

# 金刚石压砧内单轴应力场对物质 状态方程测量的影响\*

王江华 贺端威†

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2007 年 10 月 29 日收到, 2007 年 11 月 23 日收到修改稿)

金刚石压砧的几何结构使得在高压下封垫内的样品通常处于单轴应力场中: 压砧轴向加载应力最大, 径向应力最小. 由于金刚石压砧内非静水压单轴应力场的影响, 用传统的高压原位 X 射线衍射方法测得的物质压缩曲线一般位于理想静水压压缩曲线之上. 利用金刚石压砧径向 X 射线衍射技术以及晶格应变理论, 结合最近的钨、金刚石和硼六氧样品的高压原位同步辐射径向 X 射线衍射实验结果, 从宏观差应力、样品强度、标压物质和待测物质强度的关系三个方面分析讨论了金刚石压砧内单轴应力场对物质状态方程测量的影响及解决方案.

关键词: 金刚石压砧, 单轴应力场, 高压原位 X 射线衍射, 状态方程

PACC: 0735, 6490, 6430

## 1. 引 言

1959 年, 两种不同几何结构的金刚石压砧 (diamond anvil cell) 首次被发明并运用于高压实验研究, 它们分别是 Jamieson 等<sup>[1]</sup>为高压下粉末 X 射线衍射实验设计的金刚石压砧和 Weir 等<sup>[2]</sup>为高压下红外光谱吸收测量而设计的金刚石压砧. 此后, 金刚石压砧静高压实验技术得到了迅速发展, 特别是压砧封垫的应用<sup>[3]</sup>, 使得可以对液体和气体样品的高压物性进行研究. 随着 20 世纪 70 年代以后的一系列相关技术的发展, 如红宝石荧光标压技术<sup>[4,5]</sup>, 金刚石压砧激光加热技术<sup>[6]</sup>, 倒角金刚石对顶砧的设计<sup>[7]</sup>, 以及 X 射线衍射、拉曼散射、中子衍射等高压原位光谱测量技术<sup>[8]</sup>, 进一步使得金刚石压砧高压实验技术成为静高压研究领域中最受欢迎和最主要的实验手段之一.

金刚石压砧结合高压原位衍射技术是目前测定物质状态方程最方便和最主要的实验手段之一. 物质状态方程的研究在自然科学和工程技术中都有着非常重要的意义, 也是高压科学研究的一个重要领域. 实验测定物质状态方程主要是通过测定物质的

压缩曲线, 即通过测量物质在一定温度下的压力 (强) 体积 ( $P-V$ ) 变化曲线来获得. 主要方法有用静高压技术获得的等温压缩曲线和采用动高压冲击压缩技术获得的等熵压缩曲线和冲击压缩曲线. 通过金刚石压砧产生高压, 用同步辐射 X 射线衍射原位测量样品晶格参数随压力的变化, 可获得物质的  $P-V$  曲线, 从而可导出体弹性模量 ( $K_0$ ) 及它的一阶导数 ( $K'_0$ ) 等与物质状态方程有关的物理量.

由于金刚石压砧的几何结构, 压腔内的样品通常处于非静水压单轴应力场中: 样品在压砧轴向加载方向所受应力最大, 径向所受应力最小, 两者之差为样品所受的宏观差应力. 虽然可以通过封垫技术, 使用液体传压介质来实现静水压或准静水压的实验条件, 但常温下目前已知的所有传压介质在压力超过 15 GPa 时都将发生固化<sup>[9]</sup>, 因固体都有一定的强度, 因此样品在压力超过 15 GPa 后即不能获得理想的静水压条件. 传统的金刚石压砧高压原位 X 射线衍射实验, 入射 X 射线沿压砧轴向照射样品, 衍射信号探测器位于相对方向, 衍射角 ( $2\theta$ ) 一般小于  $20^\circ$ , 受金刚石压砧非静水压单轴应力场的影响, 所观测到的样品压缩曲线, 通常位于理想静水压压缩曲线之上, 由此导出的体弹模量会高出真实值, 例如

\* 国家自然科学基金 (批准号 50572067) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: duanweihe@yahoo.com

由传统的同步辐射金刚石压砧 X 射线衍射实验所观测到的 Mo, Re, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等材料的体弹模量比真实值高 30% 以上<sup>[10-12]</sup>. 非静水压的实验条件下, 金刚石压砧样品腔内宏观差应力的存在和砧面上的压力梯度的分布都会对测量带来影响. 现代实验技术发展, 无论是同步辐射 X 射线还是实验室内的普通 X 射线光源都可以实现光束微聚焦, 这样可基本消除压砧面压力梯度分布的影响, 然而差应力对晶格参数测量的影响却一直存在着, 成为状态方程测量的最大误差来源. 宏观差应力大小受样品屈服强度的限制, 强度越大样品能承受的宏观差应力就越大, 非静水压力单轴应力场对状态方程测量的影响也就越大. 实验中压力是由标压物质的晶格参数计算得出, 宏观差应力对样品晶格参数测量的影响因物质的屈服强度大小而异, 所以标压物质的强度与待测物质强度大小关系也对物质状态方程的测量有影响.

金刚石压砧径向 X 射线衍射技术可以消除非静水压单轴应力场对物质状态方程测量的影响, 得到相应的静水压物质状态方程. 本文介绍径向 X 射线衍射实验方法以及 Singh 等提出的晶格应变理论, 并以最近的钨、金刚石和硼六氧的实验为例分析和讨论金刚石压砧单轴应力场对物质状态方程测量的影响及解决方案.

## 2. 金刚石压砧单轴应力场的应力状态

根据 Singh 等人<sup>[13-15]</sup>提出的晶格应变理论, 在金刚石压砧非静水压单轴应力场中, 样品所受的应力状态可由如下的应力张量描述:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_p & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_p & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_p \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -t/3 & 0 & 0 \\ 0 & -t/3 & 0 \\ 0 & 0 & -2t/3 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

其中沿压砧轴加载方向应力  $\sigma_3$  最大, 径向应力  $\sigma_1$  最小, 两者之差  $t = \sigma_3 - \sigma_1$  是样品所受到的宏观差应力, 而  $\sigma_p = (2\sigma_1 + \sigma_3)/3$  为对应的静水压压力.

通过 X 射线衍射原位观测到的多晶样品晶面间距  $d_m(hkl)$  是金刚石压砧轴方向与衍射平面法线

方向的夹角  $\psi$  的函数:

$$d_m(hkl) = d_p(hkl) [1 + (1 - 3\cos^2\psi)Q(hkl)], \quad (2)$$

$$Q(hkl) = (t/3)\alpha[2G_R(hkl)]^{-1} + (1 - \alpha)[2G_V]^{-1}, \quad (3)$$

(2) 式中  $d_p(hkl)$  是对应静水压  $\sigma_p$  作用下的晶面间距. (3) 式中  $G_R(hkl)$  为晶界等应力 (Reuss limit) 条件下的平均剪切模量,  $G_V$  是晶界等应变 (Voigt limit) 条件下的平均剪切模量.  $\alpha$  表示边界上应力应变的连续程度, 其值在 0—1 之间, 在混合均匀的多晶样品中, 通常认为晶界应力连续, 即  $\alpha = 1$ , 此时差应力可以表示为

$$t = 6G < Q(hkl) >$$

其中  $< Q(hkl) >$  为对所有观测到的衍射峰求平均.

由 (2) 式可知  $d_m(hkl)$  随  $(1 - 3\cos^2\psi)$  线性变化, 在  $\psi = 90^\circ$  时达最大值,  $\psi = 0^\circ$  时达最小值, 而当  $\psi = 54.7^\circ (1 - 3\cos^2\psi = 0)$  时,  $d_m(hkl) = d_p(hkl)$ , 即此时实验测得的晶面间距为相应静水压下的样品晶面间距, 所以在金刚石压砧非静水压实验中, 在  $\psi = 54.7^\circ$  方向上可测得样品的相应静水压状态方程.

## 3. 金刚石压砧径向 X 射线高压原位衍射技术

应用金刚石压砧径向 X 射线衍射技术<sup>[16, 17]</sup>可测得处于非静水压单轴应力场内样品晶格不同空间取向的压缩曲线.

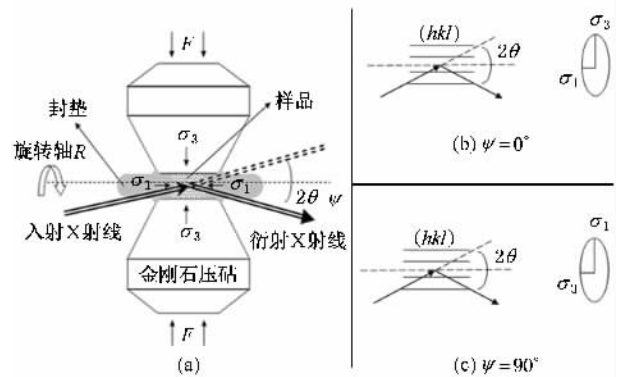


图 1 金刚石径向 X 射线衍射几何示意图

如图 1(a) 所示, 能量连续变化的 X 光穿过钨或硼等对 X 射线透明的封垫入射到金刚石压砧腔体内的样品上, 经样品晶格衍射后的 X 射线衍射光透过封垫, 在衍射角为  $2\theta$  的方向上由探测器收集衍射光谱. 实验时金刚石压砧可以绕轴 R 旋转, 以样

品固定的衍射区为中心转动金刚石压砧来改变压砧加载轴与 X 射线衍射平面法线方向的夹角  $\psi$ ，从而可以测得多晶样品在不同空间取向上的晶面间距。

由晶格应变理论，在非静水压单轴应力场下，多晶样品晶格在不同空间取向受到的应力不同，所以在不同的  $\psi$  角方向测得的晶面间距也会不同。图 1 (b) 所示， $\psi = 0^\circ$  时，晶格受沿压砧轴向的最大分应力  $\sigma_3$  作用，测得的晶面间距  $d_m(hkl)$  为最小；图 1 (c) 为  $\psi = 90^\circ$ ，晶格受沿径向的最小分应力  $\sigma_1$  作用，测得的晶面间距  $d_m(hkl)$  最大。当  $\psi = 54.7^\circ$  时， $d_m(hkl) = d_p(hkl)$ ，此时实验测得的晶面间距对应于完全静水压下的值。

### 4. 实验结果与讨论

本文用金刚石压砧径向 X 射线原位高压衍射技术研究 W、金刚石和  $B_6O$  在非静水压下(样品腔中未加传压介质)的力学行为。实验是在美国 Brookhaven 国家实验室完成的，所用光源为美国国家同步辐射光源中心(NSL)的 X17C 光束。W、 $B_6O$  样品的实验是用金作标压物质，分别研究其在高压下的强度和状态方程<sup>[10,18]</sup>，金刚石样品的实验是以多晶金刚石和金作为样品，研究两者在相同加载下的应力与应变状态。我们用以上实验结果讨论和分析金刚石压砧单轴应力场对物质状态方程测量的影响。

图 2 中 W 和 Au 各衍射峰的位置随  $\psi$  角的增大向右( $d$  值减小)移动，且 W 的衍射峰右移程度要大于 Au，衍射峰对应的晶面间距  $d_m(hkl)$  随  $\psi$  增大而增大。这是因金刚石压砧单轴应力场的影响，物质在不同空间取向所受应力不同，测得到的晶面间距在不同  $\psi$  时会不同。 $\psi = 0^\circ$  时，晶格受沿压砧轴向的最大分应力  $\sigma_3$  作用，测得的晶面间距  $d_m(hkl)$  值最小，随着  $\psi$  的增大所受应力逐渐减小，测得的晶面间距  $d_m(hkl)$  会逐渐增大，导致对应衍射峰向右移动。晶面间距随  $\psi$  角的变化程度是与物质所受的宏观差应力成正比对应关系，因 W 的屈服强度要大于 Au<sup>[18]</sup>，Au 所能承受的单轴应力在实验所获得的高压条件范围不超过 1 GPa<sup>[10-12]</sup>，而 W 在本实验的最高压力( ~ 70 GPa)条件下的屈服强度可达 ~ 5 GPa。样品物质的屈服强度决定了其所能承受的宏观差应力的极限值，即 W 在金刚石压砧单轴应力场中比

Au 能承受更大单轴应力，因此在 W 与 Au 的体弹模量大致相当的情况下测得 W 的衍射峰随着  $\psi$  增加时的右移程度要大于 Au。

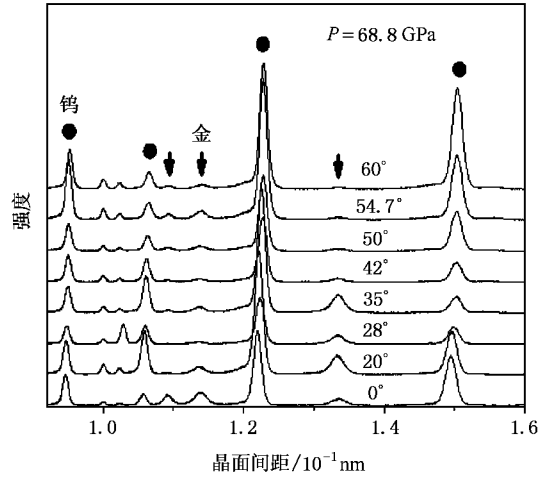


图 2 W 在 68.8 GPa 时不同  $\psi$  角下的 X 射线衍射图谱(●为 W 的衍射峰位置，↓为 Au 的衍射峰位置，压力值是由 Au 在  $\psi = 54.7^\circ$  时测得的各晶面间距计算所得)

图 3 为多晶金刚石和 Au 样品在不同  $\psi$  角时所观测到的相对体积随压力的变化情况。其结果也表明金刚石压砧单轴应力场对样品晶胞体积测量影响的大小与样品屈服强度大小的关系：屈服强度大的物质受影响大，反之亦然。

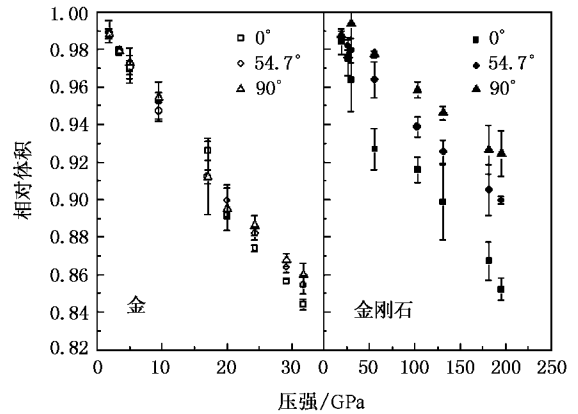


图 3 金刚石与 Au 在不同  $\psi$  角时相对体积随压力的变化

图 3 中金刚石和 Au 的压力值是根据在  $\psi = 54.7^\circ$  时测得的晶面间距由各自状态方程计算所得。在不同  $\psi$  角下测得相对体积  $V/V_0$  值不同， $V/V_0$  在  $\psi = 0^\circ$  (最大分应力  $\sigma_3$  作用下) 与  $90^\circ$  (最小分应力  $\sigma_1$  作用下) 时的差值是和样品所受宏观差应力  $t$  成正比对应关系，因样品的强度又决定了其所能承受的  $t$  的极限值，所以强度小的物质比强度大的

物质在  $\psi = 0^\circ$  和  $90^\circ$  测得的  $V/V_0$  值要靠近  $\psi = 54.7^\circ$  时(静水压)的值,亦即样品强度小时,金刚石压砧单轴应力场对样品晶胞体积测量的影响也小. 因 Au 的屈服强度远低于金刚石,所以图 3 中 Au 的  $V/V_0$  值在  $\psi = 0^\circ$  和  $90^\circ$  间的差值明显小于金刚石.

图 4 为多晶  $B_6O$  样品的非静水压金刚石压砧径向 X 射线衍射实验结果. 我们发现,在  $\psi = 54.7^\circ$  角时测定的  $B_6O$  压缩曲线与 Nieto-Sanz 等<sup>[19]</sup>发表的准静水压压缩曲线(用液 Ne 作为传压介质)基本重合. 这表明利用金刚石压砧径向 X 射线高压原位衍射实验技术,可以排除金刚石压砧内单轴应力场对物质状态方程测量的影响,获得样品在超高非静水压下所对应的理想静水压压缩曲线. 从图 4 亦可看出,当压力大于 50 GPa 时, Nieto-Sanz 等测得的  $P(V)$  数据点开始向  $\psi = 90^\circ$  的非静水压压缩曲线偏移,这是因为传压介质 Ne 在高压下已固化,其强度随压力升高而增大,从而使样品在压力大于 50 GPa 时开始承受明显的非静水压差应力,导致观测到的  $P(V)$  数据向上偏离对应的静水压压缩曲线.

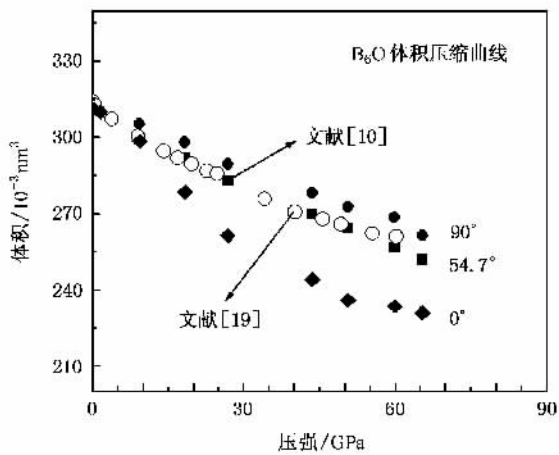


图 4  $B_6O$  在不同  $\psi$  角时测得的体积压缩曲线(实心符号为非静水压金刚石压砧径向 X 射线衍射实验结果,压力由 Au 在  $\psi = 54.7^\circ$  角时测得的晶格参数计算得出,空心符号为准静水压实验结果)

传统的轴向 X 射线衍射实验如在非静水压条件下测量物质的状态方程,所观测到的压缩曲线一般位于理想静水压压缩曲线之上,轴向 X 射线衍射所观测的衍射晶面受力接近径向最小分应力方向,即与径向 X 射线衍射实验的  $\psi = 90^\circ$  时的测量值相近. 样品的强度如果很低时,传统的轴向 X 射线衍射所测得状态方程会接近于静水压条件下的值,当压力标定物质强度较待测物质小时,由标压物质测出的压力值要比通过待测物质所观测的压力值大,相当于待测物质受到的压力被高估,测量得到的压缩曲线会位于理想静水压压缩曲线之上. 反之,标压物质强度比待测物质大时,由标压物质得出的压力值要比通过待测物质所观测到的压力值小,相当于待测物质的压力被低估,得到的压缩曲线会位于理想静水压之下. 因此,在传统的轴向 X 射线衍射实验中,由于金刚石压砧内单轴应力场的存在,标压物质的强度与待测物质强度大小及相对关系,将决定测得的样品非静水压压缩曲线对静水压压缩曲线的偏离程度与方向.

## 5. 总 结

金刚石压砧非静水压单轴应力场中应力分布沿压砧轴向分应力最大,径向的分应力最小,使在不同空间取向上物质所受应力不同,会影响对物质状态方程的测量精度. 其影响程度与样品物质的强度有关,物质强度越大,影响也越大,并且标压物质强度与待测物质强度的大小关系也会影响对状态方程的测量. 由金刚石压砧同步辐射径向 X 射线衍射技术结合 Singh 等人提出的晶格应变理论,在  $\psi = 54.7^\circ$  角时,可通过实验测得相应静水压下的晶面间距,在此方向上可获得静水压下的物质压缩曲线,从而可以消除金刚石压砧内单轴应力场对状态方程测量的影响.

[1] Jamieson J C, Lawson A W, Nachtrieb N D 1959 *Rev. Sci. Instrum.* **30** 1016  
 [2] Weir C E, Lippincott E R, Valkenburg A V, Bunting E N 1959 *J. Res. Natl. Bur. Stand A* **63** 55  
 [3] Whatley L S, Lippincott E R, Valkenburg A V, Weir C E 1964 *Science* **144** 968  
 [4] Forman R A, Piermarini G J, Barnett J D, Block S 1972 *Science*

**176** 284  
 [5] Mao H K, Xu J A, Bell P B 1986 *J. Geophys. Res.* **91** 4673  
 [6] Ming L C, Bassett W A 1974 *Rev. Sci. Instrum.* **45** 1115  
 [7] Xu J A, Mao H K, Bell P M 1986 *Science* **232** 1404  
 [8] Jayaraman A 1983 *Res. Modern. Phys.* **55** 65  
 [9] Miletich R, Allan D R, Kuhs W F 2000 *Rev. Mineral.* **41** 447  
 [10] He D W, Sean R S, Duffy T S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 184121

- [ 11 ] Duffy T S , Shen G Y , Heinz D H , Shu J F , Ma Y Z , Mao H K , Hemley R J , Singh A K 1999 *Phys. Rev. B* **60** 15063
- [ 12 ] Duffy T S , Shen G Y , Shu J F , Mao H K , Hemley R J , Singh A K 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 6729
- [ 13 ] Singh A K 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 4278
- [ 14 ] Singh A K , Balasingh C 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 4956
- [ 15 ] Singh A K , Mao H K , Shu J F , Hemley R J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 2157
- [ 16 ] Hu J Z , Mao H K , Shu J F , Guo Q Z , Liu H Z 2006 *J. Phys. : Condens Matter* **18** 1091
- [ 17 ] Chesnut G N , Schiferl D , Streetman B D , Anderson W W 2006 *J. Phys. : Condens Matter* **18** 1083
- [ 18 ] He D W , Duffy T S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134106
- [ 19 ] Nieto-Sanz D , Loubeyre P , Crichton W , Mezouar M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 214108

## Effect of uniaxial stress field on determination of equation of state in diamond anvil cell<sup>\*</sup>

Wang Jiang-Hua He Duan-Wei<sup>†</sup>

( *Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China* )

( Received 29 October 2007 ; revised manuscript received 23 November 2007 )

### Abstract

Samples in a gasketed diamond anvil cell ( DAC ) are usually subjected to a uniaxial stress at high pressure due to the geometric structure of the DAC , namely a maximum stress along the cell loading axis and a minimum stress in the radial direction. Using conventional DAC *in situ* high pressure X-ray diffraction method , the measured compression curves often lie above the hydrostatic compression curves because of the effect of uniaxial stress field. Using the technique of DAC radial X-ray diffraction and the lattice strain theory , through the recent experiments with W , diamond and B<sub>6</sub>O samples , we discussed how the uniaxial stress field , sample strength , and the sample difference between the sample material and pressure standard material affect the determination of equation of state.

**Keywords** : diamond anvil cell , uniaxial stress field , high pressure *in situ* X-ray diffraction , equation of state

**PACC** : 0735 , 6490 , 6430

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50572067 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : dluanwei@yaho.com