

# 高压物理讲座

## 高压下物质的一些物理性质

王 积 方

(中国科学院物理研究所)

自布里奇曼 (P. W. Bridgman) 卓有成效地进行高压研究工作以来, 随着静态超高压技术和动态超高压技术的发展, 科学家们开拓了一个新的重要的研究物质性质的领域——高压物理学。它是一门研究处于超高压条件下物质性质的学科, 目前已受到人们广泛的注意和重视。布里奇曼本人也因为这方面的开创性的研究工作而获得了诺贝尔奖金。

我们平常所处的环境只有一个大气压左右不是高压状态, 但在宇宙间却存在着高压甚至极端高压的状态。另外象在打枪、打炮、高速碰撞、原子弹和氢弹爆炸等过程中也存在着高压状态。这类高压叫做动态高压, 存在的时间很短, 往往只有微秒 ( $10^{-6}$ s) 数量级。而象水压机、油压机产生的高压以及地球、太阳、白矮星、中子星内部存在的高压, 却是一种平衡静止的高压, 高压持续的时间可以很长, 这种情况的高压称为静态高压。据估计, 地球中心的压力为  $3.6 \times 10^6$  bar, 太阳中心为  $10^{11}$  bar, 白矮星中心压力为  $10^{14} - 10^{16}$  bar ( $1 \text{ bar} = 0.98692 \text{ Torr}$ ), 中子星和黑洞中的压力很大, 无法估量。

目前在实验条件下, 能够产生的最高静态压力 (用金刚石压砧方法产生) 为  $1 - 3 \times 10^6$  bar 左右; 用炸药在液体中产生的动态压力为  $1 \times 10^6$  bar, 在金属中产生的为  $13 \times 10^6$  bar; 地下核试验产生的冲激波压力为  $20 - 158 \times 10^6$  bar; 多路激光会聚在氘丸中产生了  $1000 \times 10^6$  bar  $\times 10^7$  K 的高压、高温条件<sup>[1]</sup>。

物质在高压状态下会发生许多有趣的奇特现象: 气体加压会凝聚为液体, 液体加压会变成固体。固体在高压下会发生原子间平衡间距的改变, 甚至发生原子排列方式的改变, 从而

引起多型性转变。固体在高压下其电子能量状态——能带结构也会发生变化, 上述两种变化, 称为原子结构和电子结构的变化。所有固体在进一步加压时, 都会变成金属态, 这种现象称为金属化现象。当压力达到极高时, 物质原子中的内层电子和价电子一样, 脱离母核, 从而使单个原子的个性被破坏, 物质变成了电子和原子核的均匀系统。在极端高压 ( $> 10^{16}$  b, 象在白矮星中那样) 情况下, 系统完全简并, 这时只有最低的能级被电子占据, 系统中的温度相当于零, 这时的物质是基本粒子的聚积体。研究处于高压下物质的性质, 对于天体物理学、地球物理学、凝聚态物理学以及国防尖端技术都是很重要的。

在凝聚态物质中, 由于粒子间各种相互作用的存在, 使得凝聚态物质, 显示出许多有趣的集体现象, 例如超导电性、铁磁性等。尽管在凝聚态物质中出现了各种相互作用, 但基本的相互作用仍然是电磁性的。电磁力与粒子间的距离密切相关, 因此这些现象对压力是很敏感的。事实上, 在凝聚态物质中, 压力产生了许多其它方法不能产生的新相和新现象。压力的试验的另一作用是不仅可以验证已有的理论, 还可发展新的理论模型。现在许多先进的实验技术都被引进到高压实验中来, 例如 X 光衍射、中子衍射、磁共振、穆斯堡尔谱、布里渊散射、喇曼散射、超声以及各种光谱测量技术等。目前至少可以说, 压力已成为研究凝聚态物理性质的一个重要参数, 其重要性可以和温度相比, 甚至超过温度。

在凝聚态物质中, 高压效应最明显的表现是使物质的体积发生变化, 而且压力总是使得

那些密堆积的原子排列更稳定,因此在高压下常常发生相变,使物质从非密堆积的原子排列转变为密堆积的原子排列.图1是铋(Bi)、铊(Tl)、铯(Cs)、钡(Ba)的相对体积变化( $\Delta V/V_0$ )随压力改变的曲线,其中的体积跃变处有相变发生.

在更高压力的作用下,物质的密度会有很大的增加.例如,Fe在常压下的密度为7.8g/cm<sup>3</sup>,在51Mb下为21.7g/cm<sup>3</sup>;Cu在38Mb下为23.6g/cm<sup>3</sup>;Cd在33Mb下为26.6g/cm<sup>3</sup>.显然,它们的密度在高压下增加得很快<sup>[2]</sup>.

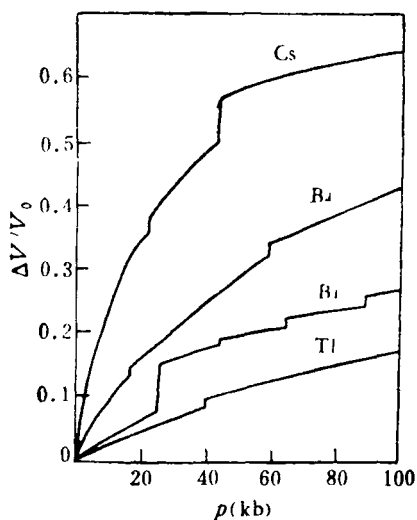


图1 铋(Bi)、铊(Tl)、铯(Cs)、钡(Ba)的体积与压力关系曲线

实验还发现,高压下物质的熔化温度一般都随压力的增加而增加,但也有例外.最有趣的是熔化温度随压力变化曲线存在极大值的情况.图2是铷的熔化温度随压力变化的曲线.在此曲线上存在着一个极大值,到极大值以后,熔化温度随压力的增加而下降.铷的熔化温度是否会在某一大压力下变为零,人们对这一点很感兴趣.Simon以及Kennedy等还分别给出了一般物质熔化温度 $T_m$ 随压力或体积变化的公式:

Simon公式为  $T_m = T_m^0 [1 + P/a]^{1/c}$ ;

Kennedy等的公式为

$$T_m = T_m^0 \left[ 1 + C \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \right].$$

利用高压的条件进行晶体生长也是科学家

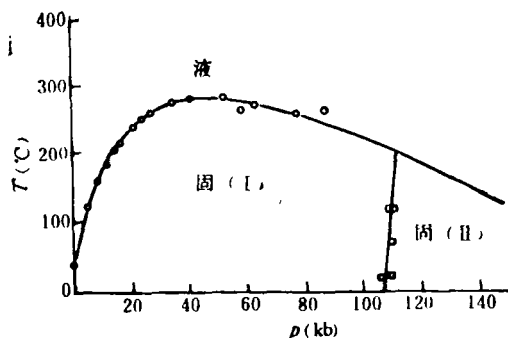


图2 铷(Rb)的熔化温度与压力的关系

们很感兴趣的工作.高压常常可以使得晶体生长的速度和质量得到提高,还往往可以生长出在常压下不存在的高压相晶体.在高压下可以生长出金刚石和立方氮化硼这类超硬材料.另外,还存在着一些在高压下生长晶体的有趣例子<sup>[2]</sup>.例如,硒单晶在常压下是不容易生长的,但在5kb的高压下,长出了直径为1cm、长10cm的单晶.在10kb条件下,长出了清晰透明的绿宝石单晶.在55kb条件下,长出了大的 $\alpha$ 相铯单晶.在26kb条件下长出了常压下不存在的亚稳的金属相的InSb单晶.这些例子都是很有趣的.

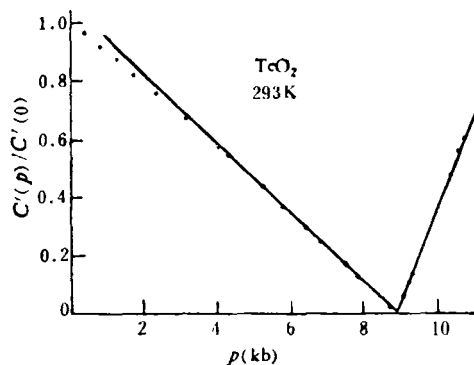


图3  $\text{TeO}_2$ 的弹性常数  $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$  与压力的关系

通过超声和布里渊散射的方法研究物质在高压下的弹性性质,对于从定性和定量的角度上得到原子间远程力、近程力、多体力等方面的信息是有帮助的.弹性的方法也是研究物质在高压下发生一级或二级相变的有效方法.

图 3 是  $\text{Tl}_2\text{O}_3^{[3]}$  的弹性常数  $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$  在 8.83kb 软化为零时发生二级软模相变的曲线。

金属电阻在高压下的变化情况很有趣。一般金属的电阻可分为残余电阻  $\rho_0$  和理想电阻  $\rho_i$  两部分, 即  $\rho = \rho_0 + \rho_i$ 。  $\rho_0$  与温度无关, 而与金属的纯度和应力状态有关。  $\rho_i$  与温度有关, 当温度趋向于零时,  $\rho_i$  趋向于零。金属电阻  $\rho$  对体积的(也就是对压力的)依赖关系, 决定于电子-声子的相互作用, 决定于晶格的振动。在不太高的压力下, 一般金属如 Cu, Zn, Sn, Au 等在高压下的行为都符合理论的预料, 即在  $\rho_i$  为主的温区, 纯金属的电阻随着压力增加而降低, 但  $\rho_0$  则随着压力的增加而增加, 有些不好理解。

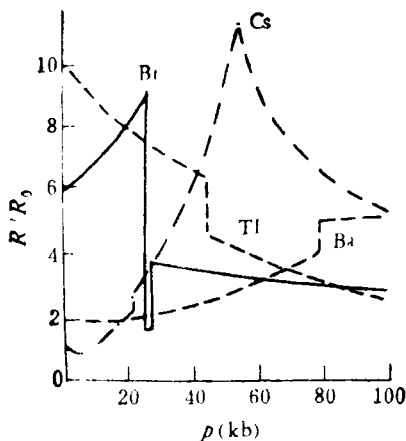


图 4 铋、铯、铊、钡的电阻与压力关系

铋、铯、铊和钡等金属或半金属的电阻与压力的关系<sup>[30]</sup>很奇特, 它们的电阻分别在 25.4kb (铋), 27.3kb (铋), 37kb (铊), 42kb (铯), 59kb (钡) 处发生突变, 如图 4 所示。这些突变与相变有关。以铯<sup>[4]</sup>为例, 它在 42kb 处的电阻尖峰被认为是一种电子在高压下的重新分布所引起的。在 42kb 处 6s 电子进到 5d 带, 电子的分布发生突变。铈<sup>[4]</sup>也是这样, 在室温、7kb 的压力下, 电阻发生突变, 体积收缩 8%, 但铈的晶体结构并未变化, 仍是常压下的体心立方结构。高压下的中子衍射实验证实, 铈在 7kb 压力下

物理

电阻的突变是由于其 4f 电子被推进到 5d 带, 产生电子重新分布所引起。这种突变, 被称为电子性相变。

铯 (Yb) 这种半金属元素在高压下的行为也很有趣。铯在 40kb 高压下由面心立方结构转变为体心立方结构, 并在 20—40kb 的高压区, 具有典型的半导体性质。超过 40kb, 它又变成金属态, 同时原子价由常压下的 +2 价变为高压下的 +3 价。

铋、铊、铯、钡分别发生在 25.4—27.3kb, 37kb, 42kb, 59kb 的相变, 被广泛用作压力的标定点。这是一种有效的间接测量压力的方法。

在高压下进行半导体性质的研究已有相当长的历史和大量的工作。压力对半导体性质的最明显影响是: 压力不仅可以改变半导体的禁带宽度, 而且可以改变导带各个子谷之间相对的能量位置。经过许多的实验, 人们发现, 不同的半导体相应的能隙宽度随压力变化的速率大致相近, 如表 1 所示。

表 1 第 III-V 族化合物和第 IV 族半导体能隙宽度随压力改变的速率

III-V 族化合物	IV 族元素	$\frac{\partial E}{\partial P}$ ( $10^{-6} \text{ eV/bat}$ )	代表性半导体
$\Gamma_{15} - \Gamma_1$	$\Gamma_{15} - \Gamma_1$	+ (10—15)	Ge, GaAs, InSb
$\Gamma_{15} - L_1$	$\Gamma_{15} - L_1$	+5	Ge, Sn
$\Gamma_{15} - \Delta_1$	$\Gamma_{15} - \Delta_1$	-(1—2)	Si, Ge
$L_3 - L_1$	$L_3 - L_1$	+ (7—8)	Ge, GaSb, InSb

由于压力效应可以改变半导体能带结构, 所以进行高压下半导体电学、光学性质的研究, 有助于加深对半导体能带结构的深入了解。例如 Pitt<sup>[5]</sup> 在 75kb 高压下对 InP 霍尔系数的测量, 发现在导带谷  $\Gamma_{1c}$  和  $\chi_{1c}$  之间还存在着  $L_1$  能谷, 而且

$$E(\chi_{1c} - \Gamma_{1c}) = 0.70 \pm 0.07 \text{ eV},$$

$$E(L_{1c} - \Gamma_{1c}) = 0.40 \pm 0.10 \text{ eV}.$$

GaP<sup>[5]</sup> 的情况也是这样。通过高压实验, 确定了 GaP 导带各子谷  $\chi_{1c}$ ,  $\chi_{3c}$ ,  $\Gamma_{1c}$ ,  $\Gamma_{15c}$  相对于价带顶  $\Gamma_{15v}$  的能隙分别为 2.2, 2.5, 2.8, 3.7eV。它

们随压力变化的关系分别为

$$E_G(\Gamma_{15v} - \chi_{1c}) = 2.22 - 1.1P,$$

$$E_0(\Gamma_{15v} - \Gamma_{1c}) = 2.78 + 10.7P,$$

$$E'_0(\Gamma_{15v} - \Gamma_{15c}) = 3.71 + 5.8P,$$

$$\Delta E_2(\chi_{1c} - \chi_{3c}) = 0.3 + 1P,$$

$$E_2(\chi_{5v} - \chi_{1c}) = 5.3 + 2.9P.$$

半导体在更高压力下的行为也是很特别,例如锗在常压下是典型的半导体但不是超导体。可是锗在高压下有 4 个相<sup>[6]</sup>: GeI 是锗的常压相,具有金刚石结构,在 120kb 压力下变为具有白锡结构的超导性的 GeII 相。GeI 相在 25kb 的压力下,变为具有体心四面体结构的 GeIII 相,在 110kb 高压下,则变为具有体心立方结构的 GeIV 相。InSb 在高压下也有好几个相<sup>[6]</sup>: InSbI 是常压相,具有立方结构,是典型的半导体,存在的最高压力极限是 22kb;在 22.5kb 则转变为 InSbII,它具有四方结构,并且是超导体,超导转变温度  $T_c$  为 2K; InSbIII 存在的压力范围为 95—125kb,具有六角结构,也是超导体,转变温度  $T_c = 4.1K$ ; InSbIV 存在的压力范围是 45—55kb,具有斜方结构,也是超导体,  $T_c = 3.6K$ 。

稀土硫族化合物 EuO, EuS 和 EuSe; SmS, SmSe 和 SmTe 都是磁性半导体,它们在高压下都发生由半导体到金属态的转变。

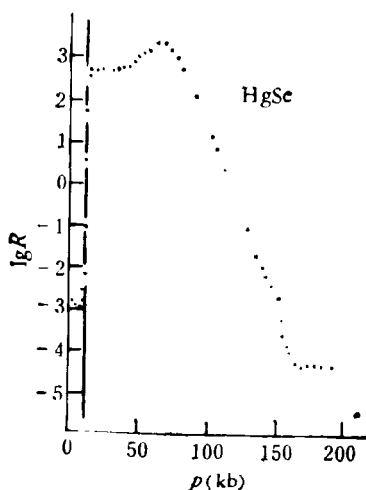


图 5(a) HgSe 的电阻与压力关系

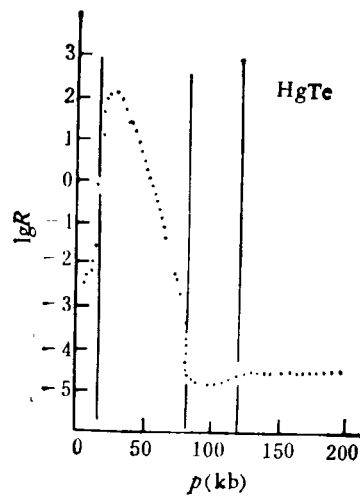


图 5(b) HgTe 的电阻与压力关系

HgSe 和 HgTe 在常压下都是半金属,它们分别在 10kb 和 15kb 压力下转变为半导体。然后又分别在 160kb 和 80kb 压力下转变为金属。详细结果如图 5(a), (b) 所示。它们从半金属变为半导体,从半导体变为金属时,电阻的变化都有好几个数量级。

在常压下是绝缘体的一些物质,在足够高的压力下会转变为金属态。例如碘 ( $I_2$ ),在常压下是绝缘体,在 210kb 高压下电阻减小六个数量级,而且其高压相的电阻与温度的关系具有典型的金属的性质,即其电阻随着温度上升而上升,这表明碘的高压相是金属相<sup>[7]</sup>。高压下碘的喇曼散射谱实验表明,压力把碘的分子键拆散,使碘变成了原子相的碘,并使其具有金属性质。图 6 是在不同压力下碘的喇曼散射强度与波数的关系。氙 (Xe) 原为惰性气体,液态氙在 1300kb 的条件下转变为类似于铯的金属氙<sup>[8]</sup>,这也是很有趣的由绝缘体转变为金属态的例子。

由能带逐步重叠(即导带与价带重叠)形成的由绝缘体变为金属态的转变,称为威尔孙转变。

有些金属氧化物例如象  $NiO_7$ ,  $CoO$ ,  $MnO$  等,它们的导带只被部分填满,因此电子有活动余地,似应具有金属导电性。但实际上它们都

是绝缘体。Mott 认为这是因为当电子在窄能带上运动时,库仑排斥作用支配了它们的行为,粒子系统高度相关,因此使得这些氧化物中过渡金属离子中的电子只能局限于一定的区域内运动,成为绝缘体。但是当系统被压缩、晶格距离达到某一临界原子距离时将发生转变为金属态的相变,这种转变是不连续的一级相变,称为 Mott 转变。

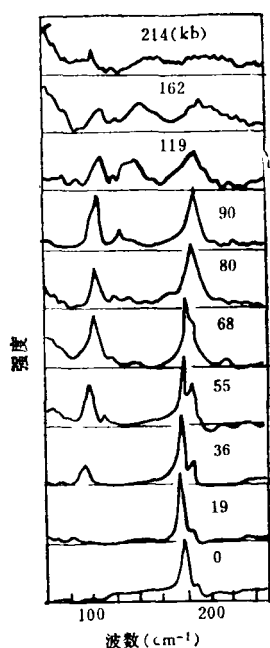


图6 碘的高压相变喇曼散射图

人们最感兴趣的是金属氢问题。氢在常压下是气体,凝固后成为分子  $H_2$  的固体。1925年, J. D. Bernal 指出,所有物体在非常高的压力下都要变为金属。1935年, E. Wigner 和 H. B. Huntington<sup>[9]</sup> 第一次从理论上计算了金属氢存在的可能性,他们的结果是:从固体分子氢在压力下转变为原子相的金属氢的压力是 250kb。1946年, R. Kronig 等为了解释地球中心的结构,又讨论了氢转变为金属相的问题,得出的转变压力为 700kb。1958年, W. C. Demarcus 在讨论木星和土星结构时指出,木星中氢重量超过 75%,土星则超过 63%。由于这些行星中心存在着巨大的压力,他认为行星中的氢应处于金属态,直到目前为止,仍不断有人

物理

从理论出发计算氢转变为金属态的压力及其物理性质。多数人认为转变压力在 0.8Mb 到 2.6Mb 之间,也有个别人估计是 20Mb。根据理论的推断,金属氢具有以下一些特点:

(1) 金属氢的德拜温度很高,因此金属氢可能是高温超导体。T. Schneider 甚至认为其超导转变温度  $T_c$  在平衡压力下可高达 100K<sup>[10]</sup>。

(2) 金属氢的零点振动能很大,在压力大于 100Mb 时,由于零点能的影响,固态金属氢有可能转变为液态。

(3) 金属氢中氢原子含量高达  $3.9 \times 10^{23}$  原子/cm<sup>3</sup>,而液氢中只有  $8 \times 10^{22}$  原子/cm<sup>3</sup>,因此,如果一旦获得了金属氢,其作为燃料的前景是很吸引人的。

(4) E. E. Solpeter<sup>[11]</sup> 认为,即使制造出了金属氢,要保持它也很困难,因为从量子力学的观点出发,氢原子穿透金属氢表面位垒蒸发逃逸的机率是很大的。根据计算,他认为整块宏观金属氢晶体典型寿命等于或小于 100s。他提出,可用加压的方法来防止金属氢的逃逸。

科学家们为从实验上获得金属氢,想尽了一切办法,其中有静态高压的办法,也有动态高压的办法,但迄今尚未获得令人信得过的结果。

在高压下还有许多研究物质铁磁性和铁电性的工作,人们发现铁在 130kb 压力下,由铁磁性的  $\alpha$  相(具有 bcc 结构)转变为具有六角密堆积(hcp)结构的非铁磁性的  $\beta$  相。ZrZn<sub>2</sub> 在 8.5kb 处铁电性消失<sup>[12]</sup>。PbZrO<sub>3</sub> 在高温、高压下发生铁电性-非铁电性-顺电性相之间的转变<sup>[13]</sup>。SbSI 则在 8kb 附近由铁电相转变为顺电相<sup>[14]</sup>。这些也是很有意义的现象。

总之,从以上结果可以看到,研究物质在高压下的性质是很重要的,它可以发现许多新现象,获得许多新结果,而这些新现象和新结果在常压下是无法获得的。

### 参 考 文 献

- [1] M. Ross, *Rep. Prog. Phys.*, 48(1985), 1—52.
- [2] D. E. Harrison et al., *J. Appl. Phys.*, 36(1965), 1680; Wayne Wilson, *J. Appl. Phys.*, 36(1965), 268; R. G. Liptai et al., *J. Cryst. growth*, 5(1969),

- 216; G. L. Dorer et al., *J. Appl. Phys.*, **40**(1972), 670.
- [3] P. S. Peercy et al., *J. Phys. Chem. Solid.*, **36**(1975), 1105.
- [4] R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.*, **78**(1950), 227; A. W. Lawson, T. Y. Tang, *Phys. Rev.*, **76**(1949), 301.
- [5] G. D. Pitt, *Comptemp Phys.*, **18**(1977), 137.
- [6] H. G. Drickamer, *Solid State Physics*, Ed. by F. Seitz, D. Turnbull, **17**(1965), 1—89; M. D. Banus et al., *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 409.
- [7] K. Takemura et al., *Solid State Commu.*, **30**(1979), 137.
- [8] D. A. Nelson et al., *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 383; W. J. Nellis et al., *Phys. Rev. Lett.*, **48**(1982), 816.
- [9] E. Wigner, H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.*, **3**(1935), 764.
- [10] N. W. Aschcroft, *Phys. Rev. Lett.*, **21**(1968), 1748; T. Schneider, *Solid State Commu.*, **7**(1969), 875.
- [11] E. E. Solpeter, *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1972), 560.
- [12] T. F. Smith et al., *Phys. Rev. Lett.*, **27**(1971), 1732.
- [13] G. A. Samara, *Phys. Rev. B.*, **1**(1970), 3777.
- [14] G. A. Samara, *Ferroelectric*, **9**(1975), 209.

## 翡翠宝石的高温、高压合成成功

中国科学院长春应用化学研究所和吉林大学固体物理教研室合作,利用高温高压方法,于1985年10月成功合成出尺寸为 $\phi 8 \times 3\text{mm}$ 、质量良好的翡翠宝石。

翡翠宝石是一种分子式为 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_6$ 的硬玉,它以质地致密、色泽素雅、坚实耐磨、细腻柔润而被列为玉石之首。它有极高的观赏价值,在用作昂贵华丽的装饰品中仅次于金刚钻,成为国际贸易中的一种十分珍贵的工艺品,深为世界东方民族所珍爱。但是在自然界中,翡翠的蕴藏量极少,因此从本世纪五十年代开始,人们一直以极大的兴趣,去探索翡翠宝石的人工合成。长期以来,人工合成只能得到微晶粉末的翡翠,直至1984年末,美国G. E.公司用高温高压方法合成出宝石级的翡翠<sup>[1]</sup>,从而把人工合成翡翠推向一个新阶段。然而,在G. E.公司的报道中,没有给出合成宝石级翡翠的详细工艺。

中国科学院长春应用化学研究所和吉林大学合作,通过1350—1550℃下高温灼烧得到了具有翡翠成份的玻璃,然后再用这种非晶态材料作原料,在2.0—4.5GPa (1GPa  $\approx 10^4$  大气压),900—1450℃下,在 $\phi 8 \times 6\text{mm}$ 的压腔中进行合成,完成了非晶态翡翠到晶态翡翠的转化,

得到了尺寸为 $\phi 8 \times 3\text{mm}$ 的宝石级翡翠。未经掺杂合成出的是白色的翡翠,合成时经过适量的Cr, Cu, Co等离子的掺杂,获得了翠绿、朱红和蓝色的翡翠。

合成的翡翠宝石碾成粉末后,测量其X射线衍射谱,发现不仅峰位而且峰强顺序与天然翡翠宝石粉末的结果完全相同,属单斜晶系;其红外吸收谱也与天然的一致。天然的大块翡翠宝石不是单晶体,而是一种线状微晶的编织型结构。合成所得的翡翠宝石坚硬耐磨,抛光后质地细腻柔润、半透明。用大块样品作X射线衍射,其峰位仍与天然翡翠宝石的粉末衍射谱相同,但峰强顺序有较大的变化,说明大块翡翠中的线状微晶有沿某些方向呈规则排列的结构,这与扫描电子显微镜下观察到的线状编织结构形貌相一致。

以非晶材料作高压合成原料,是一种有前途的方法。研究表明,原料的配比、均匀性,合成的温度、压力及其梯度,掺杂品种、浓度等对合成翡翠宝石的质量有重要的影响。

[1] R. C. Devries. and J. F. Fleischer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **22** (1984), 203.

(苏文辉)