced in more detail, including the positive pressure effect on the superconducting transition temperature $T_{\rm C}$ of 1111-type iron pnictide superconductors, which indicates a way to enhance the $T_{\rm C}$ by using a smaller cation to replay La ion; the maximum $T_{\rm C}$ of iron pnictide superconductors estimated by high-pressure studies on a series of 1111-type iron-based superconductors etc. More importantly, high pressure studies on the parent compounds of iron pnictide superconductors clearly demonstrate that pressure can suppress the transition temperatures of magnetic order and crystal structure, and then drive a superconducting transition. Furthermore, many examples are given in this review to reveal how the magnetic order competes with superconductivity under pressure, which provides new constrains for the establishment of the theory on superconductivity. These high pressure results are expected to be helpful for the studies of high- $T_{\rm C}$ superconductors and for the exploring of new superconductors.

Keywords: high pressure, superconductivity, iron pnictide superconductors

PACS: 74.25.-q, 74.70.Xa, 74.62.Fj

DOI: 10.7498/aps.66.037402

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91321207, 11427805), the Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB07020300), and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFA0300300).

[†] Corresponding author. E-mail: llsun@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



极端条件下物质磁性的原位测量

黄晓丽 王鑫 刘明坤 梁永福 刘冰冰 崔田

In-situ magnetic measurements of substances under extreme conditions

Huang Xiao-Li Wang Xin Liu Ming-Kun Liang Yong-Fu Liu Bing-Bing Cui Tian

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 037403 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.037403 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037403 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

高压调控的磁性量子临界点和非常规超导电性

Pressure-tuned magnetic quantum critical point and unconventional superconductivity 物理学报.2017, 66(3): 037401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037401

磁热效应材料的研究进展

Research progress in magnetocaloric effect materials 物理学报.2016, 65(21): 217502 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217502

Dy₃Al₅O₁₂ 磁热性质研究

Study on the magnetic and magnetocaloric effects of Dy₃Al₅O₁₂ 物理学报.2015, 64(17): 177502 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177502

Li₂C₂中电声耦合及超导电性的第一性原理计算研究

First-principles study of electron-phonon coupling and superconductivity in compound Li₂C₂ 物理学报.2015, 64(21): 214701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.214701

铁基超导体 FeSe0.5 Te0.5 表面隧道谱的研究

Investigation of scanning tunneling spectra on iron-based superconductor FeSe_{0.5}Te_{0.5} 物理学报.2015, 64(9): 097401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097401

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

极端条件下物质磁性的原位测量*

黄晓丽 王鑫 刘明坤 梁永福 刘冰冰 崔田†

(吉林大学物理学院,超硬材料国家重点实验室,长春 130012)(2016年12月26日收到;2017年1月13日收到修改稿)

温度和压力均是决定物质存在状态的基本热力学要素. 低温和高压是现代科学实验最重要的极端条件, 为物理、化学、材料和生物等多学科研究提供了新途径, 对于发现和认识新现象、揭示新规律具有重要作用. 极 端条件下物质的磁性研究是极端条件研究的重要分支, 不仅给出了物质在极端条件下的磁性变化, 而且是研 究高温超导体的重要手段. 本文阐述了高压下物质磁化率和超导转变温度测量的原理和方法, 并简要介绍了 设计、搭建的低温高压下物质磁性原位测量系统. 利用此系统测量了铁在高压下的磁性转变以及钇钡铜氧样 品在高压下的超导转变温度.

关键词:极端条件,超导电性,交流磁化率 PACS: 74.25.Dw, 74.62.Fj, 75.30.Sg, 74.40.Kb

1引言

极端条件是指人们日常生活中并不存在、并 且用通常的手段难以实现的某些物理条件,如极低 温、超高压和强磁场等.在传统科学日臻完善的今 天,为了能制造出更多的机遇以取得新的研究突 破,非常规的极端实验条件显得越来越重要.通过 拓宽实验条件,使物质处于极端条件,实验人员发 现了许多常规条件下无法得到的新现象和新规律. 极端条件的产生需要特殊设计的装置,几乎是目前 技术的极限,在使用时有较多的限制,因此现有的 很多物性测量设备无法在极端条件研究上使用.因 此,发展极端条件下的实验手段、实现极端条件下 的物性测量具有重要的意义,同时也极富挑战.

超导电性的研究一直是凝聚态物理领域的热 点方向之一. 自从1911年昂内斯等首先发现超导 电性以来, 就为物理学开辟了一个新的领域, 寻找 高温超导体成为物理与材料领域的热点课题. 迄今

DOI: 10.7498/aps.66.037403

为止,人们在发现新材料和探索超导机理方面做出 了巨大的努力,也取得了丰硕的成果.100多年来, 超导材料的探索历程经历了四个重要阶段. 第一 阶段, 1986年发现了超导转变温度(T_c)高于30 K 的铜氧化物超导体^[1],之后在高压下达到164 K^[2], 创造了高温超导纪录,实现了液氮温区(77 K)超 导体的梦想. 第二阶段, 2001年在简单层状结构 MgB2中发现其超导转变温度为39 K^[3], 深入研究 发现其是电子-声子相互作用驱动的传统 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理论超导体, 打破了前人 提出的传统超导体麦克米兰极限(30 K). 第三阶段, 2008年发现的铁基超导体^[4],最高超导转变温度为 56 K^[5], 尽管比铜氧化物超导体的最高*T*。低, 但是 颠覆了磁性离子(Fe离子)对超导不利的观点,为探 索新的超导体开阔了思路. 第四阶段, 最近在高压 下发现新型硫氢化合物H₃S, 其最高超导转变温度 达到203 K(-70 °C)^[6,7],打破了此前铜基超导体 164 K的温度纪录,与 MgB_2 一样是传统BCS理论 超导体,为获得室温超导体迈出了坚实的一步.高

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 11504127, 51572108, 51632002, 11634004, 11274137, 11474127)、教育部长江学者和创新团队发展 计划 (批准号: IRT_15R23)、国家自然科学基金国家基础科学人才培养基金 (批准号: J1103202) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2015M570265) 资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: cuitian@jlu.edu.cn

^{© 2017} 中国物理学会 Chinese Physical Society

温超导体 H₃S 的发现进一步推动了高温超导研究 的热潮, 尤其是高压这一极端条件对超导电性的积 极影响, 已被广泛应用于超导材料的研究中.零电 阻和完全抗磁性是超导体的两个相互独立又紧密 联系的基本的特征, 只有这两个特性同时具备才是 真正的超导体, 二者缺一不可.因此在压致超导实 验中, 测量样品的完全抗磁性对于确定样品是否处 于超导态具有极其关键的作用.

除了测量物质的超导完全抗磁性之外,极端条 件下物质的磁性变化也是重要研究内容. 磁性是物 质的本征属性,从微观粒子到宇宙天体,都具有某 种程度的磁性. 在常规条件下, 磁性测量的手段发 展比较成熟,测量可靠性和灵敏度较高,可测量的 磁性参量和对象极其丰富. 但是在低温、高压综合 极端条件下,受到实验装置和样品尺寸的限制,绝 大多数的常规磁性测量手段无法使用. 目前对于 低温高压下物质的磁性测量主要是利用感应线圈 对磁化样品的磁通量的变化进行测量,根据磁通量 发生变化的途径又分为交流磁性测量和直流磁性 测量. 交流磁性测量中, 样品和感应线圈均固定在 一个交变的磁场中,交变磁场导致磁通量随时间发 生变化,感应线圈两端会产生一个与交变磁场频率 和样品交流磁化率相关的电动势;而直流磁性测量 是在样品附近施加一个直流恒定场,磁化的样品相 对感应线圈振动,导致感应线圈两端产生一个与振 动频率和样品磁化强度相关的电动势.目前,在极 端条件下,对样品的磁性进行测量主要有以下两种 方法: 超导量子干涉磁强计(SQUID)测量灵敏度 可达到109 emu, 商业化的SQUID产品既可以进行 直流磁性测量,也能进行交流磁性测量,但是由于 SQUID 的样品腔比较小,限制了高压产生装置的 尺寸,因此目前常用的基于 SQUID 的高压产生装 置加载在样品上的压力不高于13 GPa^[8,9]:另一种 常见的测量方法是在常用的高压产生装置金刚石 对顶砧 (diamond anvil cell) 内部布置互感线圈 (互 感法),对样品的交流磁化率进行测量^[10-18],虽然 测量灵敏度较SQUID低2-3个数量级,但是可对 样品施加100 GPa以上的超高压实验条件^[13],能 够进行低温高压下物质磁性的原位测量,并获得了 极端条件下材料的磁性参数[17,18]以及超导材料的 超导转变温度[10-16].

但是,在百万大气压高压实验中,受到微小样

品尺寸的限制,这就导致互感法测量得到的信号往 往被淹没在背底噪声中,给测量带来极大的困难. 本文简要介绍高压下交流磁化率以及低温下超导 转变温度的测量原理和基本方法,并介绍一种低温 高压综合极端条件磁性原位测量系统,以及利用该 系统测量得到的磁性转变和超导转变温度结果.

2 测量原理

利用互感法进行交流磁化率的测量的原理是 基于法拉第电磁感应定律,

$$E = -\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}(BS)}{\mathrm{d}t},\tag{1}$$

其中 φ 为回路磁通量, B为回路磁感应强度, S为回 路面积. 法拉第电磁感应定律表明变化的磁通量会 产生感应电动势.如图1(a)所示,当为激励线圈提 供一个交变电流时,在激励线圈内部会产生一个交 变的磁场 Hac, 处在 Hac 中的样品被磁化后的磁感 应强度B与样品的磁化率 χ 有关,显然B是随时间 变化的,这就会在感应线圈两端产生一个感应电动 势E,通过测量E便可得到样品的磁化率信息.值 得注意的是, 交变磁场 Hac 同样会在感应线圈两端 产生感应电动势 E', E'一般是 E 的 10⁴ 倍以上, E' 是不希望被测量到的噪声信号,从如此大的噪声信 号中分辨出 E 几乎是不可能的. 通常的解决方法如 图1 (b) 所示, 在激励线圈内放置一个补偿线圈, 该 线圈两端会因为交变磁场产生感应电动势 E". 将 感应线圈和补偿线圈串联反接, E' 和 E'' 相互抵消. 线圈绕制参数的一致性以及感应线圈和补偿线圈 在激励线圈中的对称性都会对抵消效果造成影响, 因此总会有无法抵消掉的残余噪声存在. 一般还 在回路中加入一个微调线圈,进一步抵消噪声.此 时整个回路输出电动势 ε 是非常微弱的, 一般在nV 量级,通常使用锁相放大器对 ε 的幅值进行测量.



图 1 (a) 互感法单线圈结构; (b) 互感法典型双线圈结构 Fig. 1. The inductive method of (a) one coil structure and (b) two coil structures.

对于体积为v, 磁化率为 χ 的样品, 通过锁相放 大器测量到的信号幅值

$$V \propto \frac{fkniN\chi v}{D},\tag{2}$$

其中, f, i分别是交变激励电流的频率和幅值; n, k分别是激励线圈的匝密度和层数; N 是感应线圈的 匝数; D是激励线圈的内径.由此方法测量得到的 磁化率 χ 是交流磁化率.在测量中, f, k, n, i, N, v, D都是常数, 即 χ 与V是成正比的, 可以通过测 量得到的V的变化趋势得到 χ 的变化趋势. 但是通 过V对 χ 进行绝对测量是无法实现的, 此方法仅能 进行相对测量.

2.1 样品磁化曲线的测量

当在交变磁场上叠加一个直流磁场 H_{dc} 时, 此时测量得到的交流磁化率是增量交流磁化率 $\chi_{inc} = \Delta M / \Delta H$,增量交流磁化率与直流磁场 H_{dc} 和叠加在其上的交变磁场 H_{ac} 有关.如果交变磁场 相比于直流磁场足够小,那么可以认为增量磁化率 只与直流磁场有关,即

$$\chi_{\rm inc}^{(H_{\rm dc})} = \lim_{H_{\rm ac}/H_{\rm dc}\to 0} \frac{\Delta M}{\Delta H}.$$
 (3)

对(3)式进行积分,可得到在直流磁场为H时样品的磁化强度:

$$M(H) = \int_{H_0}^{H} \chi_{\rm inc}^{(H_{\rm dc})} dH + M(H_0).$$
(4)

因为*x*仅能通过相对测量得到其变化趋势,因此样 品的磁化强度也是相对测量,仅能表示样品的磁化 强度随直流磁场的变化趋势,即样品的磁化曲线.

2.2 超导体的完全抗磁性测量

根据超导体在临界温度以下完全抗磁性 (Meissner效应)的特点,利用互感法测量样品的 交流磁化率的实部随温度的变化,实部发生突变时 的温度即为超导转变温度.交流磁化率的实部反 映的是材料转变为超导体时对交流磁场的屏蔽量, 当材料进入超导态后,材料不允许磁场存在于其体 内,磁场立即被排除.因此,材料从正常态转变为 超导态相当于交流磁化率的实部发生0到-1的突 变,突变时对应的温度就是超导体的转变温度.目 前对高压下材料发生超导转变时交流磁化率实部 的突变进行测量的方法主要由以下两种.

1) 互感测量法

此方式是通过互感线圈直接对样品的交流 磁化率随温度的变化进行测量,该方法的原理如 图2所示^[19],使用锁相放大器的内部振荡器所输 出的电压去驱动激励线圈,感应线圈和补偿线圈的 输出电压首先通过一个前置放大器,然后再由锁相 放大器进行测量.此方法结构简单,易于使用,在 灵敏度范围内可对任意样品的超导转变温度进行 测量.但是该方法对感应线圈和补偿线圈绕制参数 的一致性要求非常高,因为没有室温调节线圈,需 要测量的背景噪声很小才能使锁相放大器工作在 最佳状态.该方法一般使用较长的锁相放大器时间 常数(5—10 s)以减小测量噪声,所以测量时的控温 速率一般在 0.1—0.5 K/min.



图 2 互感法测量超导材料的超导转变温度原理图^[19]

Fig. 2. The principle of the superconducting temperature measured by the inductive method ^[19].

2) 低频磁场调制法

Struzhkin 等^[14,15]提出了一种使用低频调制 磁场降低测量时背景噪声的方法,使用这种方法对 高压下样品的交流磁化率进行测量可以消除在温 度变化时的背景噪声,提高整个测量系统的分辨 率.其基本原理是,当外加磁场大于临界磁场时, 样品超导态会被破坏,转变为正常态,即交流磁化 率由-1变为0.临界磁场和温度存在以下关系:

$$H_{\rm c} = H_0 \Big(1 - T/T_{\rm c} \Big)^2,$$
 (5)

其中 H_c 为温度T时的临界磁场, H_0 为温度为0 K时的临界磁场.

如图3所示,在激励线圈3、感应线圈1、补偿线 圈 2 外部加入一个调制线圈 4, 调制线圈由 22 Hz 的 低频正弦波信号进行驱动. 如图4所示, 样品处于 超导态时,当调制线圈产生的磁场小于临界磁场, 样品仍然处于超导态,但是当磁场大于临界磁场, 样品超导态被破坏,变为正常态.这种转变仅与磁 场的大小有关而与磁场的方向无关,因此反向磁场 同样会发生以上转变. 可以看出, 在调制线圈产生 的一个磁场周期中, 被测样品发生了两次交流磁化 率由0到-1的周期性转变. 然后可以通过一个额 外的锁相放大器锁定驱动线圈磁场频率的二倍频, 在临界温度附近会产生一个突变的信号. 低频磁场 仅仅对处于超导态的样品有调制作用,周围环境并 不会对低频磁场做出响应,从而可减小背景噪声. 图5为在同一测量过程中分别使用互感测量法和 低频磁场调制法对YBCO 样品的测量结果. 该方 法虽然能够有效减小背景噪声,但是如果所测样品



图 3 低频磁场调制的互感法测量超导材料的超导转变温度 原理图^[15]

Fig. 3. The principle of the superconducting temperature measured by the low frequency magnetic field modulation method [15].



图 4 外部磁场对样品超导状态进行调制的示意图 Fig. 4. The schematic view of the superconducting state of the sample modulated by the external magnetic field.



图5 (a)无低频磁场调制情况下,互感测量法测量得到的 升温过程中YBCO样品交流磁化率随温度的变化; (b) 有 低频磁场调制情况下,升温过程中YBCO样品交流磁化 率被调制后所产生的突变信号

Fig. 5. (a) Without low frequency magnetic field modulation, the alternating current (ac) magnetic susceptibility change of the YBCO sample during the increasing temperature process by the inductive method; (b) with a low frequency magnetic field modulation, the temperature dependence of the ac magnetic susceptibility change with increasing temperature. 的临界磁场较大,会发生低频磁场无法对超导样品 进行调制的现象,此时锁定低频磁场的锁相放大器 不会有突变信号产生.

3 测量系统简介

我们通过分析现有高压下磁性测量技术,设计 并搭建了高灵敏度、高稳定性的原位高压磁性测 量系统,该系统基于金刚石对顶砧,能够给样品提 供高压、低温等极端条件,可以对极端条件下样品 的交流磁化率、磁化曲线、超导转变温度等参数进 行测量,系统提供了互感测量法和低频磁场调制 法两种测量超导转变温度的方法.最近,我们利用 该系统已经完成了H₃S超导 Meissner 效应的实验 验证,发现在压力为149 GPa时,超导转变温度为 183 K^[20]. 基于金刚石对顶砧的高压下磁性测量系统的 框架详图如图 6 所示.高频交流电流源(5)驱动激 励线圈(3),在激励线圈内部产生一个交变的磁场, 同时高频激励电流源也为室温微调线圈组(6)提供 驱动电流.感应线圈(2)中包含样品(4)并与补偿 线圈(3)和室温微调线圈组串联,输出的电压信号 首先进行阻抗匹配,然后经过前置放大器后被高频 锁相放大器采集.激励线圈、感应线圈、补偿线圈被 固定在金刚石对顶砧的压砧附近,对顶砧放置在低 温恒温器(7)中,温度计和加热器(8)由控温仪进行 控制,能够为样品提供恒定或可连续变化的低温环 境.在进行低频磁场调制测量,在激励线圈外部放 置一个调制线圈(9),调制线圈由一个低频交流电 流源驱动(10),调制后的信号由低频锁相放大器进 行采集.



图 6 超导交流磁化率测试基本线路图,其中,1,激励线圈;2,感应线圈;3,补偿线圈;4,样品;5,高频交流电流源; 6,调制线圈组;7,低温恒温器;8,温度计和加热器;9,调制磁场线圈;10,低频交流电流源

Fig. 6. The basic diagram of the superconducting ac magnetic susceptibility measurement. The main parts include: 1, exciting coil; 2, pickup coil; 3, compensating coil; 4, sample; 5, high frequency ac current source; 6, modulated coil assembly; 7, low temperature cryostat; 8, the thermometer and the heater; 9, the coil of the modulated magnetic field and 10, low frequency ac current source.

4 实验结果与讨论

4.1 高压下铁的磁性测量

在常规条件下,铁、钴、镍以及铁的氧化物等呈 现铁磁性的物质被认为是地球内部的主要组成成 分,它们在地球内部以高压的状态存在.因此研究 物质在高压下的磁性,能够认知地球内部物质的磁 性状态,明确高压下结构相变与磁性转变之间的联 系以及探索压制磁性转变机理.

理论计算和实验结果显示,铁在压力的作用下 会发生 α 相(bcc结构) $\rightarrow \varepsilon$ 相变(hcp结构)的相变, 相变发生在13 GPa附近.穆斯堡尔谱^[21]、磁性圆 二色^[22], SQUID^[23]测量铁在相变后的磁性的结果 表明,该相变伴随着磁性的转变,但是对铁在相变 后的磁性状态仍存在争议.我们使用搭建的原位 高压磁性测量系统,对单质铁Fe在室温条件下磁 性随压力的变化进行了测量,图7的测量结果显示, Fe的结构相变 $\alpha \rightarrow \varepsilon$ 伴随着磁性的转变,而相变之 后的 ε 相铁的磁化曲线形状未发生改变,说明相变 后的铁并非是顺磁性的,但是初始磁化率和饱和磁 化强度都降低了,铁磁性被削弱^[24].我们的结论与 SQUID测量得到的结论相符.



图 7 (a) 不同压力下铁样品磁化曲线; (b) 铁样品的压力-直流磁场- 增量磁化率三维图 Fig. 7. (a) The magnetization curves of iron sample at various pressures; (b) the three-dimensional image of pressure-direct current magnetic field-magnetic susceptibility in iron sample.

4.2 高压下钇钡铜氧超导Meissner效 应测量

1987年3月,阿拉巴马大学汉茨维尔分校的 Wu等^[25]发现了钇钡铜氧(YBCO)材料的超导临 界转变温度超过93 K. YBCO是首个发现超导温 度在77 K(液氮的沸点)以上的材料,因此用相对便 宜的液氮就可以对其降温冷却转变为超导体. 钇钡 铜氧系列高临界温度超导体的发现,使人们对这类 金属氧化物超导体产生了极大的兴趣及研究热情. 高压手段在超导材料的结构相变及超导转变温度 方面起到了重要的调控作用.下面我们将以高温超 导体YBCO样品为例,介绍利用我们自主搭建的超 导交流磁化率测量系统测得样品的超导转变温度 的实验结果.



图 8 (a) 待测钇钡铜氧样品的粉末衍射 XRD 谱, 入射 X 光波长为 $\lambda = 1.54$ Å (Cu 靶); (b) 典型钇钡铜氧样品 YBa₂Cu₃O₇ 的晶体结构 (空间群为 *PMMM*)

Fig. 8. The X-ray diffraction pattern of the synthesized YBCO sample, and the incident X-ray is copper target with $\lambda = 1.54$ Å; (b) the typical crystal structure of YBa₂Cu₃O₇ sample with space group *PMMM*.

参照前人合成YBCO样品的方法,我们自主 合成了YBCO样品,并对其进行了粉末X射线衍射 (XRD)测试(图8(a)),并与已知钇钡铜氧样品的晶 体结构的XRD谱进行对比.得到合成的YBCO样 品成分主要为YBa₂Cu₃O₇(空间群为*PMMM*),即 123型铜基超导体,其晶体结构见图8(b).钇钡铜 氧YBa₂Cu₃O₇样品为钙钛矿缺陷型层状结构,含 有CuO-CuO₂-CuO₂-CuO交替的层,CuO₂层可以 有变形和皱褶. 钇原子存在于CuO₂和CuO₂ 层中, BaO 层则在CuO与CuO₂两层之间.



图 9 不同压力下 YBCO 样品交流磁化率随温度的变化 Fig. 9. The temperature dependence of ac magnetic susceptibility in YBCO sample at various pressures.

通过金刚石对顶砧装置产生压力,金刚石砧面 大小为400 μm,封垫是无磁的铼片,预压至60 μm 厚,样品腔直径为150 μm. 图9给出了不同压力 下YBCO样品交流磁化率随温度的变化,最高压 力20 GPa. 随着压力的升高,样品越来越薄,直 接影响了样品在发生超导转变时磁化率的变化 量.不过,超导转变温度并未随压力发生较大变化: 0 GPa时,超导转变温度为89 K;20 GPa时,超导 转变温度仍为89 K.

5 结论与展望

本文主要介绍了高压下交流磁化率的测量原 理、方法,并对搭建的低温高压磁性原位测量系统 进行了简要的介绍,该系统可以对高压下样品的交 流磁化率等磁性参数以及超导材料的超导临界温 度进行测量,尤为重要的是对高压下超导材料的超 导 Meissner 效应进行实验验证.

关于物质在极低温、超高压二维极端条件下物质的磁性及超导电性等物理性质的研究是高压科学中比较前沿的研究领域,而极端条件下的原位测量技术是开展研究的先决条件.目前现有的高压下原位磁性测量技术已经远远落后于高压产生技术,无法满足更进一步的极端条件下磁性研究的要求.因此,在改良现有技术手段、提高测量灵敏度的同时,更需要拓展思路,建立和探索更加灵敏、可靠的极端条件下磁性测量的方法和手段^[26],以拓展高压磁性研究的深度和广度.

参考文献

- [1] Bednorz J G, Müller K A 1986 Z. Physik B 64 189
- [2] Gao L, Xue Y Y, Chen F, Xiong Q, Meng R L, Ramirez D, Chu C W, Eggert J H, Mao H K 1994 *Phys. Rev. B* 50 4260
- [3] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J 2001 Nature 410 63
- [4] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 J. Am. Chem. Soc. 130 3296
- [5] Wu G, Xie Y L, Chen H, Zhong M, Liu R H, Shi B C, Li Q J, Wang X F, Wu T, Yan Y J, Ying J J, Chen X H 2009 J. Phys.-Condens. Matter 21 142203
- [6] Duan D, Liu Y, Tian F, Li D, Huang X, Zhao Z, Yu H, Liu B, Tian W, Cui T 2014 Sci. Rep. 4 6968
- [7] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, Ksenofontov V, Shylin S I 2015 *Nature* 525 73
- [8] Tateiwa N, Haga Y, Matsuda T D, Fisk Z, Ikeda S, Kobayashi H 2013 Rev. Sci. Instrum. 84 046105
- [9] Tateiwa N, Haga Y, Fisk Z, Ōnuki Y 2011 Rev. Sci. Instrum. 82 053906
- [10]~ Alireza P L, Julian S R 2003 $\mathit{Rev.~Sci.~Instrum.~74}$ 4728
- [11] Jackson D D, Aracne-Ruddle C, Malba V, Weir S T, Catledge S A, Vohra Y K 2003 Rev. Sci. Instrum. 74 2467

- [12] Kim C C, Reeves M E, Osofsky M S, Skelton E F 1994 *Rev. Sci. Instrum.* 65 992
- [13] Struzhkin V V, Timofeev Y A, Hemley R J, Mao H K 1997 Phys. Rev. Lett. 79 4262
- [14] Timofeev Y A, Mao H K, Struzhkin V V, Hemley R J 1999 Rev. Sci. Instrum. 70 4059
- [15] Timofeev Y A, Struzhkin V V, Hemley R J, Mao H K, Gregoryanz E A 2002 *Rev. Sci. Instrum.* **73** 371
- [16] Yu Y, Zhai G J, Jin C Q 2009 Chin. Phys. Lett. 26 026201
- [17] Gilder S A, Legoff M, Peyronneau J, Chervin J C 2002 Geophys. Res. Lett. 29 30
- [18] Gilder S A, Legoff M, Chervin J C, Peyronneau J 2004 Geophys. Res. Lett. 31 L10612
- [19] Bi W 2011 Ph. D. Dissertation (St. Louis: Washington University)

- [20] Huang X, Wang X, Duan D, Sundqvist B, Li X, Huang Y, Li F, Zhou Q, Liu B, Cui T 2016 arXiv:1610.02630 [cond-mat.supr-con]
- [21] Taylor R D, Pasternak M P, Jeanloz R 1991 J. Appl. Phys. 69 6126
- [22] Baudelet F, Pascarelli S, Mathon O, Itié J P, Polian A, D'Astuto M, Chervin J C 2005 J. Phys.-Condens. Matter 17 S957
- [23] Wei Q, Gilder S A 2013 Geophys. Res. Lett. 40 5131
- [24] Wang X, Hu T L, Han B, Jin H C, Li Y, Zhou Q, Zhang T 2014 Chin. Phys. B 23 070701
- [25] Wu M K, Ashburn J, Torng C J 1987 Phys. Rev. Lett. 58 908
- [26] Struzhkin V V 2016 Science **351** 1260

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

In-situ magnetic measurements of substances under extreme conditions^{*}

Huang Xiao-Li Wang Xin Liu Ming-Kun Liang Yong-Fu Liu Bing-Bing Cui Tian[†]

(State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China) (Received 26 December 2016; revised manuscript received 13 January 2017)

Abstract

Temperature and pressure are the two most important thermodynamic elements, which determine the existent state of substance. Low temperature and high pressure are significant and key extreme conditions in the modern experimental science, providing new routes for many subjects such as physics, chemistry, materials and biology, and playing an important role in finding new phenomena. The magnetic research under extreme conditions is an important branch of the study of the extreme conditions, which not only presents the magnetic changes of the material under extreme conditions, but also is an important means to explore the high temperature superconductors. In this article, we elaborate the principle and method of measuring the magnetic susceptibility and superconducting transition temperature under high pressure. The *in-situ* magnetic measurement system under high pressure and low temperature is also briefly introduced, designed and installed by ourselves. Using the *in-situ* magnetic measurement system, the magnetic transition of iron and the superconducting transition temperature of the yttrium barium copper oxide sample under high pressure are measured.

Keywords:extreme conditions, superconductivity, alternating current magnetic susceptibilityPACS:74.25.Dw, 74.62.Fj, 75.30.Sg, 74.40.KbDOI:10.7498/aps.66.037403

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11504127, 51572108, 51632002, 11634004, 11274137, 11474127), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT_15R23), the Fund for Fostering Talents in Basic Science of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. J1103202), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2015M570265).

[†] Corresponding author. E-mail: cuitian@jlu.edu.cn