

同步辐射高压单晶衍射实验技术

李晓东 李晖 李鹏善

High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique

Li Xiao-Dong Li Hui Li Peng-Shan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 036203 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.036203

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036203>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

平板冲击下氧化铝陶瓷弹性前驱波衰减的细观机理

Mesomechanism of elastic precursor decay in alumina under plate impact loading

物理学报.2016, 65(16): 166201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.166201>

磁驱动准等熵加载下Z切石英晶体的折射率

Refractive index of Z-cut quartz under magnetically driven quasi-isentropic compression

物理学报.2016, 65(4): 046201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046201>

湿度环境下钙钛矿太阳能电池薄膜微结构演化的同步辐射原位实时研究

An in-situ real time study of the perovskite film micro-structural evolution in a humid environment by using synchrotron based characterization technique

物理学报.2017, 66(1): 018401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.018401>

电子辐照聚乙烯/碳纳米管拉伸变形机理

Tensile deformation mechanism of PE/CNTs irradiated by electrons

物理学报.2016, 65(17): 178104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178104>

VO₂ 薄膜表面氧缺陷的修复:F₄TCNQ 分子吸附反应

Healing of oxygen defects on VO₂ surface: F₄TCNQ adsorption

物理学报.2016, 65(8): 088101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.088101>

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

同步辐射高压单晶衍射实验技术*

李晓东^{1)†} 李晖²⁾ 李鹏善¹⁾

1) (中国科学院高能物理研究所多学科中心, 北京 100049)

2) (北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京 100124)

(2017年1月10日收到; 2017年1月13日收到修改稿)

利用同步辐射光源开展高压X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)研究已有近四十年的历史, 并且已经取得了非常丰硕的成果. 单晶XRD作为高压研究的一部分, 在同步辐射装置上的应用也有了接近三十年的历史. 近年来, 随着同步辐射光学技术以及高压技术、特别是大衍射窗口金刚石对顶砧压腔(diamond anvil cell, DAC)的改进与发展, 同步辐射高压单晶衍射实验方法在高压研究中的应用越来越普及. 由于能够在压力条件下获得样品在三维空间中的衍射信息分布以及数据具有高信噪比等优势, 单晶XRD实验方法不仅可以用于压力条件下的晶体结构解析, 如获取晶胞参数、空间群、原子坐标以及原子占位等信息, 而且可进一步做晶体电荷密度分析研究, 得到更多的化学键、电荷分布及其变化等信息. 本文主要介绍同步辐射高压单晶XRD实验方法及相关技术, 其中包括单晶XRD实验系统、单晶XRD所用DAC、单晶样品装填以及单晶XRD数据处理等内容.

关键词: 高压, 单晶, 同步辐射, X射线衍射

PACS: 62.50.-p, 07.85.Qe, 61.05.cp

DOI: 10.7498/aps.66.036203

1 引言

压力作为变化范围最大的热力学基本参数之一^[1], 对物质的结构和性能有着十分重要的影响, 它可以对物质几乎所有的属性进行调制, 例如化学、结构、机械、电子、磁性以及声子属性等^[2]. 在实验室中, 压力还被用来诱导原子间发生相互作用从而产生重要的变化^[3], 例如从软到硬^[4,5]、从绝缘体到金属(金属到绝缘体)^[6,7]、从铁磁材料到超导材料^[8,9]、从非晶到晶体等^[10]. 高压下的物质结构和性能研究已成为晶体学研究中一个十分重要和非常活跃的领域. 由于晶体的物理、化学性质是由晶体的组成元素成分及其排布方式, 即晶体结构决定, 所以晶体结构的研究与解析工作成为晶体学研究的核心内容之一, 也是物理学、化学、生命科学、

地球科学等学科研究的基石.

目前, 在压力下测定晶体结构最常用的实验手段是X射线衍射(XRD)方法. 高压XRD晶体学研究使得科学家们可以在原子水平对压力条件下的物质开展研究, 进而理解并预测物质的结构与性质^[11]. XRD研究使用的光源主要有X光机和同步辐射光源两种. 相对于X光机, 同步辐射光源具有高能量、高亮度、低发射度、能量可调以及具有时间结构等优势, 这些优势使得同步辐射光源在20世纪80年代之后迅速成为高压XRD (high pressure XRD, HPXRD)实验方法的主要光源. 目前在很多同步辐射光源上都建有一条或几条专用的HPXRD光束线(为突出主题, 这里只介绍与金刚石对顶砧(DAC)技术相关的专用线站). 以国际上三大高能光源为例, 美国先进光源(Advanced Photon Source, APS)的Sector 13和Sector 16, 欧洲

* 国家自然科学基金(批准号: 11274030, 11474281)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lixd@ihep.ac.cn

同步辐射装置(European Synchrotron Radiation Facility, ESRF)的ID-27, 日本8 GeV 超级光子环(Super Photon Ring-8 GeV, Spring-8)的BL10 XU等, 都是非常先进的以XRD方法为主的同步辐射高压研究专用线站。

作为一种原位晶体结构研究手段, HPXRD实验与常规XRD实验一样, 可以采用粉末或单晶样品。目前世界上绝大多数的HPXRD实验站都采用粉末XRD技术。这是因为相对于单晶XRD, 粉末XRD方法具有技术成熟可靠、装置简单、对样品条件要求宽松、数据处理快捷、操作易于掌握等一系列优点。从目前发表的研究结果可以看出, 在高压研究中采用粉末XRD技术的实验处于主流地位。

但与单晶XRD相比, 粉末XRD实验方法存在着衍射数据重叠、择优取向难以避免等固有缺陷。这些缺陷不但影响了衍射峰位置信息, 而且会影响衍射峰强度信息, 从而对后续结构解析和精修工作产生了严重影响, 甚至导致失败。在高压条件下, 粉末XRD实验方法的缺点更为明显, 例如: 1) 由于静水压条件恶化, 高压下粉末XRD的衍射峰会因为压力梯度的增加而逐渐展宽, 易导致衍射峰的重叠; 2) 在高压条件下, 样品择优取向问题会更为严重; 3) 由于在高压下样品变薄等原因, 会导致粉末XRD衍射实验中信噪比较差。由于这些固有不足, 导致在高压条件下的粉末XRD数据质量很难达到Rietveld精修的要求, 无法完成复杂晶体结构的定量分析, 对高压环境下电荷密度^[12]及化学键性质的变化等研究也就更无从谈起。相对于粉末XRD, 高压单晶XRD不但能够获得样品在三维空间的衍射信息, 可以更加敏锐地捕捉到相变发生时刻的衍射峰的劈裂或融合变化, 而且由于高压单晶XRD具有数据信噪比高等优势^[13], 会极大地提高衍射数据的可靠度。因此高压单晶XRD数据不仅可以用于常规晶体结构解析和修正, 而且可进一步做晶体电荷密度分析研究, 得到更多的化学键、电荷分布及其变化等信息, 为分析研究材料的物理化学性质提供帮助。

本文主要基于北京同步辐射装置(Beijing Synchrotron Radiation Facility, BSRF) 4W2光束线高压实验站的单晶XRD实验系统, 对高压单晶XRD实验方法进行介绍, 其中包括单晶XRD实验系统、单晶XRD所用DAC、单晶样品装填以及单

晶XRD数据处理等内容。

2 高压单晶XRD实验方法

2.1 单晶XRD实验平台

最初的同步辐射高压单晶XRD实验方法使用的是能量色散X射线衍射(energy dispersive X-ray diffraction, EDXD)模式^[14,15]。由于EDXD模式下衍射数据的强度校正难度很大, 因此只能利用单晶XRD的角度和能量信息进行晶胞参数等计算。随着同步辐射单色光技术及二维面探测器设备的快速发展, EDXD模式已经逐渐被角色散X射线衍射(angle dispersive X-ray diffraction, ADXD)模式取代。目前已有一些同步辐射高压衍射专用线站, 如美国的APS^[16], 日本的Spring-8^[17], 欧洲的ESRF^[18]、Diamond^[19]和PETRA III等^[20], 都建立了高压单晶XRD实验方法。在国内, BSRF 4W2光束线的高压实验站也建立了高压单晶XRD实验方法^[21]。

实验室中常用的X射线单晶衍射仪一般会有 ω , χ , φ 和 2θ 四个转动轴^[22], 而同步辐射线站上的高压单晶XRD实验通常只围绕 ω 轴转动, 这样在高压粉末衍射线站上就可以通过软硬件的升级实现单晶XRD实验平台的建立。由于DAC衍射窗口的限制, 高压单晶XRD实验中一般 ω 的转动范围是 $\pm 25^\circ$ — $\pm 35^\circ$ 之间。4W2的单晶XRD实验过程中常用的转动范围为 -25° — 25° 。

在高压单晶XRD实验中, 非常重要的步骤就是如何将单晶样品准确定位到 ω 轴上。通常在高压实验站, 竖直方向的 ω 轴是一个水平放置的 ω 转台的转轴, 一般称为旋转中心。 ω 转台上下各有一组平移台, 转台下方的为XY方向平移台组合, 转台上方的为XYZ方向组合, 如图1所示, 其中X方向与X射线平行, Y方向为垂直于入射同步辐射光(X射线)的水平方向, Z为竖直方向。 ω 转台下面的XY平移台用于调整旋转中心位置, 使其与入射同步辐射光相交。 ω 转台上的平移台用于调整样品位置, 使其与旋转中心和入射光的交点重合。选用精度较高的转台和平移台, 单晶样品、旋转中心以及入射同步辐射光之间的定位精度可以好于 $1\ \mu\text{m}$ 。

单晶XRD实验平台中二维面探测器垂直于入射同步辐射光进行放置。同步辐射光的能量通过转动双晶单色器改变单色光能量来扫描元素吸收边

进行较定, 如 Zr 的 K 边为 17.998 keV, Mo 的 K 边为 20.000 keV. 在确定能量后, 样品 (旋转中心) 到探测器的距离通过标准样品, 如 CeO₂ 或 LaB₆ 等进行标定. 探测器相对于入射 X 射线的轻微偏转或俯仰可以通过 fit2d 软件 [23] 在系统标定过程中获得. 目前同步辐射高压实验站多配备 Pilatus3、电荷耦合器件 (CCD) 或 Mar345 作为衍射信号采集探测器. 根据表 1 的性能比较可以看到, Pilatus3 探测器扫描时间非常短, 但像素尺寸较大 (172 μm × 172 μm), 对单晶 XRD 信号的空间分辨率有一定的负面影响; 而且受模块拼缝影响, Pilatus 探测器死区也比较大 (如 Pilatus3 1M 的死区为成像面积的 7.2%, Pilatus3 2M 的死区达到 8%). 高压单晶 XRD 实验因 DAC 的限制, 本身单晶数据的完整度和分辨率就比较有限, 如果再有额外的损耗, 对后续的精修处理会带来很大困难. Mar345 与 CCD 相比在数据读写速度上有较大差距, 但在同等的价格条件下, Mar345 探测器的有效探测尺寸可以做的比较大, 如 Mar345 的有效探测面积直径为 345 mm, 而常用 CCD 探测器的直径一般只有 165 mm 且价格更贵. Mar345 在一次扫描曝光过程中获得的数据, CCD 往往要重复两到三次才能够获得. 此外, Mar345 探测器不存在电子学自噪声干扰 (暗电流) 问题, 相比较于 CCD 探测器, Mar345 探测器的信号噪音要更低一些, 这有助于提高衍射数据精度. 基于以上原因, 在高压单晶 XRD 实

验方法中, 大多采用 Mar345 作为探测器, 也有部分实验采用 CCD 探测器在不同位置多次曝光的方法获取数据 [24]. 在 4W2 光束线有 Pilatus3 2M 和 Mar345 两种二维探测器, 常规的粉末 HPXRD 实验中多使用 Pilatus3 2M 探测器, 单晶 XRD 实验则使用 Mar345 探测器. 为了减少衍射谱扫描时间, Mar345 可以在 3450 × 3450 (像素尺寸 100 μm × 100 μm, 读出时间 96 s) 或 2300 × 2300 (像素尺寸 150 μm × 150 μm, 读出时间 68 s) 两种模式中进行切换.

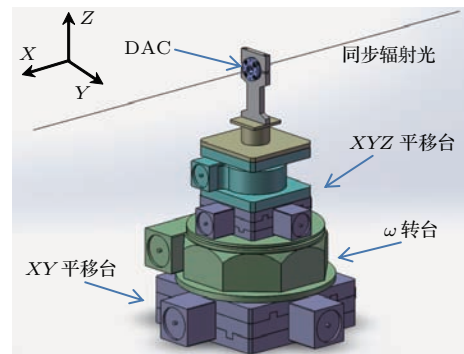


图 1 ω 转台、平移台、DAC 与入射同步辐射光布局图
Fig. 1. Layout of ω-rotation stage, linear transition stages, DAC and synchrotron radiation beam.

单晶 XRD 实验的数据采集过程分为两种模式: 一是宽区扫描 (wide scan), 二是分步扫描 (step scan). 宽区扫描通常会覆盖整个实验的 ω 角转动区域, 例如从 -30°— 30°, 最后获得一张衍射谱.

表 1 Pilatus3 2M, Mar345 以及 SX-165 CCD 性能比较 (数据摘自 MarXperts GmbH 公司网站)

Table 1. The performances comparison of Pilatus3 2M, Mar345 and SX-165 CCD (the data are taken from the MarXperts GmbH website).

参数	Pilatus3 2M	Mar345	SX-165 CCD
感光区/mm	253.7 × 288.8	直径 345	直径 165
标准像素尺寸/μm	172 × 172	100 × 100	80 × 80
死区占比	8%	0	0
动态范围	2 ²⁰	2 ¹⁷	2 ¹⁶
读出时间/s	0.095	96	2.5
点扩展函数	FWHM* < 1 像素	—	FWHM < 100 μm, FW 1% < 300 μm
读出噪声	无	固有噪声 < 1 个等价光子	< 13 e ⁻ /pixel, 标准模式
门控	可	否	否

*FWHM: 半高全宽 (full width at half maximum).

宽区扫描的主要目的有两个: 首先是通过快速扫描过程确定单晶样品的情况, 如是否在实验过程中发生样品劈裂或结构相变等变化; 其次是判断在设定的转动速率(转动速率 = 扫描角度 / 曝光时间)下进行曝光单晶衍射点强度是否合适, 是否有饱和的单晶衍射点出现, 然后根据曝光结果调整 ω 角的转动速率. 分步扫描是将整个的 ω 角转动区域按某一步长进行分段扫描, 例如将 $-30^\circ-30^\circ$ 的扫描区域以 2° 为步长进行连续扫描和曝光, 最后获得30张衍射谱. 分步扫描获得的单晶数据会用于后续的晶体结构处理过程. 分步扫描除了所需时间较多, 它的主要缺点是如果有跨谱点, 即衍射点出现的角度正好在相邻两张衍射谱的角度边界位置, 在数据后处理过程中这个衍射点的强度恢复总是比较困难. 目前也可以实现根据一张宽区扫描谱完成数据的后处理, 它的优点是不会有跨谱点存在, 但是因为曝光时间较长, 衍射谱背底噪声比较高, 衍射点的信噪比会差一些.

在衍射谱曝光过程中, 有以下3点必须注意: 1) ω 转台电机转动的速度必须均匀, 每张衍射谱曝光时间的控制或记录要求非常准确; 2) 衍射点的强度与入射X射线强度呈线性关系, 因此在曝光过程中要用电离室或其他监视设备记录入射同步辐射光的强度变化, 以用于后处理过程中的衍射点强度归一化; 3) 在分步扫描中, 边界角度的确定越准确越好, 减少数据的空白或重叠角度. XRD系统的布局如图2所示, 沿同步辐射光传输方向一般为电离室、机械快门、DAC、探测器. 其他设备如转台、K-B聚焦镜以及限光微孔等未在图2中表示. 实验过程中探测器处于常开状态, 通过快速的机械快门(如Vincent Associates公司的XRS6快门)控制曝光时间. 为了消除 ω 转台的转动空程, 以及等待电机转动平稳后再进入曝光区间, 一般会在曝光开始角度之前设置一定的冗余行程.

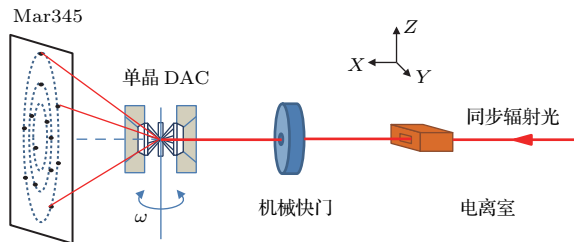


图2 高压单晶XRD系统布局图

Fig. 2. Schematic of high pressure single-crystal system.

如图3所示, 一个完整的采谱过程一般包括以下步骤: 1) 控制软件命令 ω 转台转动到起始角度 θ_1 (起始角度 = 曝光开始角度 - 冗余行程), 此时时间为 t_0 ; 2) 当转台从 θ_1 开始加速转动后, 控制程序会快速读取 ω 转台的角度位置(4W2光束线单晶XRD系统常用读取间隔 < 10 ms), ω 转台在 t_1 时刻加速完毕进入匀速转动; 3) t_2 时刻 ω 转台到达设定的开始曝光角度 θ_2 时机械快门打开, X射线照射在单晶样品上, 探测器开始记录单晶衍射信号; 4) 在 t_2 时刻快门打开的同时, 控制程序内部计时器开始计时, 并按照固定频率 Δt (如每1 s读一次)读取电离室强度信息进行记录; 此时程序依然保持快速读取电机角度位置; 5) t_3 时刻 ω 转台转动到扫描终止位置 θ_3 , 机械快门闭合, 探测器停止采谱, 控制程序内部计时器停止计时, ω 转台开始减速, 控制程序将计时结果 T 及曝光过程中记录的 N 次电离室强度平均值写入相应的log文件保存; 6) 控制程序发送扫描命令, 将探测器上的衍射数据保存到本地.

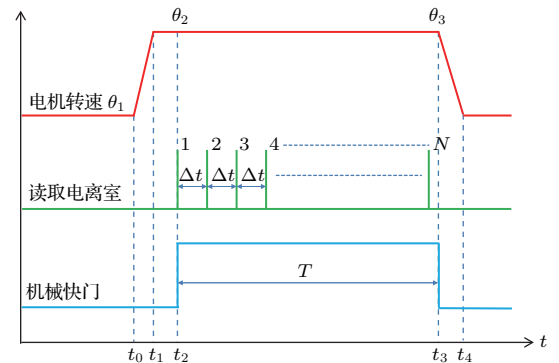


图3 高压单晶XRD数据采集过程时序图

Fig. 3. Time sequence of high pressure single-crystal XRD experiment.

为了降低用户对实验流程控制的难度, 4W2实验站开发了专用的控制软件HPSXRD用于高压单晶XRD实验. 此软件中包括了实验参数设定、扫描模式选择(宽区扫描或分步扫描)、扫描时间选择、扫描范围及步长设定、角度读取、快门控制、电离室读取等功能. 除了对系统硬件的控制, 数据后处理部分也包括在了软件中. 利用此软件可直接完成数据处理到hkl文件输出的过程. 图4是HPSXRD软件的界面及功能区说明.

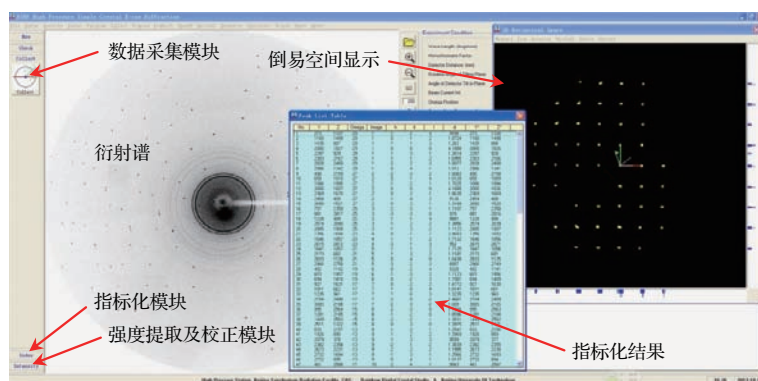


图4 HPSXRD软件界面

Fig. 4. Screenshot of HPSXRD software.

2.2 高压单晶衍射所用 DAC

用一对压砧对样品挤压以获得高压环境^[25]是最常用的压力获得方式. 金刚石因其最高硬度、最高热导率、超高熔化温度以及光学透明等卓越的性能优势, 成为最常用的压砧材料. 自从1959年 Jamison 等^[26]和 Wire 等^[27]分别提出用两块相对的圆锥形金刚石压砧挤压样品以产生高压强之后, DAC 迅速成为高压研究的重要设备. 基于金刚石对顶砧这一基本构型, 不同结构的加压装置也被提了出来, 如 NBS 压机^[28], Basset 压机^[29], Mao-Bell 压机^[30]和 Syassen-Holzapfel 压机^[31]等.

除了金刚石压砧要有足够好的支撑以便获得高压环境外, 高压单晶 XRD 所用 DAC 与粉末 XRD 所用 DAC 的最大区别, 就是还需要有尽量大的衍射张角, 以覆盖足够大的倒易空间范围. 1974年, Merrill-Basset DAC^[32]的出现对高压单晶 XRD 实验方法的推广起到了重要的作用. Merrill-Basset DAC 十分小巧而且结构简单, 衍射张角也足够大, 非常适于安装在实验室衍射仪的测角头上. 除了 Merrill-Basset DAC, 也有其他一些 DAC^[33-40]可以用于高压单晶研究. 为了获得足够大的衍射窗口, 使衍射数据覆盖尽量大的倒易空间, 这些 DAC 的设计过程一般都采用两种方式. 第一种是沿加压轴方向的轴向衍射方式. 这种方式多使用铍 (beryllium) 作为垫块材料^[33,35,36,40], 单晶衍射信号穿过铍垫块后到达探测器. 铍垫块的优势是对单晶衍射数据的吸收非常弱, 能够使衍射窗口不受垫块开孔的限制; 但铍的存在依然会增加衍射背底, 同时会产生附加的衍射环^[41]; 铍材料氧化后的毒性问题也会带来使用和加工成本的提高. 第二

种是垂直于加压轴的侧面衍射方式^[37-39,42], 这种方式可以获得足够大的衍射窗口, 覆盖更大的倒易空间, 但是单晶衍射信号穿透路径比较复杂, 有可能会穿过封垫、压砧、样品等多种材料, 进行强度修正时难度较大.

Bohler 在 2004 年提出一种新的 Bohler-Almax 压砧结构^[43,44], 在这种新结构中, 金刚石压砧大台面端的侧腰被加工成圆锥形, 并用具有相应下凹圆锥形开孔的碳化钨垫块进行支撑. 这种压砧-垫块组合用下部的斜侧面支撑代替了传统的底部支撑, 能有效减少硬质合金垫块对衍射窗口的限制, 在高压单晶 XRD 实验中具有很大的优势; 同时, 它还能保证支撑面与压砧砧面之间的面积比足够大, 使得金刚石压砧能够达到足够高的压力范围. Ahsbals^[45]在 2004 年也提出过类似的结构. 将 Bohler 结构压砧装入 Merrill-Basset DAC^[41]或者 BX90 DAC^[46]中, 可以获得足够大的衍射窗口 (最大约 90°), 对提高单晶 XRD 数据的完整度与精度有着非常大的帮助.

2.3 样品装填

在高压实验中, 样品准备是一件非常复杂的工作, 高压单晶 XRD 实验尤其如此. 在单晶样品装填的前期准备工作中不但要考虑 DAC 的适用性, 金刚石压砧砧面尺寸与封垫材料是否符合实验压力范围要求, 还要考虑封垫预压厚度、样品孔直径、样品尺寸 (包括厚度) 以及传压介质选择等一系列条件. 即使各种因素都考虑到了, 如何把单晶样品按照预设的方式完美的置于样品腔中, 也是一项非常有挑战性的工作.

这里我们不介绍通过加温^[47]或加压^[36,48]方

式在样品腔中合成/生长出单晶颗粒的样品准备方式, 只涉及最常用的单晶颗粒装填方式. 图5是比较典型的单晶样品装填方式, 根据里面相应的组分, 下面分项进行简单介绍.

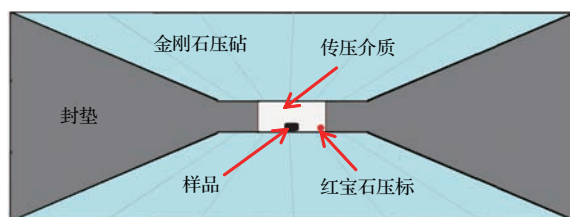


图5 典型的DAC样品腔单晶样品装填布局

Fig. 5. A typical single-crystal sample configuration in sample chamber of DAC.

2.3.1 封 垫

一般来说, 在确定了实验可能会达到的压力范围之后, 我们会选择相应砧面直径的DAC以及封垫材料. 常用的封垫材料主要有硬质合金T301、铍和钨等, 压力范围不高的实验多选用T301. 对于从侧面接受衍射信号的单晶实验, 也会选用铍^[49,50]和非晶硼^[51,52]作为封垫材料. 封垫的作用除了提供样品腔以封闭样品和传压介质等提供(准)静水压环境, 还可以在高压下对金刚石砧面周围形成机械支撑, 防止砧面尖端由于巨大的剪切应力而损坏. 在封垫使用之前需要用压砧进行预压以增加硬度, 然后再在预压位置的中心钻出样品孔. 预压后的封垫厚度一般在30—40 μm , 通常而言, 实验压力范围越高, 封垫预压厚度越小. 如果选择填充液体传压介质, 样品孔的直径一般不超过压砧砧面直径的40%.

2.3.2 传压介质

在高压单晶XRD实验中, 样品所处的静水压或准静水压环境的好坏对衍射数据的质量非常重要. 在较高压力条件下样品腔内轴向与径向压力差会随着压力上升而逐渐增加, 这往往会导致单晶衍射点的形状发生畸变, 对后期强度校正工作带来不利影响. 由于不存在粉末XRD实验中样品颗粒之间的作用力, 单晶XRD实验中非静水压问题带来的影响要稍微好一些. 一般来说, 小的X射线入射光斑和小粒度的单晶样品颗粒会减弱非静水压的不利影响, 但传压介质的选择依然是非常重要的影响因素.

在高压实验中, 当单晶样品被流体状态的传压介质包围时, 它处于一个各向均匀受力的状态, 这

时为静水压条件. 随着压力的上升, 流体状态的传压介质会逐渐固化, 静水压条件被破坏, 样品在各个方向所受的压力也不再均匀, 样品腔内压力不均匀性以及压力梯度都会逐渐增加. 在实验中选用的传压介质和实验压力范围有直接关系. 在最常用的几种液体传压介质中, 4 : 1的甲醇、乙醇混合溶液^[53], 或者16 : 3 : 1的甲醇、乙醇和水的混合溶液在10 GPa时依然能提供较好的静水压环境, 但随后静水压条件就会迅速下降^[54]. 硅油与甲醇、乙醇混合溶液类似, 它能在12 GPa左右也提供较好的静水压环境^[55,56], 但硅油在衍射信号中产生的背底噪音会略高一些. Ar可以通过低温液化方式充入样品腔内, 是目前最常用的气体传压介质. 300 K条件下Ar在1.5 GPa固化, 它能够达到的准静水压范围为11 GPa左右^[14]. 室温条件下Ne在2.4 GPa固化, 它的准静水压上限能达到20 GPa^[57]. He的固化压力在11 GPa以上^[58], 毫无疑问它是最好的静水压传压介质, 甚至在100 GPa的压力环境下也可以提供较好的准静水压条件^[59]. Ne和He一般只能用高压充气^[60,61]的方法注入样品腔中.

在选择传压介质时, 除了要考虑实验的静水压范围, 还要考虑传压介质是否会与样品发生反应. 另外在He, Ne等小分子作为传压介质时, 还要考虑它们是否会在压力条件下渗入样品的结构中, 特别是对一些晶胞结构比较大的样品.

2.3.3 单晶样品尺寸

单晶颗粒形状与尺寸的选择在高压单晶XRD实验的样品准备过程中同样是一个很重要的问题. 最理想的单晶样品是球形, 这样在实验过程中将样品放置在X射线与旋转中心的交点位置后, 样品参与衍射的体积变化、样品对入射X光及单晶衍射信号的吸收可以认为保持不变, 后处理过程中相应的校正可以略去不做. 通常来说, 在样品准备过程中会尽量选择或切割出形状比较规则的单晶颗粒, 如正方体、长方体或圆柱体等, 这主要是为了降低在后处理过程中如果需要进行上述校正时的难度. 在样品准备过程中, 除了样品的长度与宽度不能超过样品孔直径, 还有以下两点需要特别注意.

首先, 单晶样品的厚度不能超过封垫的预压厚度, 这样才能让样品完全被传压介质包围, 使其处于静水压环境中. 同样, 在封垫预压厚度与样品厚度之间需要保留一部分的余量, 以免在加压过程中因为样品孔变薄使样品直接被两个压砧砧面挤压,

从而导致静水压环境被破坏,甚至导致单晶颗粒破碎.

其次,单晶颗粒在垂直于DAC加压轴方向的长度与宽度尺寸,要与入射X光的尺寸结合考虑.对于不同尺寸的入射X光,单晶尺寸的选择会有所不同.以BSRF 4W2高压实验站为例,在进行高压单晶XRD实验时,样品处X射线半高全宽为 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$,一般单晶样品的水平方向尺寸在 $20\text{--}30\ \mu\text{m}$,垂直方向可大可小.这样在实验过程中当单晶样品进行转动时,样品参与衍射的体积保持不变,在后续数据处理过程中可以略去样品体积校正的工作.如果实验站的X射线光斑尺寸比较小,如APS的HPCAT 16BM-D,它在样品处的X射线光斑半高全宽为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.这种情况下如果要求样品在实验过程中始终被X射线覆盖难度比较大,一般尽量选择形状比较规则的样品,以降低后续数据处理中的难度.但小光斑也有其他优势,特别是对多颗粒样品的单晶衍射有着非常大的帮助[47,62].

需要特别说明的是,对于密度较大的单晶样品,在进行衍射信号强度处理过程中必须要考虑样品对X射线吸收带来的影响.

2.4 数据处理

相对于高压粉末XRD实验,单晶XRD实验的数据处理过程更为繁琐,涉及的内容也较多.为了降低用户在单晶数据后处理工作中的难度,我们在开发HPSXRD软件的过程中集成了单晶数据处理的主要功能模块.图6是数据处理的一般流程,下文按照这一流程进行介绍.hkl文件输出之后,可以用于样品结构精修或电荷密度分布(electron density distribution, EDD)计算等研究内容.

2.4.1 衍射数据的指标化

有时因为准备过程中的问题,用户的样品包含有几个单晶颗粒,或者由于在加压过程中样品的变化,导致单晶样品碎裂.在这种情况下,所采集的衍射数据不再是单晶衍射,而是有限颗粒(多颗粒)衍射,即有多套衍射谱叠加在一起的衍射数据.直接以往的方法,如Niggli约化法[63,64]或傅里叶变换法[65,66],处理这种数据便遇到了困难.为此,我们发展了一套新的数据处理流程:首先用粉末XRD指标化方法确定晶体的晶胞参数;然后再用

遗传算法尝试指标化相应的衍射点数据.这种算法会不断调整模型方位角来匹配所得到衍射数据,直到找到一个最佳匹配解.通过此解就可以计算出定位矩阵(UB矩阵).最后,在得到最优化解以后,程序首先将衍射点最多的小块单晶的数据提取出来,然后反复利用遗传算法和已经确定的晶胞参数继续对剩余的衍射数据进行指标化,这样可以完成对所有有效衍射数据的指标化过程[67].

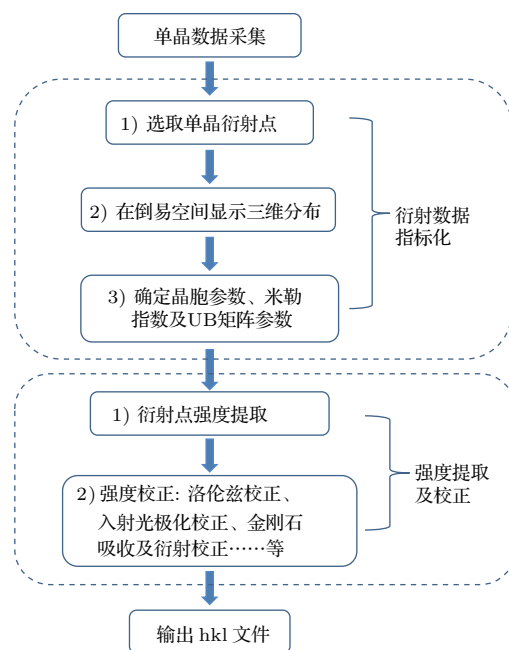


图6 高压单晶XRD数据处理的一般流程

Fig. 6. High pressure single-crystal XRD data processing procedure.

上述功能已经集成到HPSXRD软件中的Index模块当中,该模块既可以完成单个单晶颗粒样品的指标化工作,也可以对多个单晶颗粒样品分别进行指标化.

2.4.2 衍射点强度的提取

单晶衍射点强度的提取是单晶XRD实验中重要的环节.随着目前二维面探测器的普及,如何准确、可靠地从二维衍射数据中提取衍射点净强度更是一个重要问题.经过近二十多年的发展,目前已经建立了一些比较可靠的方法.这些方法可以分为两类.一类是峰形函数法,使用二维Gaussian或Lorentz函数做峰形函数来拟合衍射点形状,然后对拟合得到的方程作积分得到相应衍射点的强度[68].这种方法的优点是无论衍射信号强弱得到的衍射强度都比较精确,且不会出现负衍射强度的

情况; 缺点是如果衍射点形状不规则, 则提取的衍射强度偏差较大. 而另一类处理衍射点强度的方法是衍射峰-背底区域划分法, 它是利用统计学方法对一定像素面积内的衍射点强度进行分析, 并确定衍射峰值、背底值及净衍射强度^[69]. 这一方法的优点是可以处理因为应力导致的不规则形状衍射斑点, 缺点是对于比较弱的衍射点, 净衍射强度值有可能出现负值, 且如果两个衍射峰距离较近(峰重叠)时, 该方法失效. 理论上单晶衍射不会发生衍射峰重叠情况, 但是在高压单晶衍射过程中, 由于晶体破碎或受金刚石单晶压砧衍射影响有可能会出现这种情况.

考虑到在压力较高时, 晶胞内部应力较大导致衍射斑形状不再是 Gaussian 分布(见图 7 不同压力下同一衍射点的形状对比), 在 HPSXRD 软件里使用衍射峰-背底划分法作为衍射强度提取方法.

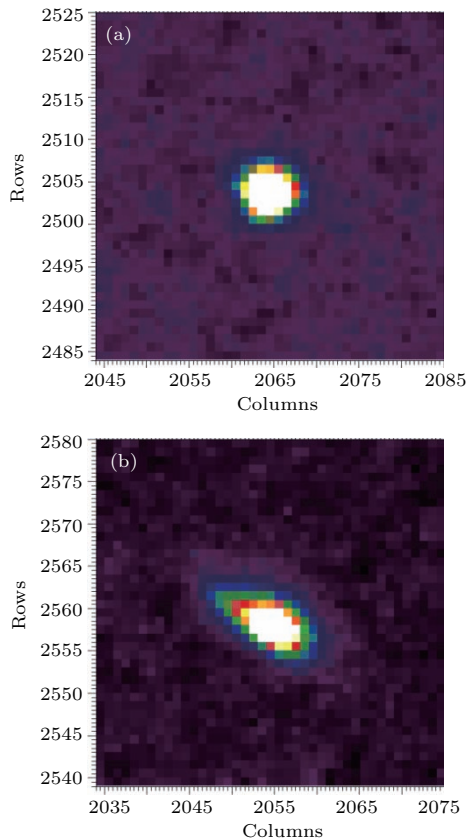


图 7 高压单晶 XRD 实验中由于非静水压导致的衍射点形变(图中为同一衍射点在不同压力下的形状; 样品为 Cr_2O_3 单晶, 传压介质 Ne) (a) 采谱压力为 6.6 GPa; (b) 采谱压力为 50.7 GPa

Fig. 7. The deformation of diffraction point caused by non-hydrostatic conditions (single-crystal sample is Cr_2O_3 , pressure medium is Neon): (a) 6.6 GPa, hydrostatic condition; (b) 50.7 GPa, non-hydrostatic condition.

具体算法参考了 Bruker 公司早期的 CAD4 型四圆单晶衍射仪点探测器一维衍射数据提取算法, 过程如下.

首先, 划定包含衍射点在内 N 个像素的一小块范围. 然后, 计算该范围内的平均光子计数强度 A_1 :

$$A_1 = \frac{1}{N} \sum_i^N P_i, \quad (1)$$

其中 P_i 表示第 i 个像素点的光子计数, N 表示所选范围内的像素数目.

其次, 计算所选范围内, 光子数小于 A_1 的所有像素的平均计数值 A_2 :

$$A_2 = \frac{1}{M} \sum_j^M P_j, \quad (2)$$

其中 P_j 表示第 j 个像素的光子计数, M 表示所有光子数小于 A_1 的像素的数目.

最后得到衍射点的强度为

$$I_{\text{net}} = \sum_i^{N-M} P_i - (N - M) \times A_2 \quad (P_i > A_2). \quad (3)$$

将上述方法扩展, 就可以处理二维衍射数据. 首先确定含有衍射峰的一个 $n_x \times n_y$ 像素 (n_x, n_y 可以调整, 通常设为 $n_x = n_y$) 区域. 然后按上述公式就可以将该区域内衍射峰和背底的区域划分出来.

完成衍射点强度提取后, 只是得到了直接探测到的衍射信息, 还需要对其进行洛伦兹校正、光源极化校正、金刚石吸收与衰减校正、扫描时间校正以及入射光强校正, 最终得到可以直接用于结构精修的准确的强度信息. 在 HPSXRD 程序中的 Intensity 模块可以用于衍射点强度提取与校正工作. 下文对前面三项校正流程进行介绍. 扫描时间及入射光强校正主要是针对步进扫描过程的曝光时间及入射同步辐射光强归一化, 因为涉及内容比较简单, 不做过多说明.

2.4.3 洛伦兹校正

在数据采集过程中, 晶体绕样品台竖直轴 ω 轴以均匀角速度转动, 因为倒易空间中不同倒易点距转轴的距离 r 不同, 它们在经过衍射球(埃瓦尔德球, Ewald sphere)的线速度 v 也不同^[70]. 因为线速度的差别, 实验过程中不同等效点系的衍射点具有不同的曝光时间, 洛伦兹校正就是对这种直接测量的衍射点做线性校正, 校正后的衍射点强度为:

$I_{\text{corr}} = I_{\text{obs}} \times (Y/D')$, 其中 I_{obs} 表示直接测量得到的衍射点强度, Y 表示探测器上的衍射点 M 的 Y 轴坐标值, D' 表示样品到探测器上衍射斑 M 的距离, $D' = (D^2 + Y^2 + Z^2)^{1/2}$, 如图 8 所示. 图 8 中 O 点是位于埃瓦尔德球球心的样品原点 (衍射仪坐标系); O' 为倒易点阵原点, 坐标 $(1/\lambda, 0, 0)$, $1/\lambda$ 为埃瓦尔德球半径, 等于 O 和 O' 之间的距离; O'' 为直通 X 射线在探测器上的位置, 它的坐标为 $(D, 0, 0)$, 其中 D 为样品到探测器的距离; r 为某一与埃瓦尔德球相交的倒易点 m 到 ω 转轴的半径; v 为衍射点 m 的线速度, $v = r \times \omega$; M 为 m 在探测器上的衍射点, 它的坐标为 (D, Y, Z) .

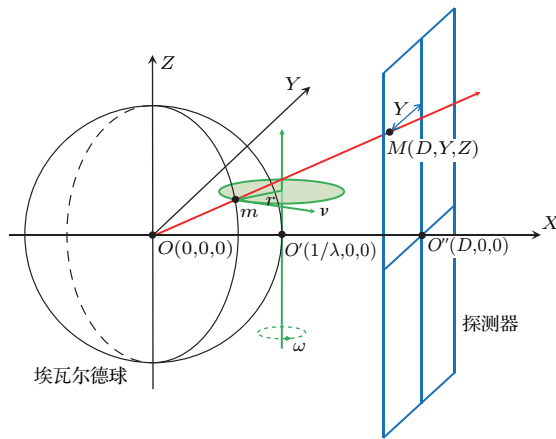


图 8 洛伦兹校正原理图

Fig. 8. Schematic of Lorentz correction.

2.4.4 极化校正

一般实验室 X 射线衍射仪的光源为非极化光, 因此对于衍射强度的校正只考虑单色器引起的极化效应即可. 但是同步辐射光源为极化光, 因此, 同步辐射的衍射数据在考虑极化效应时, 既要考虑单色器极化因素, 也要考虑光源极化因素. 对于入射光的极化校正, Kahn 等^[71] 已经发展了相应的方法, HPSXRD 程序中也使用了一样的校正方法, 下面对计算方法进行简单介绍.

布拉格衍射点强度校正为: $I_{\text{corr}} = I_{\text{obs}}/P$, 式中, I_{corr} 表示校正后的衍射强度; I_{obs} 表示原始衍射强度; P 代表极化因子, 由两部分组成,

$$P = P_0 + P', \quad (4)$$

$$P_0 = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta), \quad (5)$$

$$P' = -\frac{1}{2}\zeta \cos 2\phi \sin^2 2\theta, \quad (6)$$

其中, P_0 为单色器极化, P' 是光源极化, θ 表示布拉格衍射角, ϕ 表示衍射点在探测器上的坐标位置与探测器水平坐标的夹角 (如图 9 所示), ζ 表示同步辐射光源的极化参数, 其变化范围为 -1 — 1 之间, 可以从光束线参数或者对探测器所测背景拟合得到. 经过测试, 4W2 的极化参数为 -0.7 .

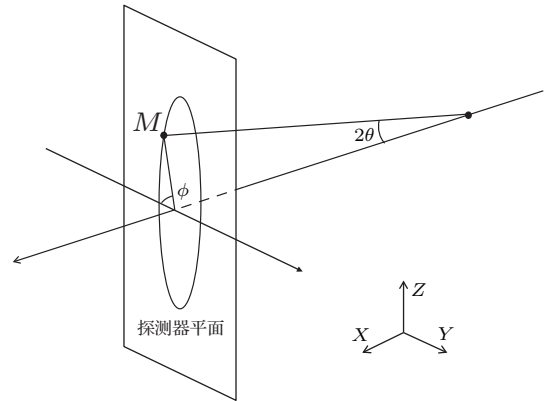


图 9 光源极化校正中角 θ 和 ϕ 角位置示意图, 其中 M 代表单晶衍射点

Fig. 9. Diffraction geometry and parameters of polarization correction.

2.4.5 金刚石压砧的吸收和衍射校正

在高压单晶 XRD 实验过程中, 不可避免地要使用到大块金刚石单晶作为压砧. 大块的金金刚石单晶一方面会对入射同步辐射光产生衍射, 另一方面还有对入射光的吸收衰减作用. 图 10 为 DAC 中上游 (入射侧) 金刚石压砧在不同旋转角度时透过的同步辐射光强度变化. 从图 10 可以看到, 在一些角度透射光会有剧烈的强度变化, 这种强度变化是由金刚石衍射导致的, 它会严重影响样品衍射信号的强度. 而金刚石吸收带来的入射光强度变化可以从透射光强度包络线上看出来, 它导致的强度变化相对要平缓一些, 而且只和转动角度相关. 在单晶实验之前或结束之后, 需要对上游金刚石在不同角度对入射同步辐射光的强度影响进行记录. 在后处理的衍射强度校正过程中, HPSXRD 程序会根据导入的金刚石校正文件自动对单晶衍射点进行强度校正, 以保证最终能够得到正确的结构因子的强度值.

DAC 内的下游 (衍射侧) 金刚石对单晶样品的衍射信号强度也有影响. 但因为测量与分析的难度, 目前只通过程序中的路径拟合对吸收衰减校正, 没有考虑衍射造成的强度偏差.

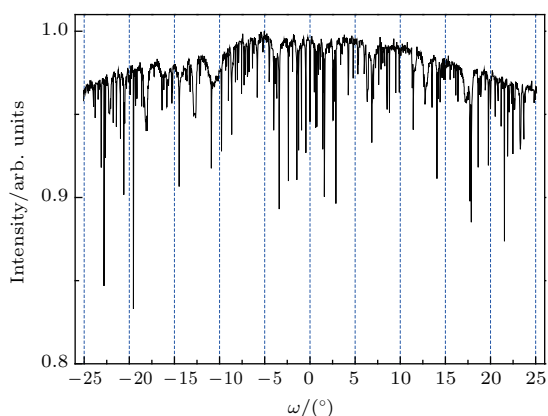


图 10 上游金刚石透过光强随角度的变化

Fig. 10. Intensity of the transmitted X-ray going through the upstream diamond anvil at various ω angles.

3 应用举例

在高压单晶XRD实验平台测试过程中,我们用ZnO单晶进行了测试,并根据单晶数据获得了

压力条件下ZnO的EDD结果. 实验中DAC的砧面直径为250 μm , 封垫材料为T301, 封垫预压厚度30 μm , 样品腔直径100 μm . 单晶样品大小为(宽)22 μm \times (高)40 μm \times (厚)23 μm . 压力标定采用红宝石荧光法^[72], 传压介质为Ne. 实验过程中 ω 角转动范围为 -27° — 27° , 采用步进扫描模式, 每 2° 收集一张衍射谱, 每张衍射谱曝光时间为30 s. 使用HPSXRD程序对数据进行处理, 在输出hkl文件之后, 用Shelx-97程序^[73]进行结构精修, 表2为1.5 GPa和4.7 GPa时ZnO单晶衍射数据得到的结构精修结果. 图11是这两个压力条件下ZnO的EDD情况及差值EDD图, EDD结果由最大熵算法^[74]得到. 从图11(c)可以看到: 随着压力的增加, 电荷分布从Zn和O的核部向壳层迁移, 使得Zn—O成键区电荷密度增加; 而且由于Zn—O为不等性 sp^3 杂化, 使得成键区电荷增加不一致.

表 2 ZnO 在不同压力下的精修结果

Table 2. The refinement results of ZnO under different pressure.

压力/GPa	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{\text{int}}/\%$	$R_{\text{sigma}}/\%$	$R_1/\%$	$wR_2/\%$
1.5	3.2323(13)	5.1516(15)	4.05	2.98	2.21	5.81
4.7	3.2046(11)	5.1066(20)	4.79	2.93	1.91	4.38

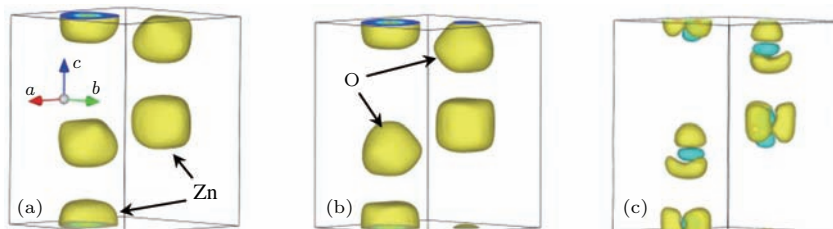


图 11 ZnO 在不同压力下的电荷密度分布结果及差值电荷密度 (a) 1.5 GPa, 电荷密度分布; (b) 4.7 GPa, 电荷密度分布; (c) 差值电荷密度, 图中黄色表示为电荷密度增加区域, 青色表示电荷密度减少区域

Fig. 11. The EDD restored of single-crystal ZnO using maximum entropy method: (a) EDD results under 1.5 GPa; (b) EDD results under 4.7 GPa; (c) difference EDD results.

4 总结与展望

本文介绍了同步辐射高压单晶XRD实验方法, 其中重点针对同步辐射角色散高压单晶XRD实验系统的设定、单晶XRD所用DAC的发展、单晶样品装填的注意事项、数据后处理的主要步骤等内容进行了说明, 并在最后以ZnO为例对高压单晶XRD的应用进行了介绍.

得益于高压实验技术以及同步辐射光源的不断发展, 高压单晶XRD实验方法已经成为很多高压线站配备的实验手段. 随着探测器技术的不断发展, 成本适中、面积较大、无死区或死区很小、扫描时间非常短的探测器必将会在线站中逐渐普及, 这对提高单晶XRD实验的效率将起到极大的推动作用.

目前世界上的主要高能光源, 如APS, ESRF

和Spring-8都在进行升级计划, 中国也计划在十三五期间建设能量为6 GeV的新的 高能光源. 这些光源无一例外都把获得更小发射度的同步辐射光作为追求目标之一. 随着发射度的降低, 微米及亚微米聚焦光斑将成为高压线站常规的实验条件, 这将推动高压多颗粒XRD实验技术的发展与普及. 多颗粒XRD实验技术基于单晶XRD发展而来, 它的样品可能是几十或者几百颗微单晶组成. 多颗粒的样品形态可以很好地弥补高压单晶XRD实验中数据冗余度与完整度不足的缺陷, 这种方法在晶体学研究中具有非常大的潜力和应用前景.

感谢中国科学院高能物理研究所刘景研究员、李延春博士和白利刚博士在本文写作过程中的建议, 感谢杨栋亮博士帮助完成图1的绘制工作; 特别感谢美国华盛顿卡内基研究院沈国寅教授在4W2高压单晶XRD系统搭建过程中的建议与帮助.

参考文献

- [1] Hemley R J 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 763
- [2] Shen G, Mao H K 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 16101
- [3] Duffy T S 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1811
- [4] Huang Q, Yu D, Xu B, Hu W, Ma Y, Wang Y, Zhao Z, Wen B, He J, Liu Z, Tian Y 2014 *Nature* **510** 250
- [5] Wang L, Liu B, Li H, Yang W, Ding Y, Sinogeikin S V, Meng Y, Liu Z, Zeng X C, Mao W L 2012 *Science* **337** 825
- [6] Duan D, Liu Y, Tian F, Li D, Huang X, Zhao Z, Yu H, Liu B, Tian W, Cui T 2014 *Sci. Rep.* **4** 6968
- [7] Ma Y, Eremets M, Oganov A R, Xie Y, Trojan I, Medvedev S, Lyakhov A O, Valle M, Prakapenka V 2009 *Nature* **458** 182
- [8] Sun L, Chen X J, Guo J, Gao P, Huang Q Z, Wang H, Fang M, Chen X, Chen G, Wu Q, Zhang C, Gu D, Dong X, Wang L, Yang K, Li A, Dai X, Mao H, Zhao Z 2012 *Nature* **483** 67
- [9] Kang D, Zhou Y, Yi W, Yang C, Guo J, Shi Y, Zhang S, Wang Z, Zhang C, Jiang S, Li A, Yang K, Wu Q, Zhang G, Sun L, Zhao Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 7804
- [10] Zeng Q, Sheng H, Ding Y, Wang L, Yang W, Jiang J Z, Mao W L, Mao H K 2011 *Science* **332** 1404
- [11] Katrusiak A 2008 *Acta Crystallogr. Sect. A* **64** 135
- [12] Katrusiak A 2004 *Acta Crystallogr. Sect. A* **60** 409
- [13] Ballaran T B, Kurnosov A, Trots D 2013 *High Press. Res.* **33** 453
- [14] Loubeyre P, LeToullec R, Hausermann D, Hanfland M, Hemley R J, Mao H K, Finger L W 1996 *Nature* **383** 702
- [15] Mao H K, Jephcoat A P, Hemley R J, Finger L W, Zha C S, Hazen R M, Cox D E 1988 *Science* **239** 1131
- [16] Shen G, Sinogeikin S 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 71901
- [17] Ohishi Y, Hirao N, Sata N, Hirose K, Takata M 2008 *High Press. Res.* **28** 163
- [18] Mezouar M, Crichton W A, Bauchau S, Thurel F, Witsch H, Torrecillas F, Blattmann G, Marion P, Dabin Y, Chavanne J, Hignette O, Morawe C, Borel C 2005 *J. Synchrotron Radiat.* **12** 659
- [19] Nowell H, Barnett S A, Christensen K E, Teat S J, Allan D R 2012 *J. Synchrotron Radiat.* **19** 435
- [20] Rothkirch A, Gatta G D, Meyer M, Merkel S, Merlini M, Liermann H P 2013 *J. Synchrotron Radiat.* **20** 711
- [21] Liu J 2016 *Chin. Phys. B* **25** 076106
- [22] Katrusiak A 2004 *High-Pressure Crystallography* (Dordrecht: Springer Netherlands) pp57–68
- [23] Hammersley A P, Svensson S O, Hanfland M, Fitch A N, Hausermann D 1996 *High Press. Res.* **14** 235
- [24] Dera P, Lavina B, Meng Y, Prakapenka V B 2011 *J. Solid State Chem.* **184** 3040
- [25] Bridgman P W 1937 *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **71** 387
- [26] Jamieson J C, Lawson A W, Nachtrieb N D 1959 *Rev. Sci. Instrum.* **30** 1016
- [27] Weir C E, Lippincott E R, van Valkenburg A, Bunting E N 1959 *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **63** 55
- [28] Piermarini G J, Block S 1975 *Rev. Sci. Instrum.* **46** 973
- [29] Bassett W A, Takahashi T, Stook P W 1967 *Rev. Sci. Instrum.* **38** 37
- [30] Mao H K, Bell P M 1978 *Carnegie Inst. Yearb.* **77** 904
- [31] Huber G, Syassen K, Holzapfel W B 1977 *Phys. Rev. B* **15** 5123
- [32] Merrill L, Bassett W A 1974 *Rev. Sci. Instrum.* **45** 290
- [33] Keller R, Holzapfel W B 1977 *Rev. Sci. Instrum.* **48** 517
- [34] Allan D R, Miletich R, Angel R J 1996 *Rev. Sci. Instrum.* **67** 840
- [35] Mao H K, Bell P M 1980 *Carnegie Inst. Yearb.* **79** 409
- [36] Weir C E, Block S, Piermarini G J 1965 *J. Res. Natl. Bur. Stand. C* **69** 275
- [37] Schiferl D 1977 *Rev. Sci. Instrum.* **48** 24
- [38] Ahsbabs H 1984 *Rev. Sci. Instrum.* **55** 99
- [39] Malinowski M 1987 *J. Appl. Crystallogr.* **20** 379
- [40] Chervin J C, Canny B, Besson J M, Pruzan P 1995 *Rev. Sci. Instrum.* **66** 2595
- [41] Moggach S A, Allan D R, Parsons S, Warren J E 2008 *J. Appl. Crystallogr.* **41** 249
- [42] Bassett W A, Spetzler H, Angel R J, Chen G R, Shen A H, Reichmann H J, Yoneda A 1998 *Rev. High Press. Sci. Technol.* **7** 142
- [43] Boehler R, de Hantsetters K 2004 *High Press. Res.* **24** 391
- [44] Boehler R 2006 *Rev. Sci. Instrum.* **77** 115103
- [45] Ahsbabs H 2004 *Z. Für Krist.-Cryst. Mater.* **219** 305
- [46] Kantor I, Prakapenka V, Kantor A, Dera P, Kurnosov A, Sinogeikin S, Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L 2012 *Rev. Sci. Instrum.* **83** 125102

- [47] Li R 2016 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [李蕊 2016 博士学位论文 (北京: 中国科学院高能物理研究所)]
- [48] Miletich R, Allan D R, Kuhs W F 2000 *Rev. Mineral. Geochem.* **41** 445
- [49] Macavei J, Schulz H 1990 *Rev. Sci. Instrum.* **61** 2236
- [50] Mao H K, Xu J, Struzhkin V V, Shu J, Hemley R J, Sturhahn W, Hu M Y, Alp E E, Vocadlo L, Alfè D, Price G D, Gillan M J, Schwoerer-Böhning M, Häusermann D, Eng P, Shen G, Giefers H, Lübbbers R, Wortmann G 2001 *Science* **292** 914
- [51] Mao H K, Shu J, Fei Y, Hu J, Hemley R J 1996 *Phys. Earth Planet. Inter.* **96** 135
- [52] Lin J F, Shu J, Mao H K, Hemley R J, Shen G 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 4732
- [53] Piermarini G J, Block S, Barnett J D 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 5377
- [54] Angel R J, Bujak M, Zhao J, Gatta G D, Jacobsen S D 2007 *J. Appl. Crystallogr.* **40** 26
- [55] Shen Y, Kumar R S, Pravica M, Nicol M F 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 4450
- [56] Ragan D D, Clarke D R, Schiferl D 1996 *Rev. Sci. Instrum.* **67** 494
- [57] Takemura K, Singh A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 224119
- [58] Besson J, Pinceaux J 1979 *Science* **206** 1073
- [59] Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 94112
- [60] Kenichi T, Sahu P C, Yoshiyasu K, Yasuo T 2001 *Rev. Sci. Instrum.* **72** 3873
- [61] Rivers M, Prakapenka V B, Kubo A, Pullins C, Holl C M, Jacobsen S D 2008 *High Press. Res.* **28** 273
- [62] Zhang L, Meng Y, Dera P, Yang W, Mao W L, Mao H K 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110** 6292
- [63] Křivý I, Gruber B 1976 *Acta Crystallogr. A* **32** 297
- [64] Andrews L C, Bernstein H J 1988 *Acta Crystallogr. Sect. A* **44** 1009
- [65] Steller I, Bolotovskiy R, Rossmann M G 1997 *J. Appl. Crystallogr.* **30** 1036
- [66] Rossmann M G 2001 *International Tables for Crystallography Volume F: Crystallography of Biological Macromolecules* (Dordrecht: Springer Netherlands) pp209–211
- [67] Li H, Li X, He M, Li Y, Liu J, Shen G, Zhang Z 2013 *J. Appl. Crystallogr.* **46** 387
- [68] Dera P, Zhuravlev K, Prakapenka V, Rivers M L, Finkelstein G J, Grubor-Urosevic O, Tschauer O, Clark S M, Downs R T 2013 *High Press. Res.* **33** 466
- [69] Leslie A G W 2001 *International Tables for Crystallography Volume F: Crystallography of Biological Macromolecules* (Dordrecht: Springer Netherlands) pp212–217
- [70] Holton J M, Frankel K A 2010 *Acta Crystallogr. Sect. D* **66** 393
- [71] Kahn R, Fourme R, Gadet A, Janin J, Dumas C, Andre D 1982 *J. Appl. Crystallogr.* **15** 330
- [72] Mao H K, Xu J, Bell P M 1986 *J. Geophys. Res. Solid Earth* **91** 4673
- [73] Sheldrick G M 2008 *Acta Crystallogr. Sect. A* **64** 112
- [74] Collins D M 1982 *Nature* **298** 49

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique*

Li Xiao-Dong^{1)†} Li Hui²⁾ Li Peng-Shan¹⁾

1) (*Center for Multi-disciplinary Research, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

2) (*Institute of Microstructure and Properties of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

(Received 10 January 2017; revised manuscript received 13 January 2017)

Abstract

A lot of great work has been done since the high pressure research carried out on synchrotron radiation facility almost 40 years ago. The history of high pressure single-crystal diffraction research on synchrotron radiation facility has also been more than 20 years. Recently, with the development of synchrotron X-ray optical techniques and high pressure technology, especially the invention and improvement of large opening diamond anvil cell (DAC), high pressure single-crystal X-ray diffraction (HPSXRD) method has become more and more popular in high pressure studies. The HPSXRD can be used to perform structure determination and refinement to obtain the information about lattice parameter, space group, atomic coordinate and site occupation. Compared with powder X-ray diffraction, the HPSXRD can not only obtain the three-dimensional diffraction information of samples, but also have much better signal-to-noise ratio. Furthermore, the HPSXRD data can be used to study the electron density distribution to obtain more information about chemical bonds and electron distribution. In this work, we introduce the HPSXRD method in synchrotron radiation facilities, including the knowledge of single-crystal X-ray diffraction experimental system, DAC for HPSXRD, sample loading, and HPSXRD data processing.

Keywords: high pressure, single-crystal, synchrotron radiation, X-ray diffraction

PACS: 62.50.-p, 07.85.Qe, 61.05.cp

DOI: [10.7498/aps.66.036203](https://doi.org/10.7498/aps.66.036203)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274030, 11474281).

† Corresponding author. E-mail: lixd@ihep.ac.cn