

天然铁闪锌矿的热状态方程及相变

蒋 玺^{1,3}, 周文戈¹, 谢鸿森¹, 刘永刚¹, 范大伟^{1,3},
刘 景², 李延春², 罗崇举², 马麦宁³

1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100039;
3. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

摘 要: 利用金刚石压腔及其外加温技术, 对天然铁闪锌矿($Zn_{0.76}Fe_{0.23}S$)进行了高压(17 GPa)同时高温(300~623 K)下的原位能量色散 X 射线衍射实验研究。依据高温高压下获得的 p - V - T 数据进行了 Birch-Murnaghan 状态方程拟合。结果表明, 铁闪锌矿晶体中 Fe 对 Zn 的类质同象替换可能导致其体积模量增大。获得了铁闪锌矿的体积模量的温度导数为 $(\partial K/\partial T)_p = -0.044(23)$ GPa/K。

关 键 词: 铁闪锌矿; 高温高压; 同步辐射 X 衍射; 类质同象; 状态方程

闪锌矿(ZnS)在室温下约 15 GPa 时发生 B3-B1 相变^[1~4]。Fe 取代 Zn 是天然闪锌矿晶体中重要的类质同象替换, 称为铁闪锌矿。前人通过不同比例的 $Zn_{1-x}Fe_xS$ 固溶体研究证明了 Fe 对 Zn 的类质同象替换将使晶体的物理性质发生明显变化^[5~7]。然而有关铁闪锌矿在高压(尤其是同时高温)下的结构研究报道较少, 使对高温高压下铁闪锌矿晶体中 Fe 含量与晶体物理性质的关系也知之甚少。本次实验利用高温高压下的原位 X 衍射测量, 研究铁闪锌矿在高温高压下的相变和状态方程, 以期了解高温高压下闪锌矿晶体中 Fe 对 Zn 的类质同象替换对晶体物理性质的影响。

1 样品和实验方法

铁闪锌矿样品采自云南个旧锡矿老厂矿田。根据电子探针分析结果计算出的样品晶体化学式为: $(Zn_{0.759} Fe_{0.233} Mn_{0.009} Cd_{0.006} Ga_{0.006} In_{0.003} Ge_{0.002} Tl_{0.002})_{1.02}S$ 。

高温高压同步辐射衍射实验在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射国家实验室(BSRF)高压

实验站完成。高压设备为金刚石对顶砧压腔(DAC)。压标物质为 Au, 传压介质用 4:4:1 的甲醇乙醇水。实验采用外加温技术, 温度控制误差 $\pm 2^\circ C$ 。采用能量色散 X 射线衍射技术(EDXD)。根据 Au 的状态方程来标定实验压力^[8]。从铁闪锌矿的 X 衍射图谱获得样品和压标物质特征峰对应的能量(E_{hkl})。由能量色散公式: $E_{hkl} \times d_{hkl} = 6.199/\sin\theta$, 计算相应的面网间距 d_{hkl} 。利用 Unitcell 程序^[9]算晶胞参数。

2 状态方程与相变

2.1 状态方程

根据三阶 Birch-Murnaghan 状态方程, 即:

$$p = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 - \frac{3}{4}(4 - K'_0) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\},$$

假设 $K'_0 = 4$, 拟合出天然铁闪锌矿室温下的 $V_0 = 158.25(31) \text{ nm}^3$, $K_0 = 85(3) \text{ GPa}$ 。

对实验获得的高温数据, 通过两种方法进行拟合: (1) 根据 Birch-Murnaghan 状态方程的高温形

收稿日期: 2006-04-21 收到

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2005CB724400); 国家自然科学基金资助项目(10299040); 中国科学院知识创新工程重要方向项目资助(KJCX2-SW-N20)

第一作者简介: 蒋玺(1977-), 男, 博士研究生, 从事地球深部物质研究。

式,对全部数据进行 p - V - T 状态方程拟合;(2)分别对实验各温度间隔等温线上的 p - V 关系,进行 p - V 状态方程拟合。

(1)假设在实验温度范围内样品的体积模量 K 与温度呈线性关系,即:

$$K_T = K_0 + \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_P (T - T_0).$$

同时,温度对样品晶胞体积的影响可表示为:

$$V_T = V_0 \left[\exp\left(\int_{300}^T \alpha(T) dT\right) \right].$$

依据热膨胀率的关系式 $\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1(T)$,假设 $\alpha_1 = 0$ 、 $K'_0 = 4$ 且与温度无关。拟合得出 $V_0 = 0.15829(30) \text{ nm}^3$ 、 $K_0 = 86(3) \text{ GPa}$ 、 $\alpha_0 = 0.79(16) \times 10^{-4} / \text{K}$ 、 $(\partial K / \partial T)_P = -0.044(23) \text{ GPa/K}$ 。

(2)利用与室温时相同的方法,将高温数据在各自的等温线上进行 p - V 拟合,获得不同等温线上的 K_{T_0} 和 V_{T_0} ,同样,根据这些 K_{T_0} 和 V_{T_0} ,获得实验温度压力范围内天然闪锌矿的热膨胀数据: $\alpha_0 = 0.73 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 、 $(\partial K / \partial T)_P = -0.034 \text{ GPa/K}$ 。

两种方法的拟合结果有较好的一致性。相比于闪锌矿,实验拟合得的铁闪锌矿 K_0 较高,这与铁闪锌矿中 Fe^{2+} 对 Zn^{2+} 的类质同象替换有关^[12]。研究证明,闪锌矿晶体中 Fe^{2+} 对 Zn^{2+} 的类质同象替换将增大晶体的晶胞体积^[6,7]。此次实验拟合的铁闪锌矿 V_0 稍大于闪锌矿。实验结果热膨胀率也明显大于闪锌矿 ($0.28 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)^[10]。但是,Urakawa^[11]的研究证明在压力范围 $0 \sim 20 \text{ GPa}$ 时,随实验温度升高,陨硫铁晶体将相变为 FeS IV 相和 FeS V 相,而他们的热膨胀率 α 分别高达 $0.716 \times 10^{-4} + 0.608 \times 10^{-7} T$ (FeS IV) 和 1.042×10^{-4} (FeS V)。所以可以认为铁闪锌矿晶体中 Fe 对 Zn 的类质同象替换会使晶体的热膨胀率变大。

2.2 相变

闪锌矿的常温高压实验,样品在 8 GPa 开始发生 B3-B1 相变,B3 相和 B1 相共存直到 13 GPa 后相变完成^[3]。本次实验也显示了一个渐变的相变过程。 373 K 下天然铁闪锌矿在压力约为 9 GPa 时,开始出现 B1 相的特征峰,随着实验压力的升高,在室温和 15.1 GPa 时完成 B3-B1 的相变。同时,随实验温度的升高,铁闪锌矿的相变压力逐渐降低。根据高温高压下铁闪锌矿的 X 衍射图谱,估算出样

品在实验温度范围内 B3-B1 相边界的上界为: $p_{\text{upper}} (\text{GPa}) = 15.50 - 0.016T(^\circ\text{C})$,下界为 $p_{\text{lower}} (\text{GPa}) = 9.94 - 0.012T(^\circ\text{C})$ 。虽然关于闪锌矿在高压同时高温条件下的相变研究报道较少,但根据本次实验中铁闪锌矿在高温高压下的相变,可推测闪锌矿在高压下的相变压力将随实验温度的升高而降低,所以在利用 ZnS 相变标定高压装置的实验压力时,必须考虑 ZnS 的渐变情况及温度对其相变的影响。

3 结 论

通过高温高压下同步辐射 X 射线衍射实验,在 $300 \sim 623 \text{ K}$ 、压力达 17 GPa 下研究了天然铁闪锌矿的相变及 p - V - T 状态方程。结果表明,室温 $9 \sim 15 \text{ GPa}$ 条件下,样品发生 B3-B1 相变。随温度的升高,样品的相变压力降低,在 $300 \sim 573 \text{ K}$ 铁闪锌矿 B3-B1 相变过渡边界的上界为 $p_{\text{upper}} (\text{GPa}) = 15.50 - 0.016T(^\circ\text{C})$,下界 $p_{\text{lower}} (\text{GPa}) = 9.94 - 0.012T(^\circ\text{C})$ 。通过两种形式(对全部数据进行 p - V - T 拟合和单独等温线上的数据进行 p - V 拟合)的 Birch-Murnaghan 状态方程分析,得出较为一致的结果。实验得出的 V_0 和 K_0 大于纯闪锌矿的实验值,这与天然铁闪锌矿样品 Fe 对 Zn 的类质同象替换有关。实验得到的铁闪锌矿热膨胀率 α_0 比闪锌矿大,可能与 FeS 在高温高压下具有高的热膨胀率有关。同时,研究首次得到了天然铁闪锌矿体积模量的温度导数为 $(\partial K / \partial T)_P = -0.044(23) \text{ GPa} \cdot \text{K}^{-1}$,表明随实验温度的升高铁闪锌矿的压缩性逐渐增大。

参考文献:

- [1] Jiang J Z, Gerward L, Frost D, Secco R, Peyronneau J, Olsen J S. Grain-size effect on pressure-induced semiconductor-to-metal transition in ZnS [J]. J. Appl. Phys., 1999, 86: 6608-6610.
- [2] Qadri S B, Skelton E F, Dinsmore A D, Hu J Z, Kin W J, Nelson C, Ratna B R. The effect of particle size on the structural transition in zinc sulfide [J]. J. Appl. Phys., 2001, 89: 115-119.
- [3] Desgreniers S, Beaulieu L, Lepage I. Pressure-induced structural changes in ZnS [J]. Phys. Rev., (B), 2000, 61: 8726-

- 8733.
- [4] Uchino M, Mashimo T, Kodama M, Kobayashi T, Takasawa E, Sekine T, Noguchi Y, Hikosaka H, Fukuoka K, Syono Y, Kondo T, Yagi T. Phase transition and EOS of zinc sulfide (ZnS) under shock and static compression up to 135 GPa [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, 60 : 827.
- [5] Benedetto F D, Andreozzi G B, Bernardini G. P. Short-range order of Fe²⁺ in sphalerite by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 2005, 32 : 339—348.
- [6] Lepetit P, Bente K, Doering T, Luckhaus S, Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 2003, 30 : 185—191.
- [7] Barton Jr P B, Toulmin III P. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system [J]. *Econ. Geol.*, 1966, 61: 815—849.
- [8] Anderson O L, Isaak D G, Yamamoto S, Anharmonicity and the equation of state for gold [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, 65: 1534—1543.
- [9] Holland T J B, Redfern S A T. Unit cell refinement from powder diffraction data: The use of regression diagnostics [J]. *Mineralogical Magazine*, 1997, 61: 65—77.
- [10] Fei Y W. Thermal expansion [A]. Ahrens T J, ed. *Mineral physics and crystallography: A handbook of physical constants* [C]. AGU, Washington D C, 1995. 29—40.
- [11] Urakawa S, Someya K, Terasaki H, Katsura T, Yokoshi S, Funakoshi K, Utsumi W, Katayama Y, Sueda Y, Irifune T. Phase relationships and equation of state for FeS at high pressures and temperatures and implications for the internal structure of Mars [J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2004, 143—144: 469—479.
- [12] Knittle E. Static compression measurements of equation of state [A]. Ahrens T J, ed. *Mineral physics and crystallography: A handbook of physical constants* [C]. AGU, Washington D C, 1995. 98—145.