

基于拉曼频移的白宝石压腔无压标系统高温高压实验标定

蒋建军 李和平 代立东 胡海英 赵超帅

Raman spectra based pressure calibration of the non-gauge sapphire anvil cell at high temperature and high pressure

Jiang Jian-Jun Li He-Ping Dai Li-Dong Hu Hai-Ying Zhao Chao-Shuai

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 149101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.149101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.149101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

下地幔压力条件下 ($\text{Mg}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}$)O 方镁铁矿的光学性质

[Optical properties of \(\$\text{Mg}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\$ \)O ferropericlase under the pressure of the Earth's lower mantle](#)

物理学报.2015, 64(11): 119101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.119101>

一种直接测量 W-J 参数的实验方法

[An experimental method to measure W-J parameters](#)

物理学报.2013, 62(7): 079102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.079102>

基于拉曼频移的白宝石压腔无压标系统高温高压实验标定*

蒋建军¹⁾²⁾ 李和平^{1)†} 代立东¹⁾ 胡海英¹⁾ 赵超帅¹⁾²⁾

1)(中国科学院地球化学研究所, 中国科学院地球内部物质高温高压重点实验室, 贵阳 550002)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2015年1月20日收到; 2015年3月9日收到修改稿)

在高压实验科学中, 各类宝石压腔是最为常见的高压设备之一, 其样品腔中压力的精确标定是实验的关键. 目前, 人们主要通过加入红宝石等压标物质来进行定压, 但压标物质的加入会增加实验的装样难度, 改变样品腔中的物理化学环境, 甚至直接与实验样品发生反应, 从而对实验结果产生影响. 在0—6.3 GPa和300—573 K下, 利用共聚焦拉曼显微镜, 根据白宝石压砧面的 ν_{12} 拉曼频移与温度和压力的变化关系, 建立了一套适用于高温高压水热体系的无压标白宝石压腔系统. 实验结果表明: 白宝石砧面的 ν_{12} 峰随着压力的升高发生线性蓝移, 而随着温度升高则发生线性红移, 且温度和压力对拉曼频移的影响存在耦合效应. 利用本实验结果, 可在高温高压下根据白宝石砧面的拉曼频移计算出样品腔的压力 $P = \frac{\Delta\lambda - 0.01913 \times \Delta T}{1.9158 - 0.00105 \times \Delta T}$, 在物理学、材料学和地球科学等领域具有重要应用.

关键词: 白宝石压砧, 压力标定, 拉曼频移, 高温高压

PACS: 91.60.Gf, 91.60.Mk, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.64.149101

1 引言

利用硬度极高的宝石作为压砧组装而成的各类压腔是高压研究中重要的实验工具, 它们极高的加压能力和良好的光学通透性使很多精密的光学分析测试手段在地球深部物质高压实验研究领域得到了广泛的应用^[1]. 在各类宝石中, 金刚石的硬度最高, 透光性和导热性极佳, 是最常用的压砧^[2,3]. 在金刚石压腔 (diamond anvil cell, DAC) 中, 压力的精确标定显得尤为重要. 其初始压力标定一般是根据压标物质的状态方程等来计算压力值^[4], 但该过程往往装样复杂、定压时间较长, 且常需同步辐射光源. 因此, 人们在初级压标的基础上, 根据光学压标物质的谱峰随压力的移动规律, 建立起了许多简单快速的非接触式光谱学压标.

最常见的光谱学压标有荧光光谱压标和拉曼光谱压标, 前者是利用荧光光谱随压力的变化关系进行标定, 而后者是通过频移、峰强、带宽等信息来反映样品腔的压力大小、静水压状态等. 红宝石荧光压标因其数据采集快速、计算过程简单而得到了广泛的应用. 但在高温高压水热研究中, 红宝石容易溶解在流体中, 从而改变样品腔的物理化学环境, 甚至与实验样品发生物质交换^[5,6]. 此外, 其荧光信号对温度的依赖性很大, 高温下会出现双峰重叠以及定压峰恶化等情况. 为此, 人们根据金刚石、SiC和白宝石等压砧砧面的拉曼频移和压力的对应关系, 建立起了一系列“无压标”的实验压腔^[6-8]. 在压腔中引入不同的光谱学研究方法, 不仅可以原位观测地球内部的流体与岩石等的物理性质, 还能记录晶体的合成与生长及物质水热反应过程等, 具

* 中国科学院重大科研设备研制项目 (批准号: YZ200720)、中国科学院百人计划项目、中国科学院地球化学研究所“135”项目和国家自然科学基金 (批准号: 41474078, 41304068) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liheping2014@hotmail.com

有重要的物理化学意义^[9-11].

白宝石是硬度最高的氧化物晶体,与金刚石相比,其成本较低且易加工出颗粒更大的压砧,适合进行一些样品腔较大的物性研究.此外,白宝石在高温下性质稳定,而金刚石却容易碳化.因此,研究白宝石砧面拉曼频移与样品腔压力的对应关系,建立一套无压标压腔系统,可以降低实验成本、简化装样过程和控制样品腔的化学环境,在高温高压原位实验测量尤其是水热反应体系中具有重要的应用价值^[12].白宝石为宝石级的刚玉,早在20世纪90年代,Richert等^[13]和Xu等^[14]便分别在高温常压和常温高压下研究了刚玉的拉曼峰随温度和压力的变化,并据此计算了刚玉的热力学参数.但是,在适用于水热体系的较低温度和压力下,其实实验数据采集间隔较大、精度不高,且刚玉粉晶样品和单晶压砧的光学特性可能存在差异.为此,Gao和Li^[6]在常温下利用白宝石砧面拉曼频移特性,将样品腔压力标定至约1.5 GPa,并应用到白云石和方解石的拉曼测量中,获得了与前人较为一致的结果^[6].事实上,拉曼频移并不是压力的单值函数,它还与实验温度关系密切.而前人工作缺乏同时高温高压下的实验数据,难以考虑温度和压力对拉曼频移的综合效应.本文利用Zha-Bassett型可加热压腔^[15]和Renishaw共聚焦拉曼显微镜,在更大的压力范围和更高的温度条件下,对无压标-白宝石压腔(sapphire anvil cell, SAC)进行标定,建立了一套适用于水热体系的无压标SAC系统.

2 实验方法

实验采用4螺丝型Zha-Bassett型外电阻加热金刚石压腔,其结构如图1所示.压砧为人工合成的白宝石单晶,其砧面为外径约500 μm的正八边形.利用T301不锈钢作为垫片,进行预压后在精密激光打孔机上于压痕中心烧蚀一个直径约160 μm的小孔作为样品腔.在Olympus显微镜下,将数粒直径约10 μm的红宝石晶粒放入样品腔作为初始压标.装入按4:1配制好的甲醇/乙醇混合溶液作为传压介质,并以直径约50 μm的细金属丝引流至样品腔中.在白宝石上下两项砧周围,放入两个嵌于叶腊石模具中的环形白金丝电阻加热炉.将铂-铂铑热电偶用导热胶黏结在紧邻样品腔的白宝石上,上下两砧面周围的加热炉串联后外接于Omega

温控仪,对样品腔中的温度进行调节(调节精度为1 K).由于整个加热炉很大,炉体内部的温度较为均匀,而热电偶离样品腔很近,因此可近似认为热电偶温度能代表样品腔的实际温度.在Renishaw拉曼光谱仪(光谱仪分辨率 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$,可重复率 $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$)下,先将Leica共聚焦显微镜聚焦到白宝石与垫片的接触界面,再以Spectra Physics 514.5 nm Ar⁺激光器(激光光斑半径约5 μm)为激发光源,分别在687—701 nm和200—1000 cm^{-1} 的范围内获得红宝石的荧光光谱和白宝石的拉曼光谱.

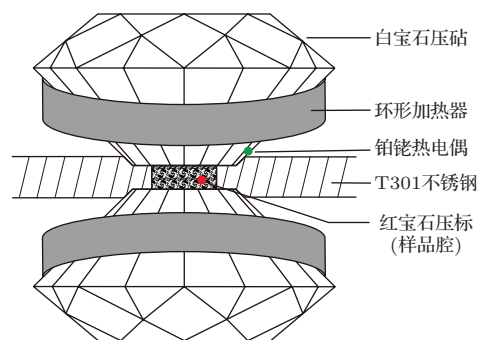


图1 白宝石压腔实验装置图

Fig. 1. Diagram of the sample setup in sapphire anvil cell.

分别在常温高压和高温常压条件下,对白宝石拉曼光谱进行原位测量,将温度和压力作为独立参数,探究其对白宝石砧面拉曼谱频移的影响.先将激光聚焦在红宝石上,利用红宝石的荧光光谱获得样品腔的压力;然后不改变采样点的平面坐标,将激光聚焦到白宝石砧面(共聚焦Leica显微镜中与白宝石砧面紧密接触的不锈钢成像最清晰时),并上下微移数十微米,进行多次扫描获得其拉曼光谱.在高温高压实验中,将压腔加压到某一压力值后,以25 K为间隔,逐渐升温至573 K,综合研究温度和压力对砧面拉曼频移的影响.

3 实验结果与讨论

样品腔的静水压状态会对样品拉曼光谱产生影响,Klotz等^[16]比较发现,在<10 GPa下甲醇:乙醇(4:1)是非常理想的传压介质.本实验通过测量样品腔中心至外围的红宝石荧光光谱,根据Mao等^[17]在常温下建立的红宝石压标RPS86(Ruby Pressure Scale in 1986):

$$P = A/B\{[1 + (\Delta\lambda/\lambda_0)]^B - 1\}, \quad (1)$$

其中 $A = 1904$ GPa, $B = 7.665$, P 为压力, λ_0 为常压下红宝石的拉曼频移, $\Delta\lambda$ 为压力导致的拉曼频移变化量. 发现中心至边缘的压力梯度很小, 当压力加至 6.3 GPa 时, 中心与边缘压力差不超过 0.2 GPa, 说明样品腔可以提供较好的静水压环境.

在实验过程中, 样品腔横向的拉曼光谱变化较小, 中心和边缘白宝石的微小频移差说明样品的横向压力差很小. 而纵向的拉曼频移随着采样焦平面的升高而迅速降低, 变化结果与 Gao 和 Li [6] 的结果一致. 这主要是由于上砧面压力很大而下砧面压力松弛, 存在很大的纵向压力梯度. 较大的纵向变化要求拉曼信号的采集应聚焦在压砧和样品腔的接触界面上. 若测量平面过低, 信号聚焦在红宝石上, 信号变弱; 过高则由于焦平面处压力降低而使拉曼频移降低. 在实验中, 主要利用共聚焦显微镜的成像变化及其纵向变化规律, 选取多次测量结果中光谱锐利且频移最大的作为该温度压力下的砧面光谱.

3.1 白宝石砧面频移随压力的变化关系 (常温高压实验)

实验压砧为人工合成的白宝石单晶, 由 X-射线衍射 (XRD) 谱图 (图 2) 可以发现, 谱线锐利且半高宽很小, 与氧化铝标准 PDF 卡拟合度极高, 说明样品为纯净的氧化铝单晶. 由 Jade 软件计算得到: 样品为三方晶系, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;

$a = b = 4.762$ Å, $c = 12.987$ Å. 其对称型为 D_{3d}^6 , 共有 $2A_{1g} + 5E_g = 7$ 个具有拉曼活性的振动模式, 如图 3 所示 [18].

在常温常压下, 观察到了白宝石 7 个拉曼振动模中的 6 个: 其中 416.7, 576.7 和 749.4 cm^{-1} 的谱峰较为锐利, 379.2 和 449.8 cm^{-1} 的拉曼峰亦清晰可辨. 430.3 cm^{-1} 峰因与 416.7 cm^{-1} 峰之交叠而难以分辨, 未出现前人实验中观测到的 ν_{11} 峰. 这可能与实验样品为合成的单晶样品有关, 而前人实验中使用的多是刚玉的粉晶. 常温常压下的拉曼频峰与前人的实验结果比较列于表 1 [14,19,20].

通过逐渐拧紧 SAC 的 4 个调压螺丝, 可以缓慢地对样品腔进行加压. 在常温下, 实验获得的白宝石砧面拉曼光谱随压力的变化关系如图 4 所示.

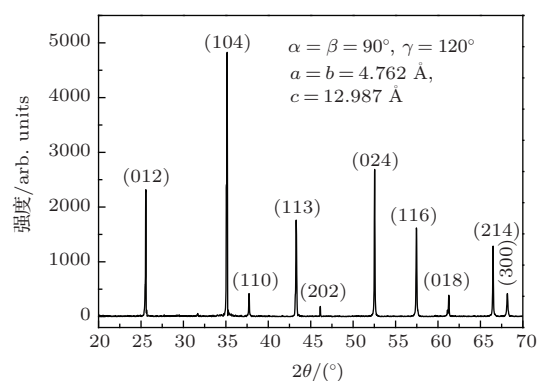


图 2 白宝石砧面 XRD 光谱

Fig. 2. X-ray diffraction spectra of the sapphire anvil.

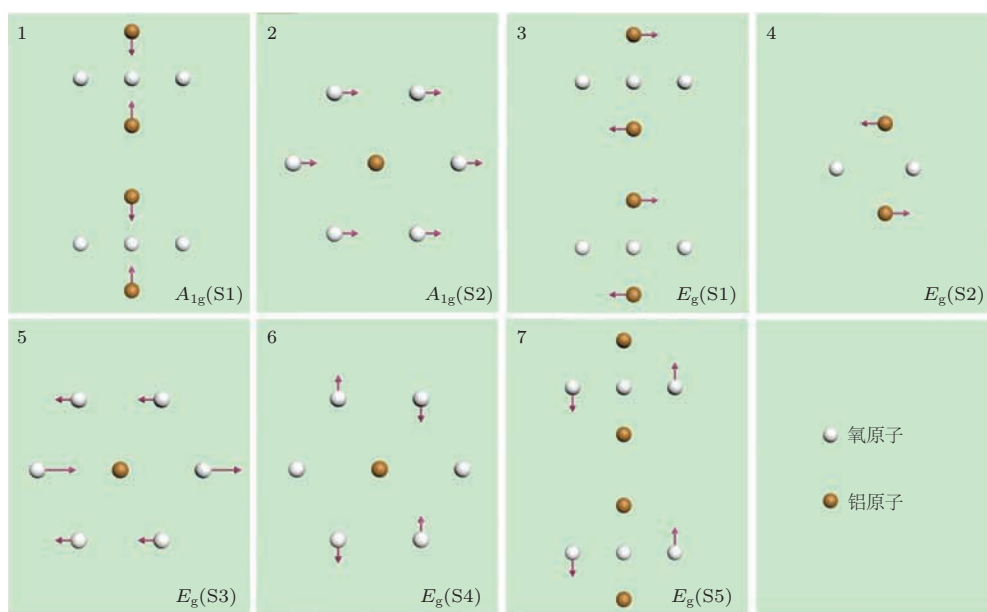


图 3 (网刊彩色) 白宝石拉曼活性振动模式 A_g 和 E_g 示意图

Fig. 3. (color online) Symmetry modes of Raman active A_g and E_g species in sapphire.

表1 常温常压下白宝石拉曼峰与前人数据对比

Table 1. Comparison of the Raman peaks with previous studies at room condition.

实验样品	A_{1g}		E_g					文献来源
	v_{11}/cm^{-1}	v_{12}/cm^{-1}	v_{21}/cm^{-1}	v_{22}/cm^{-1}	v_{23}/cm^{-1}	v_{24}/cm^{-1}	v_{25}/cm^{-1}	
刚玉	645	418	751	578	451	432	378	Porto and Krishnan [19]
刚玉	644.4	416.6	749.9	575.9	451.2	429.5	377.9	Xu 等 [14]
蓝宝石	645.2	418.5	—	576.4	450.6	430.6	378.4	Noguchi 等 [20]
白宝石	—	416.7	749.4	576.7	449.8	430.3	379.2	本次实验

从图4可以看出, 随着压力的升高, 拉曼峰大都发生了蓝移和展宽, 但 v_{12} 峰在 6.3 GPa 下依然非常锐利, 适合作为定压峰. 对其进行线性拟合可得:

$$v_{12} = 416.9472 + 1.6443 \times P \quad (R^2 = 0.9961). \quad (2)$$

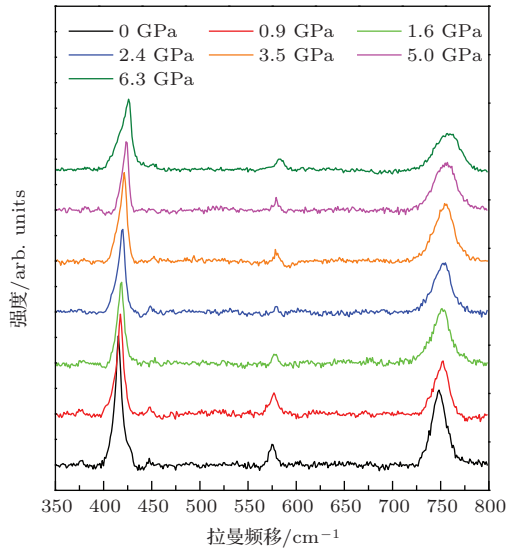


图4 (网刊彩色) 不同压力下白宝石砧面拉曼光谱图
Fig. 4. (color online) Raman spectrum of the sapphire anvil at different pressure.

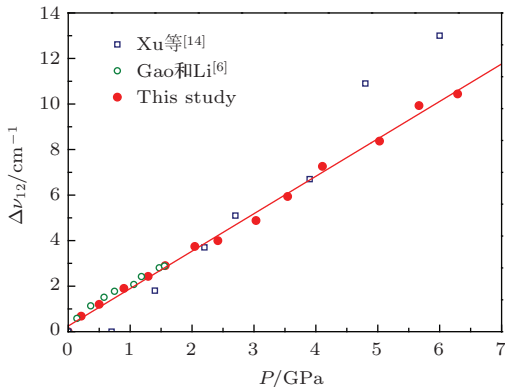


图5 (网刊彩色) 白宝石 v_{12} 不同压力下拉曼频移与前人结果对比
Fig. 5. (color online) Comparison of Raman shift of v_{12} in sapphire with previous work at different pressure.

与前人数据对比(图5), 发现在较低压力下, 本文结果与 Gao 和 Li [6] 的实验结果基本一致, 但其利用低压数据二次拟合的结果外推到较高压力时会存在较大误差. Xu 等 [14] 对刚玉粉晶样品测得在数据与本实验的结果相差较大, 这可能是由于其利用 DAC 加压, 在较低压力段会有较大的压力误差, 而且其实验数据本身也存在很大的波动. 但 Xu 等利用 0—20 GPa 的实验数据线性拟合得到 v_{12} 峰随压力的变化约为 $1.703 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, 与本文结果相差不大.

3.2 白宝石砧面频移随温度的变化关系 (高温常压实验)

除压力外, 温度导致的分子运动加剧以及分子键长和相互作用力变化也会在拉曼光谱中有所反映. 因此, 要将白宝石无压标系统应用到原位的高温高压实验中, 还需要研究砧面频移随温度 $T(\text{K})$ 的变化关系. 在常压下, 以 25 K 为间隔, 依次测量白宝石砧面的拉曼光谱. 得到的拉曼频移随温度的变化关系如图6所示.

由图6可以看出, 随着温度的升高, 白宝石的拉曼峰发生线性红移, 信号背景和噪声增大, 拉曼峰展宽, 但 v_{12} , v_{21} 和 v_{22} 仍然清晰可辨. 其拟合公式为

$$\begin{cases} v_{12} = 422.2777 - 0.0198 \times T & (R^2 = 0.9949), \\ v_{22} = 582.3539 - 0.0187 \times T & (R^2 = 0.9846), \\ v_{21} = 758.9576 - 0.0287 \times T & (R^2 = 0.9903). \end{cases} \quad (3)$$

比较 Richet 等 [13] 在常压下对刚玉的测量结果, 发现其在 300—1800 K 拟合得到的频移随温度变化的斜率 (分别为 -0.022 , -0.021 和 -0.025) 与本实验较为一致. 但拉曼频移的绝对值存在细微的偏差, 这很可能是由于样品成分的差异以及光谱仪的系统误差引起.

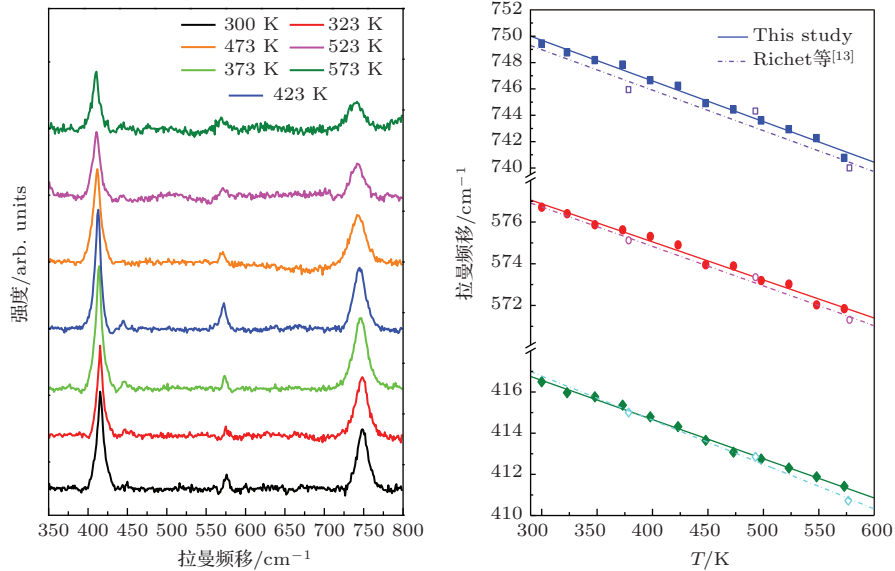


图6 (网刊彩色) 常压下白宝石拉曼光谱随温度变化关系

Fig. 6. (color online) The dependence of Raman spectrum and shift with temperature at room pressure.

3.3 温度和压力对白宝石砧面频移的综合效应 (高温高压实验)

温度和压力对拉曼频移的影响可能存在耦合效应, 而非简单的线性叠加^[21]. 本实验在5个不同的压力点对样品腔进行加热, 测量白宝石拉曼光谱并讨论其随温度的频移特点. 在不同的测量轮回, 发现白宝石频移随着温度的升高而降低, 其中 ν_{12} 最为锐利, 而其他峰随着温度的升高而难以分辨峰位, 故宜选用 ν_{12} 作为定压峰, 其随温度的变化关系如图7所示.

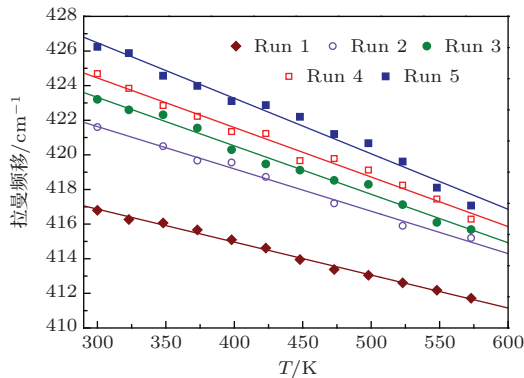


图7 (网刊彩色) 不同实验轮回下白宝石 ν_{12} 拉曼峰随温度变化的关系

Fig. 7. (color online) Temperature dependence of Raman shift of ν_{12} at sapphire anvil in different run.

3.3.1 升温过程中样品腔的压力修正

从图7可以看出, 升温过程中拉曼频移不断降低, 但该效应可能由温度和压力两个因素引起. 因

为在加热过程中, 虽然加压螺丝固定不动, 但样品腔中的压力并非保持不变, 而会由于温度的变化使砧面、垫片和样品发生热胀冷缩, 影响DAC机械强度, 从而改变压力的大小. 要精确地研究温度和压力对白宝石频移的影响, 就必须对“定压加温”过程中样品腔的实际压力进行修正. 根据前人在高温高压下对红宝石拉曼光谱的研究, 可以获得升温过程中的样品腔的压力变化. 在5个不同测量过程中, 红宝石 R_1 峰的频移效应不仅与温度有关, 还可能与压力的变化相关. 综合考虑温度和压力引起的红宝石频移, 可以求出升温过程中样品腔的压力变化:

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_P + \Delta\lambda_T + \Delta\lambda_{PT}, \quad (4)$$

式中 $\Delta\lambda$ 为总拉曼频移, $\Delta\lambda_T$, $\Delta\lambda_P$ 和 $\Delta\lambda_{PT}$ 分别为温度、压力和温压耦合效应所导致红宝石拉曼频移. 将RPS86结合Datchi等^[22]求出的红宝石温致频移及温压耦合效应, 可以得到温度和压力对红宝石 R_1 频移的影响如下式:

$$\begin{aligned} \Delta\lambda = \lambda_0 & \left[\left(\frac{7.665P}{1904} + 1 \right)^{\frac{1}{7.665}} - 1 \right] \\ & + 0.00727 \times \Delta T \\ & - 8 \times 10^{-5} \times P \times \Delta T, \end{aligned} \quad (5)$$

其中 λ_0 为红宝石在常温常压下的频移. 利用Matlab数值求解方法, 便可由上式获得“定压”升温过程中样品腔压力的变化. 结果表明: 在5个不同的

加压轮回, 样品腔的压力随着温度的升高而降低, 即温度导致压力松弛.

3.3.2 压力和温度对频移的综合影响

由于升温过程可能导致压力值发生变化, 同时考虑高温高压条件下白宝石压标的频移效应, 如图 8 所示.

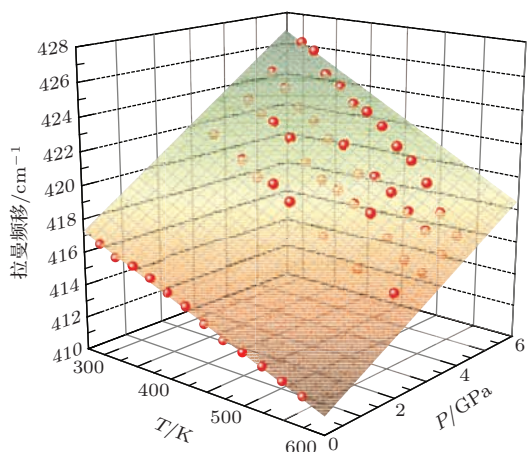


图 8 (网刊彩色) 白宝石砧面 ν_{12} 拉曼峰随温度和压力变化关系及其拟合曲面 (彩色区域)

Fig. 8. (color online) Pressure and temperature dependence of Raman shift of ν_{12} at sapphire anvil in different run and its fitted surface (color area).

借助 Origin 软件, 对高温高压条件下获得的实验结果进行二元一次多项式的非线性拟合, 获得了白宝石频移随温度和压力变化的实验结果

$$\nu_{12} = 422.5372 + 1.9158 \times P - 0.01913 \times T - 0.00105 \times P \times T, \quad (6)$$

$$R^2 = 0.9906. \quad (6)$$

温度和压力作为影响白宝石压标的独立参数, 其影响可分别表示为

$$\frac{\partial \nu_{12}}{\partial T} = -0.01913 - 0.00105 \times P, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \nu_{12}}{\partial P} = 1.9158 - 0.00105 \times T. \quad (8)$$

拉曼频移的绝对值可能因为初始校准以及系统误差而改变, 因此, 宜采用拉曼峰的相对变化量来进行定压, 则由 (6), (7) 和 (8) 式可得

$$P = \frac{\Delta\lambda - 0.01913 \times \Delta T}{1.9158 - 0.00105 \times \Delta T}, \quad (9)$$

其中, $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ 为 ν_{12} 相对于常温常压时的频移, $\Delta T = T - 298$ K.

由此, 便在高温高压下对白宝石无压标系统进行了实验标定, 根据白宝石砧面 ν_{12} 的频移和温度值可原位地计算出样品腔的压力值.

4 结 论

在各类宝石压砧中引入光谱学方法对高温高压水热反应体系进行实验研究, 在物理学、材料学和地球科学等领域具有重要应用. 但是, 如何在改变压腔内部物理化学环境的条件下, 对样品腔压力进行原位标定是目前遇到的一大挑战. 本文在 0—6.3 GPa 和 300—573 K 下, 原位地测量了白宝石砧面的拉曼光谱, 利用红宝石的荧光光谱作为一级压标, 建立一套适用于高温高压水热体系的无压标 SAC 系统. 实验研究了白宝石砧面 ν_{12} 拉曼频移与样品腔的压力的变化关系, 并获得了以下结论:

- 1) 在常温下, 压力使白宝石砧面 ν_{12} 拉曼光谱以 $1.6443 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 发生线性蓝移;
- 2) 在常压下, 温度使白宝石砧面 ν_{12} 拉曼光谱以 $-0.0198 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ 发生线性红移;
- 3) 在高温高压下, 温度和压力对白宝石砧面 ν_{12} 拉曼频移的影响存在耦合效应:

$$\frac{\partial^2 \nu_{12}}{\partial P \partial T} = 0.00105.$$

根据高温高压实验结论, 可由白宝石砧面 ν_{12} 拉曼峰的频移计算出样品腔的压力:

$$P = \frac{\Delta\lambda - 0.01913 \times \Delta T}{1.9158 - 0.00105 \times \Delta T}.$$

参考文献

- [1] Bassett W 2009 *High Pressure Res.* **29** 163
- [2] Hu J Z, Tang R M, Xu J A 2005 *Acta Phys. Sin.* **29** 1351 (in Chinese) [胡静竹, 唐汝明, 徐济安 2005 物理学报 **29** 1351]
- [3] Piermarini G 2008 *Static Compression of Energetic Materials* (Berlin: Springer) p7
- [4] Decker D L, Bassett W A, Merrill L, Hall H T, Barnett J D 1972 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** 773
- [5] Syassen K 2008 *High Pressure Res.* **28** 75
- [6] Gao R, Li H P 2012 *High Pressure Res.* **32** 176
- [7] Baonza V G, Taravillo M, Arencibia A, Caceres M, Núñez J 2003 *J. Raman Spectrosc.* **34** 264
- [8] Qu Q M, Zheng H F 2007 *Chin. J. High Pressure Phys.* **21** 332 (in Chinese) [瞿清明, 郑海飞 2007 高压物理学报 **21** 332]
- [9] Fu Z Y, Liang P, Dong Q M, Shu H B, Xing S, Shen T, Tai B 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 016102 (in Chinese) [傅重源, 梁培, 董前民, 舒海波, 邢淞, 沈涛, 邵博 2015 物理学报 **64** 016102]
- [10] Zhang R, Hu S 2004 *The J. Supercrit. Fluid* **29** 185

- [11] Yuan R L, Shi E W, Xia C T, Wang B G, Zhong W Z 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 2082 (in Chinese) [元如林, 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 仲维卓 1996 物理学报 **45** 2082]
- [12] Zheng H F 2014 *Experimental Techniques of DAC for High Temperature and Pressure Studies and Its Applications* (Beijing: Science Press) p172 (in Chinese) [郑海飞 2014 金刚石压腔高温高压实验技术及其应用 (北京: 科学出版社) 第 172 页]
- [13] Richet P, Gillet P, Pierre A, Bouhifd M A, Daniel I, Fiquet G 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 5451
- [14] Xu J A, Huang E, Lin J F, Xu L Y 1995 *Am. Mineral.* **80** 1157
- [15] Zha C S, Krasnicki S, Meng Y F, Yan C S, Lai J, Liang Q, Mao H K, Hemley R J 2009 *High Pressure Res.* **29** 317
- [16] Klotz S, Chervin J C, Munsch P, Le Marchand G 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 075413
- [17] Mao H K, Xu J A, Bell P 1986 *J. Geophys. Res.* **91** 4673
- [18] Iishi K 1978 *Phys. Chem. Miner.* **3** 1
- [19] Porto S, Krishnan R 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 1009
- [20] Noguchi N, Abduriyim A, Shimizu I, Kamegata N, Odake S, Kagi H 2013 *J. Raman. Spectrosc.* **44** 147
- [21] Schmidt C, Steele-MacInnis M, Watenphul A, Wilke M 2013 *Am. Mineral.* **98** 6431
- [22] Datchi F, Dewaele A, Loubeyre P, Letoullec R, Le Godec Y, Canny B 2007 *High Pressure Res.* **27** 447

Raman spectra based pressure calibration of the non-gauge sapphire anvil cell at high temperature and high pressure*

Jiang Jian-Jun¹⁾²⁾ Li He-Ping^{1)†} Dai Li-Dong¹⁾ Hu Hai-Ying¹⁾ Zhao Chao-Shuai¹⁾²⁾

1) (Key laboratory for High Temperature and High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

2) (Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 20 January 2015; revised manuscript received 9 March 2015)

Abstract

Gem anvil cell is one of the most important tools in high pressure experimental research, and the key of its application is the accurate calibration of the pressure in sample chamber. To date, the pressure has been routinely calibrated by the extra gauge such as ruby. This may increase the difficulty in building a setup and changing the chemical environment, even chemical reaction happens with the sample, thereby degrading the experimental results. In this study, using the synthesized pale sapphire and the heatable Zha-Bassett type cell, the relationships between Raman shift of sapphire-anvil interface and the pressure, and also temperature in chamber are investigated by the confocal Raman microscope at 0–6.3 GPa and 300–573 K, which is used to establish a non-gauge sapphire anvil cell system. The result shows that the pressure induced Raman shift of sapphire anvil at room temperature is $1.6443 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ and the temperature induced shift at room pressure is $-0.0198 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. We fit the experimental data at simultaneous high temperature and high pressure (HTHP) and find that: $\frac{\partial \nu_{12}}{\partial T} = -0.01913 - 0.00105 \times P$, $\frac{\partial \nu_{12}}{\partial P} = 1.9158 - 0.00105 \times T$. The effect between the pressure and temperature can be described by $\frac{\partial \nu_{12}}{\partial P \partial T} = -0.00105$. After this calibration: $P = \frac{\Delta \lambda - 0.01913 \times \Delta T}{1.9158 - 0.00105 \times \Delta T}$, the pressure in the sample chamber can be calculated by the Raman shift of the interface of anvil cell in the HTHP experiment, which can be directly used in hydro-thermal reaction system and has great importance in physics, material science and geoscience.

Keywords: sapphire anvil cell, pressure calibration, Raman shift, high temperature and high pressure

PACS: 91.60.Gf, 91.60.Mk, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.64.149101

* Project supported by the CAS Major Research Equipment Development Program (Grant No. YZ200720), Hundred Talents Program of CAS, the “135” Program of Institute of Geochemistry of CAS and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41474078, 41304068).

† Corresponding author. E-mail: liheping2014@hotmail.com