

度,我们试验了三种类型的散射池(即羊角形、多次反射式和圆锥形三种)。实验表明圆锥形散射池对收集散射光是有效的,其不足之处是不能随意改变散射角。

(2)为排除散射光和噪声的干扰,我们采用了斩波器和锁相放大的办法以提高测量的灵敏度。要进一步降低接收器噪声,光电倍增管应处于低温冷却状态。

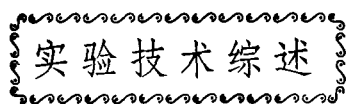
(3)散射光的频移  $\Delta\nu$  是检测的重要参量,鉴于在我们的实验装置中是线性频率刻度的,干涉仪的间距  $d(d=10.16\text{mm})$  可准确到

1% mm,因而对一个自由光谱区(14764MHz)所产生的误差约 15MHz。频率的测量可准确到 1 个刻度,其误差小于 3% 并与 Benedek 等人的数据一致。液体温度的变化也是误差来源,应严格控制。

我们准备进一步提高干涉仪的对比度,并以氩离子激光为激发源进行测量。

### 参 考 文 献

- [1] R.D.Mountain, *Rev.Mod.Phys.*, **38**(1966),205.
- [2] G.Benedek and T.Greytak, *Proc. IEEE*, **53**(1965), 1623.



## 实验技术综述

# 金刚石砧压力室中的红宝石测压法

商玉生 王彦云

(中国科学院物理研究所)

## 一、引 言

金刚石砧压力室(DAC)最早是由美国国家标准局的科学家设计并初步用于高压研究中<sup>[1]</sup>。以后几经改进,特别是封垫技术和红宝石测压法的发展,以及甲醇和乙醇混合液等传压介质的采用,使这种新型高压装置趋于完善。这种装置具有压力高、装置小巧、结构简单、易于在高压下测量多种性能等优点,特别是在相当宽的电磁波谱区进行高压下光学性能的研究,因而,今天已成为高压领域的通用装置<sup>[2]</sup>。而且,由于这种技术本身还在不断发展之中,所以它的应用潜力还很大。本文介绍这种装置中采用的一项非常重要的技术——红宝石荧光测压法。

## 二、DAC 装置的压力测定

DAC 装置发展过程中一个突出的问题是物理

样品室中的压力测定。

在早期的 DAC 装置中,是由外加载荷  $F$  和压砧受力面积  $S$  来计算压力  $P$  的,即  $P = F/S$ 。很明显,这样计算的压力是整个受压部分的平均压力值。在无封垫的实验中,虽在受压部分样品的径向存在相当大的压力梯度,但用这种方法,可以粗略地给出受压样品上的平均压力;而当采用封垫技术时,虽为实验提供了良好的静水压环境,但用上述方法,即使是粗略地估计样品上的平均压力,几乎都是很难的,在高压范围内误差达  $\pm 30\%$ 。

用 X 光衍射技术先测量压力室中粉末 NaCl 的晶格常数的变化,再通过 Decker 状态方程<sup>[3]</sup>来确定样品压力,这是一个较为准确、定量的方法,因而已被用作校正其它压力敏感元件的一级标准<sup>[4]</sup>;但是这种方法费时多(曝光时间长达几十小时乃至几百小时),而且不是在所有场合

都适用,因此难以作为一种方便、通用的测压法。

在通常的高压装置中,常常用测量已知物质的相变点(如液体的凝固点、固相-固相的转变点等)作为确定样品室压力的二级标准。但对 DAC 装置来讲,由于样品室空间很小,进行上述方法测量虽然可行,但却十分困难,而且难以作为压力内标使用。

由于以上这些测量金刚石砧压力室内样品上的压力的方法,或者不精确,或者费时间,或者不方便,因而一度使 DAC 装置的发展和受到了一定的限制。

随着研究工作的进展,人们迫切需要找到一个适合于 DAC 装置并具有以下特点的光谱压力敏感材料<sup>[5]</sup>:

1. 具有尽量尖锐的、高强度的谱线和尽量低的背底。这样可以保证用相当少的样品就足以记录到强的光谱信号;
2. 有较大的压力系数  $d\lambda/dP$  和较小的温度系数  $d\lambda/dT$ , 这样可以较准确地测量压力,而少受环境温度的干扰;
3. 谱线最好是单线,其次是分开得很好的双线。

许多材料的光谱特征的研究结果表明<sup>[6]</sup>,红宝石作为优越的压力敏感材料较为理想。因为它具有两条分得很开的荧光线  $R_1$  和  $R_2$  (间距  $\Delta R$  为  $29.7\text{cm}^{-1}$ ), 并且随着压力变化而红移<sup>[7,8]</sup>, 又具有机械强度高(莫氏 9 级)和化学性能十分稳定的特点,把它用于 DAC 装置中,就成为较准确、方便而且可以连续测压的新技术,这种红宝石荧光 R 线测压法很快地被高压工作者广泛地应用了。

### 三、红宝石荧光测压的实验装置

红宝石荧光测压法是把少量红宝石粉末与实验样品混在一起放到压力室内,用高强度的激发光源(如 He-Cd 激光器产生的  $4416\text{\AA}$  激光,或者  $\text{Ar}^+$  激光器产生的  $5145\text{\AA}$  和  $4880\text{\AA}$  激光等)去激发红宝石荧光 R 线,由包括单色器在

内的光学系统收集并记录荧光的波长位移。实验装置如图 1 所示。压力腔中的压力视记录到的红宝石荧光波长位移而定。

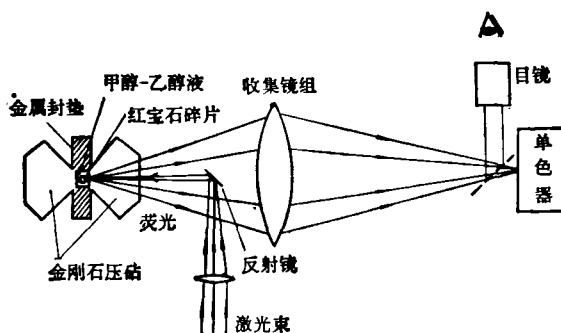


图 1 红宝石荧光测压装置

### 四、红宝石荧光 R 线光谱特征 随压力、温度的变化

要正确利用红宝石荧光线位移来测定样品压力必须了解和掌握红宝石荧光在不同条件下的光谱特征。

#### 1. 室温、常压下的红宝石荧光 R 线

在室温、常压(大气压)下,红宝石荧光是双线  $R_1$  和  $R_2$ , 其光谱特征如图 2 所示,其光谱数据列于表 1。

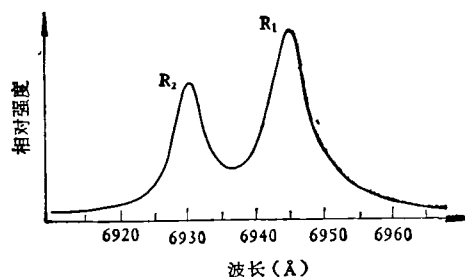


图 2 室温、常压下红宝石的荧光 R 线

表 1 在室温、常压下红宝石 R 线数据

	$R_1$	$R_2$
位置 ( $\text{\AA}$ )	6942	6928
两峰间距 ( $\text{\AA}$ )	14	
峰宽(半高处)( $\text{\AA}$ )	12—15	

#### 2. 在完全静水压条件下,红宝石的荧光 R 线的压力效应 $d\lambda/dP$

在压力作用下，红宝石的荧光 R 线的波长位置和线形都要发生变化。压力效应包括两个方面：(1)压力的静水压性；(2)承受压力的大小。

在静水压条件下，红宝石 R 线的光谱特征表明，R 线波长位移与压力呈线性关系。

最初用已知相变点的材料来研究和标定红宝石荧光谱的压力效应，所用的物质如表 2 所示。

表 2

物 质	相 变	转变压力 (kb)
CCl <sub>4</sub>	L-I	1.3
CCl <sub>4</sub>	III-IV	40.0
H <sub>2</sub> O	L-VI	9.6
H <sub>2</sub> O	VI-VII	22.3
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	L-I	11.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br	L-1	18.3

方法是：在装有金属封垫的金刚石压砧中，把小块红宝石晶体和已知相变点的物质放于压砧之间的样品室中。同时测量红宝石的荧光谱的位置和已知相变点物质的相变点，从而标定出红宝石 R 线波长的压力效应。结果如图

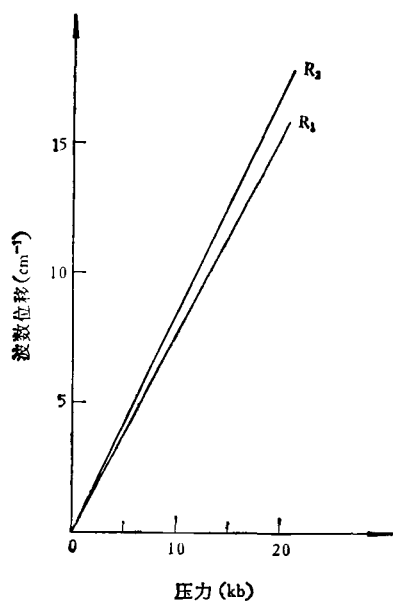


图 3 红宝石荧光 R<sub>1</sub> 线和 R<sub>2</sub> 线波长位置随压力的变化关系

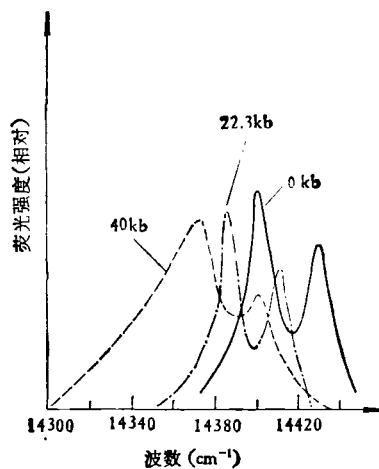


图 4 红宝石荧光 R 线形状随压力的变化

3 和图 4 所示。

图 3 表明室温下在 23kb 以下时，红宝石的 R<sub>1</sub> 线和 R<sub>2</sub> 线随压力变化是呈线性关系的。R<sub>1</sub> 线和 R<sub>2</sub> 线的斜率分别为  $-0.77 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}/\text{kb}$  及  $-0.84 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}/\text{kb}$ 。再从图 4 来看 R<sub>1</sub> 线和 R<sub>2</sub> 线的波形变化，发现在 23kb 以下时随压力增高，R 线波形基本不变。但在 40kb 以上，所用介质 CCl<sub>4</sub> 就玻璃化了，即红宝石处在非静水压条件下，所以荧光 R 谱线就明显宽化了。

后来，又有人用 NaCl 的点阵常数随压力的变化和 Decker 状态方程校准了红宝石 R 线的压力关系<sup>[4]</sup>。他们用 Inconel X-750 合金作封垫，用体积比为 4:1 的甲醇与乙醇的混合液作传压介质。把红宝石粉和 NaCl 粉（相对比例为 1:4）的混合物放入高压室中，分别测量在不同压力下的 NaCl 的 X 光衍射数据和红宝石 R 线的波长数据。结果表明，在室温下，当压力增加到 195kb 时，压力与红宝石荧光线的位移都呈线性关系，其压力系数  $d\lambda/dP$  为  $-0.75 \text{ cm}^{-1}/\text{kb}$ （或者  $0.365 \text{ \AA}/\text{kb}$ ）。

因而在低于 200kb 压力下，当实际测得红宝石 R 线的波长增值  $\Delta\lambda$  后，就可以用下式来确定压力：

$$P(\text{kb}) = 2.740\Delta\lambda(\text{\AA}).$$

进一步的研究<sup>[9]</sup>还表明在室温和完全静水压条件下，红宝石 R<sub>1</sub> 线和 R<sub>2</sub> 线不但与压力的变化成线性关系，而且移动的速率也是一样的，

即  $R_1$  线和  $R_2$  线的间距  $\Delta R$  保持不变,  $\Delta R = 29.7 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3. 非静水压下红宝石荧光 R 线的特征

在非静水压条件下, 影响红宝石 R 线的主要因素有: (1)  $R_1$  线和  $R_2$  线移动的速率不同, 即  $\Delta R$  的变化; (2)  $R_1$  线和  $R_2$  线的宽化; (3) R 线的压力系数的变化.

在静水压条件下, 红宝石  $R_1$  和  $R_2$  线随压力变化是恒定的, 间隔  $\Delta R$  保持在  $29.7 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}/\text{kb}$ . 但当压力为非静水压条件时,  $R_1$  和  $R_2$  线以不同的速度移动<sup>[9]</sup>. 当压力增加时, 有时  $R_2$  线比  $R_1$  线移动速度快, 则  $R_2$  线和  $R_1$  线的间距  $\Delta R$  减少. 比如一个典型的情况是  $R_2$  线的移动速度为  $-0.80 \text{ cm}^{-1}/\text{kb}$ , 而  $R_1$  线为  $-0.75 \text{ cm}^{-1}/\text{kb}$ , 这时  $\Delta R$  减小. 而有时  $R_1$  线比  $R_2$  线移动更快, 则  $\Delta R$  增加, 比如  $R_2$  为  $-0.75 \text{ cm}^{-1}/\text{kb}$ , 而  $R_1$  为  $-0.83 \text{ cm}^{-1}/\text{kb}$ . 因而在这时仅用其中一条谱线  $R_1$  或  $R_2$  来监测压力就有困难, 或者出现误差. 但值得注意的是, 不管  $\Delta R$  是增大还是减少, 较小的位移速度  $d\lambda/dP$  基本上是一样的. 如在上例的谱线中, 较小的位移速度都是  $-0.75 \text{ cm}^{-1}/\text{kb}$ . 即使在很明显的非静水压条件下, 较小的位移偏差也大致在  $\pm 0.02 \text{ cm}^{-1}/\text{kb}$ . 因此, 在加压过程中, 当发生  $\Delta R$  的增加或减小时, 即表示非静水压成分出现, 这时应该用两个梯度中较小的一个来测量样品上的平均压力.

非静水压力不仅对  $R_1$  线和  $R_2$  线的位移速度有影响, 而且对线宽和谱线形状也有显著的影响, 如图 4 所示.

实验表明<sup>[10]</sup>, 在静水压条件下, 红宝石的荧光 R 线的线宽基本不随压力的增加而变化. 但在非静水压出现时, 谱线宽度出现明显突变, 而且宽度的增量几乎随压力呈线性增加, 如图 5 所示.

在非静水压成分增加到超过静水压成分很多时, 红宝石 R 线的波形也要发生显著的变化.

为了研究红宝石处在兆巴压力下的压力关系, 近年来有人用金属粉 Cu, Mo, Ag, Pb 作内标<sup>[11]</sup>, 由 X 光衍射技术测量其比体积, 参照冲

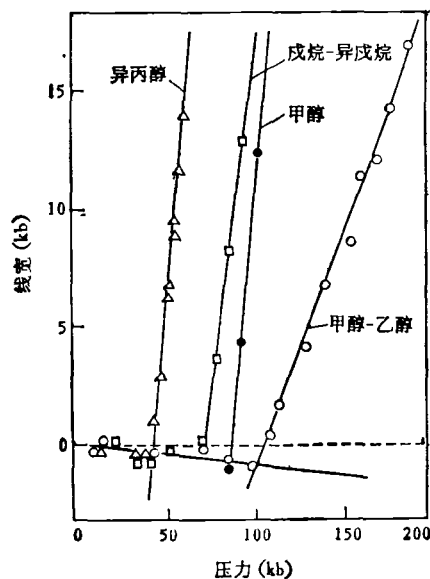


图 5 几种液体变为玻璃态后, 红宝石线宽随压力的变化关系

击波实验数据, 校准了压力为 1 Mb 时红宝石 R 荧光的压力位移关系, 得到了如图 6 所示的结果. 他们得到压力在 1 Mb 以下时的红宝石 R 线位移和压力的统一表达式:

$$P = \left( \frac{19.04}{5} \right) \left\{ \left[ \frac{\lambda + \Delta\lambda}{\lambda_0} \right]^5 - 1 \right\},$$

其中  $\lambda_0$  是在环境压力下红宝石  $R_1$  线的波长(在室温下,  $\lambda_0 = 6942 \text{ \AA}$ ),  $\Delta\lambda$  是在  $P$  压力下红宝石  $R_1$  线的位移量 (即  $\lambda_P - \lambda_0$ ). 代入上式得到:

$$P = 3.808 \left[ \left( 1 + \frac{\Delta\lambda}{694.2} \right)^5 - 1 \right].$$

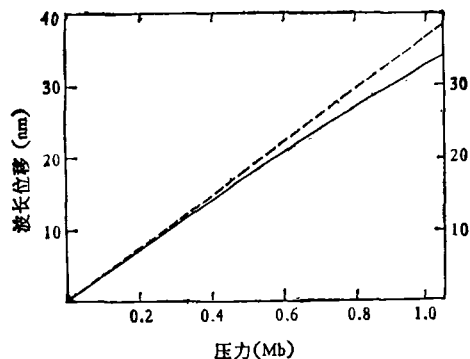


图 6 压力在 1 Mb 以下时, 红宝石荧光 R 线随压力的位移关系

图6中所反映的 $P$ 与 $\Delta\lambda$ 的关系表明,在0.2Mb压力以下时,红宝石R线随压力变化呈线性关系;在0.2Mb以上时,R线的位移同压力呈非线性关系。

#### 4. 红宝石荧光R线的温度效应<sup>[9,12,13]</sup>

温度对红宝石R荧光线的影晌有以下两个方面:(1)R线的温度系数 $d\lambda/dP$ ;(2)温度对线宽的影响。

在静水压条件下,线宽和温度的关系如表3和图7所示。

表 3

温度	半高宽度
小于50K	小于0.1 Å
室温	6 Å
大于370°C	大于15 Å

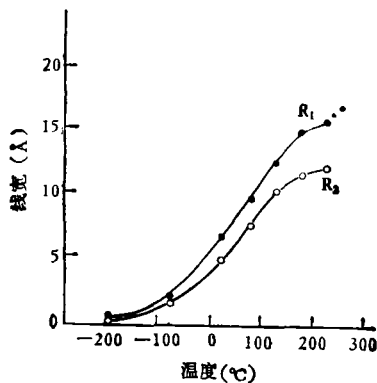


图7 红宝石荧光 $R_1$ 线和 $R_2$ 线宽随温度的变化

由表3和图7可以看出,在低温下,R线变陡,波长的测量精度会更高一些。而随着温度的升高,R线明显宽化。由于在室温下, $R_1$ 线和 $R_2$ 线的两峰间距仅14 Å,因而当温度升高到一定值时(如大于200°C),就会由于两谱线的宽化,而难以分辨 $R_1$ 线和 $R_2$ 线,甚至成为一条重叠的单线。这时测量压力就会造成很大误差。因而温度在80—300 K时,红宝石压力测量误差 $\leq 3\%$ ,而在320—550 K时,误差则达4—6%。

温度对红宝石R线的位置的影响也是明显的。图8表示从低温到室温范围内的R线的波长位置。从图中可以看到:(1)红宝石 $R_1$ 线和

$R_2$ 线的波长随温度的变化有相同的位移趋势,其波数的温度系数是个负值。值得注意的是红宝石的温度系数和压力系数是同方向的;(2)在低温下(120K以下), $R_1$ 线和 $R_2$ 线的波数随温度的变化很小,但在150K以上,R线的波数随温度的升高而急剧地减小。在室温下, $d\lambda/dT = 0.14\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ (或者为 $0.068\text{Å}/^\circ\text{C}$ )。

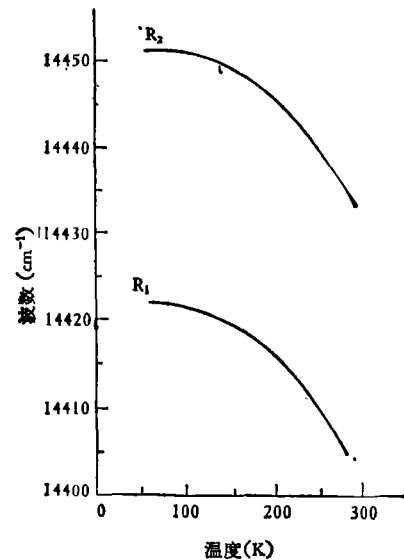


图8 红宝石荧光 $R_1$ 线和 $R_2$ 线波长位置随温度的变化

按压力系数为 $0.77\text{cm}^{-1}/\text{kb}$ 计算,室温下红宝石R线的温度系数对应于 $0.18\text{kb}/^\circ\text{C}$ 。因而在室温下以红宝石R线进行压力测量时,要注意环境温度的变化。特别是当激光器激发红宝石产生荧光R线时,应避免由于激光照射,使红宝石样品加热而引起测量误差。

环境温度变化对压力系数 $d\lambda/dP$ 也有直接影响。某些研究结果指出,在室温下,压力系数约为 $-0.76\text{cm}^{-1}/\text{kb}$ ,在166.8 K时(静水压条件),压力系数为 $-0.73\text{cm}^{-1}/\text{kb}$ ;而在4.2 K时(直到9kb)测得的压力系数仅为 $-0.6\text{cm}^{-1}/\text{kb}$ 。

温度的降低也会使 $R_1$ 和 $R_2$ 线的两峰间距发生变化。比如293K的室温下, $\Delta R = 29.7\text{cm}^{-1}$ ;而在150K时, $\Delta R$ 变为 $29.3\text{cm}^{-1}$ ,当降至极低温度时,则 $\Delta R$ 只有 $20\text{cm}^{-1}$ 。

由于红宝石荧光随压力变化的优良的光谱特征,又具有化学惰性,所以它已经成为高压光

学室内部压力传感器的理想材料。在经过特别校准以后,可作为二级压力校准使用。把红宝石用作二级压力校准的精度同校准红宝石所用的方法有关,在兆巴压力下误差为 10%。Mao 等人<sup>[14,15]</sup>用这种方法已在 DAC 装置中观察到 1.7 Mb 的压力现象,估计其测压误差为 15%。

### 5. 红宝石压力效应在高压中的其它应用

红宝石 R 线的压力效应不仅可以用来作为压力校准,还可以进行高压下的其它工作。

#### (1) 研究液体的玻璃化压力

历来研究液体材料的静水压极限或玻璃化现象,大多用测量体积和粘滞性的变化来进行。当研究了红宝石荧光 R 线测压后,发现在静水压下,红宝石 R 线宽几乎不变;而当非静水压成分出现时,线宽发生突变现象。Piermarini 等人因此确定了几种液体玻璃化的转变压力为:丙醇 43kb,甲醇 86kb,戊烷-异戊烷混合液(1:1) 73kb,甲醇-乙醇混合液(4:1) 104kb。

#### (2) 研究 DAC 装置中样品室的压力梯度

可采用光学隔离法,沿着金刚石直径方向的几个不同区域,逐个测量红宝石的各条谱线,定量地得到压力室中不同区域的压力梯度。

还有人曾从 R 荧光线的线宽变化来判断压

力梯度的大小,从测量中得到线宽增加和非静水压的增加呈线性关系,因而认为线宽的大小可以作为内应力增加的量度。也有人认为这样建立的线宽和内应力关系是不可靠的,建议用  $R_1$  和  $R_2$  间隔的变化来确定静水压极限。

### 参 考 文 献

- [1] C. E. Weir, *Mordern Very High Pressure Techniques*, ed. by R. H. Wentorf, (1962), 51.
- [2] S. Block, *Physics Today*, **29** (1976), 44.
- [3] D. L. Decker, *J. A. P.*, **42** (1971), 3239.
- [4] G. J. Piermarini et al., *J. A. P.*, **46**(1975), 2774.
- [5] R. S. Hawke et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **45**(1974), 1598.
- [6] J. D. Barnett et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **44** (1973), 1.
- [7] R. A. Forman et al., *Science*, **176**(1972), 284.
- [8] 徐济安、赵敏光, *中国科学*, **12**(1980), 1160.
- [9] D. M. Adans et al., *J. Phy. E.*, **9**(1976), 1140.
- [10] G. J. Piermarini et al., *J. A. P.*, **44**(1973), 5377.
- [11] H. K. Mao et al., *J. A. P.*, **49**(1978), 3276.
- [12] D. Fabra, *C. B. Acad. Sc. Paris*, **B28**(1975), 781.
- [13] M. F. Shchanov et al., *Prib. Tekh. Ekps. (USSR)*, **20**-Pt. 2(1977), 246.
- [14] H. K. Mao et al., *Science*, **200** (1978), 200.
- [15] H. K. Mao et al., *Science*, **191** (1976), 851.



## 1982 年全国 X 射线衍射学术会议在上海举行

1982 年全国 X 射线衍射学术会议于 12 月 15 日至 20 日在上海举行。出席这次会议的有老一辈的专家、教授,但绝大多数还是中、青年科技人员和教师,共 272 名代表,分属 153 个单位。

为了总结国内外近二十年来 X 射线衍射学主要分支学科的新进展,会议特邀请许顺生、冯端、黄胜涛、杨楨、梁志德、梁敬魁、赵伯麟、何家文、陆金生等九位同志在全体大会上作综合性报告(报告将由科学出版社以文集形式出版)。会议还收到有关衍射理论探讨、实验分析方法和应用的研究论文 160 篇,内容涉及晶体缺陷研究、非晶态物质结构、扩展吸收边的粗细结构、相结构、织构、物相定量分析、线形分析、点阵参数精确测定、应力测量及中子散射等。分组会上宣读了 70 篇,其余的则进行书面交流和专题讨论时交流(这些论文将分别以摘要和目录的形式在《理化检验》杂志上刊登)。其中一些论文达到相当高的学术水平,另一些论

文在实际应用中取得良好的经济效益。会议期间还举办了有丹东仪器厂等 12 个厂家参加的国产 X 射线设备展览会,展品有微计算机控制的 X 射线衍射仪、应力测试仪、较新的 X 射线源及其它设备,表明我国近年来在 X 射线设备的研制和生产方面取得很大成绩。

与会代表认为,在重视理论、实验技术、分析方法研究的同时,要广泛深入本部门、本地区、本单位的科技、生产实际,积极开展技术咨询和技术服务,为当前的经济建设作出更大的贡献。

会议还就中国物理学会 X 射线衍射专业委员会的组成进行了协商,推举了专业委员会的顾问、主任、副主任、秘书、学术委员的具体人选,报请物理学会批准。下一次全国 X 射线衍射学术会议,预定 1985 年 11 月在四川举行,由四川省 X 射线协作组负责筹备。

(杨传铮)