

毫秒时间分辨同步辐射X射线衍射和高压快速加载装置及应用

王碧涵 李冰 刘旭强 王毫 蒋升 林传龙 杨文革

Millisecond time-resolved synchrotron radiation X-ray diffraction and high-pressure rapid compression device and its application

Wang Bi-Han Li Bing Liu Xu-Qiang Wang Hao Jiang Sheng Lin Chuan-Long Yang Wen-Ge

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 100702 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212360

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212360>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

方镁石高压结构预测和高温结构稳定性研究

High-pressure structure prediction and high-temperature structural stability of periclase

物理学报. 2019, 68(12): 126201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190204>

氟化镁高压萤石结构稳定性及热物性的数值模拟

Numerical prediction of structural stability and thermodynamic properties for MgF_2 with fluorite-type structure under high pressure

物理学报. 2020, 69(15): 156202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200289>

高压高应变率加载下多晶相变的原位X射线衍射

In situ observation of phase transition in polycrystalline under high-pressure high-strain-rate shock compression by X-ray diffraction

物理学报. 2020, 69(24): 246201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200929>

高压下非铅双钙钛矿 Cs_2TeCl_6 的结构和光学性质

Evolutions of structural and optical properties of lead-free double perovskite Cs_2TeCl_6 under high pressure

物理学报. 2020, 69(21): 218801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200988>

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

高压下纳米晶ZnS晶粒和晶界性质及相变机理

Grain and grain boundary characteristics and phase transition of ZnS nanocrystallines under pressure

物理学报. 2020, 69(14): 147202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200240>

毫秒时间分辨同步辐射 X 射线衍射和 高压快速加载装置及应用*

王碧涵¹⁾ 李冰¹⁾ 刘旭强¹⁾ 王毫¹⁾ 蒋升^{2)†} 林传龙^{1)‡} 杨文革¹⁾

1) (北京高压科学研究中心, 上海 201203)

2) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201203)

(2021 年 12 月 22 日收到; 2022 年 1 月 25 日收到修改稿)

高压非平衡相变动力学过程依赖于温度、压强及加载速率, 这要求在不同时间尺度内实现快速加载/卸载并进行快速数据采集. 本文着重介绍了最近在上海同步辐射光源 BL15U1 线站设计和发展的时间分辨 X 射线衍射和快速动态加载金刚石对顶砧 (dDAC) 实验装置的最新进展. dDAC 采用气膜驱动和压电陶瓷驱动两种快速加载方式, 在毫秒尺度内实现 DAC 样品腔压强从常压加压到 300 GPa (20 μm 金刚石台面) 以上, 并获得了毫秒尺度的时间分辨衍射数据. 其中压电陶瓷驱动的 dDAC 采用新设计的单、双筒驱动方式, 具有加载压力大、压缩速率高等特点, 加载速率可达 13 TPa/s. 在快速加压过程中, 可同时连续采集 X 射线衍射谱. 探测器采用 Pilatus 3X 900 K, 帧频达 500 Hz, 实现了 2 ms 时间分辨的 X 射线衍射测量. 毫秒时间分辨的 X 射线衍射和高压快速加载装置丰富了 BL15U1 线站的高压研究技术, 拓展了线站开展超高压实验、非平衡相变动力学等科学研究的能力.

关键词: 高压, 动态加载装置 dDAC, 时间分辨 XRD, 结构相变

PACS: 07.35.+k, 81.40.Vw, 91.60.Hg, 91.65.Pj

DOI: 10.7498/aps.71.20212360

1 引言

压强作为热力学的基本物理参量之一, 通过改变物质内部的原子间距、调制相邻电子轨道的重叠、电子自旋以及电子与声子相互作用等^[1-5], 进而改变其电子状态^[6]、晶体结构^[7]、及其物理化学性质, 使得绝缘体和超导体^[8]、无定形材料和晶体^[9]、离子和共价化合物^[10] 以及高化学活性和惰性化学材料之间的转变成为可能. 在过去的十几年, 高压科学与物理学、化学、生物学、地学、材料科学等领域交叉发展, 成为最具活力的跨学科研究前沿之

一. 目前, 实验室中产生高压强常用的方法有多种, 实现静态高压压缩的方法一般有: 活塞圆筒小型高压腔、大压机 (六面顶砧、八面顶砧)^[11]、金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC, 例如 BeCu DAC, Symmetry DAC, Panoramic DAC, Heating DAC, BX90DAC, Plate DAC) 等^[12]; 实现动高压的方法包括动态金刚石对顶砧、霍普金森杆、飞片撞击、磁压缩冲击、激光等离子体冲击等^[13]. 对于高压原位实时 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 实验, 通常使用 DAC 来产生高压强, 使用高亮度、高能量、低发散度的同步辐射 X 光源作为高压 XRD 探针, 即使样品周围环境充满大量干扰物质, 也能

* 国家重点研发计划重点专项 (批准号: 2017YFA0403401)、国家自然科学基金 (批准号: 11974033, U1930401, 51527801, 51772184) 和科学挑战专题 (批准号: TZ2016001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jiangsheng@zjlab.org.cn

‡ 通信作者. E-mail: chuanlong.lin@hpstar.ac.cn

甄别样品的微弱衍射信号. 同步辐射技术与 DAC 高压技术相结合已成为研究高压材料结构及物性的有力手段.

目前在静高压科学研究领域, 实验和理论计算多集中于热力学平衡态的晶体结构和物理性质的研究, 而对材料随压强改变由一平衡态向另一平衡态演化的非平衡相变动力学过程研究较少. 高压非平衡过程的结构演变可能在不同压缩速率下导致不同的热力学亚稳态, 在静态压缩和冲击波实验(纳秒时间尺度)中, 很少在相变过程中考虑与化学键断裂、形成相关的激活能. 而在时间尺度介于静高压和冲击波的实验中, 温度、加载速率和物质内部激活能共同影响着高压非平衡相变动力学, 表现出更为复杂的物理过程. 因此, 研究高压非平衡动力学过程对认识相变机制和路径意义重大, 其关键在于发展时间尺度介于静高压和冲击波实验的快速加载技术和快速探测能力: 即毫秒和微秒时间尺度的快速加载技术和探测装置. 为了研究该时间分辨下高压非平衡态过程, 研究者们设计出了快速加载动态金刚石对顶砧 (dynamic diamond anvil cell, dDAC) 装置, 主要包括气动和压电陶瓷驱动两种方式, 前者通过快速改变气膜内的气压实现压力的快速加载, 后者是控制压电陶瓷驱动电压的快速变化来改变作用在 DAC 上的加载实现对样品进行快速加载 [14, 15]. 气动加载压力范围大, 可从常压加压到上百吉帕, 但其加载速率小, 例如 300 μm 台面的 DAC 加载速率一般小于 50 GPa/s; 压电陶瓷驱动加载速率快, 且连续可调, 时间尺度可从分钟到亚微秒, 是快速加载装置常用的驱动方式, 但其加压范围小, 例如 300 μm 台面 DAC 的压力加载范围一般小于 20 GPa. Evans 等 [16] 最早报道了压电陶瓷驱动的 dDAC, 使用 3 个压电陶瓷驱动, 加载速率达到 500 GPa/s. 之后类似地快速加载装置在其他课题组都有报道. 最近, Jenei 等使用了单个压电陶瓷驱动, 加载速率达到 160 TPa/s [17]. 此外, dDAC 与高低温装置结合, 扩展了 P - T 相图的研究范围, 提供了毫秒和微秒时间尺度的高压非平衡过程研究的新能力. 同时, dDAC 和时间分辨 XRD 结合极大扩展了高压非平衡态的研究手段, 使得诸多新现象得以发现, 如最近 Lin 等发现冰、硅的相变路径和机制表现出高压加载速率依赖性 [18, 19]. 广义而言, 快速加载和快速探测能力的每一次提升, 都能促进高压非平衡动力学研究领域的发展.

快速探测能力中, 基于高亮度和微米尺寸的同步辐射 X 射线光束的时间分辨 X 射线衍射是不可或缺的诊断工具, 时间分辨可从秒到纳秒. 最新改进的面阵探测器 (例如 Pilatus Dectris 和 Lambda) 可实现重复频率为 200 Hz—4 kHz 采谱, 匹配亚毫秒量级的时间分辨 XRD 测量, 以监测从分钟到亚毫秒时间尺度范围内的动力学演变. 与 dDAC 相结合, 提供了在静高压和冲击波之间时间尺度结构演化研究能力, 例如依赖于压缩率的相变路径、应力松弛、化学反应和亚稳相的形成等. 最近, 国内外同步辐射束线站, 例如先进光子源 (APS)16ID HPCAT 和 Petra III 的极端条件束线站等, 纷纷发展了快速检测和快速加载技术 [20, 21].

本文主要介绍近期在上海同步辐射光源 (SSRF) BL15U1 线站发展的基于动态 DAC 和时间分辨 X 射线衍射的快速高压加载-快速检测装置, 首先介绍整套装置中几个关键组件; 随后介绍相关代表性实验, 展示该套装置在 BL15U1 的新功能.

2 仪器装置

本节主要讨论了在 SSRF BL15U1 线站发展的动高压加载-时间分辨 XRD 装置的关键组件: BL15U1 光束线、样品快速加载装置、XRD 探测器和数据分析方法. 在 BL15U1 线站将这些组件集成, 即可在亚毫秒时间尺度实现快速高压加载-快速 XRD 诊断能力.

2.1 微聚焦 X 射线衍射

光通量是决定 X 射线衍射图谱所需最短曝光时间的关键, 也决定了时间分辨大小. DAC 的设计和制造对缩短最小曝光时间施加了诸多限制, 包括金刚石压砧视窗限定的散射角度、相对较厚的金刚石视窗对 X 射线的吸收、样品周围的垫圈材料可能发生的散射, 以及金刚石砧底座限制的有限光学孔径等. 因此, 高压实验通常需要聚焦光束, 让尽可能多的光通量照射到样品. SSRF 是国际上最先进的第 3 代中能同步辐射光源之一, 光源具有高亮度和低发散度的特点. SSRF 15U1 线站动高压时间分辨 X 射线衍射所用光束传输图如图 1 所示, 线站选用 2 m 长、80 个磁极周期的混合真空波荡器 (IV-undulator, 0 m 位置), 光束引出后经白光狭缝限束 (white beam slits, S1), 使下游光束线接

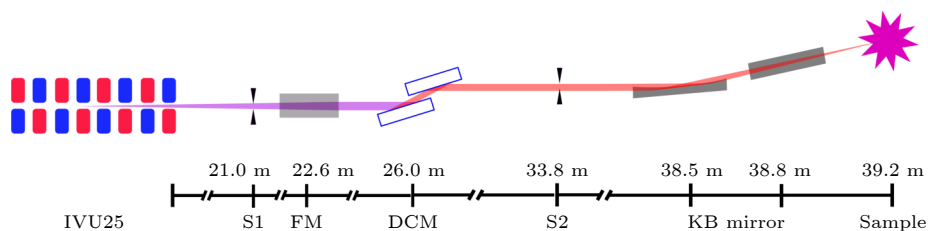


图 1 BL15U1 线站束流布局图. 其中 IVU25 为磁极周期长度 25 mm 真空波荡器; S1 为白光狭缝; FM 为聚焦/准直镜; DCM 为双晶单色器; S2 为水平次级狭缝; KB 为 KB 聚焦镜; Sample 为样品点

Fig. 1. Beam path layout of BL15U1. Where IVU25 is vacuum undulator with 25 mm period length; S1 is white beam slits; FM is toroidal focusing mirror; DCM is double crystal monochromator; S2 is horizontal secondary beam slits; KB is Kirkpatrick-Baez mirror; Sample is sample point.

收角被限制到 $80 \mu\text{rad} \times 50 \mu\text{rad}$ ($H \times V$). 距离光源 22.6 m 处装备了侧向偏转的超环面预聚焦镜 (toroidal focus mirror, FM), 对光束垂直方向准直, 并对水平方向预聚焦到位于 33.8 m 处的次级光源狭缝 (secondary source slits, S2) 处. 采用 Si(111) 双晶单色器 (double crystal monochromator, DCM) 单色 X 射线, 配合波荡器可为实验站提供 5—20 keV 范围内可调的单色 X 光, 能量分辨率 $\Delta E/E \sim 1.5 \times 10^{-4}$. 实验站棚屋装备一套 K-B 聚焦镜 (Kirkpatrick-Baez mirror) 系统, 用来将光束聚焦到样品点, K-B 镜系统有效工作距离约 150 mm, 最小聚焦光斑 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, 最终在样品处, 光通量密度约为 10^{10} photons/ $\mu\text{m}^2/\text{s}@20 \text{keV}$ ^[22]. 在超高压实验中, 为了减少杂散光, 提高信噪比, 设计了专用的锥形 pinhole 过滤杂散光, pinhole 有 100 μm , 50 μm 和 20 μm 三种可选孔径规格. BL15U1 线站提供的高通量、微聚焦、能量可调的单色 X 射线, 是 DAC 在毫秒时间尺度上探测样品结构演化的有力微探针.

2.2 样品压力控制

秒到微秒时间尺度的高压非平衡相变动力学是高压实验科学的新兴领域, 其时间尺度介于静高压 DAC(秒级以上) 和动态冲击波 (纳秒或更短) 之间, 实验结果很大程度上填补两者之间的空白. 近年来, 高压非平衡相变动力学研究越来越受重视, 陆续在毫秒和微秒时间尺度内发现了有趣的实验结果和重要的物理规律. 这一新兴领域的发展, 得益于金刚石对顶砧快速动态加载技术的不断进步, 即在 DAC 基础上, 通过与压力驱动装置相结合发展而来的动态金刚石对顶砧 (dDAC). 目前, dDAC 压力驱动方式主要有两种: 气膜驱动和压电

陶瓷驱动. 这两种驱动方式根据实验要求相互结合使用, 可提供不同时间尺度的加载速率. BL15U1 线站分别使用 E-481.00 型 PICA 压电陶瓷高功率控制器和 PACE 5000 压力控制器, 其中前者主要参数分别为: 模拟输入 BNC 插座, 输出电压 0—1100 V, 工作温度 5—50 $^{\circ}\text{C}$, 质量 8.6 kg, 峰值功率 2000 W ($<5 \text{ms}$), 峰值电流 2 A ($<5 \text{ms}$), 输入阻抗 100 k Ω , 放大器通道 1. 后者主要参数分别为: 压力范围约 3000 psi (1 psi = 6.894757 kPa), 精度约 0.001%FS, 28 个可选单位, 触摸屏操作, 压力要求气源压力比输出压力高 10%, Comms 更新率 8 次/s, 显示更新率 2 次/s.

可知, 在使用气膜驱动时, 所用压力控制器为 PACE 5000, 气压范围最高可到 3000 psi, 使用时输入端接压缩气体钢瓶, 输出端接气膜片, 要求气源压强比输出压强高. 在使用压电陶瓷驱动时, 所用压力控制器是 PICA 压电陶瓷高功率控制器, 输入端接信号发生器, 所用电压一般为 0—10 V, 输出端接压电陶瓷, 可对压电陶瓷提供最高 1100 V 的放大电压. 气膜驱动分为单、双气膜驱动, 压电陶瓷驱动分为单、多压电陶瓷驱动, 对 DAC 搭配使用两种控制方法的不同模式, 可以组合出多种动加载方式, 这里将依次介绍已在 SSRF 15U1 线站实现的 5 种驱动方式, 分别为单、双气膜, 单、双压电陶瓷控制, 单气膜单筒压电陶瓷组合驱动控制.

2.2.1 单、双气膜控制

气膜驱动的动态金刚石对顶砧装置如图 2 所示. 图 2(a) 为双气膜控制 dDAC 原理图, 可同时进行加压和卸压的实验. 图 2(b) 是单气膜控制 dDAC 实物图, 其中左图是气膜. 气膜是压力控制的关键部件, 由两个圆环薄钢片用激光或电火花焊接工艺加工制成, 如图 2 中的标记 1, 钢片厚度为

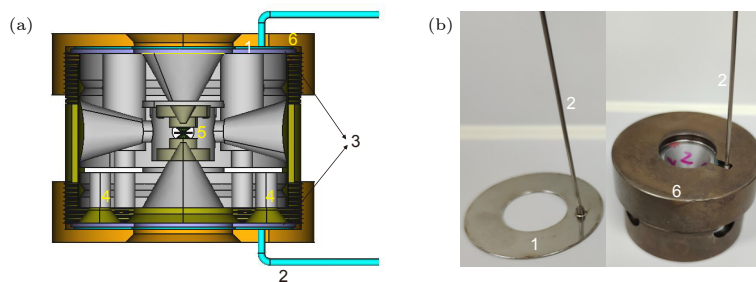


图 2 单、双气膜控制 dDAC 实验装置 (a) 双气膜控制 dDAC 原理图, 标记 1 为气膜; 标记 2 为气膜连接管, 标记 3 为大垫片, 标记 4 为卸压顶针, 标记 5 为样品腔, 标记 6 为组装罐; (b) 单气膜控制 dDAC 实物图, 左边为气膜, 右边为单气膜控制 dDAC 实物图, 标记 1 为气膜, 标记 2 为气膜连接管, 标记 6 为组装罐

Fig. 2. Single or double membrane controlled dDAC experimental device: (a) Schematic diagram of dual membrane controlled dDAC, mark 1 is gas membrane, mark 2 is gas membrane connecting pipe, mark 3 is large gasket, mark 4 is ejector pin, mark 5 is sample chamber, mark 6 is the assembly can; (b) the photo of single gas membrane control dDAC, the left is the gas membrane, and on the right is the photo of single gas membrane control dDAC, mark 1 is gas membrane, mark 2 is gas membrane connecting pipe, mark 6 is the assembly can.

100 μm 、材料选用的是 T301 钢; 气膜连接管如标记 2 所示, 外径约 1.6 mm, 内径约 0.6—0.8 mm, 通过调节施加在气膜上的气压, 使气膜发生不同程度地弹性膨胀, 从而挤压 DAC 实现可控地压力加载. 使气膜本身膨胀需要的预压气压一般在 0—30 psi.

在气膜驱动过程中, 将 DAC 和气膜装在配合定制的钢罐中, 利用气膜的膨胀和钢罐的刚性支撑来挤压 DAC 产生压力. 具体来说, 首先将准备好样品的 DAC 圆筒一侧向上, 活塞一侧向下, 装入适配的钢罐中 (如图 2 标记 6), 如图 2(b) 右图所示, 在 DAC 圆筒一侧放上气膜, 拧紧定制钢罐封盖, 轻轻晃动, 检查是否紧实. 如果有间隙的话, 需要在 DAC 和气膜之间放置圆环金属垫片 (如图 2 标记 3), 以确保 DAC、气膜和定制钢罐之间没有活动间隙. 第二步, 将气膜和控制器 PACE 5000 通过钢制气管连接起来, 控制向气膜中充入压缩气体的速率. 假设充入气膜的气体压强为 P_{gas} , 气膜的环形面积为 S_{m} , DAC 砧面面积为 S , DAC 样品腔压强为 P , 则 $P_{\text{gas}} \times S_{\text{m}} = P \times S$, 即 $P = P_{\text{gas}} \times S_{\text{m}}/S$. 因为 S 远小于 S_{m} , 因此气膜内较小的气压对应 DAC 样品腔内很高的压强. 在 S_{m} 和 S 固定条件下, 气膜气压决定了 DAC 中样品腔的压强. 例如对于 300 μm 砧面的 DAC, 通过气膜加压可实现压强范围 0—60 GPa 内的动态加载.

利用气膜也可以实现卸压. 在加压实验的基础上, 在 DAC 活塞一侧加入卸压气膜, 如图 2(a) 所示. 卸压的原理是: 利用气膜的膨胀和钢罐的支撑产生向上的推力, 利用两个 4 mm 的顶针穿过活塞

两个螺纹孔而顶在 DAC 的套筒上, 气膜通过推动顶针把 DAC 圆筒推离活塞, 从而实现卸压. 如图 2 标记 4, 顶针向上顶起 DAC 圆筒端, 使得样品处 (如图 2 标记 5) 压强下降. 在卸压实验中, 需要保持上端气膜的膨胀, 不能瞬时完全释放加压端气膜中的压缩气体, 否则压强会迅速下降, 使压缩速率可控性大大降低. 无论是加压还是卸压, 在气膜驱动 DAC 时, 都可以通过气体控制器设置的气体流速来控制加压/卸压速率. 当然, 加压/卸压速率也与起始压力、钢罐松紧程度、钢瓶气体压强等诸多因素有关.

单、双气膜驱动的 DAC 可在线站上在线进行精确加压, 非常有利于进行高效的原位静态加压、卸压 XRD 实验的进行. 另外对于需要精确控制加压速率和卸压速率的动加载实验, 气膜驱动的 DAC 也是首选.

2.2.2 单、双压电陶瓷控制

使用压电陶瓷驱动 dDAC 来控制样品腔内压强, 同样可以实现加压或卸压. 快速加载的原理与气膜驱动类似, 利用压电陶瓷 (如图 3 标记 1 和 2) 通电后伸长的特性挤压 DAC 实现动态加压. 压缩速率直接依赖于压电陶瓷的伸长速率, 而压电陶瓷伸长速率可通过压力控制器和信号发生器设置. 驱动信号可根据实验需求设置为三角波、方波或其他任意波形, 用以控制压电陶瓷的伸长速率, 不同峰形函数和输出频率决定了压电陶瓷的驱动方式和加载速率. DAC 内的初始压力可以通过压电陶瓷的顶丝调节 (如图 3 标记 3).

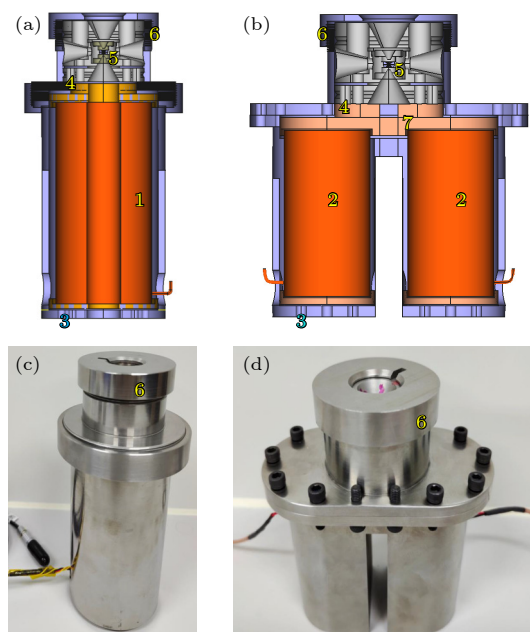


图3 单、双压电陶瓷控制 dDAC 实验装置 (a) 单压电陶瓷控制 dDAC 原理图, 标记 1 为实心圆柱压电陶瓷, 标记 3 为压电陶瓷顶丝, 标记 4 为卸压顶针, 标记 5 为样品腔, 标记 6 为组装罐; (b) 双压电陶瓷控制 dDAC 原理图, 标记 2 为圆环压电陶瓷堆片, 标记 7 为连接钢板; (c) 单压电陶瓷控制 dDAC 实物图; (d) 双压电陶瓷控制 dDAC 实物图

Fig. 3. Single and double piezoelectric ceramic control dDAC experimental device: (a) Schematic diagram of single cylinder piezoelectric ceramic control dDAC, mark 1 is solid cylindrical piezoelectric ceramics, mark 3 is piezoelectric ceramic top wire, mark 4 is ejector pin, mark 5 is sample chamber, mark 6 is the assembly can; (b) Schematic diagram of double barrel piezoelectric ceramic control dDAC, mark 2 is ring piezoelectric ceramic stack; mark 7 is perfbond ribs; (c) the photo of single cylinder piezoelectric ceramic control dDAC; (d) the photo of double barrel piezoelectric ceramic control dDAC.

图 3(a) 和 (c) 为单压电陶瓷驱动 dDAC 的原理示意图和实物图. 加压具体操作步骤如下, 在使用单压电陶瓷驱动 dDAC 时, 先将准备好的 DAC 装入定制钢罐中 (如图 3 标记 6), 然后与压电陶瓷 (如图 3 标记 1) 装配, 拧紧钢罐封盖, 在拧紧的过程中可以通过红宝石球的荧光峰位移来监测 DAC 样品腔内的初始压强 (如图 3 标记 5), 可通过旋动顶丝 (如图 3 标记 3) 来调节初始压强. 在确定好初始压强后, 将压电陶瓷连接到 PICA 压电陶瓷功率控制器 (0—1100 V, 一般实际使用峰值电压为 1000 V), 用信号发生器 (0—10 V) 设置对压电陶瓷施加的电压波形, 即可决定最大伸长量和伸长速率, 最后触发. 同时, 可以连接示波器来反馈压电

陶瓷所受电压波形. 图 3(b) 和 (d) 所示为双压电陶瓷驱动的原理示意图和实物图, 使用方法与单压电陶瓷驱动一致. 不同于单压电陶瓷 dDAC, 双压电陶瓷需要组合联动两个陶瓷 (如图 3 标记 2) 同时伸长, 所以在组合 DAC 和压电陶瓷时, 除钢罐外, 还需要在 DAC 和压电陶瓷之间连接一块钢板 (如图 3(b) 标记 7), 双压电陶瓷可以通过这块钢板推动 DAC 而实现加载. 相比于用单压电陶瓷驱动, 双压电陶瓷能够提供更大的推力和承受力.

在进行动态卸载实验时, 在 DAC 和压电陶瓷连接处, 将卸压顶针放置在 DAC 活塞一侧的螺孔中 (如图 3(a) 和 (b) 标记 4), 当压电陶瓷通电伸长时, 将推挤顶针将 DAC 圆筒一侧顶起, 远离活塞, 实现卸压. 同样, 卸压速率也可以通过设置压电陶瓷的伸长方式来控制. 压电陶瓷的实际控制信号, 可以通过连接示波器实时监测.

在高电压的刺激下, 压电陶瓷的伸长和缩短响应灵敏, 所以加载速率和卸载速率相对于同初始条件下的气膜驱动来较快, 适用于探索相变速率快的样品.

2.2.3 气膜和压电陶瓷组合驱动

图 4(a) 所示为单气膜和单压电陶瓷组合驱动 dDAC 装置实物图, 图 4(b) 为单气膜和双压电陶瓷组合驱动 dDAC 装置实物图. 压电陶瓷和气膜结合使用, 可以同时实现加载和卸载的过程, 对于

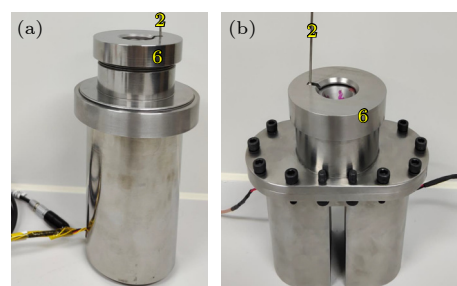


图4 气膜和压电陶瓷联合控制 dDAC 实验装置 (a) 单气膜和单压电陶瓷联合控制 dDAC 实验装置实物图; (b) 单气膜和双压电陶瓷联合控制 dDAC 实验装置实物图. 标记 2 为气膜连接管, 标记 6 为组装罐

Fig. 4. Experimental device for joint control of gas membrane and piezoelectric ceramics for dDAC: (a) The photo of the dDAC experimental device for combined control of single gas membrane and single tube piezoelectric ceramics; (b) the photo of the dDAC experimental device for combined control of single gas membrane and double piezoelectric ceramics. Mark 2 is gas membrane connecting pipe, mark 6 is the assembly can.

比较低的压力段, 可以循环加压和卸压, 适用于研究样品的应变和松弛. 起始压力通过气膜设定, 压电陶瓷伸长直接推动活塞段实现动态加载; 或压电陶瓷通电伸长推动两个顶针, 使 DAC 圆筒远离活塞而实现动态卸压.

2.3 高频面阵探测器 Pilatus 3X 900 K

动态加载装置的时间分辨能力, 主要取决于探测器的时间响应和 X 射线的强度. 高频面探测器的发展使毫秒时间分辨高压 X 射线衍射新技术成为可能, 具有毫秒级读出时间的大型混合像素阵列面探测器的使用意味着每秒可以收集近千帧衍射图谱. 本文中所涉及的实验数据使用了 Pilatus 3X 900 K 探测器收集, 该探测器的关键参数分别为: 模块 9 个, 质量约 25 kg, 像素为 $172 \mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$, 计数率每像素每秒 5×10^6 个 (相当于每平方米每秒 1.7×10^8 个), 缺陷像素小于 0.1%, 帧频 500 Hz, 点扩散函数 1 pixel, 阈值能量 8—40 keV. 探测器的最大采集频率为 500 Hz, 在连续采谱过程中, 最短曝光和读出时间各为 1 ms, 最短采谱周期 2 ms, 可以一次连续采谱几万帧. 图 5 为线站上安装的探测器实物图, 图中标出了 X 射线入射方向, X 射线可通过压力控制端的窗口入射样品腔, 衍射信号通过后视窗后由探测器接收. 该探测器的模块数量是 $(2 \times 5) - 1$, 在束线位置没有探测器模块, 光路上无需另外安装 X 射线挡光器 (beam stop).

2.4 数据分析方法

在进行高压 X 射线衍射实验过程中, 通常需要对数据质量进行实时定性评估. 相变、金刚石或垫圈的杂乱散射以及其他实验过程发生的情况都需实时判断, 从而指导后续实验步骤. 在静高压实验中, 可依次分析每个单独的加压实验数据, 而在对于动态加载和快速采集这一实验来说, 由于数据的采集速率较快, 比如在 SSRF 15U1 线站中, 一帧的曝光和读出时间为 2 ms, 在一次动加载实验中, 通常需要采集一万到两万帧衍射图谱来保证完整记录动加载过程, 因此需要快速处理大量衍射数据.

实验中样品一般为多晶, 所采集的衍射图谱表现为衍射环, 不同晶面的衍射环随径向分布. 为得到常见的 $I-2\theta$ 衍射图, 实验中需要快速批量地对衍射图像轴向积分. SSRF-15U1 线站安装了 Diop

tas 软件包, 可供用户使用. 得到不同时刻的 $I-2\theta$ 衍射数据后, 利用导入的标压材料状态方程标定某一时刻的压强, 再利用数据后处理工具将批量 $I-2\theta$ 衍射图画为 XRD 堆叠图, 这有助于利用衍射峰位标定压强变化, 并及时判断相变是否发生及相变持续时间. SSRF-15U1 线站提供了 Origin、Matlab 等数据后处理软件包, 可供用户使用. 此外, 近来新开发的开源处理软件 Cinema: Snap 允许用户在材料压缩过程中搜寻观察到的物相, 包括针对重叠峰和多相的新型自动双峰分析、压力和温度值的协调视图、全压缩等值线图以及集成 X 射线衍射的可配置视图等特定分析, 对在实验期间做出判断, 实时调整 dDAC 压缩参数更加便捷 [23].

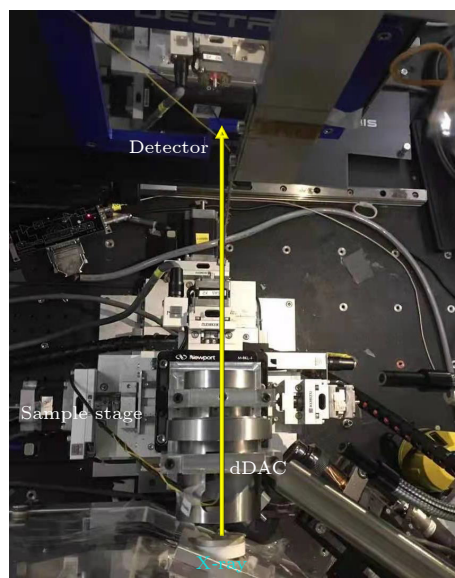


图 5 毫秒时间分辨的高压同步辐射 X 射线衍射和快速加载装置布局示意图

Fig. 5. Schematic layout of millisecond time-resolved synchrotron radiation X-ray diffraction and dynamic compression device setup.

3 应用实例

目前, 基于同步辐射的 X 射线衍射技术是高压科学研究中结构诊断的基本手段, 可用于研究材料的结构相变, 包括晶体到晶体固态相变、晶体到非晶固态相变、晶体到液相熔化等. 时间分辨 X 射线衍射技术结合快速加载装置在揭示高压非平衡结构演化和亚稳相形成过程中起到关键作用. 静高压研究中, 压力可致使密度的连续变化或引发相变

从而引起的晶体结构突变^[24]. 对于动高压研究, 利用动态加载结合 XRD 快速采集系统, 可对样品在压缩过程中的结构变化进行毫秒时间分辨的连续捕捉, 为相变动力学、状态方程、亚稳相合成、超高压、材料变形和松弛等领域的研究提高了可行性. 下面介绍近期在 SSRF BL15U1 线站上完成的超高压和相变动力学两项实验.

3.1 超高压 (>300 GPa) 实验

超高压 (>300 GPa) 加载是 DAC 装置一直的追求, 金属氢和地核的研究也受限于压强极限, 金刚石的损伤是限制压强阈值的主要因素. 由于探索超高压多为破坏型实验, 因此在静高压实验中, 往往不能在金刚石损坏前判定所能实现的最高压强. 而 dDAC 动高压加载中, 即使金刚石超过承压极限而损坏, 利用时间分辨 XRD 仍然能判定金刚石损坏前所实现的最高压强, 这为利用 DAC 突破超高压阈值提供了一条有效的途径, 这也为研究高压金属氢和地核内部材料状态提供技术支持.

3.1.1 单压电陶瓷驱动 dDAC 的超高压实验

图 6 为动高压加载下, 铼 (Rhenium, Re) 的 XRD 随时间 (不同时刻对应不同压强) 的变化图. 本次实验采用的驱动装置是单压电陶瓷 dDAC, 所用金刚石压砧台面为 20 μm , Re 既是垫片也是样品, 垫片不打孔, 没有添加传压介质. 用 DAC 的四根加压螺丝将样品强内初始压强增加到约 228 GPa. 用 1000 V 的电压驱动压电陶瓷瞬时伸长, 挤压 DAC, 样品处最高压强达到 359 GPa. 电压

函数为梯形波, 电压在 10 ms 内从 0 V 升到 1000 V, 维持一段时间后再从 1000 V 降到 0 V. 因此, 在电压从 1000 V 降到 0 V 后 DAC 样品的最高压强会降低. 但由于活塞和圆筒存在摩擦力, 且考虑到即使压电陶瓷电压降为 0 但仍挤压着 DAC, 所以最终压强稳定在 323 GPa 而不会降到初始压力. 压强通过 Re 的 (100) 和 (101) 峰位拟合 Re 的 EOS 来确定^[25], 图 6(b) 为压力与时间的关系, 本次动加载的压缩速率最高约 13 TP a/s.

在采谱时, 为避免采集不到加压过程中的 XRD 数据, 需要先触发探测器数据采集系统, 然后再触发动态加载, 动态加载结束后停止采谱. 动态加载过程应在数据采集范围内, 以免数据遗漏.

3.1.2 气膜驱动 dDAC 的超高压实验

图 7 所示为动态加载下 Re 的 XRD 随压力的变化图. 该实验中采用了气膜驱动 dDAC 装置, 所用金刚石砧面为 20 μm , Re 既是垫片也是样品, 垫片不打孔, 也没有添加传压介质. 用 DAC 的四根加压螺丝进行预压, 将初始压强升高到约 129 GPa. 压力控制器 PACE 5000 设定一定的充气速率, 气膜瞬时膨胀, 快速挤压 DAC, 样品处最高压强约 321 GPa, 压强通过 Re(100) 和 Re(101) 峰位拟合 EOS 来确定, 本次动加载压缩速率约为 400 GPa/s.

3.1.3 双压电陶瓷 dDAC 驱动的超高压实验

图 8 所示为动加载下 Re 的 XRD 随压力的变化图. 该实验采用双压电陶瓷 dDAC 设备实现加载, 所用金刚石砧面为 30 μm , Re 既是垫片也是样

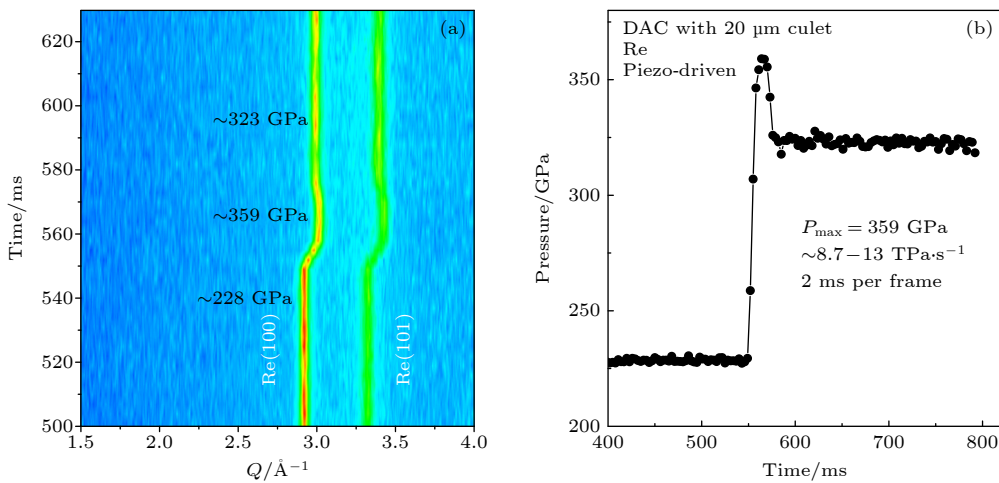


图 6 动加载下 Re 的 XRD (a) Re 的 XRD 时间堆叠图; (b) 压强随时间变化关系

Fig. 6. XRD of Re under dynamic compression: (a) XRD time stacking diagram of Re; (b) the relationship between pressure changes over time.

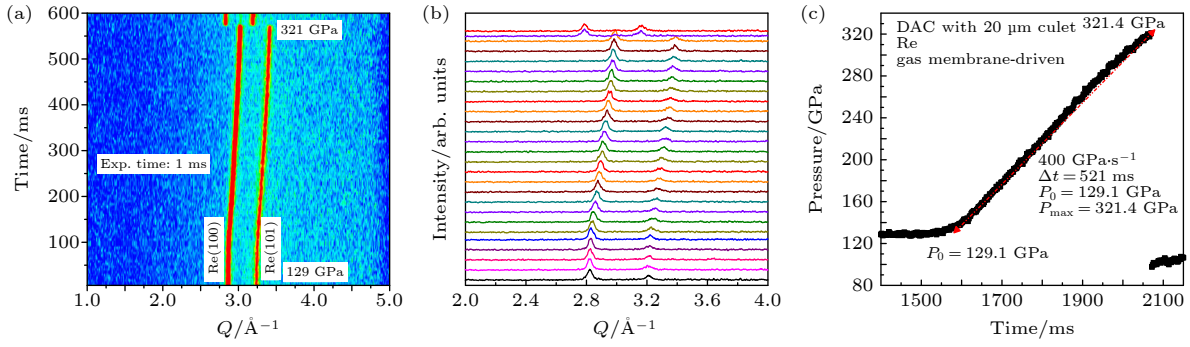


图 7 动加载下 Re 的 XRD (a) Re 的 XRD 时间堆叠图; (b) Re 的 XRD 积分曲线堆叠图; (c) 压力变化随时间的关系

Fig. 7. XRD of Re under dynamic compression: (a) XRD time stacking diagram of Re; (b) stacked graph of Re XRD integral curve; (c) the relationship between pressure changes over time.

品, 垫片不打孔, 也没有添加传压介质. 相较于单压电陶瓷来说, 双压电陶瓷伸长后可以承受更大力, 所以在金刚石质量较好的情况下, 可以实现两段动加载. 如图 8 所示, 第一段用 DAC 加压螺丝将初始压强加至 97.2 GPa, 用 1000 V 电压驱动两组压电陶瓷瞬时伸长, 挤压 DAC, 样品处压强达到 211 GPa, 压缩速率为 744 GPa/s; 稍稳定后, 实施第二次动加载, 在压电陶瓷伸长的基础上再次施加 1000 V 电压, 继续伸长挤压 DAC, 最高压强达到 258 GPa, 压缩速率为 300 GPa/s, 在约 650 ms 时, 金刚石破碎. 压强均通过 Re(100) 和 Re(101) 峰位, 拟合 EOS 来确定.

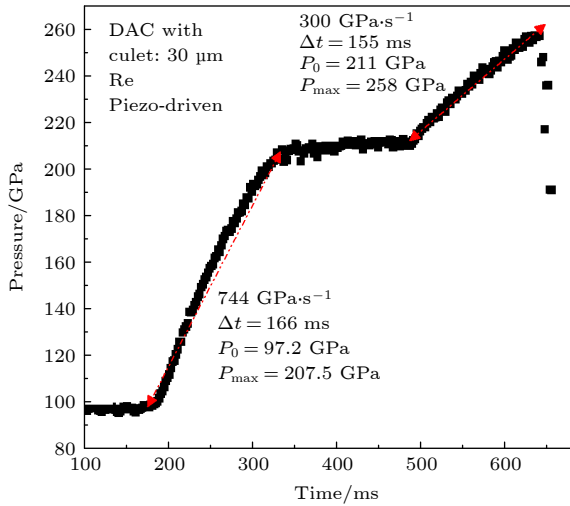


图 8 压力变化随时间的关系

Fig. 8. The relationship between pressure changes over time.

3.2 时间分辨下锗的相变动力学过程的快速加载和卸载实验

锗 (Germanium, Ge) 在 12 GPa 左右从立方

金刚石相转变到 β -Sn 相, 继续加压到 75 GPa 发生下一结构相变. 但 Ge 在卸压时, 会因为不同的卸载速率而出现不同的相变路径. 缓慢卸压时, 从 β -Sn 相相变为四方 st12 结构; 快速卸压时, 从 β -Sn 相转变为六方 bc8 结构. 图 9 是在 SSRF BL15U1 测试的高压金属 Ge β -Sn 相在快速卸压过程中的相变路径. 在本次测试中, 样品为 Ge 粉末, NaCl 为压标材料和传压介质. 将初始压力加载到约 16 GPa, 开始动态卸载, 可以发现 Ge 从 β -Sn 相转变到过 bc8 相. 重新动态加压, 又回到 β -Sn 相.

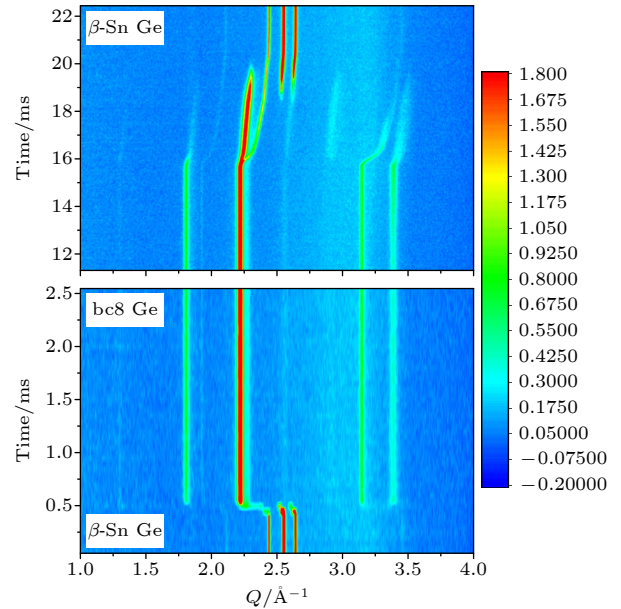


图 9 高压下金属 Ge β -Sn 相在卸压过程时的相变路径
Fig. 9. The phase change path of the metal Ge β -Sn phase during the pressure relief process under high pressure.

4 讨论

毫秒时间分辨的同步辐射 X 射线衍射技术和

高压快速加载装置的结合不仅可研究不同时间尺度下的结构演化,也可以满足在极短时间内完成加载和衍射图谱数据采集的要求. 总结来说,利用成功搭建的快速高压加载-快速数据采集装置,上海光源 BL15U1 已具备开展以下极端实验的条件: 1) 与时间相关的高压非平衡相变动力学和亚稳相形成,研究不同时间尺度下的相变路径和不同亚稳态产物. 2) 高温高压化学合成中的结构原位表征和化学反应动力学过程. 高温高压实验,手动压力加载效率低下,且原位高压实验需要远程压力控制. 同时,高温条件下,材料的反应或相变过程会在极短时间内完成,需要时间分辨 XRD 数据采集. 时间分辨 XRD 和远程压力加载能力在 BL15U1 的实现为这一类实验提供了技术支撑. 3) 某些易与 DAC 垫片或金刚石反应的材料所涉及的高温高压实验. 高压 DAC 实验中,有时样品易与金刚石或垫片反应,或样品易渗透金刚石和封垫,例如高压 H_2 实验, H 原子很容易渗透进金刚石中. 再如高温高压 H_2O 实验, H_2O 在高温高压条件下易与垫片材料反应. 对于这一类实验,需要在短时间内加压和数据采集,避免样品与垫片或金刚石的反应而影响本身的实验结果. 4) 快速采集材料状态方程. 不同温度下材料的高压状态方程对研究该类材料的压缩特性至关重要,也即压强-温度二维相图. 二维相图的绘制需要采集不同温度、不同压强下的大量 XRD 实验数据,利用 dDAC 快速加载和时间分辨 XRD 可在短时间内采集不同温度条件下的体积随压强变化的实验数据,从而拟合出状态方程参量,大大提升了实验数据的获取效率.

5 结 论

将 DAC 和气膜及压电陶瓷结合,实现了样品的动态高压加载;结合上海光源高通量微聚焦光斑 X 射线和高频 X 射线面阵探测器,实现了微秒量级的时间分辨 X 射线衍射技术,并将动高压加载和时间分辨 XRD 诊断集成到上海光源 BL15U1 线站. 该套装置丰富了 BL15U1 线站的高压研究技术,扩展了线站开展超高压实验、高压非平衡相变动力学、高温高压化学反应等科学研究

的能力.

参考文献

- [1] Ding Y C, Xu M, Pang H Z, Shen Y B, Zhu W J, He H L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 117 (in Chinese) [丁迎春, 徐明, 潘洪哲, 沈益斌, 祝文军, 贺红亮 2007 *物理学报* **56** 117]
- [2] Yamanaka T, Fukuda T, Mimaki J 2002 *Phys. Chem. Miner.* **29** 633
- [3] Sui Y, Xu D, Zheng F, Su W 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 719
- [4] Yue S, Cheng L, Liao B, Hu M 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 27125
- [5] John S T, Li Z, Uehara K, Ma Y, Ahuja R 2004 *Phys. Rev. B* **69** 132101
- [6] Nakashima M, Tabata K, Thamizhavel A, Kobayashi T C, Hedo M, Uwatoko Y, Shimizu K, Settai R, Ōnuki Y 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** L255
- [7] Levien L, Prewitt C T 1981 *Am. Min.* **66** 324
- [8] Abd-Elmeguid M M, Ni B, Khomskii D I, Pocha R, Johrendt D, Wang X, Syassen K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 126403
- [9] Brazhkin V V, Lyapin A G, Stalgorova O V, Gromnitskaya E L, Popova S V, Tsiok O B 1997 *J. Non. Cryst. Solids* **212** 49
- [10] Ozoliņš V, Zunger A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 767
- [11] Sterer E, Silvera I F 2006 *Rev. Sci. Instrum.* **77** 115105
- [12] Schiferl D, Katz A I, Mills R L, Schmidt L C, Vanderborgh C, Skelton E F, Elam W T, Webb A W, Qadri M S B, Schaefer M 1986 *Physica B + C* **139** 897
- [13] Shu H, Zhang Y, Wang B, Yang W, Dong H, Tobase T, Ye J, Huang X, Fu S, Zhou Q, Sekine T 2020 *Phys. Plasmas* **27** 030701
- [14] Smith J S, Sinogeikin S V, Lin C, Rod E, Bai L, Shen G 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 072208
- [15] Sinogeikin S V, Smith J S, Rod E, Lin C, Kenney-Benson C, Shen G 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 072209
- [16] Evans W J, Yoo C S, Lee G W, Cynn H, Lipp M J, Visbeck K 2007 *Rev. Sci. Instrum.* **78** 073904
- [17] Jenei Z, Liermann H P, Husband R, Méndez A S J, Pennicard D, Marquardt H, O'Bannon E F, Pakhomova A, Konopkova Z, Glazyrin K, Wendt M, Wenz S, McBride E E, Morgenroth W, Winkler B, Rothkirch A, Hanfland M, Evans W J 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 065114
- [18] Lin C, Liu X, Yong X, John S T, Smith J S, English N J, Wang B, Li M, Yang W, Mao H K 2020 *P. Nation. Acad. Sci.* **117** 15437
- [19] Lin C, Liu X, Yang D, Li X, Smith J S, Wang B, Dong H, Li S, Yang W, John, S T 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 155702
- [20] Lin C, Tse J S 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 8024
- [21] Liermann H P, Damker H, Konôpková Z, Appel K, Schropp A, McWilliams S, Alexander G, Baehtz C 2016 *Conceptual Design Report for Diamond Anvil Cell Setup (DAC) at the HED instrument of the European XFEL*
- [22] Zhang L L, Yan S, Jiang S 2015 *Nucl. Sci. Tech.* **26** 060101
- [23] Biber C M, Quan A, Huston L Q, Sturtevant B T, Sweeney C M 2021 *Rev. Sci. Instrum.* **92** 103901
- [24] Kumar M 1995 *Phys. Condens. Matter* **212** 391
- [25] Anzellini S, Dewaele A, Occelli F, Loubeyre P, Mezouar M 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 043511

Millisecond time-resolved synchrotron radiation X-ray diffraction and high-pressure rapid compression device and its application*

Wang Bi-Han¹⁾ Li Bing¹⁾ Liu Xu-Qiang¹⁾ Wang Hao¹⁾ Jiang Sheng^{2)†}
 Lin Chuan-Long^{1)‡} Yang Wen-Ge¹⁾

¹⁾ (*Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China*)

²⁾ (*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China*)

(Received 22 December 2021; revised manuscript received 25 January 2022)

Abstract

Non-equilibrium transition dynamics under high pressure depends on temperature, pressure and (de)compression rate. The studies require combination of time-resolved probe and rapid compression device on different time scales. Here we report the time-resolved X-ray diffraction (XRD) and dynamic diamond anvil cell (dDAC) system, which were recently developed at the BL15U1 beamline of Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF). There are two rapid loading methods for dDAC. One uses membrane control and the other is piezoelectric actuator driven dDAC. Both methods can dynamically compress the DAC sample chamber up to 300 GPa on millisecond scale (20 μm culet is used), and the time-resolved XRD data are obtained correspondingly. A new type of piezoelectric ceramic dDAC is designed with single-side drive or double-side drive, which allows us to realize extremely high pressure (above 300 GPa) with a fast compression rate of 13 TPa/s. During the rapid compression process, the X-ray diffraction spectra are collected continuously and simultaneously. The XRD detector is Pilatus 3X 900K, which has 2-ms resolution with 500 kHz frame rate. The millisecond time-resolved XRD and high pressure rapid compression system developed at BL15U1 of SSRF enrich the high-pressure experimental methods and enable the beamline to carry out ultra-high pressure experiments, non-equilibrium phase transition and relevant scientific researches.

Keywords: high pressure, dynamic diamond anvil cell, time-resolved XRD, structural phase transition

PACS: 07.35.+k, 81.40.Vw, 91.60.Hg, 91.65.Pj

DOI: 10.7498/aps.71.20212360

* Project supported by the National Key R&D projects (Grant No. 2017YFA0403401), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974033, U1930401, 51527801, 51772184) and Science Challenge Topics (Grant No. TZ2016001).

† Corresponding author. E-mail: jiangsheng@zjlab.org.cn

‡ Corresponding author. E-mail: chuanlong.lin@hpstar.ac.cn