

金刚石压砧高压装置及 I_2 和 S 高压相变的观察

胡静竹 唐汝明 徐济安

(中国科学院物理研究所)

1980年2月9日收到

提 要

采用蜗轮蜗杆压缩弹簧的方法,在金刚石压砧高压装置中可以获得连续而平稳的加载,并能在显微镜下连续地观察材料的相变过程,还能清楚地观察到 I_2 和 S 的金属化相变过程。

在高压物理研究中,由于红宝石 R 线测压技术的发现^[1],金刚石压砧高压装置得到了很大的发展。目前,利用该装置已经获得了 1.72 GPa^[2] 的压力^[2],同时也获得了很多高压下材料变化的信息。

一、装 置

我们参考美国 NBS 小组和 Carnegie 研究所毛和光的设计,考虑到我们的加工条件,设计加工了一台金刚石压砧高压装置,其装配图如图 1 所示。可以看到,我们所作的改进主要是用一套蜗轮蜗杆装置来代替通常采用的手动螺母压缩弹簧加压的方法,这样可以保证加压和卸压过程中的连续性和平稳性。

采用约 0.5 克拉的宝石级金刚石,磨成首饰钻石状(这时约为 0.2 克拉),在尾部磨出与底面平行的平面作压砧台面。用这样的金刚石压砧固定在上下活塞上。通过上法兰上的三个互成 120° 的螺丝来调节两个金刚石压砧的对中。在显微镜下,可以使上、下砧面的两个

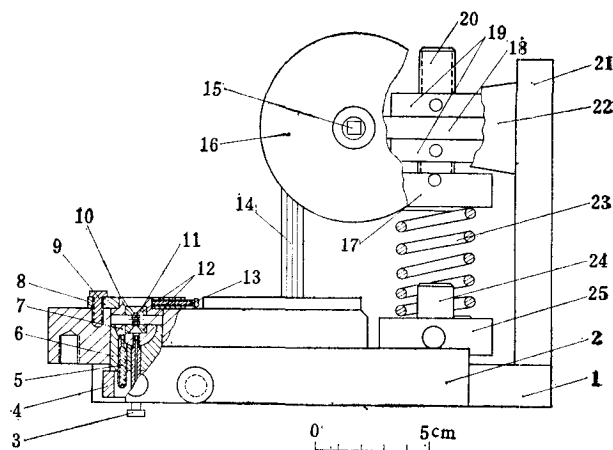


图1 金刚石压砧高压装置结构图

1 为主体; 2 为杠杆; 3 为准直管; 4 为施压板; 5 为水平调节螺丝; 6 为下活塞; 7 为球面压座; 8 为法兰螺钉; 9 为法兰; 10 为上活塞; 11 为金刚石压砧; 12 为铱钢压砧; 13 为平移调节螺丝; 14 为X射线相机轨道; 15 为蜗杆; 16 为手轮; 17 为弹簧上压板; 18 为蜗轮; 19 为蜗轮框; 20 为丝杠; 21 为立柱; 22 为蜗轮板; 23 为弹簧; 24 为弹簧螺丝; 25 为弹簧施压板

1) Pa = N/m² (国际标准压力单位), 1GPa = 10 kbar.

正八边形很好地重合。同时,在上、下砧面接触时,从显微镜中可以观察到由于砧面构成的空气劈所形成的干涉条纹,仔细调节下活塞上的螺丝,可以使整个砧面只存下一条干涉带,见图2。如果采用0.3 mm的砧面,这时,两压砧面的平行度大约是0.1%。经验表明,这样的平行度,对于30 GPa范围内的实验,可以保证金刚石不致损坏。

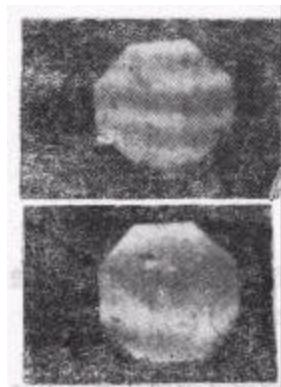


图2 金刚石压砧平行度调节时的干涉条纹

载荷是通过由手动蜗轮蜗杆装置,移动上压板,压缩用 $\phi 8$ mm 钢丝做成的 $\phi 40$ mm 的弹簧,用固定在上压板上的千分表测量弹簧的应变,通过预先校正的应力-应变曲线(见图3),可以直接得到作用于施压板上因而作用于杠杆上的作用力 f ,通过4:1的放大,就有 $4f$ 的作用力通过下活塞作用于金刚石压砧砧面上。因为弹簧的最大工作负荷约为216 kg,这样,就可以在0.5 mm的砧面上产生近似50 GPa的平均压力。

上、下活塞的中心镶有一块高速工具钢,其中央开有0.6 mm的缝槽,槽后开有 90° 的锥孔。金刚石台面固定在此槽的中央,这样可以通过显微镜和X射线研究处于压砧中心的样品。

经过KCl, AgNO₃, AgCl和AgI高压相变点的校准,得到了我们的一对砧面为 $\phi 0.3$ mm的金刚石压砧的平均压力与弹簧应变的关系(由千分表测得的应变量求出),如图4中实线所示,以及大致估计台面中心所达到的压力值与弹簧应变的关系,如图4中虚线所示。图4中,我们还列出了ZnS, I₂和S的实验结果。

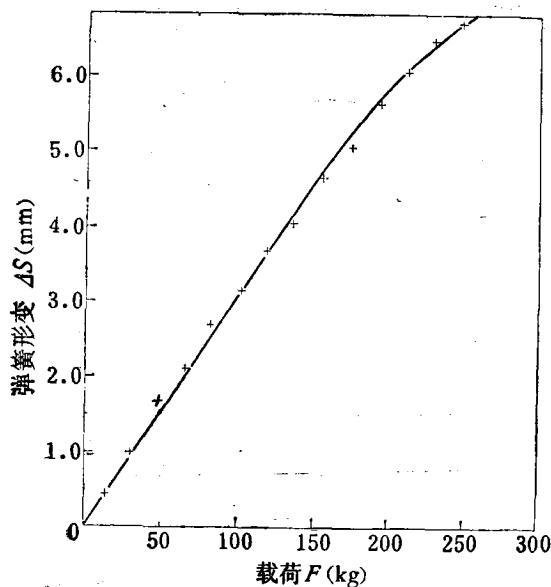


图3 弹簧的应力-应变曲线

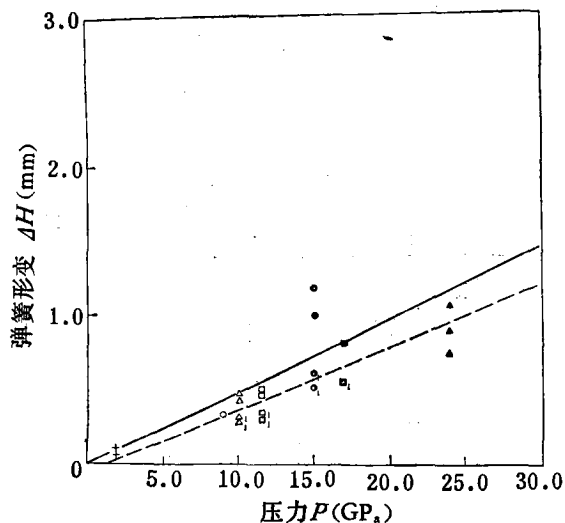


图4 由弹簧形变校正的压砧面上压力的关系实线表示平均压力 + 为 KCl 相变 (1.93 GPa); o 为 AgCl 相变 (9 GPa); Δ 为 S 第一高压相变 (10.0 GPa)^[1]; □ 为 AgI 第三高压相变 (11.5 GPa); ● 为 ZnS 金属化相变 (15.0 GPa)^[10]; ■ 为 I₂ 金属化相变 (17.0 GPa); ▲ 为 S 金属化相变 (240 GPa) 脚标, 表示刚观察到相变

二、 I_2 的金属化的显微观察

图 5 是我们进行显微观察的实验布置。加压过程可以通过录相装置整个地记录下来。由于我们采用蜗轮蜗杆装置加压, 所以, 加压过程十分平稳, 高压相变过程也十分清楚。

常压下, I_2 是分子晶体属于 D_{2h}^{16} 空间群, Dunn 和 Bundy^[3] 表明从 4 GPa 开始, 电阻就开始连续下降, 直到 17 GPa 成为金属态, 电阻变化达 8 个数量级。Minomura 等^[4]表明, 金属化过程不发生对称性的突然变化。

我们在显微观察中却发现, I_2 的金属化是十分清楚的相变过程。在常压下, I_2 呈深红色, 随着压力增加, 样品因挤流变薄, 颜色变浅。当压力增加到 17 GPa 左右时, 中心发黑, 继续加压, 黑色的不透明区扩大, 这表示金属相区域的扩大。图 6 中的黑色区域就是金属 I_2 。

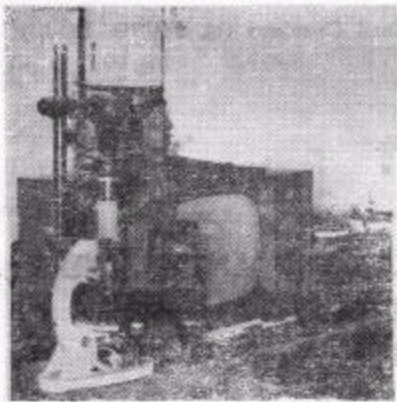


图 5 显微观察装置

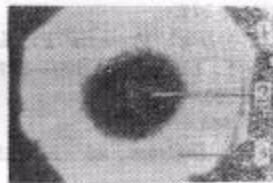


图 6 I_2 金属化高压相显微照片

1. 八边形表示金刚石压砧台面;
2. 中心黑色区域为 I_2 的金属相;
3. 周围是红色的低压相



图 7 S 的高压相显微照片

1. 中心黑色区为 S 的金属相;
2. 周围是红色的第一高压相;
3. 最外层为黄色的低压相

由于在理论和实践上都具有很大意义的氢的金属化也是一个分子相到金属相的过程^[9], 了解 I_2 的金属化就有了更为现实的意义。

另外, 我们还发现经过金属化相变后, 置于空气中的 I_2 很快地变成无色的液体。录相机可以清楚地记录下这一变化过程。

三、S 的金属化相变

高压下的电阻测量, 发现高压下 S 可以金属化, 金属化压力约为 18—26 GPa^[5,6]。

在显微镜下观察, S 是十分不易挤流的固体, 样品的空隙很难通过金刚石压砧的挤压而填满。所以, 我们制备样品时应当先压制成型。

我们观察到 S 的常压相是黄色的, 随压力增大, 中心逐渐从黄色变成桔红色以至深红, 对应的压力约 10 GPa 左右, 然后在 24 GPa 左右出现黑色金属相。图 7 是这三种结构同时存在的显微照片。

我们认为高压下 S 出现的红色相也许正好对应着冲击波作用下测量出的 6.7—10.6 GPa 的相变^[7]。或者相应于 Bäck 所发现的高压相^[8]。总之,进一步测定它们的结构,是很有意义的工作。

工作中得到美国 Carnegie 研究所毛和光博士的指教,同时得到本所何寿安先生、鲍中兴同志和地震局地质研究所郭金梯同志的帮助,金刚石的加工得到上海钻石厂金仕录同志的很多帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] J. D. Barnett, S. Block, G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.*, **44**(1973), 1.
- [2] H. K. Mao, P. M. Bell, *Science*, **200**(1978), 1145.
- [3] K. J. Dunn, F. P. Bundy, Report in "The AIRAPT International Conference", (1979), Paris.
- [4] O. Shimomura, K. Takemura, Y. Fujii, S. Minomura, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 715.
- [5] A. L. Ruoff, M. C. Gupta, *High-Pressure Science and Technology: 6th AIRAPT* (1977), Vol. 1. Edited by K. D. Timmerkaus and M. S. Barber, Plenum Press, N. Y., (1979), p. 161.
- [6] K. J. Dunn, F. P. Bundy, *ibid.*, p. 172.
- [7] G. E. Duvall, G. R. Fowles, In "High Pressure Physics and Chemistry vol. 2", Ed. Bradley, Academic Press, London and N. Y. (1963). p. 209—287.
- [8] T. Bäck, *Science*, **148** (1965), 1220.
- [9] 朱宰万、徐济安, *物理学报*, **28**(1979), 865.
- [10] G. J. Piermarini, S. Block, *Rev. Sci. Instrum.*, **46** (8) (1975).

THE HIGH PRESSURE DEVICE OF DIAMOND ANVIL AND THE OBSERVATION OF PHASE TRANSITION OF IODINE AND SULPHUR

HU JING-ZHU TANG RU-MING XU JI-AN
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Using the method of pressing the spring by worm and worm gear, the loading can be made continuous and stable and we can observe the process of phase transition of materials in the high pressure device of diamond anvil. The process of metallization phase transition of iodine and sulphur are observed clearly.