

我国高压物理研究的若干近期进展¹⁾

经福谦

(中国工程物理研究院,成都 610003)

本文简述了近年来我国在高压物理研究领域(高压产生及其检测技术,物态方程,高压物性,高压相变)的若干进展,以及在地球物理、材料科学等方面的高压物理研究情况。

高压物理是研究物质在高压作用下物理行为的一门学科。为了进行这一学科的研究,尚需发展一套专门的实验方法和技术,以解决高压力的产生及在高压环境下各种物理行为的检测等问题。在高压作用下,各种物质都将呈现形态各异的性态变化,故通过高压环境可以探究物质深层结构的本质。高压科学和技术是在物理、化学等基础学科研究的需求背景下开展起来的,以后又由于在生物、地球和行星物理等基础学科研究中得到应用而增加了新的活力,近年来则由于在新材料工业这一高技术领域得到应用而进一步发展。

我国的高压物理研究始于本世纪的50年代末到60年代初,近年来在改革开放形势下又取得不少的可喜进展,1987年《高压物理学报》创刊是它的一个重要标志。本文由于篇幅所限,将仅限于简单介绍近四年在这一领域的若干进展,加之受执笔者水平所限,挂一漏万及错误之处难免,尚盼同行谅解和指正。

一、高压力的产生及其检测技术

高压是一种极端条件,它的产生技术有静高压和动高压两类。静高压是一种缓慢加载技术,目前已可产生约高达200GPa的压力水平,在实验时还可同时加上高温或低温条件。动高压是一种快速加载技术,目前已获得约高达10TPa的压力水平,动高压加载时还会伴生温升,卸载时伴生温降,并表现出高应变速率和高淬火速率。为了说明高压高温这种极端条件

可以探究物质深层结构的本质,我们不妨看一下图1。从图1看出,当代实验室技术达到的压力水平已超过了地球中心压力,达到核爆炸的下限压力水平,这时不少物质已被压缩到其点阵结构与原子壳层结构不复存在的地步。

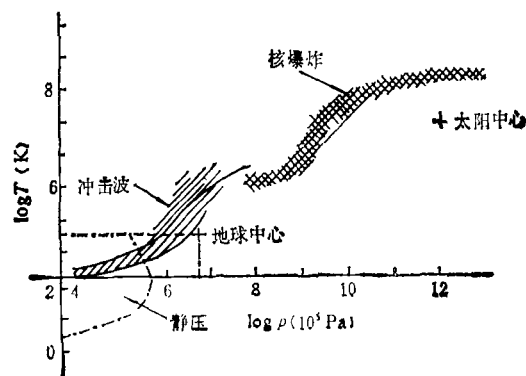


图1 压力-温度关系曲线

1. 静高压技术

金刚石压砧装置(DAC)是静高压技术中目前能获得最高压力的装置,金刚石是其产生 10^2 GPa量级静态高压的关键结构材料。由于天然金刚石单晶的优良光学性质和良好的电绝缘性,故使X射线衍射、拉曼光谱、光发射、光吸收、布里渊散射和电性等检测手段得以在DAC中选用,金刚石良好的导热性又使之可在2—1900K的广泛温区内工作。我国当前DAC技术的发展水平列于表1,这一水平已基本与国际水平接近。

1) 本文大部分素材系由苏文辉、王文魁、沈主同、金孝刚、车荣铨和胥怀齐等同志整理、提供。

表 1 有代表性的 DAC 技术水平及其所在学术机构

单 位	最高压力 (GPa)	已进行过的工作
中国科学院物理研究所	180 (非静水压条件)	高压下 X 射线结构分析, 高压低温下光吸收谱、拉曼谱、半导体超晶格荧光光谱研究等
中国科学技术大学基础物理中心	126.5 (准静水压条件, 固态氮)	高压下 N ₂ 的性质研究等
吉林大学原子、分子物理研究所	90 (准静水压条件, 固态氮)	高压下拉曼谱、光致荧光研究, 单晶及多晶 X 射线结构研究, 以及相变和物态方程研究等

我国 DAC 技术发展中有下列具有重要意

义的成果。

(1) 金刚石压砧加工技术

上海钻石厂已成功地解决了这一技术关键, 使我国成为当今世界上少数能制造各种型号金刚石压砧的国家之一。

(2) 红宝石荧光 R 线压致猝灭机制研究

压力定标在 DAC 技术中是一个重要问题。由于红宝石荧光具有比强度高, R₁ 及 R₂ 线峰形尖锐等特点, 因而在 DAC 技术中被普遍用作测压手段。但是, 由于高压下出现的红宝石 R 线压致猝灭现象, 有人对 150GPa 以上压力的红宝石压力定标问题提出过疑问。为此, 刘振

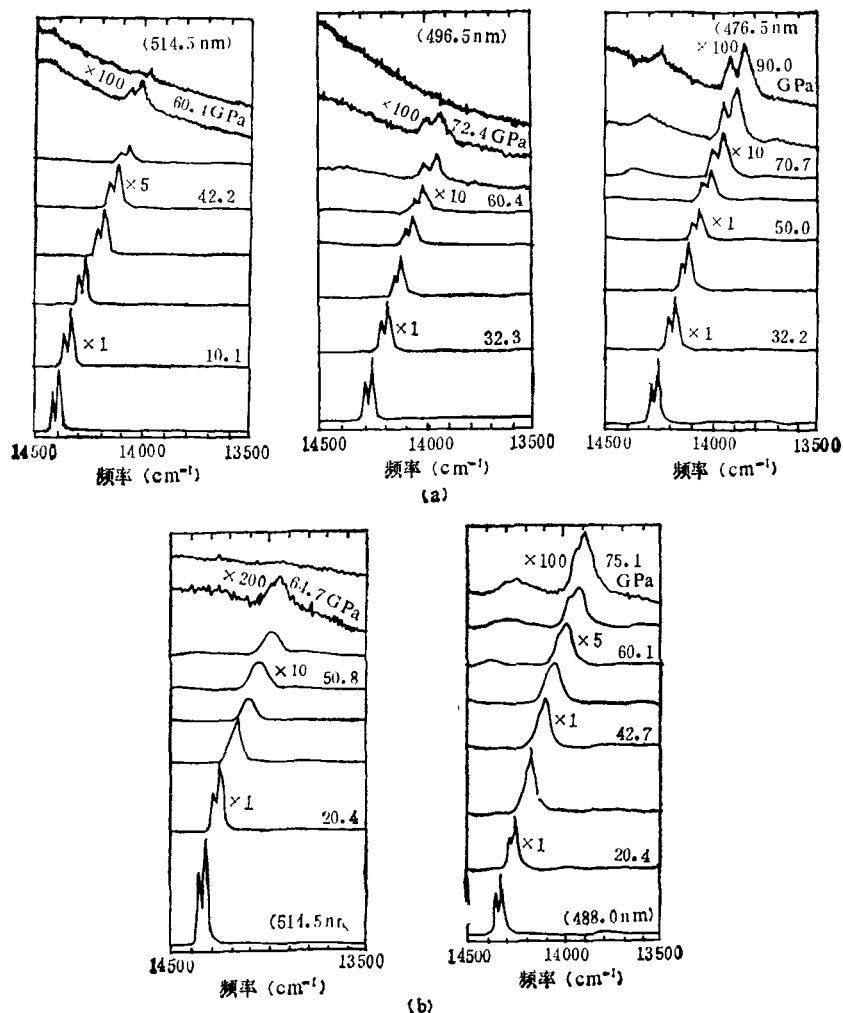


图 2 不同波长激发线及不同压力下的红宝石荧光光谱
(a) 固态氮传压介质; (b) 甲醇:乙醇(4:1)传压介质

先等^[1]通过改变入射激光波长研究了准静水压和非静水压两种条件下红宝石 R 线的压致猝灭机制。他们发现：(a) 随压力增加红宝石 R 线强度逐渐降低，直至消失，其猝灭压力随激发线波长的缩短而提高；(b) 在相同的人射激光波长下，非静水压条件下 R 线的猝灭压力高于准静水压条件下的值，波长越长这种差别越大。以上规律可见图 2。刘振先等根据红宝石吸收谱带随压力的变化规律对此作了解释，并得出推论：如果采用紫外或 X 光激发线，仍有可能在 200GPa 以上的压力下使用红宝石作为 DAC 中的压标物质。

2. 动高压技术

炸药爆轰和压缩气体炮是产生动高压的实验室主要手段，我国在这方面的技术能力可以用西南流体物理研究所的压缩气炮设备作为代表(见表 2)，其性能基本上达到世界先进水平。

表 2 西南流体物理研究所压缩气炮性能

型 式	口 径 (mm)	撞击速度范围 (km/s)	最高压力* (GPa)
一级炮	57	0.04—1.4	30, 66
	100	0.04—1.5	30, 72
二级炮	30	2—7	180, 560
	37	2—6	180, 445

* 在炮体结构和撞击速度不变的条件下，由飞片撞击产生的冲击波压力与飞片及靶的材料有关；本栏下左列数值是指铁飞片撞击铁靶的结果，右列数值代表钨飞片撞击钨靶结果。

我国在这方面还有下列重要进展。

(1) 核爆超高压技术

金孝刚等^[2]利用地下核爆炸近区的高压环境，通过巧妙的实验设计和在核爆强干扰环境中能进行实验测量的技术能力，获得了 2169 钢的超高压冲击压缩性数据。其主要结果是：压力 $p=2.31\text{TPa}$ ，压缩比 $\sigma=2.53$ ，冲击波速度 $D=22.12\text{km/s}$ ，波后粒子速度 $u=13.39\text{km/s}$ 。这是我国迄今公开报道的最高压力测量结果。

(2) 激光驱动高压冲击波

顾 援等^[3]利用“神光”装置进行了实验研究。激光器工作参数是：波长 $1.06\mu\text{m}$ ，脉宽 1ns ，能量 $100\text{—}600\text{J}$ ，获得了 $0.4\text{—}0.8\text{TPa}$ 范

围内铜的冲击压缩数据，这是我国迄今公开报道的通过非核爆手段获得中等密度材料的最高压力实验研究结果。实验中他们解决的两个重要技术关键是：(a) 用组合透镜系统将入射激光束改造成均匀辐照光斑打在靶上，以形成平面性好的冲击波；(b) 解决了薄靶 ($1\text{—}20\mu\text{m}$ 厚) 制备及其厚度检测技术。

二、高压下物质的物理行为

高压下原子或分子间距要缩小，能量状态就会改变，因而必然引起一系列物理和化学性质的变化。测定这些变化信息并用反问题求解，可以作为探究物质深层结构特征的出发点。

1. 物态方程

在多年研究工作的基础上，1986 年我国先后出版了高压物态方程的两本专著^[3,4]。从第一性原理出发的理论物态方程研究，是近年来国际上的一个热点课题，我国在这方面也取得了可喜的进展。例如，张万箱等^[5]用密度泛函框架下的自洽线性化 Muffin-Tin 轨道 (LMTO) 方法计算了铜的高压电子能带结构、总能量随晶格常数变化及零温物态方程，图 3(a) 是他们给出的铜的零温物态方程。从图 3(a) 看出，理论 p_{LMTO} 与两种实验方法的 p_{Q9} 和 p_{E} 数据和适用于极高压的 p_{TFC} 数据十分接近，差别在 1% 左右。图 3(b) 是金庆华等^[6]用缀加球面波 (ASW) 方法计算的铝的零温物态方程，不难看出，计算结果与 Nellis 等给出的实验结果也是符合的。

Hugoniot 温度测量技术是实验研究高压下完全物态方程的一个关键问题。谭 华等^[7]对不透明样品的测量结果的理论分析作出了重要改进。他们对样品一窗口界面由于热传导导致的部分或熔化样品的固化效应和窗口材料熔化效应作了详细的数学描述，还分析了卸载熔化和过热液体效应，并得出：(a) 仅当样品不发生冲击熔化或卸载熔化时，才有可能从实测的

1) 刘振先，超高压下固体的晶格振动、晶场能级和压致相变的研究，吉林大学博士论文，(1990)。

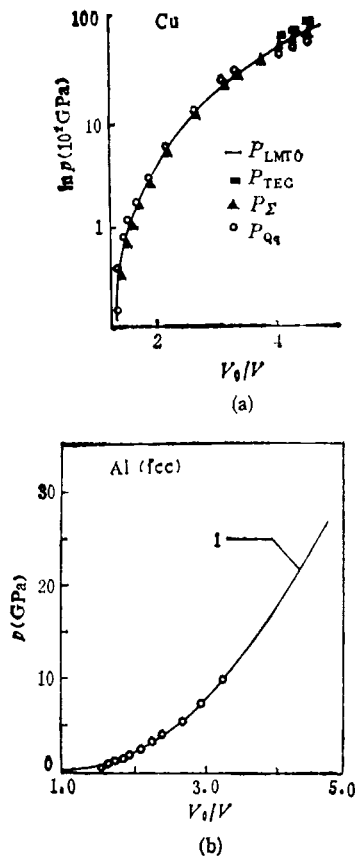


图3 零温物态方程计算结果
 [图3(b)中的符号○为实验值, 1为计算的零温状态方程曲线]

界面温度求得样品的 Hugoniot 温度; (b) 当由于样品一窗口界面的热传导效应产生由冲击熔化样品或卸载熔化样品的固化现象, 或窗口材料的熔化现象时, 此时从实测的界面温度只能推算出样品熔化线的状态点, 不能求得样品的 Hugoniot 温度; (c) 在样品已全部冲击熔化的甚高压区, 如果窗口材料仍保持透明且“冷”于样品, 则仍可由实测的界面温度计算出样品的 Hugoniot 温度。

2. 高压物性和高压相变

凝聚体物性是在有大量原子和电子参与下表现出的集体行为, 与原子类别, 晶体结构及其缺陷, 原子电子运动以及它们之间的相互作用有关, 并深受压力和温度环境的影响。当物性变化出现“间断”性质时, 就意味着出现了相转

变。这是高压物理研究最活跃的领域, 本文仅能作简单介绍。

苏文辉等发现并获得了双稀土 ABO₃ 型钙钛矿结构的高温高压相物质及其他稀土和含稀土的复合氧化物高温高压相 23 种。他们^[8]还在 EuLnO₃ (Ln 为重稀土) 和 LnEuO₃ (Ln 为轻稀土) 中, 以 ¹⁵¹Eu 作为结构探针, 开展了 ¹⁵¹Eu 的 Mössbauer 效应研究, 首次获得了四极劈裂系数、配位和位态等微观信息, 也获得了同质异能移位 δ 和单分子体积 V_0 之间的定量关系。这种方法被认为是目前国际上解 ¹⁵¹Eu 谱的最先进方法之一。他们还利用静高压熔态淬火方法, 对 Al-Mn, Co-Si 等合金系统^[9]获得了 I 和 T 准晶相, 以及一些新结构和亚稳相, 该方法仅需较低的冷却速率 (10²K/s) 便可获得准晶相, 有易于“截获”准晶和亚稳相的优点。

王文魁等通过对多种非晶合金的研究, 总结了非晶合金高压变态的一般规律。他还首先把高压引入固态反应非晶化的过程, 报道了 Ni₅₀Ti₅₀ 多层膜在不同压力下低温退火后的 X 射线衍射结果, 认为 2GPa 以上压力反应能进行的原因, 是高压抑制了原子的低温快速扩散。他还在高压下直接从液态以慢冷方式获得 Pa₄₀Ni₄₀P₂₀ 非晶样品, 被认为是世界首创的非晶形成新方法^[10]。苏昉等^[11]首次测得非晶锂离子导体 B₂O₃-0.7Li₂-0.7LiCl-xAl₂O₃ 的高压电导, 发现卸压后离子电导率增加 10 倍的有趣现象。

在动高压物理领域, 胡金彪等^[12]用光分析技术研究了无氧铜声速 ν 随冲击压力 p 的变化 (见图 4), 发现大约在 156GPa 压力以下, 声速值与压力呈单调递增关系, 其零压值与零压纵波声速一致; 在高于 156GPa 时声速值突然下降到一个较低的水平, 其值与用物态方程计算的体声速值相同。从纵波声速到体声速的转变, 意味着受压材料已失去了抗剪能力 (或进入了液相区), 即在 156GPa 之前受压材料中仍存在剪应力和剪应变状态, 并可据此计算出受压材料的剪切模量。唐志平等^[13]则研究了“剪应力对相变起始压力有无影响”这一长期未澄清的猜测。他们根据 Duvall 等建议, 用 CdS 作

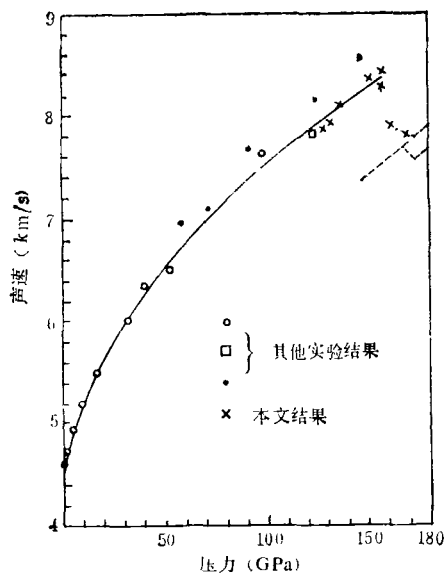


图4 高压下铜的声速-压力曲线

为判据材料, 实验测得其相变的起始轴向应力 $\sigma_T = 3.25 \text{ GPa}$, 对应的平均压力 $\bar{p} = 2.29 \text{ GPa}$, 与静压测定值 2.30 GPa 相比, 在实验误差范围内无差别, 但这时的剪力 $\sigma_r = 0.72 \text{ GPa}$, 其值高达平均压力的 31.5% 。这一结果表明, 剪力对 CdS 的相变起始压力无影响。但是, 这一结论能否适用于其他材料或更高的剪应力水平, 尚待进一步的实验检验。

在利用高压手段研究高 T_c 氧化物超导体方面, 刘振兴等^[14]在零电阻温度 $T_{c2} = 120 \text{ K}$ 的 $\text{TlBaCa}_3\text{O}_7$ 超导体中掺入不同含量的 Pb 后, 发现其超导电性受到抑制, 点阵常数减小; 加压后, T_c 先随压力增加而增高, $x_{\text{Pb}} = 0.05$ 样品的 $dT_{c2}/dp = 1.7 \text{ K/GPa}$, $x_{\text{Pb}} = 0.5$ 样品的为 2.2 K/GPa 。据此作者认为, Pb 的掺入引起 Cu-O 层间的变化, 而加压又会对这种 Cu-O 层间变化起到调制作用。陈 翎等(私人通信)则用冲击波技术对 $T_c = 90 \text{ K}$, $J_{c0} = 95 \text{ A/cm}^2$ 的 Y-Ba-Cu-O 初始样品进行过改性处理, 在 7.5 GPa 下把临界电流密度提高到 169 A/cm^2 , 作者通过金相分析认为, 这是由于冲击改性引入了大量缺陷和晶粒有序化的结果。

物理

三、在相关学科中的研究工作

1. 高压合成新材料

在我国多年高压合成超硬材料(金刚石、氮化硼)工作的基础上, 沈主同^[15]研究了高温高压体系中有关凝聚相界面结合理论, 分析了界面结合状态中的各种过渡状态, 提出了状态模糊效应的意义, 并对探索新型金刚石等超硬材料提出了建议。苟清泉等^[15]采用石墨中渗微量硼的方法, 控制人造金刚石中的硼含量与分布, 用高压合成出一种含微量硼的淡黄色透明的硼皮金刚石。这种新型金刚石具有强度高、耐热性好的特性, 其抗氧化性能比一般黄色金刚石约高 200°C , 耐热性与强度也比一般含硼量高的黑金刚石高。张铁臣等^[16]在 Mg-B-N 体系中通过控制立方氮化硼晶体的成核率及生长速度, 在 $4.5\text{--}6.0 \text{ GPa}$ 和 $1500\text{--}1900^\circ\text{C}$ 的条件下, 成功地获得了大颗粒立方氮化硼单晶, 最大晶粒达 1.6 mm 。

2. 地球物理问题的研究

地球科学中的高压物理研究对解决深部地质问题有重要意义。在对地幔的物理、化学性质研究中, 熊大和等^[17]通过高温高压条件对钙钛矿 (CaTiO_3) 多晶的高压相变及等温压缩性进行了研究, 得到的主要结果是: (a) CaTiO_3 在 10 GPa 下由斜方晶系 (I) 直接转变为六方晶系 (II), 体积变化 1.6% ; (b) 在 1000°C 和非静水压下, 在 8.5 GPa 时, 由斜方晶系 (I) 首先转变为四方晶系 (III), 无体积变化, 压力继续增加到 15 GPa , III 相转化为六方晶系 (II'), 体积变化为 1.6% 。当压力降为常压时, 三种高压相都会消失, 是逆转化的非淬火相。这个结果对进一步查明地下 600 km 附近地震波速的不连续变化是有帮助的。符怀济等^[18]测量了地幔五种矿物(单斜辉石、辉长石、绿辉石、石榴石和顽辉石) 在 $3\text{--}20 \text{ GPa}$ 范围内电阻率随压力变化的规律, 结果表明: (a) 在 $3\text{--}8 \text{ GPa}$ 区间

(下转第 414 页)

1) Z. T. Shen, Proceedings of the International '90, C-MRS. (to be published).