

锗 dc 到 β -Sn 结构的压致相变动力学研究

王碧涵, 林传龙, 刘旭强, 杨文革

(北京高压科学研究中心, 上海 201203)

HPSTAR
1589-2022

摘要: 室温常压下锗是一种具有高载流子迁移率和窄带隙的半导体材料。在高压下, 锗具有多种与硅相似的晶相, 其有趣的高压行为如压致金属化和超导电性转变引起了高压研究领域的广泛关注。然而, 其核心的高压相变动力学机制却鲜有深入研究。利用先进同步辐射光源的高通量 X 射线衍射结构诊断手段, 结合基于金刚石压砧的快速动态压缩技术, 研究了锗在高压相变过程中的结构演化机理。采用气膜与压电陶瓷相结合的快速加载方法, 实现了数十太帕每秒的压缩速率。采用第三代同步辐射高通量粉光 X 射线衍射技术, 实现了数十微秒时间分辨的结构解析。在相变过程中, 新旧相中不同晶面的衍射强度变化存在一定的先后顺序, 证实了锗的半导体相(金刚石立方结构)到金属相(β -Sn 结构)的转变是位移型相变。此外, 通过与静态压缩 X 射线衍射数据的对比, 证实了在此相变过程中不同晶面消失/出现存在先后顺序的行为只能通过动态压缩和动态探测手段观察。

关键词: 高压; 相变动力学; 位移型相变; 快速压缩; 时间分辨 X 射线衍射

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

碳族(IV A)元素在高压下具有复杂的稳态及亚稳态结构, 表现出优异的光学和电学性质^[1], 甚至可以通过掺杂实现超导转变^[2], 因而不断吸引着人们持续研究其丰富的高压同素异形体^[3]。此外, IV A 族中不同元素的高压相变序列具有相似性, 例如: 锗(Ge)和硅(Si)具有多个相似晶相, 是研究相变结构演化等基本物理问题的优良载体。具体而言, 高压下锗的金刚石立方结构(diamond cubic, dc, 空间群 $Fd\bar{3}m$) 在 12 GPa 左右经历一级相变至金属 β -Sn 相(空间群 $I4_1/amd$), 然后在更高压强下相继转变为正交 $Imma$ 相、简单六方密排相(空间群 $P6/mmm$)、正交 $Cmca$ 相和螺旋六方密排相(空间群 $P6_3/mmc$)^[4-6]。其中 dc 相向 β -Sn 相的转变作为第 1 个高压相变已通过静态压缩电学测量^[7]、光谱^[8-9]、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)^[6, 10-13]、冲击波电学测量^[14]、自由表面速度测量^[15]、同步辐射 XRD^[16-17]、带隙坍塌计算^[18]和朗道对称群理论^[19]等多种实验和理论方法开展了大量研究。

尽管人们已广泛研究了 dc 到 β -Sn 相的结构转变及相应的光学、电学性质变化, 但是对其相变动力学机制却知之甚少。朗道对称群理论研究^[19]指出, 该相变是一种多步位移型相变, 可以通过立方晶胞沿 [100] 和 [010] 方向的拉伸和沿 [001] 方向的坍塌来实现。虽然相变前后原子之间的拓扑构型没有改变, 但是近邻原子间距和外层电子云的重新组排使电输运性能发生从半导体到金属的转变。由于缺乏诊断结构演化的时间分辨技术, 此相变动力学过程尚未在实验中得到验证, 尤其是其位移型特征。最近 Renganathan 等^[17]利用纳秒时间分辨 XRD 测量了 Ge 在冲击压缩过程中的结构转变, 但主要关注冲击压缩过程中的熔化和再结晶以及卸载波的释放, 未探讨更加精细的固-固结构相变。Haberl 等^[20]则利用较低压缩速率(吉帕每秒)的动态加载金刚石对顶砧(dynamic diamond anvil cell, dDAC)和毫秒时间分辨 XRD 研究了 β -Sn 结构的 Ge 在卸压过程中产生的亚稳态结构, 而吉帕每秒的压缩速率和毫秒的

* 收稿日期: 2021-10-22; 修回日期: 2021-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(U1930401, 51527801, 51772184, 11974033); 科学挑战计划(TZ2016001)

作者简介: 王碧涵(1993—), 女, 博士, 主要从事高压相变动力学研究. E-mail: bihan.wang@hpstar.ac.cn

通信作者: 杨文革(1968—), 男, 博士, 研究员, 主要从事材料高压结构与物性研究. E-mail: yanggw@hpstar.ac.cn

时间分辨不足以研究该压致相变的动力学过程。

值得注意的是, dc 向 β -Sn 的相变动力学过程对于 IV A 族元素高压相变研究具有启发意义。该相变普遍存在于 IV A 族元素高压相变序列中, Sn^[21] 和 Si^[7] 也有这种转变。Sn 的该相变发生在较低的压强点 0.9 GPa, 而且需要在低温环境实现。而 Si 的高压相变序列相较于 Ge 更加密集, 除了在 11.7 GPa 由 dc 转变为 β -Sn 相, 紧接着在 13.2 GPa 由 β -Sn 相变为 *Imma* 相, 在 15.4 GPa 转变为 *P6/mmm* 相^[3]。研究相变动力学时, 要求较宽的压缩区间来匹配特定的压缩速率以及相应的时间分辨结构诊断。相较于 Si 存在极化 3d 电子, Ge 的高压相变序列更加稀疏: Ge 的 dc 相在 12 GPa 左右转变为 β -Sn 相后, 直至 75 GPa 左右才发生下一结构相变。相较于 Sn 很低的相变压力 (0.9 GPa)、Si 的密集相变序列, Ge 更便于设计合适的压缩速率, 为此本研究选择 Ge 作为研究对象, 探究 dc 相到 β -Sn 相的相变动力学过程。

近期本课题组通过改进 dDAC 高压加载方式, 获得了高达几十太帕每秒的压缩速率, 并在美国阿贡国家实验室先进光子源 (APS) 原位 XRD 线站 32ID-B 开发了一套数十微秒时间分辨 XRD 装置, 同类型装置已被用于研究与压缩速率相关的 Si 的亚稳相^[22], 证实了该动态压缩时间分辨诊断装置可以很好地研究位移型相变动力学过程。本研究将利用该装置探究 Ge 从 dc 向 β -Sn 的相变动力学过程。

1 实 验

为了研究 Ge 在高压下从 dc 相向 β -Sn 相的相变过程, 分别开展了静态压缩和动态压缩实验。静态加载由金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 装置实现; 动态加载实验装置 dDAC 是在静态加载装置的基础上, 对 DAC 增设了压电陶瓷和气膜控制器。动态加载实验需要具有较高时间分辨的结构诊断技术, 其 XRD 数据动态采集装置与静态加载实验有较大差异, 主要体现在入射 X 射线源和探测系统。

1.1 静态压缩实验

静态加载测试是动态加载测试的对比性实验。将硅油、红宝石球和粉晶 Ge 样品装入对称型 DAC 中, 其中: 硅油作为传压介质为样品提供准静水压环境^[23]; 红宝石球作为压标, 利用其荧光峰 R_1 标定压腔内的压强^[24]。静高压 XRD 测量在上海同步辐射装置 (SSRF) 15U1 线站完成, 使用能量为 20 keV 的单色 X 射线 ($\Delta E/E \approx 2 \times 10^{-4}$), 光斑由 K-B 镜聚焦至约 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ (半高全宽), 面阵探测器为 MAR165 CCD。为了得到信噪比足够高的衍射数据, 每个压强点曝光数十秒。压强步长约为 0.15 GPa, 压强范围为 9.28~14.01 GPa, 共 19 个压强点。采集到的静高压 XRD 图像通过软件 Dioptas 积分成曲线, 积分时的仪器参数, 如样品到探测器的距离、旋转角度、偏转角度、像素点尺寸、中心坐标等, 通过实验前采集的标样 CeO_2 的 XRD 谱标定。使用 GSAS 对积分后的部分数据进行 Rietveld 精修分析, 从而得到该压力下 Ge 的晶胞参数和体积。

1.2 动态压缩实验

1.2.1 样品和压强控制

在 DAC 压腔中装入多晶 Ge、红宝石球、Au 粉, 传压介质同样选用硅油。如图 1 所示, 在 DAC 一侧使用压电陶瓷系统, 压电陶瓷预加 1 kV 电压, 使其处于伸长状态, 旋转顶丝, 调节压电陶瓷的承受力; 另一侧使用气膜加压系统, 将样品腔内的压强缓慢升至约 8 GPa, 在此期间, 使用在线红宝石标压系统同步监测压腔内的压强^[24]。快速切断压电陶瓷的电源, 压电陶瓷迅速缩短, 释放所承受的力, 在短时间内样品腔内的压强迅速从 8 GPa 增加到约 18 GPa。根据垫片材料、厚度和预压压强的不同, 可以实现几十太帕每秒范围内不同

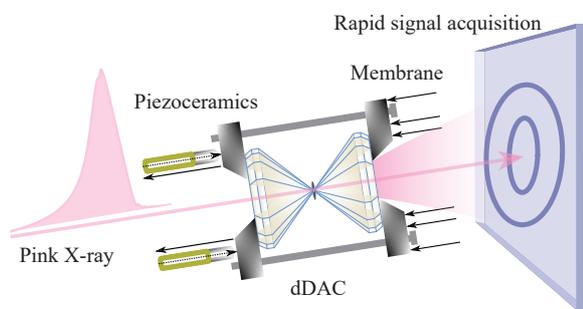


图 1 动态压缩实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for dynamic compression

的压缩速率, 本实验的压缩速率 $k=11.2$ TPa/s。逐帧分析与样品混合在一起的金粉 Au (111) 晶面衍射峰的峰位变化, 比对其状态方程 (equation of state, EOS), 以标定动态加载过程中的压强。Au 在动态压缩中的响应灵敏, 可以给出较准确的标压数据^[25]。

1.2.2 快速诊断系统及数据分析

快速诊断系统^[26] 包括 3 个部分: 将衍射 X 射线转换为可见光的闪烁体 ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$, 约 $300\ \mu\text{m}$ 厚)、放大光信号的图像增强器、以高帧率和短曝光时间来记录衍射数据的高速光学照相机。在本实验中, XRD 的采集帧率为 $40\ \text{kHz}$, 单帧曝光时间为 $25\ \mu\text{s}$, 包含两帧间 $2\ \mu\text{s}$ 的存贮时间。另外, 采集了样品动态加载前 50 帧以及动态加载结束后的 20 帧, 用来校准仪器参数, 并确定动态加载完成后的结果。本时间分辨结构诊断实验在 APS 的 32ID-B 束线上完成。为了提高波荡器的一次谐波 X 射线能量和光通量, 使用周期为 $1.8\ \text{cm}$ 的波荡器产生的粉光 X 射线作为入射光源。如图 1 所示, X 射线的特征能量为 $23.7\ \text{keV}$ (波长为 $0.523\ \text{\AA}$), 样品处的光通量约为 $9.43 \times 10^{15}\ \text{ph/s}$, 一次谐波的能量宽度范围 (粉光) 内的全部光通量 (flux) 较常规 Si (111) 单色器的出射光通量高 4 个数量级, 从而满足数十微秒级时间分辨率对束流强度的要求, 保证了该时间尺度下的衍射图谱具有较高的信噪比。入射光通过一对 K-B 镜聚焦到样品上, 光斑尺寸为 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ (半高全宽)^[27]。延迟发生器依次触发 X 射线快门、压电陶瓷开关和高速光学照相机。

粉光的非对称峰型和较宽的带宽导致衍射峰非对称及宽化, 为此, 采用该线站为粉光衍射专门设计的数据分析程序 HiSPoD 提取衍射峰位信息^[27]。利用 Au (111) 在不同时刻下的衍射峰位及已知的状态方程, 得到动态压缩实验中压强 (p) 与时间 (t) 的关系曲线。

2 数据分析

2.1 静高压下 Ge 的 XRD 谱

图 2 为静高压下 Ge 从 dc 相到 β -Sn 相的原位 XRD 积分曲线, 其中: 红色部分为 dc 相, 稳定存在于 $10.30\ \text{GPa}$ 以下; 蓝色部分为 β -Sn 相, 稳定存在于 $13.75\ \text{GPa}$ 以上; 灰色部分为 dc 和 β -Sn 相两相共存区, 共存压强区间约为 $3\ \text{GPa}$ 。选取 $10.75\ \text{GPa}$ 下的衍射数据进行精修处理, 从共存相中分析 dc 相到 β -Sn 相的晶胞参数 (a 、 c) 和晶胞体积 (V), 见表 1, 得到在该压强点下两相之间的体积坍塌比 ($(V_{\text{dc}} - V_{\beta})/V_{\text{dc}}$) 为 18.2% , 与 Menoni 等^[28] 的结论一致。从 dc 相到 β -Sn 相的体积坍塌非常大, 使得该相变很容易被理解为一级相变。观察图 2 可以发现: 当生成 β -Sn 相时, β -Sn 相所有可探测的衍射峰一起出现; 当 dc 相消失时, dc 相所有可探测的衍射峰一起消失; 共存区间则包含了 dc 相和 β -Sn 相所有可探测的衍射峰, 新旧相各衍射晶面信号的出现不存在时间差。对于从 dc 相

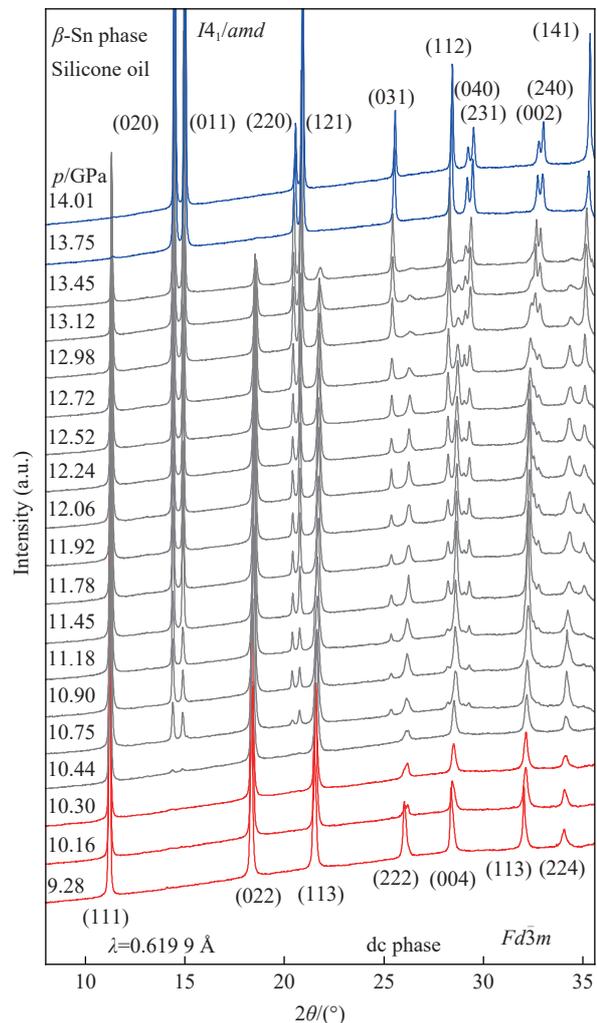


图 2 静高压下 Ge 从 dc 到 β -Sn 相变过程的原位单色 XRD 积分曲线 (图中标注了不同衍射峰对应的晶面指数, 以及所用 X 射线的波长 λ 、晶相和所属对称群)

Fig. 2 *In-situ* monochromatic XRD integral curves of the phase transition of Ge from dc phase to β -Sn phase under static high pressure (The figure shows the crystal plane index corresponding to diffraction peaks, the wavelength (λ) of the X-ray used, the crystal phase and the symmetry group.)

到 β -Sn相的相变过程, 静态压缩实验用于研究相变平衡态, 无法反映相变的动力学过程, 因此所探测的衍射信息均反映特定压强条件下演化完成后的结构信息。本研究中, 静高压下的 XRD 数据作为动态加载实验的参考, 通过对比静、动态压缩实验中 XRD 数据演化的不同, 提取相变过程中有效的动力学信息。

表 1 静态压缩下 10.75 GPa 时 Ge 的晶胞参数

Table 1 Unit cell parameters of Ge under static compression at 10.75 GPa

Method	Medium	Phase	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$(V_{dc}-V_{\beta})/V_{dc}$
Present experiment	Silicone oil	dc phase	5.4692±0.0003		20.450±0.002	0.182±0.001
		β -Sn	4.9496±0.0008	2.7322±0.0007	16.735±0.005	(10.75 GPa)
Other experiment ^[28]	Methanol-ethanol mixture (methanol : ethanol=4 : 1)					0.189±0.007 (10.60 GPa)

2.2 动态加载下 Ge 的 XRD 谱

动态加载之前及加载完毕后 Ge 的 XRD 谱如图 3 所示。图 3(a) 为动态加载前 Ge 的衍射图谱, 压强 10 GPa, 结构为 dc 相, 其中标出了 dc 相及标压样品 Au 的衍射环, 白色虚线标记的弧线为 Ge dc 相的 (111)、(022) 和 (113) 晶面衍射信号, 黄色虚线标记的弧线为 Au 的 (111) 和 (002) 晶面衍射信号。衍射环有较明显的亮点, 这是因为所用的多晶 Ge 样品的晶粒较大。衍射环和明亮的衍射斑点不是均匀对称的圆弧或圆点, 而是在衍射角度方向上 (2θ 增大方向) 呈拉伸状, 产生该现象的原因是粉光 X 射线的带宽较宽, 且能谱分布不对称, 而衍射斑点的形状分布与 X 射线的能谱分布相对应^[27]。图 3(b) 是与图 3(a)

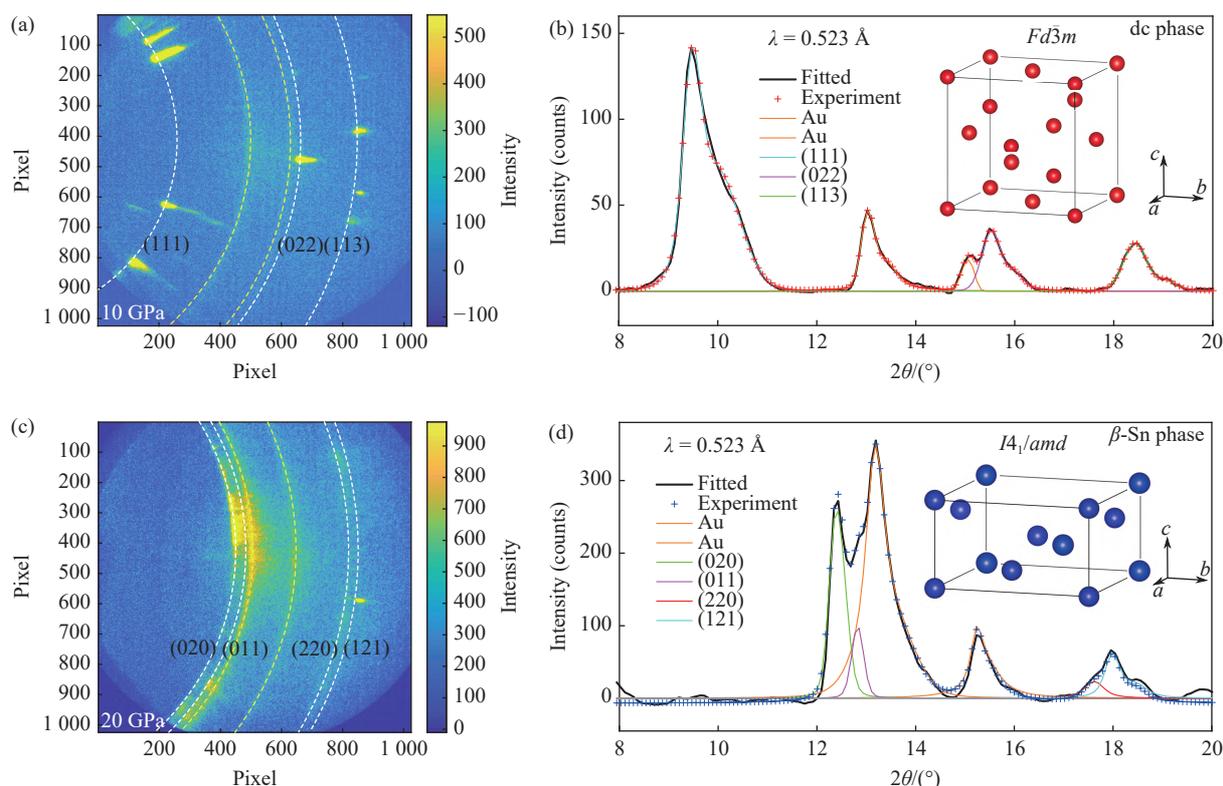


图 3 动态压缩前后的粉光 XRD 谱((a) 和 (c) 分别为 Ge 多晶压缩前、后的 XRD 谱, 对应的晶面用虚线圆弧标记, 并用黑色字符标出, 明亮的衍射斑点来自样品中的大尺寸晶粒; (b) 和 (d) 为对应的衍射积分图)

Fig. 3 Pink-beam XRD patterns before and after dynamic compression ((a) and (c) are the XRD patterns of Ge polycrystals before and after compression, respectively. The corresponding crystal planes are marked with dashed arcs and black labels. The bright diffraction spots come from large-sized crystal grains in the sample. (b) and (d) are the corresponding diffraction integral patterns.)

对应的衍射环积分曲线, 可见, 积分后的衍射峰也不对称, 同样与 X 射线的能谱分布相对应。图 3(c) 是动态压缩后 20 GPa 时 Ge 的衍射图谱, 显示为 β -Sn 相。衍射图中, 黄色虚线是 Au 的 (111) 和 (002) 衍射环信号, 白色虚线为 Ge 的 β -Sn 相的 (020)、(011)、(220) 和 (121) 衍射环信号。此时衍射环信号为强度较均匀的圆弧, 这是动态加载后粗晶粒 Ge 样品相变出现的晶粒细化现象。在衍射角方向上衍射环仍呈拉伸状, 有一定的宽度, 其原因也是粉光 X 射线不是单色光, 衍射环宽度及形状分布与 X 射线的能谱分布相对应。图 3(d) 是与图 3(c) 对应的衍射环积分曲线, 积分后的衍射峰也不对称, 与 X 射线的能谱分布相对应。考虑到衍射峰分布比较特殊, 拟合衍射峰时不能使用单一的对称峰型函数。为此, 本研究除了采用粉光专用数据分析程序 HiSPoD 进行积分得到积分曲线外, 还使用两个 Voigt 峰拟合每个衍射峰, 最终得到准确的峰位和峰面积信息。如图 3(b) 和图 3(d) 所示, 两个 Voigt 峰可近似描述这种非对称峰型。

动态加载 XRD 谱如图 4(a) 所示, 它直观地展示了 dc 到 β -Sn 相转变期间不同晶面衍射峰的衍射强度随时间的演变。可以看到, 在该时间序列中, dc 相晶面衍射峰的消失以及 β -Sn 相晶面衍射峰的出现存在先后顺序, 这与静态压缩实验中的 XRD 变化(图 2)完全不同, 反映了一定的相变动力学信息。图 4(a) 为衍射强度随时间堆叠的变化图, 蓝色为背景信号强度, 黄色为衍射信号强度, 两相的衍射晶面已在图中标出。图 4(b) 为对应的动态加载压强与时间的关系, 可见本实验的压缩速率 $k=11.2$ TPa/s。从图 4(a) 中可以看出, 随着时间增加, dc 相各峰位向高衍射角移动, (111) 晶面衍射峰在接近 500 μ s 时消失, 然后依次是 (022) 和 (113) 晶面衍射峰。 β -Sn 相的 (220) 和 (121) 晶面衍射峰先出现, 但是由于两个峰的峰位接近, 且粉光衍射导致峰宽较大, 因此无法将两个衍射峰分开; 随后 (020) 和 (011) 晶面衍射峰出现, 也由于同样的原因不能分辨开。两相的衍射峰消失和出现的时间均存在一定的差异。

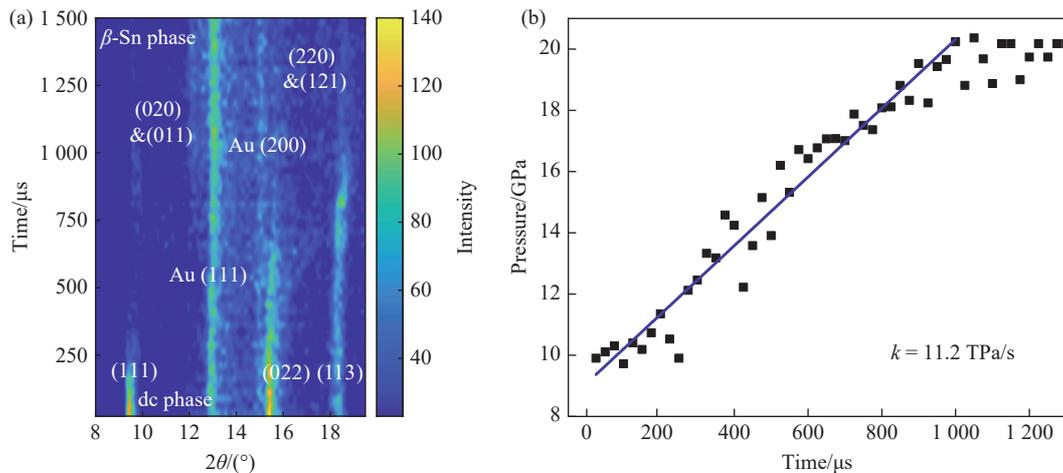


图 4 动态加载过程中 Ge 的 XRD 谱以及压力随时间的变化: (a) 动态 XRD 的时间堆叠图, (b) 压力与时间的关系

Fig. 4 XRD patterns of Ge during dynamic compression and the relationship between pressure and time:

(a) the time-stacked diagram of dynamic XRD patterns; (b) the relationship between pressure and time

2.3 动态加载下 Ge 的相变过程

为了精细化图 4 展现出的晶面消失及出现的先后顺序, 将动态加载下时间分辨 XRD 进行积分, 图 5(a) 显示了前 60 帧中部分积分曲线, 并用不同颜色的粗指示线标出高、低压相以及 Au 的 (111) 和 (200) 晶面衍射峰的大概位置, 其颜色与图 5(b) 中各峰颜色对应。按照图 3(b) 和图 3(d) 所示的拟合方法, 拟合每个衍射峰的面积并分别归一, 得到不同晶面衍射峰强度随时间的演化关系, 如图 5(b) 所示。结合图 4 和图 5 可以得到: 随着压强的增加, 即时间的演化, dc 相的 (111) 晶面衍射峰强度在约 200 μ s 时骤减约 60%, 然后持续一段时间, 在约 400 μ s 时, 继续减弱, 并在约 475 μ s 后完全消失; dc 相的 (022) 晶面衍射峰强度在约 275 μ s 时开始逐步减弱, 在约 825 μ s 后完全消失; dc 相的 (113) 晶面衍射峰强度在约 575 μ s 时开始逐步减弱, 在约 975 μ s 后完全消失。由此可以得到结论: dc 相的 (111) 晶面衍射

峰强度最先开始减弱直至消失,接着是 (022) 晶面,最后是 (113) 晶面。在 β -Sn 相中, (220) 和 (121) 晶面衍射峰在约 500 μs 时开始出现,但是强度较弱,800 μs 以后强度逐渐增大, (020) 和 (011) 晶面衍射峰在约 725 μs 时出现,强度持续增加,即 (220) 和 (121) 晶面先出现, (020) 和 (011) 晶面后出现。

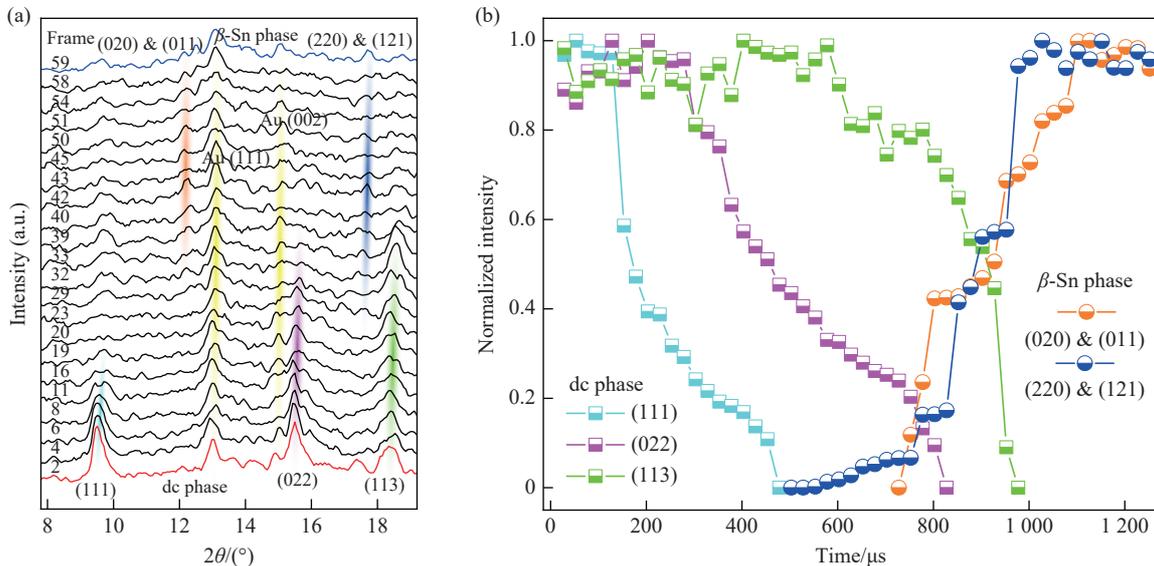


图 5 (a) 动高压下 Ge 从 dc 到 β -Sn 相变过程的原位粉光 XRD 积分曲线, (b) 动态加载过程中 Ge 的 dc 相和 β -Sn 相的不同晶面衍射峰归一化强度随时间的变化

Fig. 5 (a) *In-situ* pink-beam XRD integral curve of the Ge phase transition from dc phase to β -Sn phase under dynamic compression; (b) the normalized intensity of the diffraction peaks of Ge in the dc phase and β -Sn phase during dynamic compression changes with time

从 dc 到 β -Sn 相的相变过程中,晶胞体积塌缩了约 18%,容易被理解为一二级相变,但是从对称群角度分析,dc 到 β -Sn 相的相变是由多步位移组成的,具备铁弹性相变特征^[19],可能表现为立方晶胞沿 [100] 和 [010] 方向的拉伸以及沿 [001] 方向的压缩。本研究中的动态加载实验数据充分地展现了 dc 到 β -Sn 相这一位移型相变特征,两相相变时晶面消失和出现存在先后顺序,然而具体的原子位移路径需要进一步的理论计算分析和实验验证。

3 结 论

搭建了一套压缩速率高达几十太帕每秒动态压缩、微秒时间分辨结构诊断的 dDAC-粉光 XRD 技术,并开发了对应的数据分析方法。动态压缩装置为复合型 dDAC,结合了气膜和压电陶瓷两种加载方法。该时间分辨 XRD 诊断装置利用了 APS 粉光高通量 XRD 技术,结合闪烁体、图像信号增强器和高重频光学相机,实现了数十微秒时间分辨的 XRD 结构诊断。基于该装置,开展了半导体 Ge 的动态压缩实验,压缩速率为 11.2 TPa/s,结构诊断时间分辨为 25 μs ,探讨了 Ge 由 dc 结构向 β -Sn 结构的相变动力学过程。结果表明,相变时低、高压相晶面消失和出现存在一定的先后顺序,展现出位移型相变的特征,说明该相变不是单纯的一级相变,结合静态加载 XRD 实验,获得了相变平衡态下的结构变化行为。通过对比动、静态压缩实验数据,证实了本研究发展的 dDAC-粉光 XRD 技术具备研究相变动力学的的能力。

本研究的动态压缩实验在 APS 32ID-B 线站完成,静态压缩实验在上海光源 (SSRF) 15U1 线站上完成,感谢 SSRF 15U1 线站科学家张丽丽博士和杨科博士的帮助!

参考文献:

- [1] MALONE B D, SAU J D, COHEN M L. *Ab initio* study of the optical properties of Si-VII [J]. Physical Review B, 2008, 78(16): 161202.
- [2] CHEN X J, ZHANG C, MENG Y, et al. β -tin \rightarrow Imma \rightarrow sh phase transitions of germanium [J]. Physical Review Letters, 2011, 106(13): 135502.
- [3] MUJICA A, RUBIO A, MUNOZ A, et al. High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds [J]. Reviews of Modern Physics, 2003, 75(3): 863–912.
- [4] JAMIESON J C. Crystal structures at high pressures of metallic modifications of silicon and germanium [J]. Science, 1963, 139(3556): 762–764.
- [5] VOHRA Y K, BRISTER K E, DESGRENIERS S, et al. Phase-transition studies of germanium to 1.25 Mbar [J]. Physical Review Letters, 1986, 56(18): 1944–1947.
- [6] NELMES R J, LIU H, BELMONTE S A, et al. Imma phase of germanium at ~ 80 GPa [J]. Physical Review B, 1996, 53(6): R2907–R2909.
- [7] MINOMURA S, DRICKAMER H G. Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some III-V compounds [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1962, 23(5): 451–456.
- [8] WELBER B. Optical microspectroscopic system for use with a diamond anvil high pressure cell to 200 kilobar [J]. Review of Scientific Instruments, 1976, 47(2): 183–186.
- [9] WELBER B, CARDONA M, TSAY Y F, et al. Effect of hydrostatic pressure on the direct absorption edge of germanium [J]. Physical Review B, 1977, 15(2): 875–879.
- [10] WERNER A, SANJURJO J A, CARDONA M. X-rays investigation of the $\alpha\rightarrow\beta$ phase transition in the $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ solid solutions at high pressure [J]. Solid State Communications, 1982, 44(2): 155–158.
- [11] BAUBLITZ JR M, RUOFF A L. X-ray diffraction from high pressure Ge using synchrotron radiation [J]. Journal of Applied Physics, 1982, 53(8): 5669–5671.
- [12] QADRI S B, SKELTON E F, WEBB A W. High pressure studies of Ge using synchrotron radiation [J]. Journal of Applied Physics, 1983, 54(6): 3609–3611.
- [13] OLIJNYK H, SIKKA S K, HOLZAPFEL W B. Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa [J]. Physics Letters A, 1984, 103(3): 137–140.
- [14] GRAHAM R A, JONES O E, HOLLAND J R. Physical behavior of germanium under shock wave compression [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1966, 27(9): 1519–1529.
- [15] GUST W H, ROYCE E B. Axial yield strengths and phase-transition stresses for $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$ germanium [J]. Journal of Applied Physics, 1972, 43(11): 4437–4442.
- [16] SEIBOTH F, FLETCHER L B, MCGONEGLE D, et al. Simultaneous 8.2 keV phase-contrast imaging and 24.6 keV X-ray diffraction from shock-compressed matter at the LCLS [J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(22): 221907.
- [17] RENGANATHAN P, TURNEAURE S J, SHARMA S M, et al. Structural transformations including melting and recrystallization during shock compression and release of germanium up to 45 GPa [J]. Physical Review B, 2019, 99(13): 134101.
- [18] HARRIS P. Band-gap collapse in uniaxially strained (shocked) elastic germanium [J]. Journal of Applied Physics, 1980, 51(11): 6033–6034.
- [19] KATZKE H, BISMAYER U, TOLÉDANO P. Theory of the high-pressure structural phase transitions in Si, Ge, Sn, and Pb [J]. Physical Review B, 2006, 73(13): 134105.
- [20] HABERL B, GUTHRIE M, MALONE B D, et al. Controlled formation of metastable germanium polymorphs [J]. Physical Review B, 2014, 89(14): 144111.
- [21] STAGER R A, BALCHAN A S, DRICKAMER H G. High-pressure phase transition in metallic tin [J]. The Journal of Chemical Physics, 1962, 37(5): 1154.
- [22] LIN C, LIU X, YANG D, et al. Temperature- and rate-dependent pathways in formation of metastable silicon phases under rapid decompression [J]. Physical Review Letters, 2020, 125(15): 155702.
- [23] KLOTZ S, CHERVIN J C, MUNSCH P, et al. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media [J]. Journal of Physics D:

- Applied Physics, 2009, 42(7): 075413.
- [24] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B5): 4673–4676.
- [25] ANDERSON O L, ISAAC D G, YAMAMOTO S. Anharmonicity and the equation of state for gold [J]. Journal of Applied Physics, 1989, 65(4): 1534–1543.
- [26] FAN D, LU L, LI B, et al. Transient X-ray diffraction with simultaneous imaging under high strain-rate loading [J]. Review of Scientific Instruments, 2014, 85(11): 113902.
- [27] SUN T, FEZZAA K. HiSPoD: a program for high-speed polychromatic X-ray diffraction experiments and data analysis on polycrystalline samples [J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2016, 23(4): 1046–1053.
- [28] MENONI C S, HU J Z, SPAIN I L. Germanium at high pressures [J]. Physical Review B, 1986, 34(1): 362–368.

Phase Transition Kinetics of Ge from dc Phase to β -Sn Phase under High Pressure

WANG Bihan, LIN Chuanlong, LIU Xuqiang, YANG Wenge

(Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China)

Abstract: Germanium is a semiconductor with good performances of high carrier mobility and narrow band gap at ambient conditions. Under high pressure, it undergoes serials of polymorphs similar to the case of silicon, and the attractive characteristics in its high pressure phases such as metallization and superconducting transition make it one of the most appealing materials in high pressure research. However, its fundamental phase transition kinetics has been rarely studied. In this work, we present our experimental observations on the phase transition of germanium via a novel designed rapid compression tool and ultrafast time-resolved X-ray diffraction (XRD) acquisition system. The compression rate reaches to tens of TPa/s which is realized by combining gas membrane and piezoceramics compression methods in a symmetrical dynamic diamond anvil cell (dDAC). The time-resolved XRD with high resolution in microseconds is achieved by integrating the high flux pink beam diffraction, an X-ray scintillator to convert diffracted X-rays to visible lights and a high-speed optical camera. It is found that there is a time sequence for diffraction planes disappearing and appearing of dc and β -Sn phases, showing a displacive feature for this phase transition. In addition, the XRD evolution under static compression is also given for comparing with the dynamic compression, the results demonstrate our novel designed rapid compression and ultrafast time-resolved XRD setup shows a great potential for studying the high pressure phase transition kinetics.

Keywords: high pressure; phase transition kinetics; displacive phase transition; rapid compression; time-resolved X-ray diffraction