第36卷 第4期
1987年4月

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 36, No. 4
Apr., 1987

百万大气压下的压强校准及 5.5 Mbar 静压强的获得

徐 济 安[1)]
(中国科学院物理研究所)

毛河光 P. M. Bell
(美国卡内基研究所地球物理实验室)

1986年6月4日收到

提 要

进行了百万大气压下,静水压和非静水压条件下的压力校准,同时观察到金刚石砧容器中红宝石 R 线红移至 830nm 处,由校准公式算得对应的压强为 5.5Mbar.

一、引 言

1986年1月24日,我们在卡内基研究所地球物理实验室,在金刚石压砧高压容器中,获得了超过 3.6Mbar 的静压强,由所获得的红宝石R线的最大红移量计算出对应的最大压强为 5.5Mbar. 金刚石砧在此压强下维持了一个星期. 之后,在测量过程中下压砧碎裂,但上压砧除了表面稍有剥裂外,基本上是完整的.

1978年毛河光和 Bell 在金刚石压砧容器中达到 1.72Mbar, 正式宣告了百万大气压下物理性质的研究已经开始[1]. 3.6Mbar 是地心的最大压强, 也是高压研究工作中想要达到的目标之一. 这一静压强的达到,标志着近代高压技术又向前发展了一步.

到目前为止,红宝石R线压力标定只在非静水压条件下标定到 1Mbar[2]. 由于高压强的获得[3],需要更高压强范围内的压强校准. 同时,我们曾用氩气作传压介质[4]在 700kbar 以上仍得到 R_1, R_2 线清晰分开的谱形如图1所示. (这一分开一直被认为是静水压性质好坏的标志.). 因此,静水压强和非静水压强的标定之间的区别也是我们所关心的问题.

我们的实验是通过测定红宝石 R_1 线(在常压下为 694.3nm) 的红移,同时由X射线衍射测定在金刚石砧中与这些红宝石粉接触的金属样品的晶格常数, 再由这些样品的状态方程定出压强来. 我们选择 Au,Cu,Ta 和W作为压强标定样品,因为它们都有简单的立方晶格,在实验的压强范围内没有相变.

---

1) 美国卡内基研究所地球物理实验室访问学者.

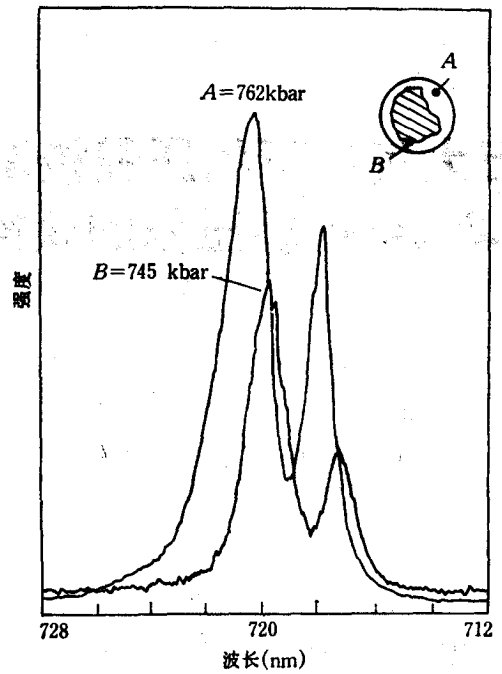

图 1 (准)静水压条件下，700kbar 以上的红宝石荧光谱

二、实 验 过 程

实验采用的金刚石砧容器如在文献[5]中介绍的 Rochester 型的 MB 容器(Mao-Bell 容器). 所用的金刚石如图 2 所示: 砧面呈正十六边形，砧面直径为 A，再磨出倒角为 ϑ 的小砧面，其直径为 B.

准静水压实验用 Ta 粉(99.9%)和 Cu 粉(99.5%)按 1:3 混合，或以纯 Ta 粉，压成片状后放入样品孔中. 封垫用 $T301$ 钢片 (250μm 厚) 径 300kbor 预压加工硬化后与压砧接触部份厚度约为 40μm，在中心钻一样品孔，直径为 200μm. 传压介质用氩气. 金刚石砧面直径 $A=600\mu m$, $B=300\mu m$.

非静水压实验用 Au (99.999%), Cu(99.9%) 和 W (99.9%) 粉作样品，采用 5:1 的 Cu 和 Au，或 Cu 和W放在径 300kbar 加工硬化的封垫样品孔内，孔的直径为 25，50 或 66μm. 金刚石砧面参数: $A=610\mu m$, $B=110\mu m$, $\vartheta=7°$; $A=320\mu m$, $B=210\mu m$, $\vartheta=10°$ 或 $A=300\mu m$, $B=110\mu m$, $\vartheta=10°$.

用 12kW 转靶 X 射线机，焦点为 $0.3\times0.3mm^2$ 的 Mo 靶，准直管孔直径 50 或 80μm. 德拜相机半径为 50cm，曝光时间两天左右. 准静水压实验也采用过 PSD 位置灵敏探测器[4].

我们采用两种不同的红宝石 R 荧光测量装置，其光路如图 3 所示. 一种是通常采用的方式，称之为垂直入射装置，由 He-Cd 激光器 441.6nm 激光通过一个二色反射镜垂直地入射到容器内的红宝石粉上(光点约 5μm) 激发的荧光通过物镜收集到 0.5m 光栅单色

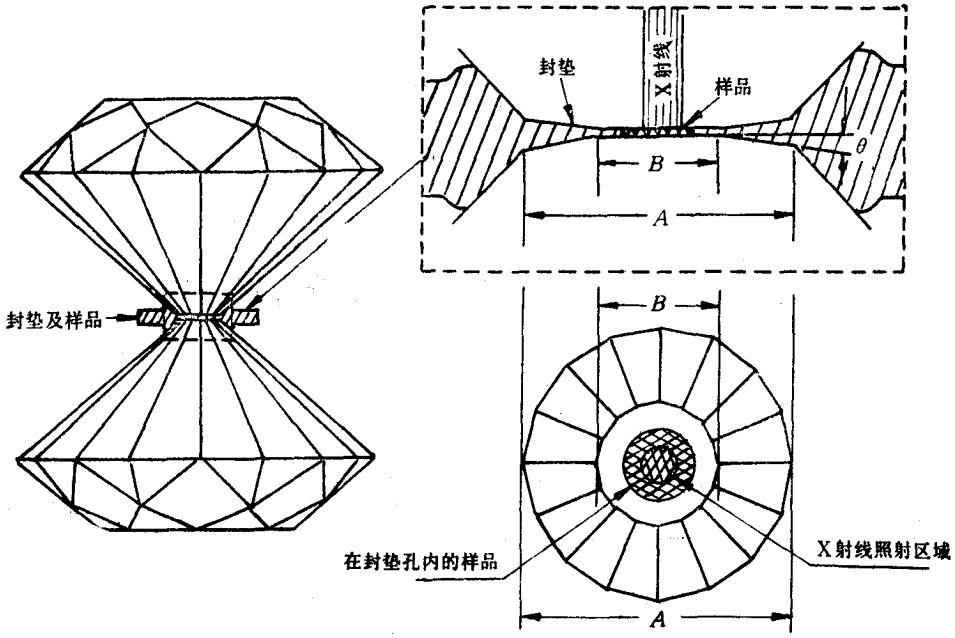

图 2　金刚石压砧、砧面倒角参数(A,B,ϑ)，样品和X射线照射区域示意图

仪上，用一套计算机控制的载物台移动金刚石砧容器[6]，可以逐点测定在 80μm 或 120μm 为直径的圆内 5×5，7×7 或11×11 个点的压强值，得到砧面上的压强分布，从而得到一定范围内的压强平均值．第二种测量装置（称之为 45° 入射装置），特点是激光通过一个附加透镜以 45° 入射到金刚石容器中．用 80 mW 氩离子激光器（488，457 或 512nm），激发的荧光通过物镜收集入射到一 Raman 谱仪中后，通过 OSMA（Optical Spectrum Multichannel Analyzer）探测器测得．两种测量方法的主要差别：激光束处在不同的位置，如图 4 所示．垂直入射时，入射激光在测量光束之内，由入射激光引起的金刚石的散射也会被收集到探测器中去．而 45° 入射就可以避开这一缺点，提高信噪比．

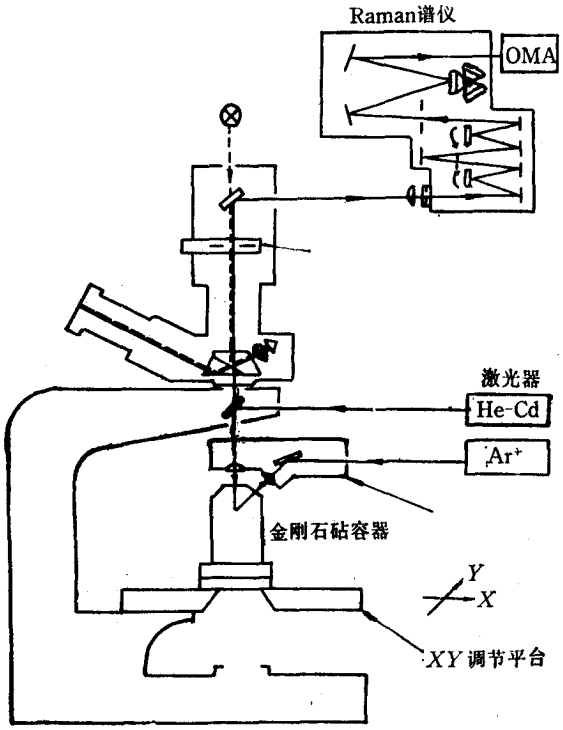

图 3　红宝石荧光 R 线垂直入射和 45° 入射测量光路示意图

事实上，当样品处于高压强下时，与之接触的金刚石砧面也处在同样的压力环境中，因而如果把激光聚焦到砧面上一个

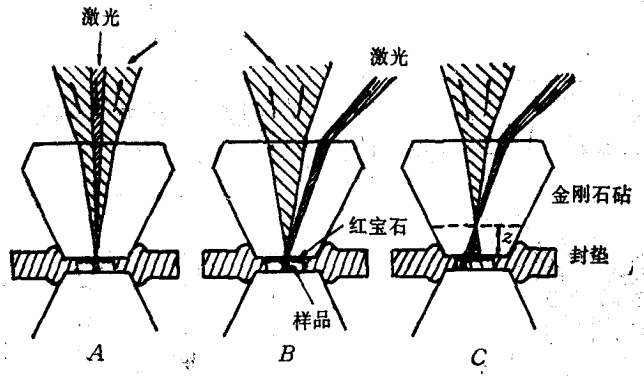

图 4 两种不同入射方式

十分小的体积里，由之激发的金刚石砧的一阶 Raman 散射就应该带有该处压强大小的信息. 实验表明金刚石砧的一阶 Raman 峰随该处压强的增加而移向高频方向，但是由于金刚石砧的不同部份处在极大的压强梯度之内，因此所得的 Raman 峰形状很复杂，我们取 Raman 峰的最大频率方向的半高宽前缘，由此得到的压力系数与文献 [7,8] 符合很好 (0.237 和 0.23)，但远远低于准静水压条件下的测量值(0.296)[9]. 图 5 是从金刚石砧中心沿半径方向不同距离处 (间隔 20μm) 的三个一阶 Raman 谱.

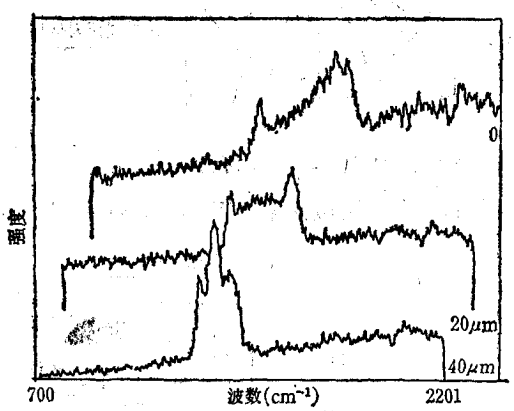

图 5 砧面上半径方向不同距离处的一阶金刚石 Raman 谱

由于我们使用的准直管孔径为50—80μm，加上一些发散的因素，照射在样品上的 X 射线斑直径约为 80—120μm. 所以由 X 射线衍射测定的晶格参数是在此范围内样品的晶格参数的平均值，由该值对比样品的状态方程[10,11]得到的是该样品所处的平均压强值. 因此，在作压强校准时，这样求出的平均压强作为自变量. 函数值就是在这个范围内的 R_1 线的平均红移.

三、压强校准关系

1. 准静水压情况下的压强校准

由于使用 Ar 作为传压介质、准静水压性质可以维持到 800kbar 左右. 在直径为 200μm 的样品孔中测量了准静水压条件下的 Ta 和 Cu 的晶格常数和红宝石的 R_1 荧光线. 得到的压强校准曲线和原始数据点(Cu) 表示在图 6 中，图中还标出了 Ar 的实验数据[12]. 可以看到，它们之间符合程度甚好. 由于 Ta 的屈服强度较大，整个实验数据显示出偏向较低压强值的系统误差，这一现象在非静水压情况下更为显著.

代替过去普遍采用的校准公式

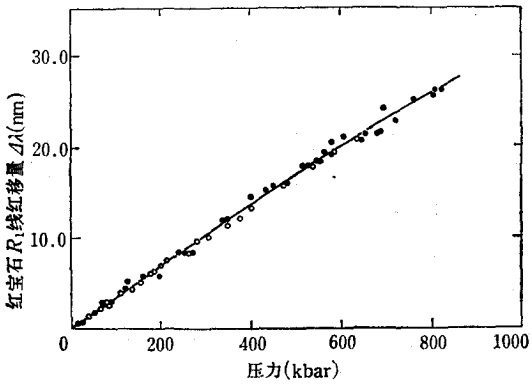

图 6　准静水压条件下的压强校准曲线
●为 Cu；　○为 Ar (Zou, Mao, Bell, 1982)

$$P(\mathrm{Mbar}) = 3.808\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^5 - 1\right], \tag{1}$$

我们推荐

$$P(\mathrm{Mbar}) = 2.484\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{7.665} - 1\right] \tag{2}$$

作为准静水压条件下的更为准确的公式。

2. 非静水压条件下的压强校准

图 7 为我们得到的 Au 和 Cu 的非静水压条件下的实验点，虽然由最小二乘法得到的最符合实验数据的校准公式应为

$$P(\mathrm{Mbar}) = 4.327\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{4.4} - 1\right],$$

但它与 (1) 式极其接近。图 6 中的曲线就是按 (1) 式画出的，可以看到，它几乎通过所有的实验点。所以我们仍然建议采用 (1) 式作为非静水压条件下的压强校准公式。

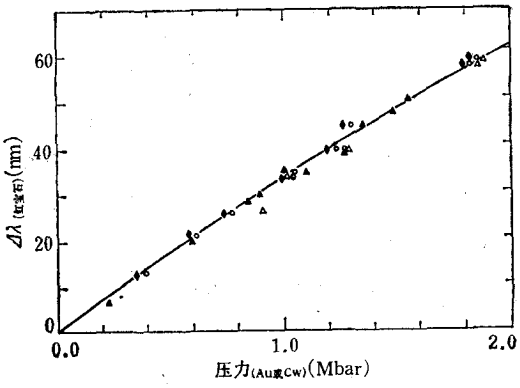

图 7　在非静水压情况下的压强校准
◆○●为 Au；　▲△为 Cu

非静水压下，由于W的高屈服强度影响了实验结果。事实上如果我们对一个放置于水平面的W片施以 z 方向的压力，在水平面上的晶格与 z 方向压缩的结果相反，而是略有膨胀，膨胀的大小决定于应力椭圆的情况。不幸的是，在通常采用的金刚石砧高压 X 射线实验中，X 射线通过金刚石轴线入射，量得的晶格常数正好是水平面方向的数值。因此在一般的高压 X 射线实验中，高屈服强度材料 Mo, W, Nb, Ta 都不是好的压强校准材料。

四、5.5Mbar 静压强的获得

红宝石R线荧光是红宝石中基态（$^4A_{2g}$）电子被激发到高的亚稳能态后，当这亚稳态上的电子居留过多时，电子大量地回到 ^2E_g，从而发生代表R线的 ^2E_g 到 $^4A_{2g}$ 的跃迁．随着压强的增加，红宝石中 Cr 离子的 3d 电子和O离子的 2p 电子之间的重迭积分不断增加，^2E_g 和 $^4A_{2g}$ 之间的能量差越来越小，造成了R线的红移[13]．

实验表明，当压强超过 1Mbar 以后，红宝石R线的强度随压强的增加而迅速减小．当压强超过 1.85Mbar 后，R线的强度减小到零[3]．在我们的实验中，也有类似的现象，只是，我们曾测到过 2.1Mbar 的压强点，这表明 1.85Mbar 并不是红宝石R线的淬灭压强．

当压强继续增高，金刚石砧表面大片地处在高于 2Mbar 的条件下，红宝石R线荧光用我们两种入射测量方式都测不到．可是，再继续加压，红宝石R线荧光又重新出现，而且用两种入射方式都可以测出 2Mbar 以上的任何点的压强．原因估计是：可以储存大量高能态电子的亚稳态能量，随压强增加而极快地移出用作激发的可见光能量之上，因而失去了 ^2E_g 态电子的来源，导致了R线荧光强度的迅速减弱，而在更高的压强下，可以代替这一能态的另一亚稳态移入可见光的能量区域(或者吸收边移了进来)，从而又重新恢复了 ^2E_g 态电子的来源及 ^2E_g—$^4A_{2g}$ 的跃迁过程．因此一个关于R线红移的强度理论的研究会有助于这一过程的认识．

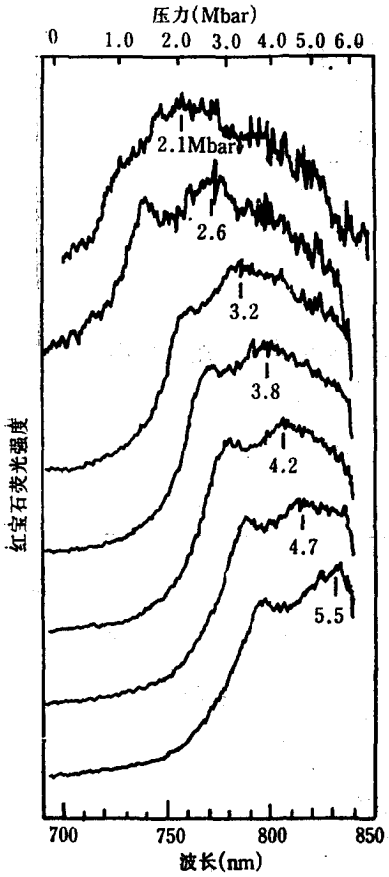

图 8 在最高压强时测得的红宝石荧光谱
最大红移相应于 5.5Mbar

在显微镜下，我们看不出金刚石砧本身在这过程中有任何变化，似乎没有金刚石的金属的过程发生．

图 8 是由 45° 入射装置得到的在压砧表面沿半径方向不同位置的红宝石荧光谱．各点之间约相距 5μm．红移量最大的测量点是在金刚石砧面的中心(图 8 中最底下的谱)，R线红移到 830nm，由(1)式可算得，对应的压强为 5.5Mbar[14]．

通过垂直入射装置，我们可以得到类似的双峰，经过基线修正之后，峰值在 $\lambda = 8279$ Å 处，对应的压强为 5.4 Mbar，与 45° 入射结果吻合得很好．图 9 为不同压强下，沿金刚石砧面径向的压力分布图．

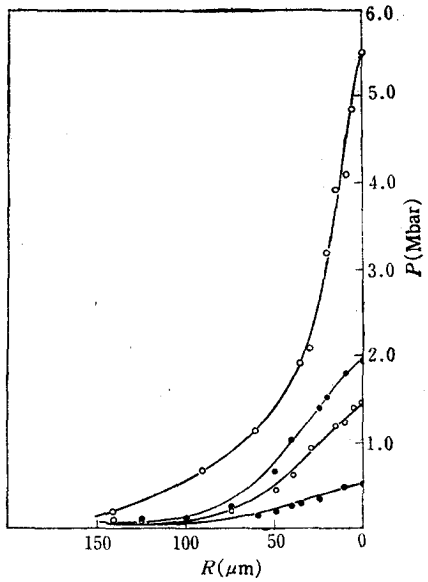

图 9　不同压强时，沿金刚石砧面的压强分布

五、金刚石砧本身的一阶 Raman 峰的压强效应

在金刚石砧面上，从中心沿半径方向同时测定红宝石 R 线荧光和金刚石砧的一阶 Raman 峰，可以标定出一个 Raman 峰位移 $\Delta\nu(\mathrm{cm}^{-1})$-$P$ 的关系曲线。

只是，实验表明，这样的 $\Delta\nu$-P 关系不是单个的曲线，而是曲线簇。图 10 为我们的一个实验结果。从图 10 上可以看到，每一条曲线从 0 点出发终止于最大的 $\Delta\nu$ 和 P 值（最高压力值就是压砧中心的数值）。图中还标出了沿半径方向 100μm，80μm，…，0 等各点的 $\Delta\nu$-P 关系。也就是说，$\Delta\nu$ 是 P 的多值函数，其原因我们估计是由于金刚石砧的一阶 Raman 峰不仅形状，而且位置都与金刚石的应力状态密切相关。

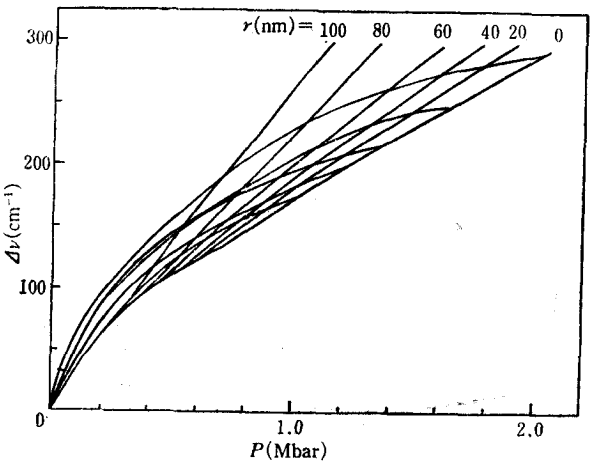

图 10　离金刚石砧中心不同距离(r)处的金刚石一阶 Raman 峰位置 $\Delta\nu$ 随该处压强 P 的变化

在金刚石砧中，因为对称性的存在，应力状态最简单的点分布在 z 轴上．我们设想，在 z 轴上的 $\Delta\nu$-P 关系，也许是比较简单的．在我们进行的另一组实验（即达到最高压强的这一个实验，使用的金刚石参数为 $A=300\mu m$，$B=100\mu m$）中，也测定了类似图 10 的曲线．然而，把砧面中心测得的 $\Delta\nu$-P 点画到一个图上时（见图 11），可以看到，虽然实验点带有很大的弥散，但仍可用最小二乘法定出

$$P(\text{kbar})=935\left[\left(1+\frac{\Delta\nu}{\nu_0}\right)^6-1\right]. \tag{3}$$

这里 ν_0 为金刚石的一阶 Raman 峰的常压位置（$333cm^{-1}$）．

图 11 中另一条曲线（即 0 点表示的）是在我们达到最高压强时，从中心沿径向测出的 $\Delta\nu$-P 关系．在中心测出的一阶 Raman 峰比零压时紫移 $\Delta\nu=404cm^{-1}$，由(3)式算出相

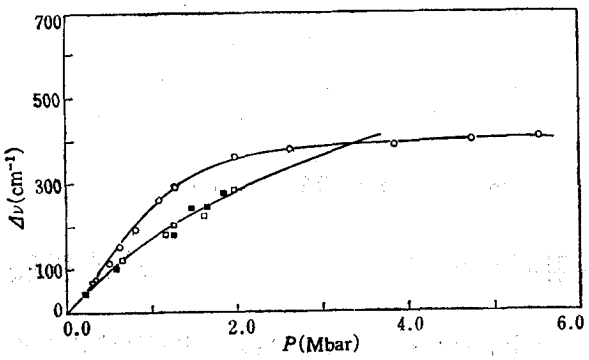

图 11 金刚石砧面中心的一阶 Raman 峰移动（$\Delta\nu$）和该处压强 P 的校准关系（□，▨所示） ○为在最高压强下不同点的 $\Delta\nu$ 和该点压强的关系

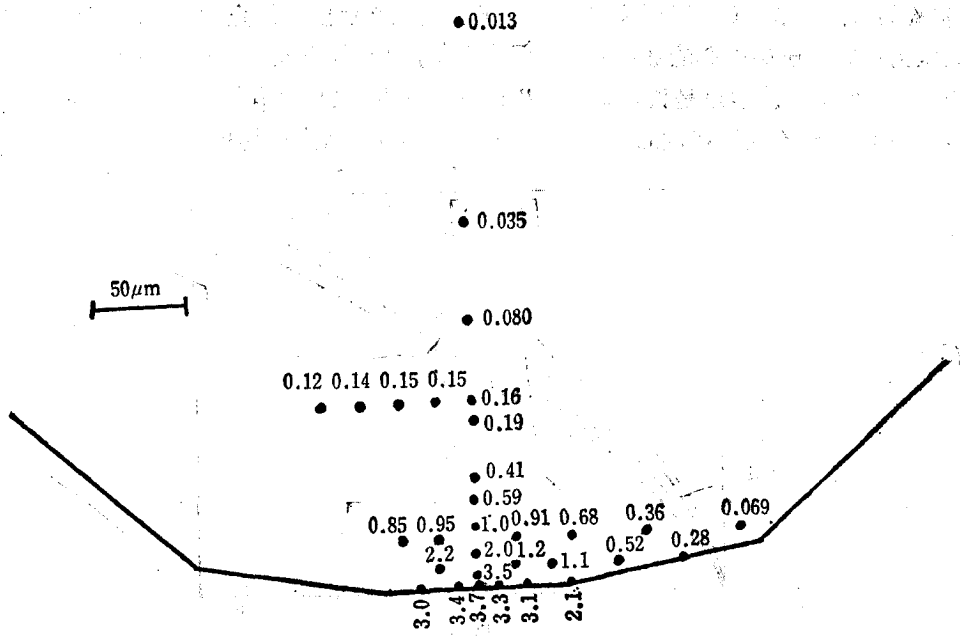

图 12 由金刚石砧的一阶 Raman 峰移动估计的金刚石砧各点的压强

应的压强为 3.7Mbar（比按红宝石 R 线算出的 5.5Mbar 略低）。(3) 式虽由两次实验结果得出的，但就一个校准关系而言，不是很有说服力的。因此仔细作进一步的工作是有必要的。虽然(3)式不能用来计算金刚石砧内部的压强，但是用它来估计压强不会有数量级的误差。图 12 是用(3)式估计的在最高压强下，金刚石内部各点压强的分布。从图 12 上，我们至少可以得到这样一个定性的结论：高压强区域集中在金刚石砧面附近一个很窄的薄层内。

六、结　论

1. 在(准)静水压条件下，我们校准压强到 800kbar。我们推荐

$$P(\mathrm{Mbar}) = 2.484\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{7.665} - 1\right] \tag{2}$$

作为压强测定公式。

2. 2Mbar 以内的非静水压条件下的压强校准的结果表明，已经得到普遍使用的公式

$$P(\mathrm{Mbar}) = 3.808\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{5} - 1\right] \tag{1}$$

仍然是很满意的公式。

3. 在金刚石砧容器中，我们观察到极大的红宝石 R 线的移动，按(1)式计算，对应的压强是 5.5Mbar。

后记　我们发现的红宝石 R 线在 3Mbar 以上重新出现的现象，后来已由 Lawrence Livermore 国家实验室的小组（K. Goettel 等人）证实，他们也得到了 4.6Mbar 的红宝石 R 线谱[1)]。

参　考　文　献

[1] H. K. Mao, P. M. Bell, *Science*, **200**(1978), 1145.
[2] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.*, 49(1978), 3276.
[3] P. M. Bell, H. K. Mao, K. Goettel, *Science*, **226**(1984), 542.
[4] J. A. Xu, H. K. Mao, P. M. Bell, *High Temp. High Pressure*, **16**(1984), 495.
[5] 徐济安、胡静竹，物理，**11**(1982)，82.
[6] H. K. Mao, C. G. Hadidiacos, P. M. Bell, K. Goettel, Carnegie Institution of Washington, Year Book, **82** (1983), 421.
[7] S. K. Sharmar, H. K. Mao, P. M. Bell, J. A. Xu, *J. Raman Spectros*, **16**(1985), 350.
[8] M. Hanfland, K. Syassan, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 2752.
[9] E. Whalley, A. Laverge, P. T. T. Wong, *Rev. Sci. Instr.*, **47**(1976), 845.
[10] D. E. Gray, American Institute of Physics Handbook MoGraw Hill Press, New York, (1972).
[11] Ray Kinslow, High Velocity Impact Phenomena, Academic Press, New York and London, (1970).
[12] G. Zou, H. K. Mao, P. M. Bell, Carnegie Institution of Washington, Year Book **81**(1982), 392.
[13] 徐济安、赵敏光，中国科学，(12)(1980)，1160.
[14] J. A. Xu, H. K. Mao, P. M. Bell, *Science*, **232**(1986), 1404.

1) J. Akella，私人通讯。

THE PRESSURE CALIBRATION UP TO MBARS AND THE ACHIEVEMENT OF 5.5 MBARS UNDER HYDROSTATIC AND NONHYDROSTATIC CONDITION

XU JI-AN* MAO HO-KUANG PETER BELL

(Geophysical Lab., Carnegie Institution of Washington)

ABSTRACT

Pressure calibrated up to 0.8 Mbar under hydrostatic condition and to 2 Mbars under nonhydrostatic condition. We find the red shift of ruby *R* fluorescence to 830nm at the highest pressure point in our diamond high pressure cell. The shift correspond to 5.5 Mbars by calibration.

* Home address: Institute of Physica, Academia Sinica.