文章编号:1000-5773(2009)03-0209-06

NiO 的高压结构和等温状态方程研究*

柳 雷[1,2],李晓东[1],李延春[1],唐玲云[1],刘 景[1],毕 延[2]

(1. 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室,北京 100049;
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所,冲击波物理与爆轰物理
国防科技重点实验室,四川绵阳 621900)

摘要:运用金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell,DAC)技术,以液氩作为传压介质,在最高压力为 67 GPa 的压力范围内对 NiO 进行了原位的同步辐射 X 射线衍射研究。在整个实验过程中,并未发现第一类结构相变,也没有发现 T. Sasaki 等预测的在 60 GPa 左右轴比 c/a 随压力的变化率而突然增大的现象,且此压力范围内 NiO 的结构畸变程度随压力的变化趋势相比以前的研究结果要平缓一些。用三阶的 Brich-Murnaghan 方程对实验数据进行拟合,得到的体弹模量及其对压力的一阶导数分别为 $B_0=195(4)$ GPa 和 $B_0'=5.3(2)$。

关键词:NiO;金刚石对顶砧加载;X 射线衍射;晶体结构;状态方程
中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

研究 NiO 等过渡金属氧化物的高压结构,对揭示地球深部物质的结构与性质有重要意义。作为一种典型的 Mott 绝缘体,NiO 从金属到绝缘体的转变过程也伴随着结构变化。虽然众多的研究者对 NiO 的电学和磁学性质进行了广泛深入的研究[1-10],但是到目前为止,人们对于其高压下的结构演化并没有清楚的认识。

NiO 是一种著名的反铁磁材料,其常压下的 Neel 温度 T_N 为 523 K。当温度高于 Neel 温度时,NiO 以 NaCl(B1)相存在。当温度低于 Neel 温度时,原子的自旋磁矩沿着$[11\bar{2}]$的方向平行排列在(111)面上,而在相邻的(111)面上,原子的自旋磁矩沿着相反的方向平行排列,这样两个相邻的(111)面上的磁矩互为反平行排列。这种相应于铁磁相的磁矩排列方式的改变,致使晶格沿着 NaCl(B1)结构的体对角线方向压缩,使得菱形原胞的夹角由 60°增大到 60.08°,成为一种畸变的 NaCl 结构(rB1),亦即三方结构(空间群 $R\bar{3}m$)。从目前已有的实验结果[11-13]来看,在高达 147 GPa 的实验压力下,并没有发现 NiO 的一阶相变。LDA(Local Spin Density Approximation)方法的计算结果预测 NiO 六方结构指标化的晶格参数随压力的变化规律在 60 GPa 左右会发生突变[14]。同时 T. Sasaki 等预言 NiO 的 rB1 相到 B2 相的结构转变发生在 318 GPa。但是 T. Eto 等[13]在高达 141 GPa 的 DAC 实验中,并没有发现 c/a 随压力的变化率的突变。最近,Zhang 等[15-16]考虑了 NiO 的 $3d$ 电子强关联相互作用,运用 GGA(Generalized Gradient Approximation)+U 方法对 NiO 的结构变形进行了研究,他们的结果与 T. Eto 等的结果比较一致,并且预言 NiO 的 rB1 相到 B2 相的结构转变发生在 450 GPa。在 T. Eto 等的实验中,使用的是甲乙醇混合液作为传压介质,在压力高达 141 GPa 时,样品腔中的偏应力已经很大,而偏

* **收稿日期**:2008-03-18;**修回日期**:2008-05-05
基金项目:国家自然科学基金(10676034);科技部 973 项目(2005CB724400)
作者简介:柳 雷(1982—),男,硕士研究生,主要从事材料高压物性研究. E-mail:leoleu@ihep.ac.cn
通讯作者:刘 景(1950—),女,研究员,博士生导师,主要从事材料高压物性研究. E-mail:liuj@ihep.ac.cn

应力会对材料的结构形变速度造成一定的影响[17-18]。而且在 T. Eto 等的实验中,压力标定也存在一定的问题:他们使用样品腔边缘的 Re 片的压力来代替样品的压力。本研究的目的是希望避免非静水压环境中偏应力对相变的影响,在更好的静水压环境下,运用更加精确的压力标定来研究 NiO 结构随压力的演化规律。

2 实 验

使用自制的 Mao-Bell 型金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell,DAC)产生高压。金刚石压砧台面为 300 μm,封垫材料为 T301 钢,预压后封垫厚度约为 30 μm,样品腔直径约为 100 μm。NiO 样品为从 Alfa 公司购买的纯度为 99.998%的粉末样品。使用液氩作为传压介质。X 射线衍射实验分别在北京同步辐射装置(Beijing Synchrotron Radiation Facility,BSRF)高压实验站(4W2 束线,RunA)和美国 APS(Advanced Photon Source)的 HPCAT(16-ID-B 束线,RunB)完成。在 BSRF 使用的是能量色散 X 射线衍射(Energy Dispersive X-Ray Diffraction,EDXD)的方法,使用固体 Ge 探测器(IGLET-11145,ORTEC)和多道分析仪在 $2\theta=21.960°$ 处采集衍射谱,曝光时间为 10 min。经过 K-B 微束聚焦镜(Kirkpatrick-Baez Mirrors)聚焦的 X 射线光斑大小约为 20 μm(垂直)×30 μm(水平)。使用标定的红宝石荧光谱作为压力标准[19]。在 APS 使用角色散 X 射线衍射(Angle Dispersive X-Ray Diffraction,ADXD)的方法,单色光波长 $\lambda=0.03931$ nm。使用面探测器(IP,MAR3450)收集衍射谱。样品到探测器的距离以及探测器的倾斜角都用 CeO_2 标准样品标定。W 粉被混合在 NiO 粉末中作为压标[20]。所有的实验都在常温下完成,实验的最高压力分别为 66 GPa 和 67 GPa。

3 结果与讨论

在早期的高压衍射实验中,Clendenen 等忽略了 NiO 的结构畸变,将其视为 B1 结构。杨海滨等[21]认为,这种近似处理夸大了样品体积随压力的变化程度。为了精确地研究 NiO 的结构随压力的变化,得到较为精确的状态方程,我们用六方结构对其进行指标化。

图 1 是用角色散 X 射线衍射方法测量的典型 NiO 衍射图谱。图中显示出,NiO 的衍射峰随着压力的升高而规律地向高 2θ 角方向移动,与此同时,并无新的衍射峰产生或者消失,说明在此次实验压力范围内,NiO 并无结构相变,这与冲击压缩[12]以及 Eto 等[13]的结果一致。Clendenen 等[22]研究了 30 GPa 范围内一些 $3d$ 过渡金属一氧化物的状态方程,发现此压力范围内 MnO 发生了明显的结构相变。在 DAC(Diamond Anvil Cell)实验中,发现 FeO 在 80 GPa 时(高温条件下)以 NiAs(B8)结构[23]存在。随后,T. Kondo 等[24]发现了高压下 MnO 也具有 NiAs(B8)结构。虽然同属铁族金属单氧化物,到目前为止,并没有发现 NiO 的高压相变。而 NiO 到 B8 结构的相变迄今为止还没有理论上的讨论。衍射峰随着压力的升高而展宽,说明虽然使用液氩作为传压介质,但是在较高的压力下,样品腔中的静水压环境依然在逐渐变坏。W 的衍射峰用来标定样品腔中的压力。

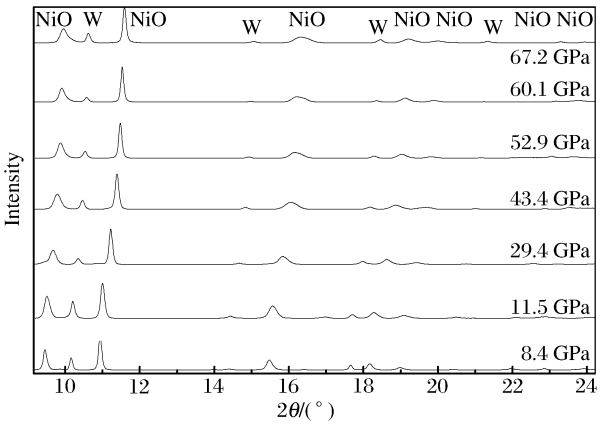


图 1 NiO 的角散 X 射线衍射的典型衍射谱

Fig. 1 The representative ADXD patterns of NiO

我们用 Fit2D 软件对衍射环进行积分,得到衍射峰形图。然后用 PeakFit 软件对峰形进行拟合,得到衍射峰的精确位置。最后通过 UnitCell 软件得到 NiO 的晶胞参数。六方结构指标化的 NiO 的晶格参数在图 2 中列出,图 2 中同时列出了 Eto[13]的实验结果以及 T. Sasaki 等[14]用 LDA 方法和 Zhang 等[15]利用 GGA+U 方法的计算结果。与 Eto 等的结果相比,在低压段,我们的结果与之符合较好,但

是在高压阶段,我们得到的晶格参数 c 稍大,因此 c/a 也稍大。Sasaki 的结果与本次实验结果相差较大,他给出的 c 值比本次实验得到的结果小很多,而且两者之间的差距随着压力的增大而增大。同时,Sasaki 的结果显示,在 60 GPa 左右,$-\mathrm{d}c/\mathrm{d}p$ 增大,$-\mathrm{d}a/\mathrm{d}p$ 减小,因此 $-\mathrm{d}(c/a)/\mathrm{d}p$ 突然增大,预示在 60 GPa 左右,NiO 的结构畸变突然加剧。但是在 Eto 和此次实验中,均没有发现这一现象。Zhang[15] 的结果与此次结果符合较好,较好地预测了 NiO 的结构在高压下的演化。

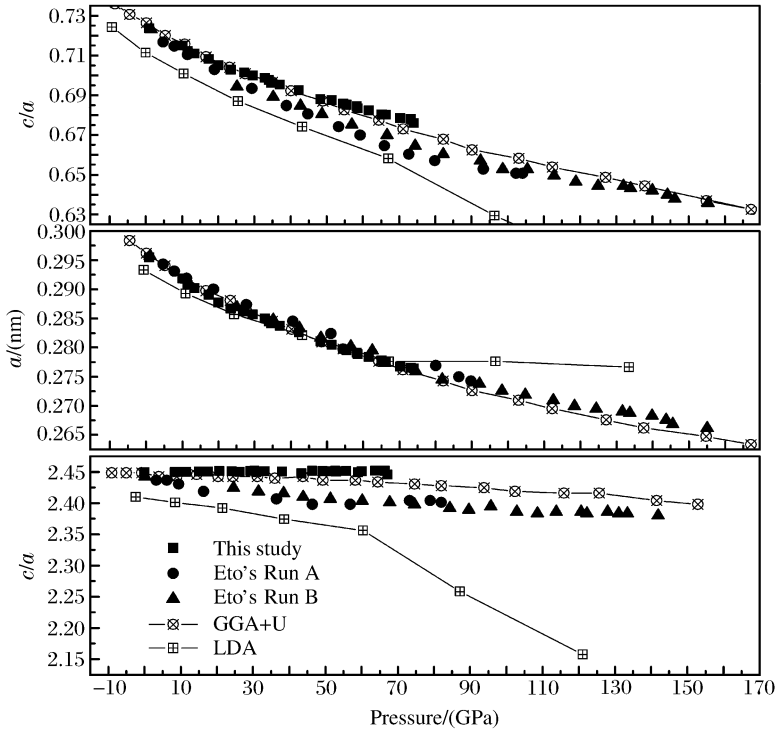


图 2　NiO 六方指标化的晶格参数随压力的变化

Fig. 2　Pressure dependence of structure parameters c, a, and the axial ratio c/a together with results from experiments, GGA+U, and LDA calculations

本次实验与 Eto 的结果存在差异主要有以下两方面因素:一是静水压环境不同,Eto 等使用甲乙醇混合液作为传压介质,静水压较差,样品腔中偏应力较大;二是 Eto 等的压力标定存在一定的问题,他们用 Re 垫片边缘的压力代替样品的压力,这样会造成样品的压力被低估。

图 3 表示的是本次 ADXD 实验得到的六方晶胞体积随着压力的变化 。为了便于比较,Eto[13]、Huang[11] 和 Noguchi[12] 等的实验数据也在图中一并列出。在低压段,各实验数据给出的结果基本一致,但随着压力的增大,不同实验间的差异开始显现,本次实验结果显示 NiO 较难压缩。将实验结果用三阶的 Brich-Murnaghan 状态方程拟合

$$p=\frac{2}{3}B_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3}-\left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}\right]\cdot\left\{1-\frac{3}{4}(4-B_0')\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}-1\right]\right\}$$

本次 B 轮实验得到的 NiO 体模量以及体模

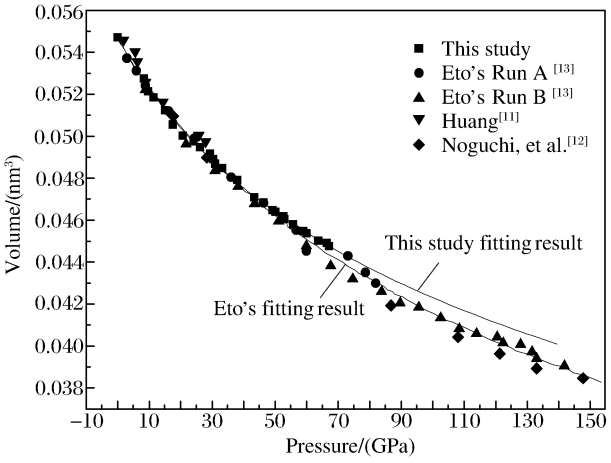


图 3　NiO 的六方晶胞体积随压力的变化

Fig. 3　Pressure dependence of a hexagonal unit cell of NiO

量随压力的导数分别为 B_0=195(4) GPa 和 B_0'=5.3(2)。在 A 轮实验中我们将 B_0'固定为 4,此时得到的体模量为 188(4) GPa。我们也拟合了 10 GPa 以下的实验数据,此时甲乙醇混合液还具有较好的静水压性,发现在此压力范围内,本次实验得到的体模量与 Eto[13] 和 Huang[11] 等相同压力范围内的结果基本一致。表 1 中列出了不同研究者得到的 NiO 的体弹模量 B_0 及其对压力的一阶偏导 B_0'。Huang 曾经指出,由于剪应力的影响,当静水压环境更好时得到的材料的体模量会更小,材料表现得更容易压缩。虽然本次实验的静水压环境较好,但是在整个压力范围内我们得到的体模量与 Eto 等的结果基本一致,原因是 Eto 低估了实验样品的压力。

我们认为,要清楚地理解 NiO 的结构随着压力的演化,至少需要将其压缩到 10^2GPa 以上,还需要作进一步的研究。

表 1 体弹模量 B_0 及其对压力的一阶偏导 B_0'

Table 1 Bulk modulus B_0 and its pressure derivative B_0'

Method	B_0/(GPa)	B_0'	Pressure range/(GPa)	Pressure media
GGA+U[15]	184	4.93	0～9.04	—
	189	3.91	0～64.2	
	193	3.67	0～147.3	
LDA[14]	236	4.28	0～60	—
Eto, et al.[13]	192(4)	4.0	0～9.3	4∶1(Methanol∶Ethanol)
	203(2)		0～60.1	
	210(2)		0～141.7	
Huang[11]	187	4.0	0～6.6	4∶1(Methanol∶Ethanol)
Noguchi, et al.[12]	191	3.9	0～147.6	—
This study(Run A)	188(4)	4.0	0～65.91	Argon
This study(Run B)	195(4)	5.3(2)	0～67.15	Argon
	189(4)	4.0	0～11.46	

4 结 论

研究了 NiO 粉末样品在静水压环境中 67 GPa 范围内的压缩行为。在此压力范围内没有观测到 NiO 的结构相变。发现本次实验得到的 NiO 的畸变程度随压力变化的趋势,相比非静水压环境的测量结果以及理论计算的结果都要平缓一些。用三阶的 Brich-Murnaghan 方程对实验数据进行拟合,得到体弹模量及其对压力的一阶导数分别为 B_0=195(4) GPa 和 B_0'=5.3(2)。由于偏应力和实验误差的影响,我们在静水压条件下得到的体模量与 Eto 等在非静水压条件下得到的体模量基本一致。

能量色散 X 射线衍射实验在北京同步辐射装置(BSRF)的 4W2 高压实验站上完成,高压实验站由中国科学院知识创新重要方向项目支持(KJCX2-SW-N03,KJCX2-SW-N20);角色散 X 射线衍射实验在美国 Argonne 国家实验室的 APS-16IDB 上完成,感谢刘浩哲及 HPCAT 项目组在实验技术上给予的支持;与徐济安先生的讨论对本文具有很大帮助,在此深表感谢!

References:

[1] Cohen R E, Mazin I I, Issak D G. Magnetic Collapse in Transition Metal Oxides at High Pressure: Implications for the Earth [J]. Science, 1997, 275: 654-657.

[2] Fang Z, Terakura K, Sawada H, et al. Inverse versus Normal NiAs Structures as High-Pressure Phases of FeO and MnO [J]. Phys Rev Lett, 1998, 81: 1027-1030.

[3] Yoo C S, Maddox B, Klepeis J H P, et al. First-Order Isostructural Mott Transition in Highly Compressed MnO [J]. Phys Rev Lett, 2005, 94: 115502-(1)-115502-(7).

[4] Cheetham A K, Hope D A O. Magnetic Ordering and Exchange Effects in the Antiferromagnetic Solid Solution $Mn_xNi_{1-x}O$ [J]. Phys Rev B, 1983, 27: 6964-6967.

[5] Svane A, Gunnarsson O. Transition-Metal Oxides in the Self-Interaction-Corrected Density-Functional Formalism [J]. Phys Rev Lett, 1990, 65: 1148-1151.

[6] Anisimov V I, Zaanen J, Ansersen O K. Band Theory and Mott Insulators: Hubbard *U* Instead of Stoner *I* [J]. Phys Rev B, 1991, 44: 943-954.

[7] Aryasetiawan A F, Gunnarsson O. Electronic Structure of NiO in the GW Approximation [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74: 3221-3324.

[8] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, et al. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study [J]. Phys Rev B, 1998, 57: 1505-1509.

[9] Rohrbach A, Hanner J, Kresse G. Molecular Adsorption on the Surface of Strongly Correlated Transition-Metal Oxides: A Case Study for CO/NiO(100) [J]. Phys Rev B, 2004, 69: 075413-(1)-075413-(13).

[10] Schuler T M, Ederer D L, Itza-Ortiz S, et al. Character of the Insulating State in NiO: A Mixture of Charge-Transfer and Mott-Hubbard Character [J]. Phys Rev B, 2005, 71: 115113-(1)-115113-(7).

[11] Huang E. Compression Behavior of NiO in a Diamond Cell [J]. High Pressure Res, 1995, 13: 307-319.

[12] Noguchi Y, Uchino M, Hikosaka H, et al. Equation of State of NiO Studied by Shock Compression [J]. J Phys Chem Solids, 1999, 60: 509-514.

[13] Eto T, Endo S, Imai M, et al. Crystal Structure of NiO under High Pressure [J]. Phys Rev B, 2000, 61: 14984-14988.

[14] Sasaki T. Lattice Distortion of NiO under High Pressure [J]. Phys Rev B, 1996, 54: R9581-R9584.

[15] Zhang W B, Hu Y L, Han K L, et al. Structural Distortion and Electronic Properties of NiO under High Pressure: An *ab initio* GGA+U Study [J]. J Phys: Condens Matter, 2006, 18: 9691-9701.

[16] Zhang W B, Hu Y L, Han K L, et al. Pressure Dependence of Exchange Interactions in NiO [J]. Phys Rev B, 2006, 74: 054421-(1)-054421-(5).

[17] Dubrovinsky L S, Belonoshko A B. Pressure-Induced Phase Transition and Structural Changes under Deviatoric Stress of Stishovite to $CaCl_2$-Like Structure [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60: 3657-3663.

[18] Cao W, Krumhansl J A. Continuum Theory of 4 mm～2 mm Proper Ferroelastic Transformation under Inhomogeneous Stress [J]. Phys Rev B, 1990, 42: 4334-4340.

[19] Mao H K, Xu J, Bell P. Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar under Quasi-Hydrostatic Conditions [J]. J Geophys Res, 1986, 91: 4673-4676.

[20] Marsh S P. Los Alamos Shock Hugoniot Data [Z]. California: University of California Press, 1979.

[21] Yang H B, Li M H, Wang L Z. et al. High Pressure X-Ray Study on NiO Isothermal Equation of State up to 50 GPa [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1990, 4(4): 241-245. (in Chinese)
杨海滨,李明辉,王立中,等. 50 GPa 下 NiO 等温状态方程的高压 X 光研究 [J]. 高压物理学报, 1990, 4(4): 241-245.

[22] Clendenen R L, Drickamer H G. Lattice Parameters of Nine Oxides and Sulfides as a Function of Pressure [J]. J Chem Phys, 1965, 44: 4223-4338.

[23] Fei Y, Mao H K. *In Situ* Determination of the NiAs Phase of FeO at High Pressure and Temperature [J]. Science, 1994, 266: 1678-1680.

[24] Kondo T, Yagi T, Syono Y, et al. Phase Transitions of MnO under Static Compression [J]. Rev High Pressure Sci Technol, 1998, 7: 148.

The High Pressure Structure and Isothermal Equation of State of NiO up to 67 GPa

LIU Lei[1,2], LI Xiao-Dong[1], LI Yan-Chun[1],
TANG Ling-Yun[1], LIU Jing[1], BI Yan[2]

(1. *Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*;
2. *National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: The high-pressure structure and isothermal equation of state of NiO were investigated up to 67 GPa by *in situ* synchrotron X-ray diffraction in a diamond anvil cell using argon as the pressure medium. No phase transition was found in this pressure range, nor the the pressure coefficient of axial ratio c/a became larger suddenly at about 60 GPa which was predicted by T. Sasaki. Our experiments showed that the distortion of the structure under pressure was slacker than previous results. We fit the data points to the three-order Brich-Murnaghan EOS, which resulted in a bulk modulus of $B_0 = 195(4)$ GPa with its pressure derivative $B_0' = 5.3(2)$.

Key words: NiO; diamond anvil cell; X-ray diffraction; crystal structure; EOS