文章编号:1000-5773(2013)06-0828-05

天然黄铜矿原位高温高压X射线衍射研究*

范大伟[1],魏舒怡[1,3],刘　景[2],谢鸿森[1]

(1.中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压实验室,贵州贵阳　550002;
2.中国科学院高能物理研究所,北京　100049;
3.中国科学院研究生院,北京　100049)

摘要:在金刚石压腔高压装置(DAC)上,采用外加温实验技术和同步辐射角度色散X射线衍射技术,在最高温度628 K和最高压力32.0 GPa条件下,对天然黄铜矿进行了相变及热状态方程研究。实验样品在约6.0 GPa条件下发生了Chalcopyrite-Rocksalt相变。获得了天然黄铜矿的高温高压实验数据,并根据二阶Birch-Murnaghan状态方程,对所获得的实验数据进行了状态方程拟合,首次获得了天然黄铜矿Rocksalt相的体弹模量$K_0=109(3)$ GPa,体弹模量的温度导数$(\partial K/\partial T)_p=-0.033(4)$ GPa·K^{-1}和热膨胀系数$\alpha_0=2.0(2)\times10^{-5}$ K^{-1}。

关键词:状态方程;天然黄铜矿;高温高压;同步辐射

中图分类号:O521.23　　**文献标识码**:A

1　引　言

黄铜矿是一种常见的含铜硫化物矿物,是提炼铜的主要矿物之一,是仅次于黄铁矿的最常见的硫化物之一,也是最常见的铜矿物。另外,黄铜矿因其独特的光学和磁学等性质,长期以来一直备受人们的关注。特别是在非线性光学研究领域,该类材料具有非线性光学系数大、中远红外透过率高以及能较好实现相位匹配等特点,是一类重要的并具有潜力的红外非线性光学材料[1]。黄铜矿晶体属四方晶系,四方偏三角面体晶类,$Z=4$。黄铜矿晶体结构为闪锌矿型结构的衍生结构,即其单位晶胞类似于将两个闪锌矿晶胞叠置而成[2]。每一金属离子(Cu^{2+}和Fe^{2+})的位置均相当于闪锌矿中Zn^{2+}的位置,但由于Zn^{2+}位置被Cu^{2+}和Fe^{2+}两种离子代替并有序分布,使其对称由原闪锌矿结构的等轴晶系下降为四方晶系[2]。

黄铜矿在高压下的结构特征和性质之前已有一些学者进行了研究。Pitt[3]通过电阻率测量的方法,在高压下研究了天然黄铜矿($Cu_{1.00}Fe_{1.04}S_{2.01}$)的相变。他们发现,天然黄铜矿($Cu_{1.00}Fe_{1.04}S_{2.01}$)分别在2.8和6.5 GPa时存在相变。Tinoco等[4]通过同步辐射能量色散X射线衍射方法对$CuFeS_2$进行了高压相变研究,发现$CuFeS_2$在7.0 GPa时存在有从Chalcopyrite到Rocksalt的结构相变,同时存在有10%的晶胞体积大小的改变,但是并未观察到Pitt等[3]提到的2.8 GPa时存在的相变。Kobayashi等[5]采用同步辐射角度色散X射线衍射方法研究也发现,黄铜矿在压力约6.3 GPa时存在有从Chalcopyrite到Rocksalt的结构相变,同样,在实验中也未发现在2.8 GPa时有相变发生。

* **收稿日期**:2012-03-17;**修回日期**:2012-05-03

基金项目:国家自然科学基金(41004035,41374107,41274105);2011年度中国科学院西部之光人才培养计划西部博士资助项目

作者简介:范大伟(1982—),男,博士,副研究员,主要从事高温高压矿物物理学研究. E-mail:fandawei@vip.gyig.ac.cn

黄铜矿($CuFeS_2$)在高压条件下的结构变化行为已经有一些研究[3-5]。但到目前为止,尚无关于黄铜矿($CuFeS_2$)在高温高压条件下,尤其是在高温及压力大于 15 GPa 条件下的结构变化情况的研究报道。矿物 pVT 状态方程是在高温高压原位条件下研究矿物的晶胞参数与温度、压力之间的关系。依据这个基本关系,可以了解矿物在高温高压下的密度、弹性和热膨胀等性质[6-8]。所以,对黄铜矿在高温高压条件下的 pVT 状态方程进行研究,对了解黄铜矿在高温高压条件下的结构变化至关重要。因此,本研究采用外加温金刚石压腔装置(DAC)结合同步辐射角度色散 X 射线衍射(ADXD)技术,对天然黄铜矿进行原位高温高压结构研究,以期获得天然黄铜矿在高温高压条件下的相变及 pVT 状态方程。

2　实验样品及实验

实验样品采自中国云南中甸雪鸡坪铜矿,将挑纯的单矿物样品放在玛瑙研钵中研磨至约10 μm的粉末样品,接着将粉末样品放到干燥箱中烘干。表 1 列出了本次实验天然黄铜矿电子探针分析结果,测试在中国科学院地质与地球物理研究所电子探针实验室进行。计算获得的实验样品的晶体化学式为 $CuFeS_{1.98}$。

表 1　天然黄铜矿的电子探针分析结果

Table 1　The electron probe analysis of natural chalcopyrite　　(%)

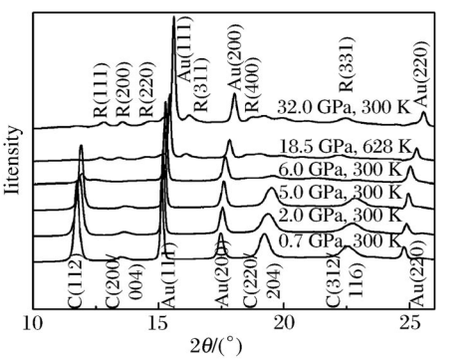
w_{Fe}	w_{Sn}	w_{As}	w_{Co}	w_{Cu}	w_{Se}	w_{Pb}	w_{Ni}	w_{Au}	w_{Re}	w_{S}	w_{Total}
30.1	0.02	0.01	0.03	34.4	0.03	0.02	0.04	0.35	0.21	34.2	99.75(48)

天然黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)的高温高压原位同步辐射实验在中国科学院高能物理研究所同步辐射国家实验室(BSRF)的高压站(4W2)上完成。实验采用角度色散 X 射线衍射技术(ADXD),入射 X 射线光束大小约为 60 μm×20 μm,波长 λ 为 0.061 99 nm。实验中采用外加温金刚石压腔装置[9]。金刚石压砧台面直径为 500 μm,采用经过预压的 T301 高温合金不锈钢片作为高压密封垫片,预压前厚度为 200 μm,预压后厚度约 50 μm。样品室直径为 200 μm。传压介质为按 16∶3∶1 配比的甲醇、乙醇、水混合溶液,压力标定物质为 Au,根据 Au 的状态方程对实验压力进行标定[10]。采用直径为 0.3 mm 的 NiCr 电阻丝缠绕的炉子作为加热装置,用 $PtRh_{10}$-Pt 热电偶测量实验温度,温度控制精度为±2 ℃。每个数据点在开始采集之前的保温时间为 600 s,采谱时间为 600 s。

实验的加温加压过程为:首先,逐渐将实验压力加到最高压力 32 GPa,接着将实验的温度从室温逐渐升高至最高温度 628 K,然后卸压,再次将温度从室温升高至 628 K,以此往复,直至实验结束。

3　实验数据处理

根据标准图谱 JCPDS 83-0984 对零压衍射图进行指标化。从 X 射线衍射图(图 1)中识别出样品和压标物质的衍射峰,根据每个温压点衍射图上的衍射峰位置,利用 UnitCell 软件[11],对衍射图谱进行解谱,即可获得天然黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)的晶胞参数和晶胞体积。



C: Chalcopyrite structure peak;　R: Rocksalt structure peak

图 1　不同温压下黄铜矿的典型角度色散 X 射线衍射谱图

Fig. 1　Angle dispersive X-ray diffraction patterns of chalcopyrite under the p-T conditions indicated

4　实验结果分析及讨论

图 1 为本次实验中黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)在不同温度压力条件下的 X 射线衍射谱图,其中 Au(111)、Au(200)、Au(220)是压标 Au 的衍射峰,其它为样品的衍射峰。黄铜矿在常温常压下为 Chalcopyrite 结构,其特征的衍射峰分别为(112)、(200)、(004)、

(220)、(204)、(116)和(312)(见图 1)。随着实验压力的升高,衍射峰向高 2θ 方向移动,并且衍射峰的强度逐渐降低,当压力达到 6.0 GPa 时,开始出现 Rocksalt 相的(311)衍射峰,当压力进一步增加到约 7.8 GPa 时,黄铜矿则完全由 Chalcopyrite 结构相转变为 Rocksalt 结构(见图 1)。并且,直至实验的最高压力 32.0 GPa 条件下,实验样品仍保持 Rocksalt 结构。

由于实验中黄铜矿在 6.0 GPa 时发生有 Chalcopyrite 相到 Rocksalt 相的相变,因此,获得的 Chalcopyrite 结构相的数据较少,如果将 Chalcopyrite 结构相的实验数据进行拟合,将使拟合获得的实验结果产生较大的误差,从而与实际值产生较大的偏差。因此,本研究只对获得的黄铜矿 Rocksalt 相的实验数据进行状态方程(pV 和 pVT)的拟合。

根据 Birch-Murnaghan 状态方程[12]

$$p = (3/2)\,K_0\left[(V_0/V)^7 - (V_0/V)^5\right]\times\{1+(3/4)(K_0'-4)\left[(V_0/V)^2-1\right]\} \quad (1)$$

式中:V_0、K_0、K_0' 分别为零压晶胞体积、零压等温体积模量及其压力导数,对黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)Rocksalt 相的实验结果进行 pV 状态方程拟合(见图 2),将 K_0' 固定为 4,通过拟合得到黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)Rocksalt 相的体弹模量 $K_0=109(4)$ GPa。

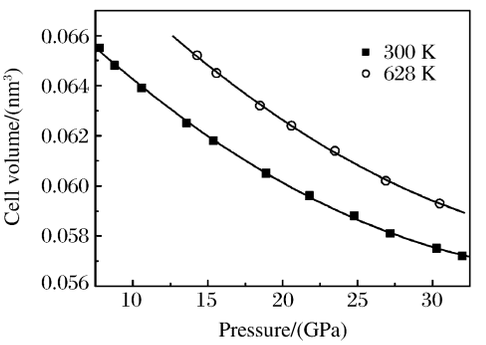


图 2 黄铜矿 Rocksalt 相室温和 628 K 时的 p-V/V_0 图

Fig. 2 Isothermal equation of state for rocksalt structure phase of chalcopyrite at 300 K and 628 K

运用二阶 Birch-Murnaghan 状态方程,并结合温度的影响因素,即 $K_T=K_0+(\partial K/\partial T)_p(T-T_0)$,$V_T=V_0\exp\left[\alpha_0(T-T_0)\right]$,对黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)Rocksalt 相在高温高压下的实验数据进行 pVT 状态方程拟合(图 4),固定 $K_0'=4$,拟合得到黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)Rocksalt 相的体弹模量 $K_0=109(3)$ GPa,体弹模量的温度导数$(\partial K/\partial T)_p=-0.033(4)$ GPa·K^{-1}、热膨胀系数 $\alpha_0=2.0(2)\times10^{-5}$ K^{-1}。

在本次实验的温压范围内,黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)在常温、6.0 GPa 压力时开始由 Chalcopyrite 相向 Rocksalt 相转变,当压力达 7.8 GPa 时,该相变才最终完成。本研究中获得的 Chalcopyrite-Rocksalt 相变压力值与前人的结果非常一致(表 2)。另外,本次实验在最高实验压力(32.0 GPa)时仍然没有发现黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)有进一步的相变发生。

表 2 黄铜矿在不同压力条件下的相变压力值

Table 2 The transition pressure of chalcopyrite at different pressures

Samples	Transition pressure of chalcopyrite/(GPa)	References
$Cu_{1.00}Fe_{1.04}S_{2.01}$	6.5	[3]
$CuFeS_2$	7.0	[4]
$CuFeS_2$	6.3	[5]
$CuFeS_{1.98}$	6.0	This study

到目前为止,还未有关于黄铜矿($CuFeS_2$)Rocksalt 结构相的热弹性参数值的报道。但是 Tinoco 等[4]已经通过 X 射线衍射研究,获得了 $CuGaS_2$ 和 $CuGaSe_2$ 的 Chalcopyrite 结构相和 Rocksalt 结构相的体弹模量值(见表 3),还获得了 $CuFeS_2$ 的 Chalcopyrite 结构相的体弹模量值(表 3)。通过对比可以发现,$CuGaS_2$ 和 $CuGaSe_2$ 两个样品的 Rocksalt 结构相的体弹模量明显都比 Chalcopyrite 结构相的体弹模量值偏大。而本研究中首次获得的黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)Rocksalt 结构相的体弹模量值(109 GPa)也比黄铜矿($CuFeS_2$)Chalcopyrite 结构相的体弹模量值(91 GPa)大,这与 Tinoco 等[4]获得的关于 $CuGaS_2$ 和 $CuGaSe_2$ 两个样品 Rocksalt 结构相的体弹模量比 Chalcopyrite 结构相的体弹模量值偏大的结论是一致的。另外,本研究还拟合获得了黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)Rocksalt 相的体弹模量的温度导数值$(\partial K/\partial T)_p=-0.033(4)$ GPa·K^{-1}和热膨胀系数值 $\alpha_0=2.0(2)\times10^{-5}$ K^{-1}。

表 3　黄铜矿的热弹性参数值

Table 3　The thermoelastic parameters of chalcopyrite

Samples	Phases	K_0/(GPa)	$(\partial K/\partial T)_p$/(GPa·K^{-1})	α_0/(10^{-5} K^{-1})	References
$CuGaS_2$	Chalcopyrite	97	—	—	[4]
	Rocksalt	105	—	—	
$CuGaSe_2$	Chalcopyrite	102	—	—	[4]
	Rocksalt	113	—	—	
$CuFeS_2$	Chalcopyrite	91	—	—	[4]
$CuFeS_{1.98}$	Rocksalt	109	-0.033(4)	2.0(2)	This study

5　结　论

采用金刚石压腔外加温和同步辐射 ADXD 实验方法,在温度、压力直到 628 K、32.0 GPa 条件下研究了天然黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)的相变及热状态方程。实验结果表明,在约 6.0 GPa 时开始出现 Chalcopyrite-Rocksalt 的相变,而在约 7.8 GPa 时相变完成。首次获得了天然黄铜矿($CuFeS_{1.98}$)Rocksalt 相的体弹模量 $K_0=109(3)$ GPa,体弹模量的温度导数$(\partial K/\partial T)_p=-0.033(4)$ GPa·K^{-1}和热膨胀系数 $\alpha_0=2.0(2)\times10^{-5}$ K^{-1}。

References:

[1] Zhou H G,Chen H,Chen D,et al. Electronic structures and optical properties of $CuAlX_2$(X=S,Se,Te) semiconductors with a chalcopyrite structure [J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2011,27(12):2805-2813. (in Chinese)
周和根,陈　虹,陈　懂,等. 黄铜矿型半导体材料 $CuAlX_2$(X=S,Se,Te)的电子结构和光学性质 [J]. 物理化学学报,2011,27(12):2805-2813.

[2] Pang Z L,Zhao A X,Pang T H. Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing:Geology Press,1994:28-30. (in Chinese)
潘兆橹,赵爱醒,潘铁虹. 结晶学及矿物学 [M]. 北京:地质出版社,1994:28-30.

[3] Pitt G D,Vyas M K R. Metal-semiconductor transition in single crystal chalcopyrite ($CuFeS_2$) [J]. Solid State Commun,1974,15(5):899-902.

[4] Tinoco T,Itie J P,Polian A,et al. Combined X-ray absorption and X-ray diffraction studies of $CuGaS_2$, $CuGaSe_2$, $CuFeS_2$ and $CuFeSe_2$ under high pressure [J]. J Phys Ⅳ,1994,4(C9):151-154.

[5] Kobayashi H,Umemura J,Kazekami Y,et al. Pressure-induced amorphization of $CuFeS_2$ studied by ^{57}Fe nuclear resonant inelastic scattering [J]. Phys Rev B,2007,76(13):134108.

[6] Ma Y M,Peng G,Li M,et al. X-ray diffraction investigation of pyrope under pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2008,22(3):305-308. (in Chinese)
马艳梅,彭　刚,李　敏,等. 镁铝石榴子石的高压 X 射线衍射研究 [J]. 高压物理学报,2008,22(3):305-308.

[7] Ma M N,Zhou W G,Liu J,et al. Energy dispersive X-ray powder diffraction of natural enstatite under high pressure conditions [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2007,21(3):279-282. (in Chinese)
马麦宁,周文戈,刘　景,等. 高压下天然顽火辉石能量色散 X 射线粉末衍射研究 [J]. 高压物理学报,2007,21(3):279-282.

[8] Xie H S. Materials Science of the Earth's Interior [M]. Beijing:Science Press,1997:92-96. (in Chinese)
谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京:科学出版社,1997:92-96.

[9] Fan D W,Zhou W G,Wei S Y,et al. A simple external resistance heating diamond anvil cell and its application for synchrotron radiation X-ray diffraction [J]. Rev Sci Instrum,2010,81(5):053903.

[10] Shim S H,Duffy T S,Kenichi T. Equation of state of gold and its application to the phase boundaries near 660 km depth in Earth's mantle [J]. Earth Planet Sc Lett,2002,203(2):729-739.

[11] Holland T J B,Redfern S A T. Unit cell refinement from powder diffraction data:the use of regression diagnostics [J].

Mineral Mag,1997,61(1):65-77.

[12] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. Phys Rev,1947,71(11):809-824.

X-Ray Diffraction Investigation of Chalcopyrite under High Pressure and Temperature

FAN Da-Wei[1], WEI Shu-Yi[1,3], LIU Jing[2], XIE Hong-Sen[1]

(1. *Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang* 550002, *China*;
2. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Science, Beijing* 100049, *China*;
3. *Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: *In situ* angle dispersive X-ray diffraction measurements for a natural chalcopyrite were performed by using heating diamond anvil cell instrument with synchrotron radiation at BSRF up to 32.0 GPa and 628 K. The phase transition of chalcopyrite from chalcopyrite structure to rocksalt structure is around 6.0 GPa. A fit to the high temperature third-order Birch-Murnaghan equation of state yielded an isothermal bulk modulus $K_0=109(3)$ GPa, a temperature derivative of the bulk modulus $(\partial K/\partial T)_p=-0.033(4)$ GPa·K^{-1}, and a thermal expansion coefficient $\alpha_0=2.0(2)\times10^{-5}$ K^{-1} of rocksalt structure phase of chalcopyrite for the first time.

Key words: equation of state; chalcopyrite; high pressure and high temperature; synchrotron radiation

向 审 稿 者 致 谢

2012 年 10 月到 2013 年 10 月,《高压物理学报》承蒙高压物理及其相关学科领域的许多专家帮助,审阅了大量稿件,使本刊得以顺利出版发行。为此,编辑部特向下列各位审稿者致谢!

马桂存	王少龙	王文魁	王永刚	王志军	王秀喜	王官武	王建民	王建涛	王绍青	王 春
王桂吉	王海福	王 翔	毛 捷	文尚刚	文 潮	石 磊	龙 源	卢永刚	卢芳云	宁 成
宁建国	冯楚德	朱品文	刘立斌	刘 伟	刘建军	刘建湖	刘 彦	刘晓旸	刘福生	汤文辉
许大鹏	孙久勋	孙玉利	孙 樯	严传俊	杜建国	杨 扬	杨伯忠	杨英姿	杨 柯	杨维纮
杨瑞金	李 文	李 平	李忠明	李治源	李晓杰	李疏枌	李瑞勇	束小建	吴臣武	谷卓伟
邹 勃	沈 群	宋 力	宋茂双	宋 浦	张本山	张可敏	张先锋	张 旭	张 奇	张学锋
张政军	张爱民	陆 健	陈大年	陈小伟	陈 正	陈 刚	陈 军	范宝春	林玉亮	林明星
欧卓成	罗艾民	罗 欣	金先龙	周文戈	周永胜	周听清	周 霖	庞宝君	庞 磊	房玉军
赵亚溥	赵 铧	郝胜智	胡时胜	胡晓棉	柏劲松	钟 伟	段卓平	俞宇颖	施行觉	施惠基
姜锡权	洪延姬	洪 滔	贺端威	贾光辉	贾宪振	贾 斌	顾晓辉	钱汉明	徐力方	徐 卓
徐流恩	徐 鹏	徐福锴	翁继东	郭长铭	郭学永	郭常新	唐志平	涂宗财	姬广富	黄 方
黄正祥	黄西成	黄晓葛	曹金祥	曹锦轩	章军锋	彭其先	董 刚	蒋 青	蒋建伟	韩永斌
韩 勇	韩增尧	傅 华	傅智敏	焦清介	曾庆梅	楼建锋	虞吉林	解立峰	管公顺	谭大成
谭 华	谭多望	谭柱华	潘功配	戴诚达	鞠 杨					

《高压物理学报》编辑部