

我国高压物理的进展

——三十年来的回顾

沈主同

(中国科学院物理研究所)

经福谦

(西南流体物理研究所)

我国高压物理学科是在五十年代末着手筹建的。三十年来我国高压物理在赶超世界先进水平方面取得了不少重要进展。本文简介了三十年来的我国高压物理在静压部分,包括高压物理实验技术、高压下物质的相变和性质、高压下人造金刚石等超硬材料三方面的研究进展。

高压物理是研究超高压强(以下简称为高压或压力)作用下或作用后物质状态、结构和性质及其变化规律等物理行为的一门学科。高压科学技术涉及许多学科和工业领域,如物理、化学、材料科学、地球科学、天体科学、生物科学、核技术和新材料工业、高技术产业等。它对于认识物质的本质、揭示新现象和新效应、探索新材料和新器件均有重要意义,对于了解地球内部构造、地震成因、成矿过程和认识天体演化等可以提供更多的科学信息。因此,高压物理具有明显的边缘交叉性质。国际上,早把高压物理作为发展高压科学技术领域的重要基础,这在AIRAPT(国际高压科学技术促进协会)组织的每两年一次国际高压科技学术会上得到充分的反映。目前,国际上高压物理在一些国家是分散在有关学科和部门中发展的;在另一些国家是以集中和分散相结合的方式发展的。

我国高压物理学科是在五十年代末着手筹建的。这是根据我国1956年制定十二年的学科发展远景规划进行的。三十年来,我国高压物理在赶超世界先进水平方面取得不少重要进展,受到国家和国内外学术界的重视和关注。现将三十年来我国高压物理静压部分的进展简介如下。

一、高压物理实验技术

高压物理实验技术包括高压的产生和高压物理

下的相应测试技术。它的建立和发展主要取决于研究对象的需要和特点。例如,在材料合成和对切变应力敏感的相变研究方面,往往要求建立和发展三维大体积或围压状态良好的高压或高压、高温容器及测试技术;在X射线衍射、中子衍射、喇曼散射、布里渊散射、吸收光谱、荧光光谱等研究方面首先就要求建立和发展能穿透所用波段的高压容器。

三十年来,我国曾先后建立了多压砧式、压砧-压缸式、活塞-压缸(圆筒)式和对顶压砧式高压容器及其加载系统,发展了高压下体积测试、多级多压砧、差热分析、超声测量、X射线衍射和光谱等技术。

六十年代初,建立了 $4 \times 200t$ 拉杆四面体(四压砧)式¹⁾和 $\phi 20mm$ 直径的压砧-压缸式²⁾ 高压、高温设备,设计并建成有特色的单向加载的四斜(滑)面(曾称为紧装或单压源)六压砧(立方体)式的高压、高温容器³⁾。八十年代,这种六压砧式高压容器已向中大型化发展,其加载系统的油压机采用了叠板式和缠带式机架,油压机吨位已达3000t和5000t。在同时期,还建立了 $6 \times 600t$ 和 $6 \times 800t$ 铰链六压砧式、

1) 何寿安、沈主同等,全国第二届晶体生长学术会议论文详细摘要集(下集),中国物理学会,(1964),220.

2) 胡恩良等,全国第二届晶体生长学术会议论文详细摘要集(下集),中国物理学会,(1964),213—219.

3) 中国科学院上海硅酸盐研究所金刚石组,工作报告,1978.

单压源三斜面六压砧式和 $\phi 40\text{mm}$ 直径的压砧-压缸式、凹形对顶压砧式等高压、高温设备。在三维大体积多压砧式高压容器上发展了一种简易有效的多级高压技术^[5]，否则要改变这类容器提高正常工作压力甚至零点几个 GPa 都是十分困难的。采用这种多级技术，已把正常工作压力由 6.0GPa 提高到 8.0GPa，若采用压力-负荷法，标定的压力可达 10.0GPa。在这种容器中的工作温度高达 2500℃ 以上。这类高压、高温设备主要适用于人造金刚石等特殊材料研究和生产方面，也用于相变和合成新物质方面的研究以及发展高压下差热分析技术^[6]。

六十年代初建立的 $\phi 5\text{mm}$ 孔径、固体介质的活塞-圆筒式高压容器^[7]，压力达 5.0GPa，采用杠杆机构把活塞位移值放大一倍，这种容器主要用于测量压力-体积关系的变化规律。稍后建立了 $\phi 15\text{mm}$ 孔径的活塞-圆筒式高压容器^[8]。它的特点是采用锥形活塞密封，通过双层外箍的调节，使预紧力随容器压力上升而增强，并在液体介质中的压力可达 4.0GPa，这种高压容器可用于力学和电学等实验测量研究。八十年代，建立了孔径为 $\phi 20\text{mm}$ 的固体介质的活塞-圆筒式高压容器，在 4.0GPa 和 1000℃ 以下发展了差热分析技术和有关物性测试技术，并用于相变、相图等方面的研究工作。八十年代初，还在孔径为 $\phi 20\text{mm}$ 的液体介质的活塞-圆筒式容器中，采用了压力达 1.0GPa 超声脉冲回波重合技术^[9]，此技术所用频率范围为 1—10MHz，时间测量精度大于 10^{-4} ，灵敏度为 0.5ns，主要用在高压下物质声学特性的测试研究。

七十年代末，开始建立金刚石微型平面对顶压砧式高压容器^[2]，八十年代采用了红宝石 R 线测压技术。金刚石压砧的平面直径约 0.3mm，采用薄片钢质封垫，样品可装在封垫中部的微孔中。其压力是通过压缩弹簧和杠杆组件对上下金刚石压砧加载并挤压薄片钢质封垫而产生的。该容器最高压力可达 100GPa 左右^[9]，正常工作压力为 30GPa。它为高压光谱等研究提供了一个重要手段。

二、高压下物质的相变和性质等研究

在高压作用下，物质的体积以至其原子间距发生收缩，内部能量状态发生变化，从而引起物质性质的改变。当达到一定的高压(或高压、高温)时，受压物质就会出现结构转变，气态—液态，液态—固态，固体非晶态—晶态，一种晶体结构—另一种晶体结构或另一种电子结构，半导体、绝缘体、固体分子氢—导体(金属态)。这就是高压下物质的相变，简称为压致相变或高压相变。高压相变时常伴随着物性的突变。高压相变形成的新相有时也能在室温常压下保存着，这就是通常所说的亚稳相。亚稳相往往是一种新物质，其中有的是重要的新材料和高科技材料。

三十年来，我国先后开展了高压下等温状态方程、电磁性质、固体超声特性、金属氢、非晶固体晶化和结构变化等研究还进行了一维链状结构过渡族金属硫化物、稀土化合物和地幔有关矿物等高压合成和相变等研究。近年来，开展了高压光谱等研究。

六十年代起，结合核技术发展的需要，采用 $\phi 5\text{mm}$ 孔径的活塞-圆筒式高压容器在 5.0GPa 下对一些物质和材料进行了室温下压缩率的测试和等温状态方程的研究^[9]。七十年代末，在总结国内外固体 $P-V$ 关系测定数据的基础上，为了在较宽压力范围内弥补 Murnagha 状态方程的不足，通过压缩率对压力作负幂次展开，推导出一个改进型的等温状态方程^[10]。八十年代在 1.0GPa 下的超声研究为非晶碳、GGG 等物质的状态方程提供了格临乃森常数和其它重要数据^[7]。人们还采用金刚石微型对顶压砧 X 射线衍射技术，提供了 CdTe 的等温状态方程的有关参数。

本世纪初国际上开展了固氢—金属氢所需

- 1) 车荣铨、何寿安，科学技术研究报告，编号 0083，国家科学技术委员会，(1964)。
- 2) 李永基、董维义，首届全国高压学术讨论会报告，中国物理学会，(1978)。

转变压力的研究。研究中把计算转变压力归结为求固体分子氢和金属氢的能量问题。由于在计算固体分子氢能量问题中可以采用不同的相互作用势方程和状态方程,这种最低转变压力可在较宽的范围,如40—500GPa。七十年代,国内开展了这种计算,估算了金属氢存在的下限压力^[10]。八十年代,国际上采用金刚石微型对顶压砧式高压容器对固氢进行压缩,观察到固氢喇曼谱频移随压力变化的现象。随后,国内提出了固体分子氢受压引起结构变化的图象^[11]来解释这种频移现象。

八十年代,采用活塞-圆筒式高压容器在3.0GPa和700°C下测量了碘酸锂、亚硝酸钠、硫酸锂钾等相图,得到一些新的高压相^[12];近来还测量了Pb-Sn-Cd三元系的P-T-X(组分)截面图,采用压砧-压缸式、活塞-圆筒式和对顶压砧式高压容器进行了非晶合金压致变化的研究^[14]。实验结果表明,压力可以使非晶合金的晶化温度、结构弛豫等相变过程发生变化,也可能诱发出新相。在总结国内外有关实验数据的基础上,归纳了Al₅Nb₃Si超导温度与其晶格常数的关系^[15],并以此采用非晶合金在高压下进行热处理后得到超导温度为19K的Al₅Nb₃Si^[16]。近年来,在稀土化合物、一维链状结构的过渡族金属硫化物、Al₆Mn准晶等高压、高温合成与相变方面获得一些有意义的结果^[17]。这些研究结果与常压、高温的情况相比有以下特点:(1)高压、高温相中不少是具有新结构的单相物质;(2)高压往往可以降低合成温度,缩短反应时间,提高转化率;(3)通常,高压能促进高氧化态的出现,有时有利于高自旋至低自旋态的转变;(4)对于具有氧离子缺位的结构,高压也具有一定的还原作用;(5)高压还可以有提高配位数和对称性的趋势等等。

八十年代,我国半导体研究工作中采用金刚石微型对顶压砧式高压容器通过GaP样品等电子陷阱的压力效应,研究了杂质态和能带结构之间的内在关系^[18]。在GaP(N,Te,Zn)的高压7.0GPa下所作的室温和低温77K光致荧光实验中观察到,压力小于3.3GPa时,以N陷

阱束缚激子的发光过程为主,大于3.3GPa时,则以自由激子零声子过程为主,并且所有与N有关的陷阱态具有压力非线性效应。理论计算结果表明,能带结构尤其是能谷曲线变化对杂质态的压力行为起着决定性的影响。此外,结合红外敏感的窄禁带半导体材料,如HgCdTe, MnCdTe等的霍耳效应和吸收光谱的高压研究,取得了有关相变与光跃迁机理的新信息。近年来,采用了金刚石微型对顶压砧高压容器进行了一些物质的喇曼光谱、发射光谱等研究,也进行了与地学有关的矿物高压相变和等温压缩的实验研究。

三、高压下人造金刚石等超硬材料的研究

人造金刚石等超硬材料是用人工的方法使非金刚石结构碳(如石墨)或类石墨结构的化合物,转变为金刚石结构的碳或类金刚石结构的化合物(如立方氮化硼)。这些材料可通过成核和生长形成单晶或多晶体(团块或薄膜),也可把细粒金刚石、立方氮化硼通过烧结形成多晶体。显然,这是个重要的相变和合成研究内容。由于所指的人工方法主要是高压、高温方法,因此发展高压合成与相变研究新领域,既具有重要学术意义,又有重要应用价值。虽然过去在这方面通过高压相变研究,合成出金刚石、立方氮化硼、翡翠等几十种新物质,但其中能作为新材料并可能发展成高科技企业或新材料工业的主要仍是人造金刚石(含有立方氮化硼),因为它不仅是优质超硬材料,而且还是潜力很大的高效功能材料。

六十年代,我国在建立高压高温设备、开展石墨→金刚石相变成核和晶体生长研究等基础上于1963年合成出磨料级金刚石^[19],并在1964—1965年采用二次加压加温方法获得了2.0mm左右、最大达3.5mm的单晶金刚石,还合成出磨料级立方氮化硼。随后,还开展了粗

1) 沈主同、何寿安等,全国第二届晶体生长学术会议论文详细摘要集(下集),中国物理学会,(1964),231。

颗粒高强度和含硼金刚石的研究,并进行了生产。这些工作为冶金、地质、石油、机械、建材等工业部门首次采用磨料级人造金刚石孕镶钻头和各种超硬工具起到了重要推动作用。随后还开展了高压晶种法生长单晶金刚石的研究,在八十年代获得了 2.4mm 质量较高的单晶金刚石^[19]。

在上述工作开始就对金刚石高压合成(生长)机理予以重视。与国际上发展状况类似,我国也出现了溶剂、催化(触媒)和固相直接转化等典型观点,试图说明金刚石高压合成(生长)机理。为了进一步完善这些典型观点和克服其局限性,也曾出现催溶剂和熔媒等观点^[20-22]。总的来说,人造金刚石形成机理是个难度大并仍在进行探讨和实验的复杂问题。在实验方面获得了若干新的结果,例如通过超高(电)压透射电子显微镜观察到金刚石的叠栅图和约 1000Å 边长{111}面上的等厚条纹;采用 X 射线衍射技术分析了石墨和钴在高压、高温作用前后的结构变化特征;采用 EXAFS 技术分析了金刚石晶体中镍的存在形式和配位状态。

从七十年代起,着重开展了高压烧结和生长多晶(通称为聚晶)金刚石形成条件和规律的研究。 $\phi 2.0-2.5\text{mm}$ 的高压下镍管扩散烧结多晶金刚石^[23]曾推动了当时我国冶金工业部和石油工业部开始在勘探开采工作中采用人造金刚石表镶钻头。根据钻头制造工艺和工作状态,开始进行高耐热性和高耐磨性的研究。从高压烧结体系中金刚石和粘结剂相互作用角度发展了多晶金刚石中界面强化方法^[24],使烧结多晶金刚石的耐热性比国际上的高 300°C 或更高,并在生产上得到广泛应用。这对于大颗粒多晶金刚石及其复合片的生产起着重要作用。在此基础上,着重进行了高压、高温体系中有关凝聚相的界面结合的理论 and 实验研究,首次推导出拉普拉斯第二定律的一个普适性 $\cos\theta$ 方程

和界面结合特征方程^[25],此方程把界面上原子-分子层次的结构和相互作用同宏观层次的界面结合状态有机地联系起来,为探索下一代新型多晶金刚石(包括薄膜)等提供科学依据和有效途径。通过实验获得了一种新型大颗粒多晶金刚石,它具有金刚石自体键合和球化掺杂物交错并存的界面结合状态,球化掺杂物中含有微粒金刚石。这种金刚石比天然黑金刚石(Carbonado)的界面结合状态更有特色,并在使用中显示出优良特性。

我国高压物理学科的工作和发表的论文比较分散,在短促时间内归纳出文字和参考文献等均有限的报告,遗漏之处谨请谅解。

- [1] 何寿安等,物理学报,26-2(1977),100.
- [2] 沈主同,物理,3-3(1974),165;张克从、张乐惠主编,晶体生长,科学出版社,(1981),609.
- [3] 李家玲等,物理学报,24-4(1975),301.
- [4] 傅慧芳,高压物理学报,1-3(1987),54.
- [5] 陈祖德、鲍忠兴,物理学报,27-5(1978),591.
- [6] 谭守宇等,物理学报,17(1961),45.
- [7] 王积方等,物理学报,31-10(1982),1423.
- [8] 胡静竹等,物理学报,29-10(1980),1351.
- [9] 熊大和等,科学通报,26-2(1981),103.
- [10] 徐济安,物理学报,25(1976),324.
- [11] 朱宰万、徐济安,物理学报,28(1979),865.
- [12] 苟清泉,高压物理学报,1-1(1987),3.
- [13] 沈中毅、张云,科学通报,26-15(1981),913.
- [14] 王钊等,高压物理学报,1-2(1987),121.
- [15] 王尧基等,第三届全国高压学术讨论会论文集,吉林大学,(1987),68.
- [16] Wang Yaoji et al., Chinese Phys. Lett., 4(1987), 44.
- [17] 苏文辉,高压物理学报,1-3(1987),3.
- [18] 杨桂林等,高压物理学报,1-1(1987),22.
- [19] 中国科学院上海硅酸盐研究所,中国大百科全书,物理学 II,中国大百科全书出版社,(1987),34.
- [20] 苟清泉,吉林大学学报,2(1974),52.
- [21] 沈主同,科学通报,19-10(1974),457; Shen Zhutong et al., Physica 139 & 140B(1986),642; 沈主同,人工晶体,15-4(1988),288.
- [22] 刘光照等,硅酸盐学报,12-1(1984),91.
- [23] 刘世超等,物理学报,26-4(1977),363.
- [24] 沈主同等,物理学报,27-3(1978),344; 沈主同等,硅酸盐学报,10-2(1982),204.
- [25] 沈主同等,高压物理学报,2-2(1988),104.

(上接第 575 页)

- [6] J. R. Oppenheimer, Phys. Rev., 35(1930), 562.
- [7] C. D. Anderson, Phys. Rev., 43(1933), 43.
- [8] C. D. Anderson, Phys. Today, 34-11 (1981), 247.
- [9] P. M. S. Blackett and G. P. S. Occhialini, Proc. Roy.

- Soc. A, 139(1933), 699.
- [10] C. Y. Chao and T. T. Kung, Nature, 132(1933), 709.
- [11] 早川幸男,自然(日本),35-9(1980),72.
- [12] 何元金、郁伟中,物理,11(1982),241.
- [13] 袁观俊,物理,12(1983),416.