

## 研究简报

# 高压下X射线衍射技术\*

徐 济 安 胡 静 竹

(中国科学院物理研究所)

物质在高压条件下可以发生多种变化.一般地说,起初被压缩,这时,一方面原子间距减小,另一方面也可能使原子组转移,而后达到一定压力时,可能发生相变.研究物质在高压下的这些变化具有重大的实际意义,也是高压物理学的主要内容.由于这种变化往往是可逆的,必须在加压条件下进行研究,因此高压下X射线衍射技术受到了很大的注意.

近年来发展了多种X射线衍射装置,比较常用的有铍容器<sup>[1]</sup>,对顶压砧型装置<sup>[2,3]</sup>和多压砧装置<sup>[6,7]</sup>等.对顶压砧型装置一般采用硬质合金作压砧,可以达到150 kb左右;加上双级保护<sup>[3]</sup>可以达到400 kb以上;如果采用金刚石作压砧,目前,不加任何保护装置也可达到300 kb以上<sup>[4,5]</sup>.

我国1966年曾建立了对顶压砧型高压X射线设备,采用照像装置,测量了NaCl, KCl和NaF在100 kb范围内的压缩率和相变.我们在这一工作的基础上,把这套设备安装在衍射测角仪上,用闪烁计数器进行衍射测量,目前在Ag和NaCl样品上分别达到190 kb和140 kb.

## 一、实验装置

实验的方框图如图1所示.由X射线发生器发出X射线(Mo辐射,50 kV,20 mA)通过准直管射入对顶压砧型高压装置,衍射X射线由闪烁计数器记录,通过前置放大器和脉冲高度分析器,输出到函数记录仪上.



图1 实验装置方框图

高压装置的详细结构如图2所示.压砧材料是硬质合金YG6X和YA6,上压砧端面 $\phi 4$  mm,下压砧端面 $\phi 3$  mm,对顶加压(油泵压力200 kg/cm<sup>2</sup>,相当于压砧端面平均压力54.5 kb)保持24小时加工硬化处理后,磨平打毛,压入由45NiCrMoVA合金钢做成的 $\phi 35$  mm的钢箍内,上压头用螺纹固定,下压砧安装在 $\phi 50$  mm的活塞内,在油泵动作时,下压砧向上运动,从而在上下压砧间的研饼中产生高压.

入射X射线由高2 mm宽1 mm的矩形准直器准直,适当调节上下压砧位置,使X射线垂直于压力轴,入射到样品上.衍射线由缸体侧面开的5 mm宽的槽缝射出,衍射的最

\* 1976年8月20日收到.

大角度相当于  $2\theta \approx 60^\circ$ 。

硼饼用市购的无定型硼,经过球磨和化学处理,加入用苯稀释的加拿大树胶,在模具内加压成型。硼饼的尺寸为外径 3mm,内径 0.4 mm,高 1—1.5mm,如图 2 所示。

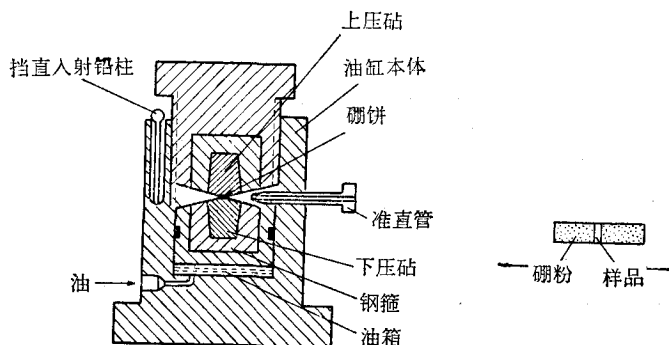


图 2 高压下 X 射线衍射装置

为了得到比较好的结果,我们对脉冲高度分析仪的参数阈值和窗宽进行了双因素优选,得到一定增益下最好信噪比(取  $K_\alpha$  和  $K_\beta$  的强度比)的阈值和窗宽。用这方法比用  $ZrO_2$  做成 Zr 当量相当于 0.03 mm 和 0.05 mm 的两个滤波片的结果都好。

和一般衍射技术不同,在我们测量时为提高测量精度,测角仪从  $-2\theta$  扫描到  $+2\theta$ ,扫描速度  $2^\circ/\text{min}$ ,记录仪时间常数  $\tau = 5 \text{ sec}$  或  $10 \text{ sec}$ 。

## 二、实验结果

我们研究了 KCl 相变,并用 NaCl 和 Ag 样品进行了压力试验,实验结果如图 3, 4, 5 所示,图中横坐标是测角仪扫描角度,衍射图右边的数字表示油缸中油的压力(表压)。

### 1. KCl 的相变

图 3 是不同压力下 KCl 的 X 射线衍射图。可以看到,在表压  $50 \text{ kg}/\text{cm}^2$  时, KCl 的 B1 结构的 (200) 衍射峰消失,出现 B2 的 (110) 峰,在卸载后又回到 B1 去。表 1 中  $P_K$  表示

表 1 KCl 的压力相变和  $P-V$  关系

| 表压 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) | 平均压力* (kb) | 结 构 | 晶格常数 $a(\text{\AA})$ | $V/V_0$ | $P_K$ (kb) |
|--------------------------------|------------|-----|----------------------|---------|------------|
| 常压                             |            | B1  | 6.30                 | 1       |            |
| 25                             | 6.8        | B1  | 6.12                 | 0.916   | 20         |
| 50                             | 13.6       | B2  | 3.65                 | 0.778   | 34         |
| 75                             | 20.4       | B2  | 3.63                 | 0.768   | 38         |
| 100                            | 27.2       | B2  | 3.58                 | 0.734   | 57         |
| 125                            | 34.1       | B2  | 3.54                 | 0.712   | 72         |
| 150                            | 40.9       | B2  | 3.51                 | 0.692   | 89         |
| 175                            | 47.7       | B2  | 3.48                 | 0.674   | >100       |
| 卸载                             |            | B1  |                      |         |            |

\* 平均压力=负载/压砧面积

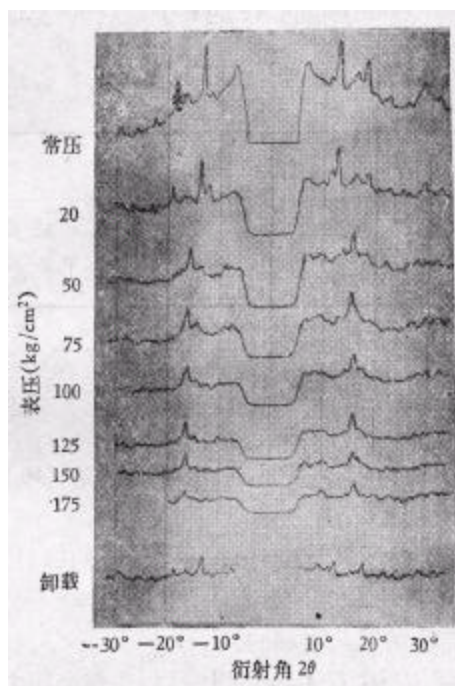


图 3 KCl 的衍射线随压力变化情况

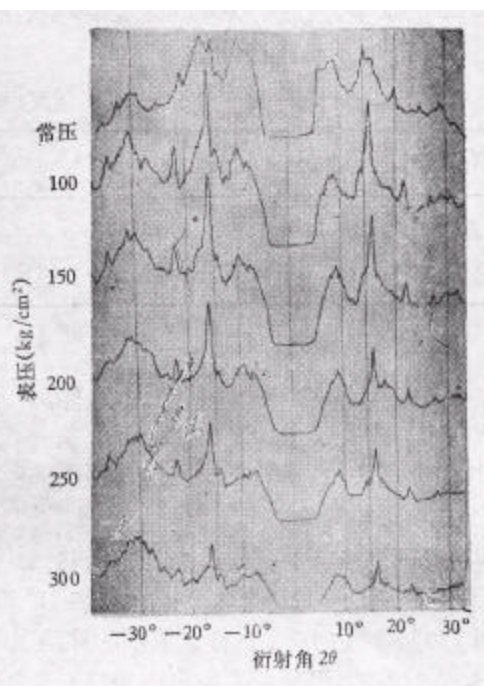


图 4 NaCl 的衍射线随压力变化情况

用 Kennedy<sup>[8]</sup> 的 KCl  $P$ - $V$  数据计算的  $P$  值。

## 2. NaCl

图 4 是 NaCl 的实验结果。可以看到随着压力增加晶格明显地被压缩的情况。从表 2 可以看到表压达到  $300 \text{ kg/cm}^2$  时，NaCl 的压力达到  $140 \text{ kb}$  以上。表中  $P_D$  和  $P_W$  分别是按 Decker<sup>[4]</sup> 和 Weaver<sup>[4]</sup> 的 NaCl 状态方程计算的  $P$  值。

表 2 NaCl 点阵参数与压力的关系

| 表压<br>( $\text{kg/cm}^2$ ) | 常压   | 100  | 150  | 200  | 250  | 300  |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $a(\text{Å})$              | 5.62 | 5.26 | 5.16 | 5.14 | 5.12 | 5.09 |
| $P_D(\text{kb})$           |      | 75   | 111  | 118  | 128  | 141  |
| $P_W(\text{kb})$           |      | 76   | 113  | 120  | 132  | 145  |

## 3. Ag

图 5 是关于 Ag 的实验结果。可以看到，Ag 的衍射线随压力的变化是很不明显的。从表 3 可以看到，对于 Ag 样品，我们可以达到约

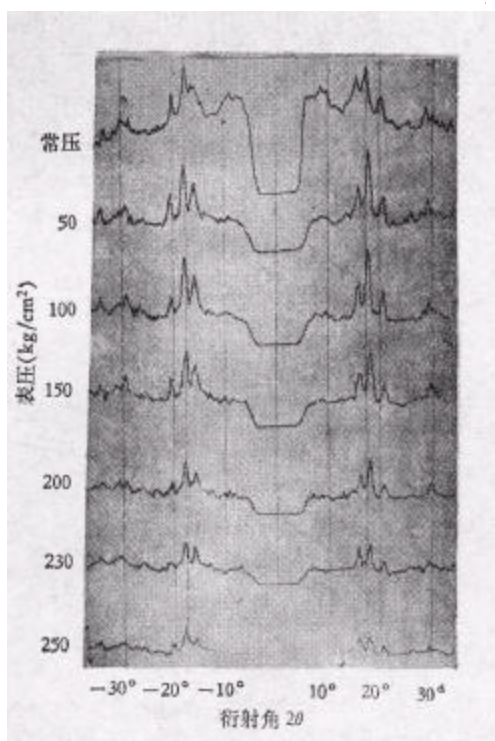


图 5 Ag 的衍射线随压力变化情况

~190 kb 的水平,接近于 200 kb. 表中  $P_K$  是根据 Kennedy<sup>[8]</sup> 的 Ag 的  $P-V$  数据计算的  $P$  值.

表 3 Ag 点阵参数与压力的关系

| 表压 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 常 压   | 50    | 100   | 150   | 200   | 250   |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $a$ (Å)                  | 4.104 | 4.103 | 3.979 | 3.960 | 3.954 | 3.938 |
| $P_K$ (kb)               |       | 85    | 130   | 155   | 170   | 190   |

### 三、结果和讨论

1. 由上述实验表明,在我们的对顶压砧容器中,对较易压缩的 NaCl 压力可达 140 kb,而对于较难压缩的 Ag 可达 190 kb 左右.

2. 在实验中可以观察到比较明显的衍射峰随压力而移动的情况. 例如 Ag 的(111)衍射从常压的  $2\theta = 17^\circ 15'$  到 190 kb 时达  $18^\circ 3'$ , NaCl 的(200)衍射峰从常压的  $2\theta = 14^\circ 30'$  到 140 kb 时达  $16^\circ$ , 这样大范围的移动表明实验结果是可靠的.

3. 分析表明,误差主要来自测角仪的读数误差,从图 3, 4, 5 可以看到,在整个压力区间,能得到良好衍射图的衍射峰数目比较少,又因采用 Mo 辐射波长较短,衍射角  $\theta$  很小,因而比常压下 X 光技术所能达到的测量精度差得多. 计算表明,面间距误差  $\Delta d/d \sim 0.4-0.5\%$ . 这样的误差引起的压力估计的偏差,对于 NaCl  $\Delta P \sim \pm 10\text{kb}$ , 对于 Ag  $\Delta P \sim \pm 20\text{kb}$ .

4. 对顶压砧型结构存在很大的压力梯度,这在我们的实验中也可以观察到. 从图 3, 4, 5 可以看到随着压力的增加,衍射峰的宽度也在增加,不考虑第二类应力引起的变宽,可以认为衍射峰的高角度边沿表示样品中心的压力、而低角度边沿表示周围的压力. 如

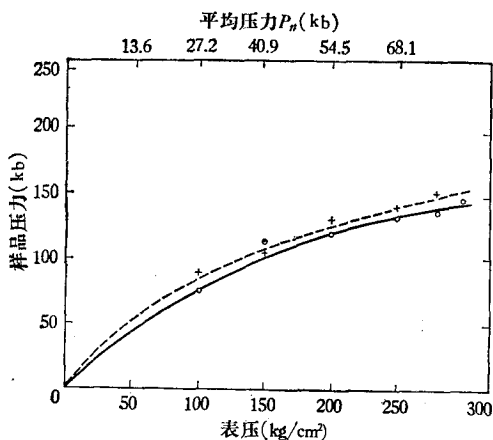


图 6 NaCl 样品压力与加载表压关系曲线

○——按峰重心计算的峰位置(表1,2,3的计算方式);  
+——按高角度边沿计算的峰位置

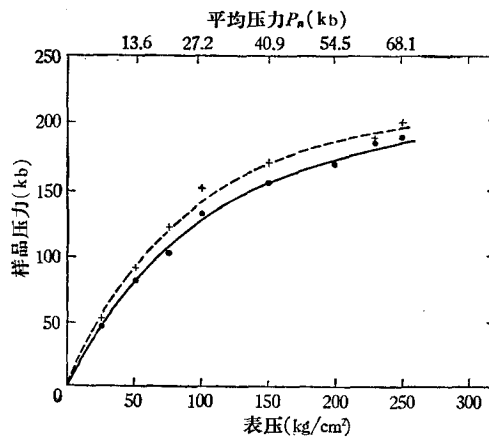


图 7 Ag 样品压力与加载表压曲线关系  
(图例“●”对应图 6 中“○”,其余同图 6)

果取半高宽的高角度边沿进行计算(与此相似的计算见文献[4]),那么可以得到如图 6,7 的结果。可以看到按高角度边沿计算得到的  $P$  值较高,在 Ag 样品中可达 200 kb。同时  $P$  增加时,这两种计算处理差别减小,这表明样品中心的高压区在压力增加时不断扩大。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] R. H. Jr. Wentorf, *Modern Very High Pressure Techniques*, p. 70—90.
- [ 2 ] J. C. Jameison, *J.A.P.*, **33** (1962), 776.
- [ 3 ] H. G. Drickamer, *Rev. Sci. Instr.*, **1** (1964), 29.
- [ 4 ] W. A. Bassett and T. Takahashi, *Adv. High. Press. Phy.*, Vol. 4, p. 165—247.
- [ 5 ] W. A. Bassett *et al.*, *Rev. Sci. Instr.*, **38** (1967), 37.
- [ 6 ] H. T. Hall, *Rev. Sci. Instr.*, **35** (1964), 175.
- [ 7 ] 三井寿雄等,第 15 回高壓物理討論會議集。
- [ 8 ] G. C. Kennedy, R. N. Keeler, *American Institute of Physics Handbook* (3rd edition), p. 4-38—4-106.

## X-RAY DIFFRACTION UNDER HIGH PRESSURE

XU JI-AN HU JING-ZHU

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)