

超高压氢的绝缘—金属相变及光学测量技术

徐丽雯

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

应用金刚石压砧高压室(DAC)研究氢在百万大气压以上的超高压的绝缘—金属相变是物理学的重大课题之一。正确判断DAC中微米量级大小的样品的能级状态随压力的变化是一个难度很大又极为重要的问题。对目前金属氢研究中用到的一些光学测量技术(X射线和同步辐射实验除外)作了简单介绍,并对超高压DAC实验的特殊困难叙述了自己的看法。

Abstract

Studies on hydrogen using high pressure diamond-anvil cell (DAC) technology has become a fascinating subject of modern physics. The accurate measurement of dielectric properties is required for a successful determination of possible changes from the insulating to the metallic phase. The most direct and convincing evidence for this transition would be a dc resistance measurement. Unfortunately, this has not yet been carried out in a DAC above 100 Gpa due to technical difficulties. However, optical studies involving absorption, reflectivity, dispersion and scattering have been performed to characterize the state of pressurized hydrogen up to 250 Gpa. A transition near 150 Gpa has been observed but the metallization of hydrogen remains an open question.

科学要求人们一步一个脚印地攀登“高峰”同时也要求人们具有充满活力的丰富的科学幻

想。几十年前一些科学家幻想着用挤压的办法把氢变成金属,今天它果然成了几个国际著名

要是径向电流,它驱动等离子体极向旋转。电极电流需要超过一定阈值,说明等离子体旋转速度需要超过一定阈值,才能发生L-H转换。

L-H转换存在着同位素效应。在HL-1托卡马克上,已观察到如下现象:氘等离子体L-H转换的阈值电流低于氢等离子体的;氘等离子体发生L-H转换的密度高于氢等离子体的;L-H转换时氘等离子体的边缘温度与密度比氢等离子体的要下降得多些,即氘等离子体的边缘温度与密度分布比氢等离子体的更陡;发生L-H转换时,氘等离子体扰动被抑制的幅度比氢等离子体扰动被抑制的幅度更大。所有这些说明,在氘等离子体中比在氢等离子体中更容易诱发H模。

有关用偏压电极诱发L-H转换的理论也被提出来了^[7]。由此理论得出的若干重要结论与CCT^[2]和TEXTOR装置^[6]以及本文所述的实验结果都符合得很好。

感谢王恩耀研究员和邱孝明研究员对本文提出许多宝贵的修改意见。

- [1] J. Groebner et al., Proc. 16th EPS Conf., Part I, Venice, Vol. 13B, (1989), 123.
- [2] A. R. Field et al., Proc. 18th EPS Conf. Part III, Berlin, Vol. 15C, (1991), 113.
- [3] K. C. Shaing et al., Phys. Rev. Lett., 63(1989), 2369.
- [4] H. Biglari et al., Phys. Fluids B, 2(1990), 1.
- [5] R. J. Taylor et al., Phys. Rev. Lett., 63(1989), 2365.
- [6] R. R. Weynants et al., Proc. 17th EPS Conf., Part I Amsterdam, Vol. 14B, (1990), 287.
- [7] X. M. Qiu et al., Chinese Phys. Lett., 9(1992), 527.

实验室极为活跃的研究课题和实验内容。

氢是宇宙中最丰富的元素，是构成星球的主体。金属氢的研究使人类有了一条了解神秘的天体王国的通道。氢有很多用途。气相、液相的氢是熟知的燃料；金属氢可能是一种高密度的、极其强大的火箭或激光聚变燃料；金属氢也可能制成一种爆炸力很大的武器；金属氢还可能是一种优良的室温超导体。

氢具有最简单的分子结构和电子构形，它是物理学研究的理想对象。氢的可压缩性很大，在十个大气压下，氢的密度将增加两倍，而要把铜的密度提高两倍需要用数百万个大气压！所以氢是高压物理研究的好材料。

50 多年前，诺贝尔物理奖获得者、物理学家威格诺 (Wigner) 和他的学生亨廷顿 (Huntington) 从理论上预言：大约在 200 万大气压的压力下，绝缘相的分子氢会离解成单原子金属氢^[1]。金刚石压砧高压室 (DAC) 的发明使高压技术迅速发展，在实验室中获得 100 万大气压的压力不再是困难的事了，于是科学家们开始去尝试金属氢的制造。1988 年，美国卡内基 (Carnegie) 实验室首先报道了金属氢研究的一大进展，即在 150 GPa 压力附近观察到了氢的 vibron 拉曼散射峰的不连续变化，他们认为这是一个分子取向从无序到有序的相变^[2]。接着他们又进行了光吸收谱和光反射谱的测量，似乎有氢的金属化迹象^[3]。同时美国哈佛大学用氢的折射率随压力变化的数据提出了一个称为氢 A 相的高压相，它发生在 145 GPa 的压力附近^[4]。究竟金属氢是否已经在实验室的 DAC 中诞生，争论很激烈^[5-8]。

一、绝缘—金属相变的诊断

原则上，任何物质在足够高的压力下都有可能变成金属。这可以从图 1 中稀有气体的能级在压力下的变化看出。随着压力的增加，能级逐渐加宽变成能带，能带之间有一定的间隙，称为能带隙 E_{gap} ，它随着压力的增加由大变小，直至趋近于零 (图中 np 能带和 nd 能带

的重叠)。这时发生能带隙的闭合，即满带和导带的闭合，电子从束缚态进入到导带成为自由电子，使绝缘的稀有气体产生导电性变成金属。

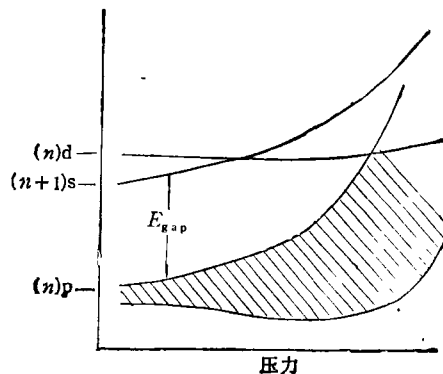


图 1 稀有气体的原子能级随压力的变化

判断物质是金属还是绝缘体的最直接的方法是测量它的直流电导。由直接能隙闭合形成的金属导电率较高，而由间接能隙闭合形成的金属导电率较低，甚至低很多，所以也可被称为半金属，以示区别。在从绝缘相到金属相的变化过程中，导电性与半导体类似，并可用下面熟知的公式表示：

$$\rho \sim \exp(E_{gap}/2kT). \quad (1)$$

如果测量不同温度下的电阻率，就可通过作图求出 E_{gap} 。可是，由于 DAC 中的样品很小很薄，高压密封使电极和引线很难安放，要求连续改变温度就更难了，所以报道的高压电导测量所能达到的最高压力至今只有 70 GPa 左右。也有人尝试测量 DAC 中样品的电容随压力的变化，从而导出样品的介电性能与压力的关系，但测量的最高压力也未能突破 100 万大气压大关。

能突破 100 万大气压大关进行超高压下样品电子能态测量的还是光学方法，即利用光在样品上的反射、吸收、透射、干涉和散射与样品介电性能之间的内在联系，通过各种不同的光谱测量来探知样品的状态。一个典型的例子是氙在 137 GPa 附近绝缘—金属相变的光学测量^[9]。关于氢的超高压光学测量的报道更多，但由于氢的金属化相变压力更高，测量难度更大，尽管数据很多，仍不能给出明确的“金属化”实

现与否的答案。

二、DAC 光学测量的特点

DAC 中光学测量的难度可以说是随着压力的增加而加大。为便于理解这一点,应该先看一下 DAC 的结构。图 2 是中国科学院物理研究所设计的 DAC 装配图。

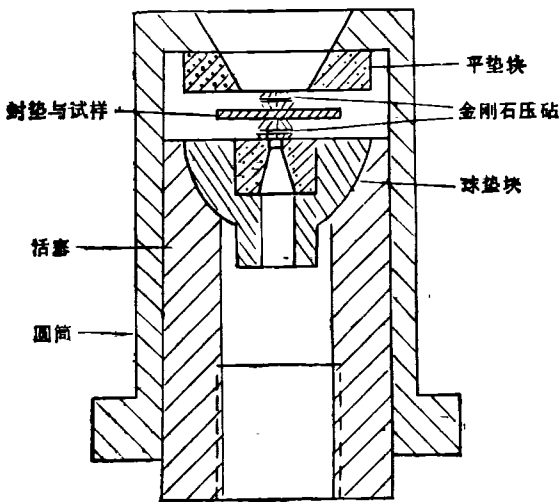


图 2 金刚石压砧高压室 (DAC) 装配图

DAC 光学测量的特点如下:

1. DAC 中的样品极小

金刚石压砧、衬垫和样品是 DAC 的三个主要部分。为了使可能达到的压力尽可能的高,金刚石压砧的中心平台的直径近似为 $50\ \mu\text{m}$, 金刚石压砧之间的样品例如固体氢的直径只有 $10\text{--}20\ \mu\text{m}$, 而厚度只有几个 μm 。在长波长光学测量中,要考虑到衬垫小孔的几何衍射效应。

2. 金刚石的透光波段的限制

理想的金刚石单晶体在 $340\ \text{nm}$ 到 $15\ \mu\text{m}$ 之间有很好的透光性能。但是,商品金刚石中总含有大量的杂质、缺陷和存在生长应力,它们都可能在某个波段有吸收,从而使这个波段的光学测量遇到麻烦,所以在选择金刚石时要仔细。通常选用 I_1 型金刚石,这类金刚石在 $1332\ \text{cm}^{-1}$ 有荧光,最好选用荧光弱的作压砧 [定量标准为 $(I_{\text{荧光}}/I_{\text{透射}})_{\nu=1332\ \text{cm}^{-1}} < 0.5\%$]。

3. 金刚石窗口在超高压下的“杯化”

金刚石的硬度极高,但在百万大气压的作用下仍不免产生形变,中心平台变成弯曲的球面,称为“杯化”。其结果是使 DAC 中的压力梯度增加和使光路复杂化。

4. 红宝石颗粒的影响

超高压的压力测量是通过测量 DAC 中样品周围的红宝石颗粒 (直径约为几个 μm) 的荧光光谱来完成的。在进行样品的光学测量时,和样品靠得很近的红宝石会同时给出某些信息,必须仔细辨认由于红宝石引起的假象。

三、绝缘—金属相变的光学诊断技术

1. 绝缘相能带隙的测量

绝缘相能带隙可以用类似光电导的原理由光吸收谱求得。当入射光光子的能量超过能带隙时,不论是直接能隙还是间接能隙,光子都可以把电子从满带激发到导带,形成载流子。换言之,绝缘材料可以通过吸收入射光的能量而产生电导。这种吸收的特征是有一个阈值频率 ν_m 。对直接能隙, $h\nu_m = E_{g,d,p}$; 对间接能隙,因吸收是一个有 m 个声子参与的高阶过程, $h\nu_m + m h\nu_m = E_{g,i,p}$, $h\nu_m$ 是声子的能量。这两种情况的吸收谱是不同的,具有直接能隙的绝缘相的吸收谱可以有锐而强的吸收峰,而具有间接能隙的绝缘相只能观察到平缓而矮小的吸收带。但是,两者的吸收限都随着压力的升高而逐渐由高能区域向低能区域移动,即有红外位移,是介质中能带隙随压力加大而逐渐闭合的一个宏观反映。

2. 金属相的光吸收和光反射

金属相的光学性质和它的导电性能有密切联系。通常用一个简单的杜鲁德 (Drude) 谐振子模型来描述,此时复电导率为

$$\hat{\sigma} = \frac{Ne^2}{m(\beta - i\omega)}, \quad (2)$$

这里, N 是自由电子浓度, m 是电子的质量, $\beta = \frac{1}{\tau}$, τ 是弛豫时间 (对金属, τ 的典型值

为 10^{-14} s)。

复介电常数为

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_0 + i \frac{4\pi\hat{\sigma}}{\omega}, \quad (3)$$

令复折射率

$$\hat{n} = n(1 + ik), \quad (4)$$

$$\hat{\epsilon} \equiv \hat{n}^2 \equiv [n(1 + ik)]^2, \quad (5)$$

再按下式定义临界频率或等离子体频率

ω_p :

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m} - \beta^2. \quad (6)$$

展开(5)式的实数、虚数项,得到

$$n^2(1 - k^2) = \epsilon_0 - \frac{\omega_p^2 + \beta^2}{\omega^2 + \beta^2}, \quad (7a)$$

$$n^2 k = \frac{\beta(\omega_p^2 + \beta^2)}{2\omega(\omega^2 + \beta^2)}. \quad (7b)$$

根据杜鲁德模型,金属相中存在一个杜鲁德吸收限 $\hbar\omega_p$ (或者说有一个临界波长 λ_p),当入射光子的能量小于这个吸收限时,复折射率的虚部 $k > 1$,这意味着吸收和反射都迅速增加,尤其是在正入射时,反射率接近于1。这一特征可以认为是金属化的标志。

吸收系数为

$$\alpha = \frac{2\omega}{c} k. \quad (8)$$

吸收为

$$A = \log \frac{I}{I_0} = 0.434kd, \quad (9)$$

式中 d 为样品的厚度。

正入射时的反射率为

$$R = \left| \frac{n(1 + ik) - n_d}{n(1 + ik) + n_d} \right|^2, \quad (10)$$

式中 n_d 是金刚石的折射率。

与在绝缘相中相反,金属相中,反射起主导作用,反射的测量(强度和偏振)是很重要的,然而同时测量反射和吸收,则能更加全面地检验杜鲁德模型的可靠程度。

图3是一个用于百万大气压以上测量光吸收、光反射和红宝石荧光的光学系统。DAC置

物理

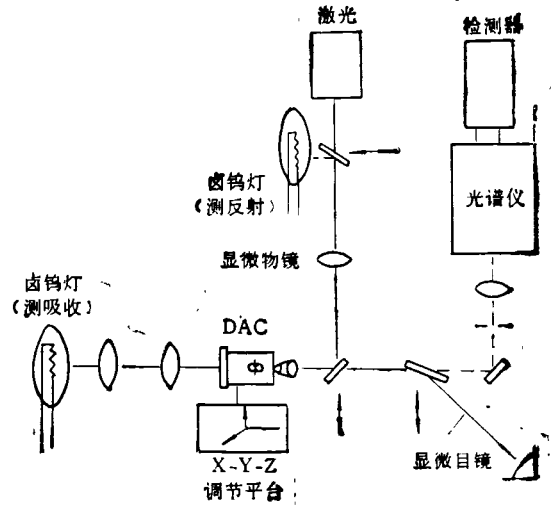


图3 高压下光吸收、光反射和红宝石荧光的光学测量系统

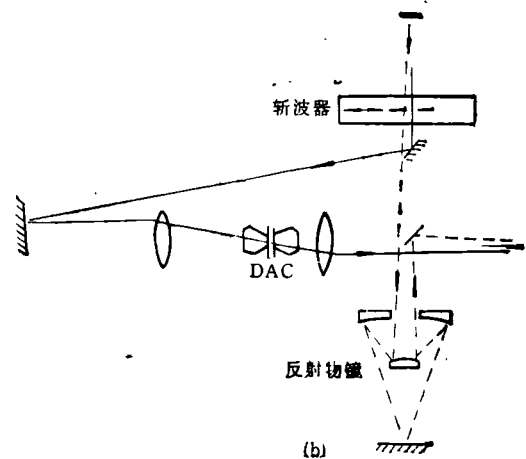
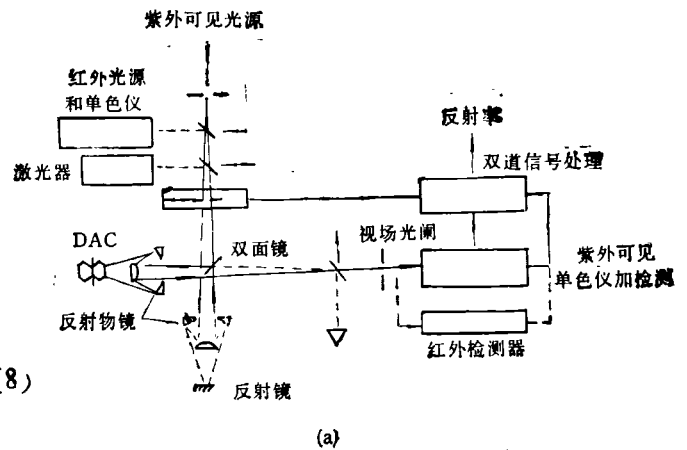


图4 高压下测量吸收和反射的双光束显微光路 (a) 反射测量; (b) 吸收测量

于一个三维精密调节架上,光源是一个 200W 的石英卤钨灯。透射光或反射光由一个显微物镜收集,经过空间滤波器进入谱仪和探测器。实验中也可以用一个显微目镜观察 DAC 中的样品。图中双箭头表示可置换的元件(视不同需要更换适当的元件,但不影响光路)。Ar 激光是用来测红宝石荧光的激发光源。

图 4 是高压下测量吸收和反射的双光束显微光路。由于采用反射式显微物镜,测量的波长范围可从紫外到红外。技术细节可参阅 K. Syassen 等的文章^[10]。

3. 法布里-珀罗干涉法测折射率和色散

光吸收光反射测量是判断绝缘-金属相变的方法之一。有些理论认为固体氢的直接能隙可能要在 200 GPa 左右才能闭合,间接能隙的闭合用光吸收法很困难。为了获得固体氢在高压下的电子能级和能带隙的变化情况,一个办法是利用 DAC-法布里-珀罗干涉腔测样品的折射率和它的色散与压力的关系。

根据固体的介电理论,色散方程为

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{Ne^2}{3m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\Gamma_j\omega}, \quad (11)$$

式中系数 f_j 称为振子强度, ω_{0j} 是共振频率, Γ_j 是与光吸收有关的阻尼系数。低频时,很多固体证明可以用塞耳迈尔 (Sellmeier) 谐振模型导出的简单关系来表示它们的色散,即

$$n(\omega)^2 - 1 = F_1/(\omega_1^2 - \omega^2), \quad (12)$$

式中 F_1 是平均振荡强度, ω_1 是有效振荡频率,它和电子从满带到导带的跃迁有关。

为了获得高压, DAC 中的两片金刚石压砧需要高度平行,相当于一个法布里-珀罗腔。法布里-珀罗干涉图样在反射光和透射光中都可以观察到。图 5 是氢在室温高压下用反射法测得的干涉图样^[11]。

反射光与入射光的强度之比为

$$I_R(\lambda)/I_0(\lambda) = 1 - 1/[1 + F \sin^2(2\pi\delta/\lambda)], \quad (13)$$

其中 $F = 4R/(1 - R)^2$, 定义为相干度; R 为反射率, $R = (n_d - n_H)^2/(n_d + n_H)^2$;

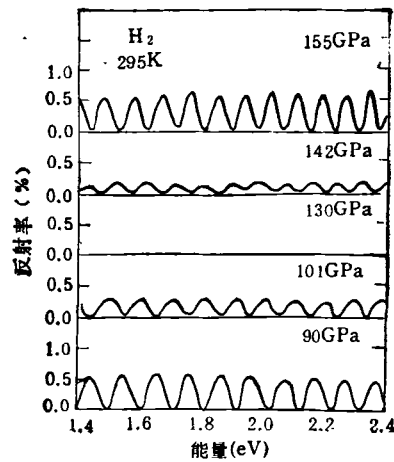


图 5 氢在高压下的法布里-珀罗干涉图

$\delta = 2n_H d \cos\theta$, 是样品的光学厚度, 决定干涉条纹的最近邻的两极值之间的波长间隔, d 为样品厚度, θ 是光的入射角; n_d 和 n_H 分别为金刚石和氢的(即样品的)折射率。

如果用透射法, 则透射光与入射光的强度之比为

$$I(\lambda)/I_0(\lambda) = 1/[1 + F \sin^2(2\pi\delta/\lambda)]. \quad (14)$$

考虑到高压下的金刚石压砧形变的影响, (13)式和(14)式应作适当的修正^[12]。

4. 布里渊散射测量

众所周知,布里渊散射可测得声速(纵模和横模)和折射率,是人们了解物质基本动力学过程的有用工具之一。布里渊散射被人们用来研究 DAC 中的 n-H₂ 和 n-D₂ 是在十多年前,那时最高实验压力为 20 GPa^[13]。由于它要求样品的取向很好,故其应用受到限制。

5. 红外光谱的测量

由于红外技术的特殊性和它是绝缘-金属相变过程中能带闭合的关键波段,我们提出几个值得注意的具体问题:

首先是金刚石压砧最好选用 II_c 型金刚石,因为这种金刚石在长波段的透光性能好,通常只在 1800—2200cm⁻¹ 的频率范围有本征晶格吸收。其次是由于红外光频区的折射率增加,焦斑直径较大(~几个 mm),以及金刚石和样品的吸收的增加等原因,红外测量的难度加

大,因此需要对实验系统进行精心设计。最后,在红外测量中,要采用消色差的光学系统。

6. 拉曼散射光谱的测量

拉曼散射光谱是研究高压相变的一种应用最广泛、最早的光学方法。氢金属化相变的第一个报道就是拉曼实验。即便对 DAC 中极微量的样品,仍可获得足够的拉曼信号。目前高压物理研究中一般都用普通的自发拉曼散射方式。近几年,也有在高温高压实验中应用脉冲受激散射技术,既可观察 DAC 中的布里渊散射也可观察拉曼散射^[4],似乎是一种有效的光谱技术。实验中,一束 ~30ps 的激光脉冲经过分束镜分成两束互成 θ 角的光进入样品,焦斑直径约为 200 μm ,这两束光发生干涉,在样品中形成驻声波。它相当于一个声学光栅。当另一个经过适当延迟后的激光脉冲与这个声学光栅相遇时,会被散射。测量具有不同延迟时间的激光脉冲的散射强度,可以算出驻声波的声速。这种技术的优点在于不必知道折射率,也没有强的背景光问题,对信号接受系统要求不高。

7. 多光子光谱技术

这是一个刚刚兴起的 DAC 高压实验中的非线性光学技术。一个明显的优点是多光子技术扩展了被金刚石压砧的吸收限制了的能量范围,同时可以进行时间分辨率的测量,这无疑对进行动力学研究是很有用的。尽管目前的实验

还只能在较低压力的 DAC 中进行,但其前景是令人乐观的。

上述测量技术除了拉曼散射和红外光谱的测量比较成熟以外,高压下尤其是超高压下的光学测量技术都处于发展阶段。某个样品的绝缘-金属相变的诊断往往需要进行多种测量和综合分析才能判断。关于氢的光学测量虽然已经提供了很多重要的信息,观察到了 150 GPa 附近的相变,但究竟氢是否已经实现金属化还不能作出肯定的答复,需要做更进一步的、确定无疑的实验。

- [1] E. Wigner and H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 764.
- [2] R. J. Hemley and H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988), 857.
- [3] H. K. Mao and R. J. Hemley, *Science*, **244**(1989), 1462.
- [4] H. E. Lorenzana et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2080.
- [5] H. E. Mao et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 484.
- [6] M. Hanfland et al., *Phys. Rev. B*, **43**(1991), 8767.
- [7] J. H. Eggert et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 193.
- [8] A. L. Ruoff and C. A. Vanderborgh, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 754.
- [9] K. A. Goettel et al., *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 665.
- [10] K. Syassen and R. Sonnenschein, *Rev. Sci. Instrum.*, **53**(1982), 644.
- [11] R. J. Hemley et al., *Nature*, **350**(1991), 488.
- [12] J. V. Straaten and I. F. Sivera, *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 6478.
- [13] H. Shimizu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 128.
- [14] M. Baggen et al., *J. Chem. Phys.*, **86**(1987), 2423.

全国第六届发光学学术会议在合肥举行

1992年10月19日至23日,在合肥中国科学技术大学召开了全国第六届发光学学术会议暨中国物理学会发光分科学会第五届会员代表大会。这是由中国物理学会发光分科学会主办的、每三年召开一次的全国性专业学术会议。会议由中国科学技术大学物理系承办,会议主席为中国科学技术大学物理系的方容川教授。

来自全国70多个单位的近200名专家、学者参加了会议。中国科学院学部委员、中国发光学会理事长徐叙瑗教授出席了会议。中国科学院学部委员、中国科学技术大学校长谷超豪教授到会讲了话。大会收到论文182篇,其中13篇为特邀报告。美国 American

Lumi Corporation 的 C. C. Wang 先生专程赴会作了《荧光材料市场发展前景》的学术报告。会议论文内容涉及场致发光薄膜,半导体发光物理,激光晶体,稀土发光材料,发光和光谱理论,以及发光学的应用等,遍及发光学的所有领域,充分反映了我国发光学的新进展。所有这些论文表明,近年来我国发光学发展很快。在国际上近几年兴起的研究热点方面(如多层电致发光薄膜,多孔硅材料的发光和 II-VI 族超晶格的光学性质等),我国专家和学者都有一些较好的工作,表明我国已跻身于国际前沿;在实验技术方面,如超快速光谱,同步辐射在发光中的应用等我国也已跨入了

(下转第 255 页)