

碳化硅压腔和高压下的中子衍射*

徐济安¹ 谢鸿森^{2,†} 侯渭²

(1 美国华盛顿卡内基研究院地球物理实验室 Washington, D C 20015-1305, USA)

(2 中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002)

摘要 使用宝石级碳化硅晶体作为压砧材料,成功研制出了碳化硅压腔(MAC),并应用全景式MAC进行了高压下物质的中子衍射实验研究.结果表明,MAC是一种既能产生高的压力又具有大的高压样品室的装置,特别适合于高压下的中子衍射研究.

关键词 高压,碳化硅压砧,中子衍射

Moissanite anvil cells and neutron diffraction at high pressures

XU Ji-An¹ XIE Hong-Sen^{2,†} HOU Wei²

(1 1. Geophysical Laboratory Carnegie Institution of Washington, Washington, DC 20015-1305, USA)

(2 Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002, China)

Abstract An anvil cell made of single crystal moissanite has been successfully fabricated. The experimental results show that this kind of cell which can produce high pressures in a large volume is especially suitable for neutron diffraction studies.

Keywords high pressure, moissanite anvil, neutron diffraction

1 引言

最近的20多年来,高压实验技术的不断改进和新的实验装置的应用,促进了高压实验研究的长足进步^[1-9].其中,金刚石压腔(DAC)的使用和实验技术的发展已将高压研究的压力提升至兆巴级范围,并通过实验发现了物质的许多新现象和新特性^[4-9].目前,全世界使用最广泛的金刚石压腔是Mao-Bell压腔,图1为三种不同形式的Mao-Bell压腔.

然而,高压下金刚石压砧的形变却限制了压力范围的进一步扩大,同时,由于金刚石压腔的高压腔体较小,使得高压下的某些实验(比如中子衍射和核磁共振等实验)难以进行^[9].与此同时,虽然还有一些其他材料制作的压腔问世,但都没能在实验压力、高压腔体容积和对可见光和其他射线的透明程度等方面同时优于金刚石压腔,因而未能被广泛应用.比如,碳化钨压砧制作的压腔具有比金刚石压腔

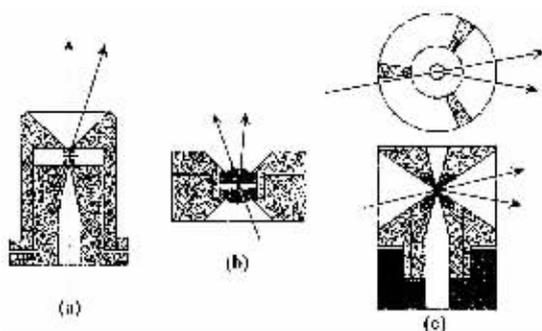


图1 三种Mao-Bell类型的压腔 (a)经典型 (b)对称型 (c)全景式(活塞的长度和直径的比例分别是2:1,1:2和1:1)

较大的样品室,但最大压力只有30GPa^[10].用烧结金刚石微晶压砧制作的压腔的最大实验压力达到了35—37GPa,但它们对可见光都不透明^[11].

* 国家自然科学基金(批准号:10299040,40574036)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2001CB711201)资助项目
2006-01-13收到

† 通讯联系人,Email: xiehongsen@sina.com

为此,近年来科学家们除了使用更大的金刚石晶体制作压砧外,还致力于寻找更廉价更好的超硬材料作为压砧,以便达到提升压力和扩大样品室容积的目的.比如,使用立方氧化锆和氧化铝(蓝宝石)单晶制作的压砧,其实验压力就分别达到了 16.7GPa 和 25.8GPa^[12-14].最近,人工合成的碳化硅单晶(SiC)的尺寸已经达到了宝石等级.最大的晶体的直径达到 5cm,厚度为 2.5cm^[15].这种碳化硅单晶具有极好的光学性能(对可见光有极好的透明度),其 Knoop 硬度达到 3000,而蓝宝石和立方氧化锆的 Knoop 硬度分别为 2000 和 1500.我们使用这种碳化硅单晶作为压砧材料,研制成功了碳化硅压腔,并应用于高压下物质的中子衍射实验研究.本文将有关情况和研究结果作一简要介绍.

2 碳化硅压腔的研制

碳化硅(SiC)也称为碳硅石,英文矿物名称为 moissanite.由于碳化硅在硬度、折光率等方面都与金刚石非常接近,大颗粒的碳化硅单晶也可作为宝石使用.已知碳化硅有 150 种结构类型,总体上分为 α -碳化硅(六方晶系)和 β -碳化硅(立方晶系)两大类. α -碳化硅又分为六方 α -碳化硅和菱形六方 α -碳化硅.目前生产的宝石级的碳化硅主要是六方 α -碳化硅.由于碳化硅晶体合成技术的进步,目前已经能生长出高质量和大颗粒的碳化硅单晶,从而为制作优质的大尺寸压砧(厘米级)提供了可能.在这种有利条件下,近两年来,我们成功地研制了多种不同尺寸的碳化硅压砧,其中最大的压砧达到了 1 英寸(1 英寸 = 2.54cm),这相当于 200 克拉金刚石才能达到的尺寸(图 2).在此基础上,我们制作出了碳化硅压腔(moissanite anvil cell 简称 MAC),并使用这种压腔装置进行了一些高压实验,比如高温高压下物质的弹性波速测量,中子衍射测量等.其最高压力范围达到了 52.1—58.6GPa.实验表明,MAC 是一种既能产生高的压力又具有大的高压样品室的实验装置^[1-3].

在研制 MAC 的过程中,我们设计了一种新的圆锥形切制法,制作出了圆锥形的碳化硅单晶压砧.这种圆锥形碳化硅压砧具有一个圆形底面,支撑它的底座一般使用碳化钨或立方氮化硼制作.碳化硅压砧被压入钢制的保护环中,以提高压砧的强度(图 3).过去制作金刚石压砧或其他宝石压砧时,均采用传统的 8 或 16 面的切制方法(简称多面法).为



图 2 各种碳化硅单晶压砧.为了比较,在最左边放置了金刚石压腔实验中最常用的 1/3 克拉的金刚石压砧,后面放置了一枚硬币

了比较圆锥形法与多面法制作的压砧在高压实验中的差别,我们进行了系统的实验研究.研究表明,圆锥形法制作的压砧在不使用保护环的情况下,自身的强度就几乎达到与传统方法制作压砧(都不加保护环)相同的强度.初步的实验结果是,压砧端面直径为 1.0mm 的 MAC 已能够实现的压力为 40GPa.

3 高压下物质的中子衍射实验研究

3.1 高压下单晶的合成和中子衍射实验

为了获得较高强度的衍射线,我们首先进行高压下单晶物质的中子衍射实验.该类衍射实验是在英国伦敦的 Rutherford Appleton National Laboratory 实验室中的 ISIS 的 SXD 射线源,以及美国的 Los Alamos 的 LANL(Los Alamos National Laboratory)的 LANSCE(Los Alamos Neutron Science Center)实验室的 SCD 射线源上完成的.我们用于中子衍射研究的 MAC 是一个全景式压腔(panoramic cell)【图 1(c)和图 4】.此压腔具有一个长的活塞圆筒构架,这种构架保证了校准的稳定性.在圆筒的赤道平面位置开有 3 个(或 2 个)窗口,每一个窗口赤道开角为 105°(或 165°),垂直方位开角为 68°.上述的窗口是作为穿过样品的衍射线出口.另外,压腔底部的窗口为 34°.还有 15°(或 30°)立柱将圆筒与端部相连.这种结构的压腔同时也适合安装金刚石压砧,最近就使用装有金刚石压砧的这种压腔进行了核共振非弹性 X 射线散射(NRIXS)测量,其实验压力达 153GPa^[16].在中子衍射实验中,我们使用了 1mm 直径的中子束和侧向衍射,并采用 Ti/Zr 合金(67.7mol% Ti, 32.3mole% Zr)作为垫圈.因为 Ti/Zr 合金在所有条件下都不发生中子衍射,所以能观察到清晰的背景.



图3 碳化硅压砧及其保护环 (1 为碳化硅压砧; 2 为钢环)

与金刚石压腔类似,在碳化硅压腔中,也能够进行单晶生长.在一个底面直径为2.0mm的MAC中,我们合成出了一个 $C_2(D_2O - D_2)$ 络合物单晶,对此单晶进行了高压下的中子衍射研究.图5是该单晶的显微照片,该单晶体积达到了 $0.4mm^3$.此后,我们在MAC样品室中放入了一个 $1.4mm^3$ 大小的金刚石晶体,在曝光后的30min之内,观察到了金刚石的(400)中子衍射峰.此外,我们还在样品室容积为 $0.56mm^3$ 的MAC中,在1.0GPa压力下,获得了DKDP(KD_2PO_4)单晶的中子衍射模式.

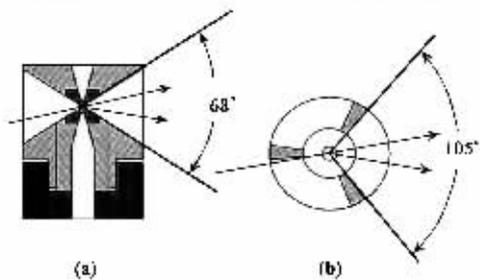
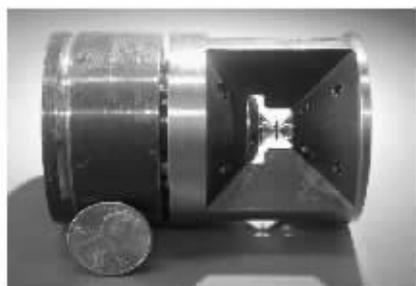


图4 宽通道全景 MAC.三个衍射窗口的全景式 MAC (a)垂直方位开角为 68° (b)窗口赤道开角为 105°

到目前为止,高压下单晶的中子衍射研究还缺乏完全适合自身使用的计算机软件.随着软件的改进,其测量结果的质量将会大大的提高.我们认为,软件中有待改进的步骤包括以下方面(1)开始的实验条件(2)对来自第一个压砧的衍射峰的搜索(如果搜索失败,归于1)(3)对来自第二个压砧的衍射峰的搜索(如果搜索失败,归于1)(4)计算出所有可能的来自压砧的衍射峰并设法消除它(5)搜索来自晶体样品的衍射峰的主要峰值,对其进行

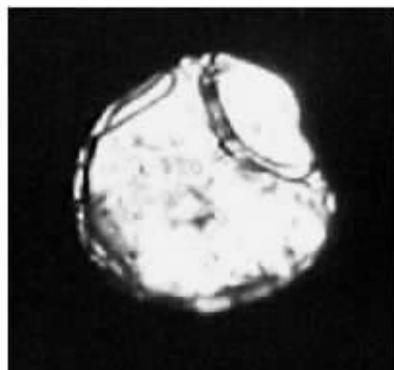


图5 用 MAC 在 1.4GPa 压力下生长出的 $0.4mm^3$ 的 $C_2(D_2O - D_2)$ 络合物单晶.样品右上角为过量的 D_2 流体

指数化,并测定晶体(或多个晶体)定向的方位值;(6)计算来自晶体样品的一切可能的衍射,并对所有的峰,甚至于非常微小的峰的强度进行积分(7)对衍射峰强度进行校正(8)确定晶体结构.对于上述最后两个步骤来说,还要考虑垫圈物质 Ti/Zr 的影响,Ti/Zr 虽然不发生中子衍射,但它们对中子有一定的吸收.平均来说,如果射线通过 1.0cm 厚的 Ti/Zr 垫圈,射线强度将下降 20%.如果一束衍射线全部通过 Ti/Zr 垫圈,而另一束衍射线部分通过 Ti/Zr 垫圈,其他部分通过压砧的话,情况将变得更为复杂.所记录的等价反射的强度可能与衍射方向完全不同.因此强度的校正必须考虑垫圈的形状.参照我们的改进建议,Gutmann 博士近年来在 ISIS 的 SXD 实验室的工作中,几乎实现了所有上述的 8 项建议^[21].

常温常压下,具有立方结构的 FeO 一般被认为是顺磁性物质.在很低温度下,如 185K 时,FeO 将转变为反铁磁性相.这个相变是 Shull 等在 1951 年发现的^[17],为此,他获得了 1995 年度的诺贝尔奖.在这个相变过程中,沿 FeO 的[111]方向出现小的形变,其晶体结构变为菱面体结构.同时,Fe 原子的磁矩沿[111]方向排齐. FeO 的高压 X 射线衍射表明,

在约 17GPa 压力下,也出现与上述类似的由立方体结构相转变为菱面体结构相的相变.科学家们预言,FeO 的高压菱面体结构相也是一个反铁磁性相,虽然目前还缺乏任何磁学方面的直接证据.

为了搞清楚上述问题,我们完成了一系列 FeO 单晶和粉末样品的中子衍射实验.首先,我们在法国的 Grenoble 的 ILL(Institute of Laue - Longevin or Institute Max von Laue - Paul Langevin)研究所的 VIVALDI(Very Intensified Vertical Axis Laue Diffraction)射线实验室,在 1GPa 压力下完成了 FeO 单晶的中子衍射测量.图 6 为 FeO 单晶的中子衍射模式.从图中看出,除大量来自碳化硅压砧的 Laue 斑点外,可以分辨出来自 FeO 晶体的 Laue 斑点(从不同方向获得的衍射图中,Laue 斑点总数大约为 30 个.其中来自 FeO 晶体的 Laue 斑为几乎完整的圆形,它们可以与来自碳化硅压砧的发生形变了 Laue 斑相区别).这个结果表明,通过 MAC 中的中子衍射测量,可进行 FeO 单晶的结构分析.

在进行 FeO 单晶的中子衍射的基础上,我们在美国的 LANL 的 HIPPO(High Pressure Preferred Orientation Diffraction)射线实验室着手进行 FeO 多晶的中子衍射实验.众所周知,到目前为止,世界上所有的中子源实验室中,高压中子多晶衍射都是由一种特殊的高压装置完成的,这种装置称为 Paris - Edinburgh 压腔(PE 压腔).这种压腔是由 Paris 大学和 Edinburgh 大学的物理系的科学家们研制的.这种高压装置样品室的最小容积为 5g 或 1cm³.这远比我们制作的 MAC 样品室的容积(1—10mm³)要大得多.然而,由于我们制作的 MAC 具有比 PE 压腔低得多的背景值,使我们确信使用我们制作的 MAC 也能够完成多晶物质的中子衍射.事实证明,我们的这个设想是正确的.我们在 HIPPO 进行了这项实验,所使用的 MAC 的样品室容积为 6.3mm³.样品室是由 2mm 厚的 T301 不锈钢垫片上打 2mm 直径的孔制成的.在进行一个小时的曝光后观察到了衍射模式.其后,我们又使用 1mm 厚的不锈钢片作为垫片,打 1.4mm 直径的孔作为样品室,也观察到了中子衍射模式.这样,使用我们制作的 MAC 进行高压下的多晶中子衍射,使高压样品室的容积由 1cm³ 降低至 1mm³,整整相差了三个量级.在 HIPPO 中子射线实验室,在压力达 25GPa 的粉末样品的中子衍射实验中,我们观察到 FeO 由立方体到菱面体的相变.但是我们没有观察到高压相的磁性峰,也没有观察到它特有的晶格图像.

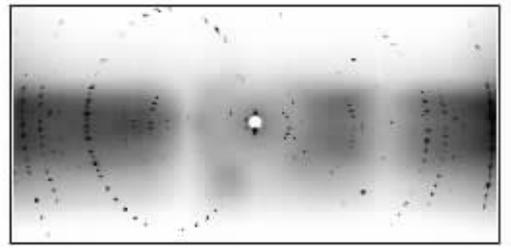


图 6 使用 MAC 在 VIVALDI, ILL 实验室获得的 1GPa 压力下 FeO 单晶的中子衍射模式(大多数 Laue 斑来自碳化硅压砧,少数几个圆形的 Laue 斑来自 FeO 单晶样品)

4 有关实验技术的改进

为了适应多种实验的需要,我们还进行了以下方面的技术改进.

4.1 B - W 压腔的设计和研制

为了实现更大容积的实验,中国科学院与华盛顿卡内基地球物理实验室联合设计并研制成功了一种新型的压腔,并命名为北京 - 华盛顿压腔(Beijing - Washington Cell),简称为 BW 压腔(图 7).设计这种压腔的基本思路是采用一系列弹簧垫圈施压,这与小型的 Mao - Bell 压腔类似.我们将前述的全景式压腔置入到 BW 压腔中,加压后,可用一个轮形旋钮将全景式压腔中的压力锁住(如图 7 顶部所示).在加压过程中,放在支撑底座上的全景式压腔发生形变.不久前,我们在 LANSCE 锁定了 5 吨的负载,使高压样品室压力达到了 20GPa,并成功进行了中子衍射实验.这个实验中使用的 BW 压腔内的压砧端面直径为 2mm.目前,BW 压腔能够锁定的负载最大为 30 吨. BW 压腔的研制成功,标志着又一新的高压中子衍射装置问世.与一般的 Mao - Bell 压腔不同的是,使用 BW 压腔,我们能够在进行任何压力测定之前,根据需要预先确定负载.例如,在前面的实验中,我们就通过分别锁住 3 吨和 5 吨的负载,使高压样品室能在长时间内保持住 12 GPa 和 20 GPa 的压力.另外,与 PE 压腔相比,BW 压腔的另一进步是它具有小的衍射开角,这是 PE 压腔不能达到的.

4.2 负载增加器

对于小于 5—10 吨的负载,我们采用了与全景式压腔类似但个体更大些的压腔作为负载增加器(如图 8 所示).在它的顶部有 8 个旋钮,旋动 8 个

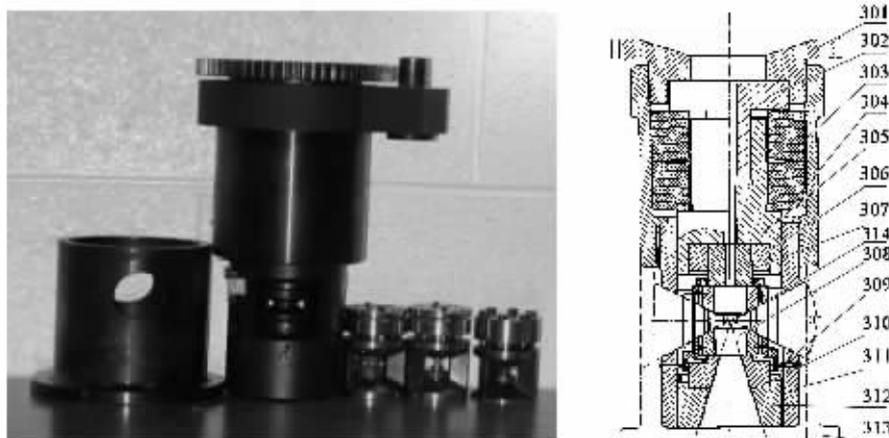


图7 BW 压腔 ,内部放入全景式压腔

旋钮加载 ,以达到均匀挤压我们置入的全景式压腔中样品的目的. 这种负载增加器已经被用于进行一系列高压下玻璃物质的 X 射线衍射研究.



图8 负载增加器

4.3 便携式红宝石测压系统

我们所进行的高压中子衍射实验 ,都是在异地的中子源实验室完成的. 这就需要将高压实验所需的一切设备自行携带进入中子源实验室. 为了携带方便 ,我们设计和研制出了一种轻便的红宝石测压系统. 这种红宝石测压系统以 532nm(65mW) 的固体激光器作为光源 ,与一个复合光缆的光导管相连. 复合光缆中有 7 根光纤 ,分别起到以下作用 : 在光缆的光导管的中心 ,一根光纤将激光输入 MAC 并将其中的红宝石激发出荧光 ,光导管周围的 6 根光纤将激发出的红宝石荧光信号输入到 CCD 光谱仪系统中 ,最后通过所获得的红宝石光谱确定出样品室的压力^[7](见图 9).

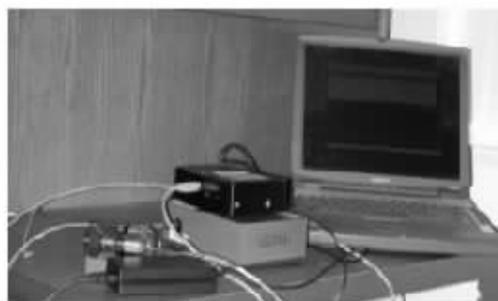


图9 便携式红宝石测压系统

4.4 立方氮化硼底座和立方氮化硼压砧的研制

硼(B)元素是一种很好的中子吸收剂 ,目前人工合成的立方氮化硼(cBN)已较多地供应市场. 我们购进了一些立方氮化硼(cBN) ,进行了立方氮化硼底座和立方氮化硼压砧的研制(图 10). 在一对压砧之中 ,一个压砧用 cBN 制作 ,这个 cBN 压砧能起到限制中子束的作用 ,从而使中子射线更容易校准. 此外 ,还将 cBN 用于制作一对压砧中上压砧底座. 在此 cBN 底座上打制小孔(直径为 1.4—2.0mm) ,这样就形成了一个好的 cBN 中子射线准直器 ,从而提高了实验中衍射线的质量. 此外 ,cBN 对于高能 X 射线几乎完全透明 ,使用 cBN 制作的底座也适合于进行样品的 X 射线衍射实验研究.

5 结束语

近年来的实践表明 ,由于人工合成碳化硅宝石具有高的硬度、极良好的光学质量、大的颗粒尺寸和比金刚石低的价格 ,已使人工合成碳化硅宝石成为了替代金刚石制作大样品室高压装置的最理想材料. 我们采用碳化硅宝石制作的碳化硅压砧已

