

要实现这样的双受激发射, 预计须注入波长为  $\lambda_4$  的紫外光, 以诱导  $n'p-n_0s$  的跃迁。

此文得到张志三先生的有益的指教, 特表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] H. Figger et al., *Opt. Commun.*, **33**(1980), 37.  
[2] 张绮香, *物理*, **10** (1981), 273.  
[3] M. Gross et al., *Phys. Rev. Lett.*, **43**(1979), 343.  
[4] L. Moi et al., *Opt. Commun.*, **33**(1980), 47.  
[5] T. F. Gallagher et al., *Phys. Rev. Lett.*, **42** (1979), 835.  
[6] T. F. Gallagher and W. E. Cooke, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 369.  
[7] E. J. Beiting et al., *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 3551.  
[8] P. R. Koch et al., *Phys. Lett.*, **75A**(1980), 273.  
[9] W. E. Cooke and T. F. Gallagher, *Phys. Rev. A*, **21**(1980), 588.  
[10] T. F. Gallagher et al., *Phys. Rev. A*, **16**(1977), 1098.  
[11] T. W. Ducas et al., *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 382.  
[12] W. E. Cooke et al., *Phys. Rev. A*, **16**(1977), 2473.

## 金 刚 石 砧 高 压 技 术

徐 济 安    胡 静 竹

(中国科学院物理研究所)

1978年美国 Carnegie 研究所的毛河光和 Bell 采用他们设计的金刚石砧高压容器, 可以达到  $172\text{GPa}^{[1]}$  的静压强<sup>[1]</sup>, 这个压强相当于地心压强的一半。在这个压力下, 他们观察到很多有趣的现象, 受到了广泛的注意。

### 一、金刚石砧高压技术的发展概况

Bridgman 容器 (或者是 Drickamer 改进的 Bridgman 容器) 开拓了许多物理现象的高压研究的领域, 但由于硬质合金压砧材料强度的限制, 使更高压强下的现象无法研究, 因此人们自然想到使用最硬的材料——金刚石来作压砧。1950年 Lawson 和 Tang<sup>[2]</sup> 首先使用两个单晶金刚石做成一个高压腔, 利用此装置他们进行了 X 射线衍射研究。后来 Jameison 和 Lawson<sup>[3]</sup> 用金刚石做了类似于 Bridgman 容器的装置, 得到了 Bi 在  $3\text{GPa}$  的 X 射线衍射图。同年, 美国国家标准局 (NBS) 的 Weir 等人设计了一套金刚石砧容器, 以后又作了改进, 在金刚石砧之间达到了近  $16\text{GPa}$  的压强。他们利用这个技术观察到氯化钠、方解石、琥珀酸和冰等材料的

红外、可见和紫外谱的压力效应。

Rochester 大学的 Bassett 等人<sup>[4]</sup> 从 1965 年开始的研究, 对金刚石砧高压容器的发展起了重要作用, 他们设计的容器, 目前已经在很多实验室得到了普遍的应用。图 1 是毛河光 1974 年改进的设计, 这种设计我们称为 Rochester 型, 其核心是把金刚石砧安装在两个互相垂直的半圆柱型的硬质合金摇台上, 摇台可以做平移或倾斜角度调节, 依靠杠杆作用驱动活塞前进, 从而在两砧面之间产生高压。1968年 Bassett<sup>[5]</sup> 等用 X 射线衍射实验观察到在  $30\text{GPa}$  附近 NaCl 从 BI 相变到 BII 相。

除了 X 射线衍射以外, 金刚石砧技术所遇到的一个很大困难是压强值很难测定, 一般只能采用压砧面积除以作用在压砧上的力来估计。而且 X 射线衍射需要的曝光时间又太长 (400—1000 小时), 所以这一技术还不能普遍采用。

1973 年美国 NBS 的 Barnnett, Block 和

1) Pa 为国际压强单位 ( $\text{N}/\text{m}^2$ ), 与国际通用的另一个单位巴 (bar) 的关系为

$$1\text{GPa} = 10^9\text{Pa} = 10^4\text{bar} \approx 10^4\text{atm}.$$

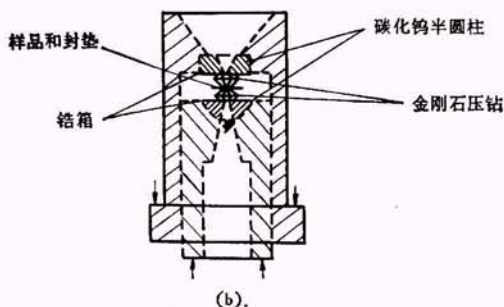
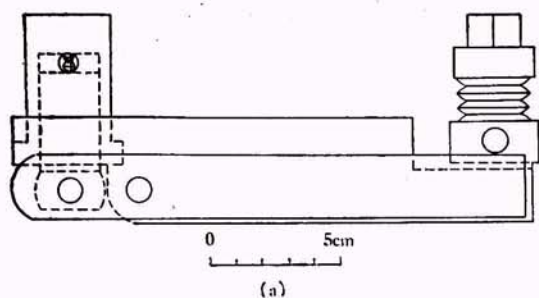


图 1

(a) Rochester 型金刚石装置; (b) 压砧细部

Piermarini<sup>[6,7]</sup> 在 Weir 工作的基础上发现了红宝石的荧光  $R$  线在压力下有显著的红移现象, 他们标定了这种红移现象的压力关系为

$$dP/d\lambda = 0.2740 \pm 0.016, \quad (1)$$

单位是  $\text{GPa}/\text{\AA}$ 。由于红宝石荧光很强, 很容易测得, 因而各个实验室普遍采用了这一方法, 从而使金刚石砧技术得到很大进展。

另外, 他们还完善了他们的金刚石压砧技术, 如图 2 所示<sup>[8]</sup>, 我们称之为 NBS 型。他们还发现 4:1 体积比的甲醇-乙醇混合液可以维持静水压直到  $10.4\text{GPa}$ , 这样就把过去只能在  $3\text{GPa}$  左右进行的静水压实验扩大到  $10\text{GPa}$ 。

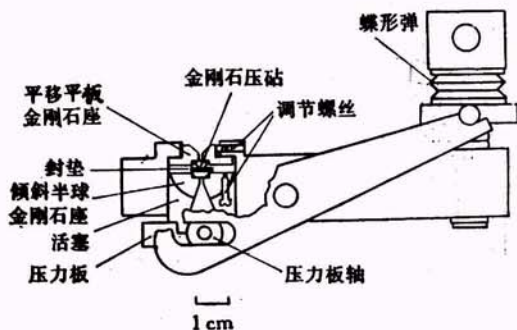


图 2 NBS 型金刚石砧装置

物理

国内, 吉林大学李永基等人在 1978 年初完成了一套仿 NBS 型的金刚石压砧装置, 并进行了一些材料的相变观察。同年我们用硬度计压头改制的仿 Rochester 型的装置进行了 X 光衍射实验。1979 年我们又完成了一台改进的仿 NBS 型的装置, 进行了显微观察和 X 射线衍射试验, 见图 3。从图 3 可见, 我们主要的改进是用一套蜗轮蜗杆的传动系统来代替手动螺丝, 这样, 在录相机中, 我们可以记录高压下样品变化(例如相变)的全部过程。

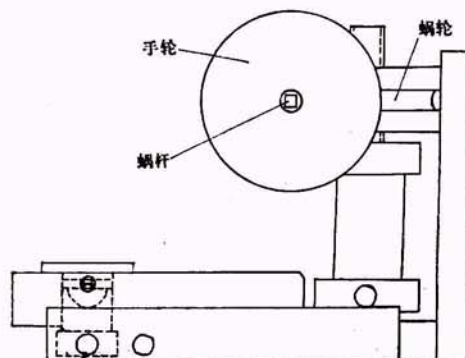


图 3 仿 NBS 型金刚石砧装置示意图

## 二、金刚石砧高压装置的使用以及兆巴压力的获得

### 1. 平行度和同心度的调节

平行度和同心度的调节是金刚石砧装置使用中最重要的问题。我们通过调节半球的倾斜和上活塞的平移, 使得上、下压砧同心, 并且在两个压砧面之间只产生一个到半个干涉条纹, 见图 4。对于直径为  $0.3\text{mm}$  的砧面, 这时的平行度约为  $0.1\%$  左右。实验表明, 达  $30\text{GPa}$  以上的压力时金刚石不破碎。



图 4 金刚石砧平行度调节时的干涉条纹  
(a) 三个干涉条纹; (b) 一个干涉条纹

## 2. 压强的分布和封垫技术

还没有很好的理论来描述两个金刚石压砧之间的压强分布。毛河光<sup>[9]</sup>曾用聚焦成  $20\mu\text{m}$  的 He-Gd 激光束辐照分布在压砧面上的红宝石微粉,测量各处产生的 R 荧光线的红移量,发现压强的分布基本上是倒钟形的对称分布。

实验表明,如果离边缘约  $0.02\text{mm}$  处,达到  $20\text{GPa}$  (例如 GaP 的高压相扩大到离边缘约  $0.02\text{mm}$  时),则由于金刚石砧面周围无保护,处于 1 个大气压的状态,因此在金刚石边缘存在很大的压力梯度 ( $\sim 2000\text{GPa}/\text{mm}$ ),金刚石往往发生破坏。因此,为了更进一步提高所能达到的压强,必须采用封垫技术。

通常的封垫,采用一种以 Ni 为基的 Inconel 合金,厚度约为  $0.1\text{--}0.15\text{mm}$ ,样品孔直径约为压砧砧面直径的  $1/3$ 。在加压过程中,封垫对金刚石砧面周围起一定的保护作用,从而可以降低金刚石边缘的压力梯度。

## 3. 兆巴压强的获得

兆巴 (Mbar) 即  $100\text{GPa}$  的压强,是高压物理工作者长期努力的重要目标。一方面是由于在这个压强范围内,有很多未知的现象等待我们去探索,另一方面是由于预言一些可能是重要的材料,例如金属氢<sup>[10]</sup>可能在这么高的压强下合成。毛河光和 Bell<sup>[11]</sup>的实验标志着人类在这么高的压力下进行高压物理研究工作正式开始了。

除了装置上的多种改进外,毛河光和 Bell 还采用了比较硬的金属材料作封垫,并在压砧砧面的外缘增加了一个  $1\text{--}2^\circ$  的倒角,这大大加强了对砧面的保护,改善了金刚石砧面上的压强分布,从而达到了目前所达到的最高压强  $172\text{GPa}$ 。

在这个实验中压强是通过在这个压强范围内没有相变的金属 Cu, Ag, Pd, Mo 的 X 光衍射测量,参照击波的状态方程数据测得的。通过这个实验反过来又确定了红宝石 R 荧光线红移量与压强之间有如下的关系:

$$P = \frac{a}{b} \left[ \left( \frac{\lambda_0 + \Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^b - 1 \right], \quad (2)$$

$\lambda_0$  是 R 线在常压下的波长  $6943\text{\AA}$ ,  $\Delta\lambda$  是压力为  $P$  时 (单位  $\text{GPa}$ ) 的 R 线的红移量,参数

$$a = 1904, \quad b = 5.$$

## 4. 红宝石 R 荧光测压技术

所用的红宝石是在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中掺入  $0.5\%$  左右的  $\text{Cr}^{3+}$  离子的晶体。实验证明,掺进的  $\text{Cr}^{3+}$  取代了部分的  $\text{Al}^{3+}$  离子,与  $\text{O}^{2-}$  构成六配位的结构。已经证明红宝石的 R 线对应着上述配位结构的基态 ( ${}^4A_{2g}$ ) 到第一激发态 ( ${}^2E_g, {}^2T_{1g}$ ) 的跃迁。事实上,由于不对称的三角晶场以及其它效应的存在,造成第一激发态的简并度的消除,  ${}^2T_{1g}$  和  ${}^2E_g$  之间存在  $29\text{cm}^{-1}$  的能量差,因而表现出 R 线是由一对线 ( $R_1R_2$ ) 构成。由于  $R_1$  线的强度比较大,通常只观察  $R_1$  线随压强的红移,但是事实上在非静水压强作用下,  $R_1$  和  $R_2$  产生严重的重迭,变成一个很宽的谱线,因而我们认为不特指哪一根线而统称 R 荧光更为合理。

分析红宝石的吸收谱线表明,采用 He-Cd 激光 ( $\lambda = 4416\text{\AA}$ ) 可以有效地激发红宝石的 R 荧光,通过聚光系统把荧光输入到一个单色器中,通过光电倍增管及一系列电子放大系统,可以测量到 R 线的红移,见图 5。利用红宝石 R 线的技术来测压强的主要优点是既迅速又准确,例如测一个压强只需几分钟,而误差  $< 0.1\text{GPa}$ 。

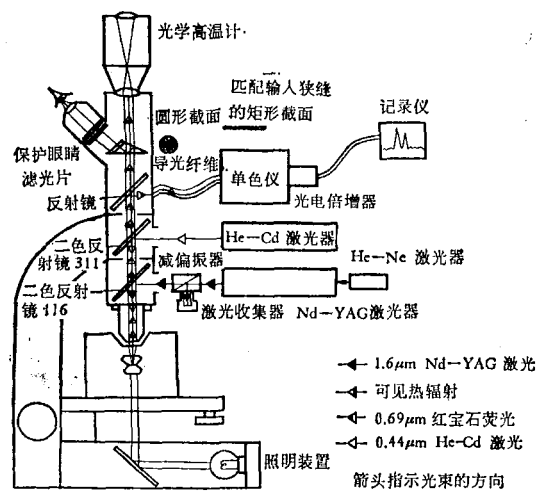


图 5 测量 R 线红移的实验安排

但R线为什么红移? 红移量为什么如此大? 一直没得到解释. 徐济安和赵敏光<sup>[11]</sup>利用配位场理论以及分子轨道理论讨论了这个问题, 发现由于在压缩过程中,  $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$  键长缩短引起  $\pi$  键重叠积分的变化是这种红移的原因. 用最小二乘法定出红移的关系如下:

$$P = 101.1 \left[ \left( \frac{\lambda_0 + \Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^{1.28} - 1 \right], \quad (3)$$

式中  $P$  的单位是 GPa,  $\lambda$  的单位是  $\text{\AA}$ ,

$$\lambda = 6943 \text{\AA}.$$

理论值与实验值的误差在 10% 以内, 见图 6.

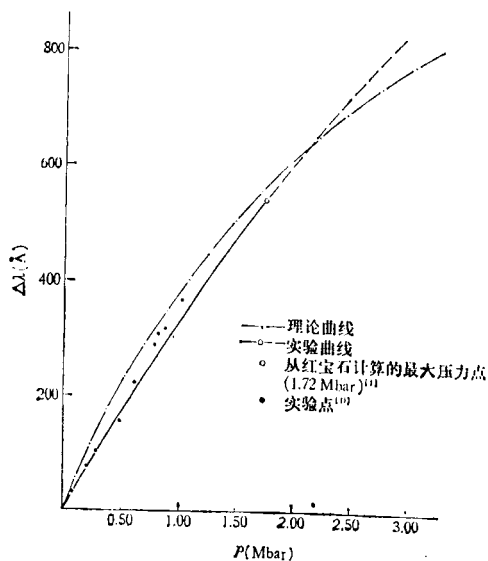


图 6 R 线红移的实验值与理论值的比较

### 5. 高温高压的获得

在金刚石砧装置中, 获得高温经常是利用样品对激光的强烈吸收, Ming, Bassett<sup>[12]</sup>利用脉冲红宝石激光在样品中可以达到近 3000°C 的高温, 他们在 20GPa 的压力下, 利用激光作用于悬浮在 NaCl 样品中的石墨碎片, 可以直接将其转变成金刚石. 利用 YAG 激光 (波长  $1.06\mu\text{m}$ ) 也可以在金刚石砧上产生约 2000°C 的高温.

除了利用激光加热以外, 也可以采用传统的加热炉的方法. Sung<sup>[13]</sup> 曾经采用这种方法来获得近 1000°C 的温度.

### 三、金刚石砧高压技术的应用

由于金刚石砧技术结构简单、小巧, 可以在

物理

各种测量仪器中使用, 在解决了测压问题后, 这项技术各个领域进行了各种实验, 得出很多新的结果.

### 1. 高压下的 X 射线衍射和高压相结构的测定

由于金刚石原子序数低, 是很好的 X 射线窗口. 把粉末样品放在压砧面之间, X 射线由一个金刚石砧入射, 从另一个金刚石砧后面记录衍射束, 分析衍射束即可得到此样品被压缩情况下的信息. 为了提高 X 射线衍射测量的速度, X 射线能谱分析技术<sup>[14]</sup>已广泛用于金刚石砧技术之中.

由于 4:1 体积比的甲醇-乙醇混合液静水压可达 10GPa, 为金刚石砧技术提供了在高压下进行单晶 X 光衍射研究的可能性. 图 7 是 Merrill Bassett<sup>[15]</sup> 用于单晶 X 射线衍射研究的金刚石砧装置, 它可以放在四圆衍射仪的测角头上. 目前这种单晶衍射装置可以与计算机连机使用, 从而大大缩短了单晶结构测定所需要的时间.

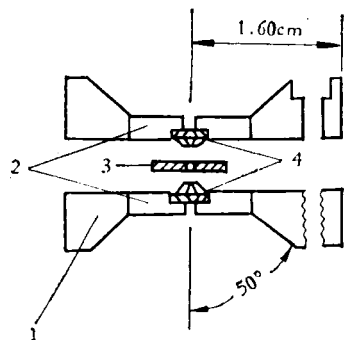


图 7 单晶体 X 光衍射装置

1—不锈钢板; 2—铍饼;  
3—Inconel 封垫; 4—金刚石压砧

### 2. 电导测量

导电性测量是高压测量中最常用的方法. Piermerini 等<sup>[8]</sup>最先在金刚石砧装置中进行电导测量, 他们测量了 ZnS 一类半导体在高压下的金属化相变. 在这个相变过程中, 电阻有几个数量级的变化, 并发现伴随着金属化过程, 原来透明的 ZnS 材料转变成不透明的金属相.

毛河光和 Bell<sup>[16]</sup>用  $10\mu\text{m}$  直径的钨丝作引线, 在金刚石砧装置中可在 30GPa 的压强下



进行电导的测量。

实际上,如果采用 Nelson, Ruoff<sup>[17]</sup> 的技术在金刚石砧面上制造电极,进行电导测量,可能会得到更好的结果。

### 3. 显微观察和光散射

由于单晶金刚石对可见光是透明的,因而可进行高压下的显微观察。而显微观察本身是调整金刚石砧设备必须进行的工作。例如 AgI 的高压相变几乎已经成为 10GPa 附近检验仪器平行度、工作状态是否正常的例行手续。

在显微观察中,我们常常可以看到非金属相转变为金属相时,由透明变成不透明的过程,这显然是由于伴随着金属电导出现的自由电子对电磁波的强烈吸收造成的。例如我们发现<sup>[18]</sup> 硫在高压下,首先由黄色透明晶体变成深红色,然后在更高压力下变成不透明的黑色金属相,如图 8 所示。

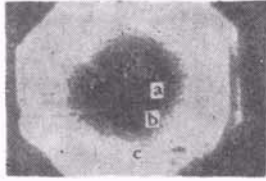


图 8 金刚石砧中, S 的三种相共存显微照片  
a 为黑色(不透明)金属相; b 为红色高压相;  
c 为黄色(透明)低压相

由于一般金刚石在红外波段有一个强烈的吸收带,进行红外吸收实验就必须采用 II 型金刚石。

近来,采用金刚石砧进行光散射, Raman 散射和 Brillouin 散射受到越来越大的注意。因为声子谱的体积关系是晶格动力学理论的重要方面,因此测量 Raman 谱随压强的变化和红外吸收一样是检验理论的重要实验。例如 Weinstein 和 Piermarini<sup>[19]</sup> 测量了 Si 和 GaP 样品 K 空间原点处的光学横声子和纵声子模随压强的增加而不断紫移。

Brillouin 散射反映声学声子的运动状况,直接与样品的弹性模量有关。Whitfield, Brody 和 Bassett<sup>[20]</sup> 首先采用金刚石砧的 Brillouin 散射测量装置测量出 NaCl 的弹性模量随压力的

变化,压强的范围约为 3.5GPa。

以上这些光散射的研究,不仅可以得到晶格振动的信息,通过它们的突然变化,也可以鉴别是不是发生了结构相变,例如文献 [19] 中指出在 12.5GPa 附近,观察到 Si 的 Raman 散射谱强度的迅速减小,对应着 Si 的金属化相变。

另外,对一些物理现象,例如超导现象、Mössbauer 效应等,都可以在金刚石砧高压装置内研究它们的压强效应。当然这些实验对于物质运动的深入了解,对于一些处于高压下(例如地心)的物质状态的认识,无疑都会提供更生动的信息。

### 参 考 文 献

- [1] H. K. Mao, P. M. Bell, *Science*, **200**(1978), 1145.
- [2] A. W. Lawson and T. Y. Tang, *Rev. Sci. Instr.*, **21**(1950), 815.
- [3] S. C. Jameison and A. W. Lawson, *Modern Very High Pressure Techniques*, edited by R. H. Wentorf, London, Butter Worths, (1962), 51—70.
- [4] W. A. Bassett, T. Takahashi, *Adv. in High Pressure Research*, **4**(1975), 165.
- [5] W. A. Bassett, T. Takahashi, H. K. Mao, J. S. Weaver, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 319.
- [6] J. D. Barnett, S. Block, G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instr.*, **44**(1973), 1.
- [7] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.*, **46**(1975), 2774.
- [8] S. Block, G. J. Piermarini, *Phys. Today*, **9** (1976), 44.
- [9] H. K. Mao, D. M. Bell, *Carnegie Institution of Washington Year Book*, (1976) 646.
- [10] 徐济安、朱宰万, *物理学报*, **28** (1979), 865.
- [11] 徐济安、赵敏光, *中国科学*, **12** (1980), 1160.
- [12] L. Ming, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instr.*, **45** (1974), 1114.
- [13] C. M. Sung, *Rev. Sci. Instr.*, **47**(1976), 1343.
- [14] E. F. Skelton, *High Temp.-High Press.*, **9**(1977), 19.
- [15] L. Merrill, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instr.*, **45** (1974), 290.
- [16] H. K. Mao and P. M. Bell, *Carnegie Institution of Washington Year Book*, **75**(1976).
- [17] D. A. Nelson, A. L. Ruoff., *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 383.
- [18] 胡静竹、徐济安、唐汝明, *物理学报*, **10**(1980), 1351.
- [19] B. A. Weinstein, G. J. Piermarini, *Phys. Lett.*, **48A**(1974), 14.
- [20] G. M. Whiffield, E. M. Brady, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instr.*, **47**(1976).