

文章编号: 1000-5773(2007)03-0332-05

0.1~3 000 MPa 下碳化硅顶砧拉曼光谱 作为压力计的研究^{*}

瞿清明, 郑海飞

(北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871;
北京大学地球与空间科学学院地球化学研究所, 北京 100871)

摘要: 利用 Mao-Bell 型水热金刚石压腔, 以 6H 型碳化硅晶体作为顶砧, 在常温下对碳化硅顶砧的不同点位进行拉曼光谱的原位测量, 探讨了在一定条件下利用碳化硅顶砧的 969 拉曼峰位移作为压力标定的可行性、所具有的优点及需要改进的方面, 并且得到了室温下的压力测量公式。

关键词: 高压; 碳化硅; 压腔; 拉曼光谱; 压力标定

中图分类号: O521.2; P578 **文献标识码:** A

1 引 言

高温高压实验无论是在材料科学还是在地球科学研究中都越来越显示出它的重要性^[1]。金刚石压腔实验技术已经使得人类可以在实验室中获得地核处的压力, 并对地球深部的认识也越来越深入。近年来, 各种新材料的人工合成技术也进一步发展了金刚石压腔实验技术, 特别是碳化硅的引入^[2], 不仅使研究费用降低, 而且由于其具有很多金刚石所没有的特性, 因而使其成为高压实验中的又一选择。

在高压实验中, 压力的标定一直以来都是该研究领域的重要问题之一, 目前已经有多种手段可以用于确定腔室中的压力^[3-6], 但这些方法均需要加入其它物质作为压力标定物, 如红宝石、石英等等, 其结果可能对实验的研究体系造成某种影响。本工作的实验目的则是探讨通过碳化硅顶砧自身拉曼谱峰的变化进行压力标定的可行性。

2 实验方法

采用如图 1(a) 和图 1(b) 所示的实验装置, 与 Mao-Bell 型水热金刚石压腔类似, 但是以 6H 型碳化硅晶体作为压砧, 压砧面为圆形, 直径为 1 mm。

由于水在常温下、1 100 MPa 左右即结冰成为冰 VI, 为了获得更大的静水压力值, 在实验中则采用甲醇、乙醇比为 4:1 的溶液作为传压介质; 利用红宝石的 R1 线进行压力标定。实验所用垫片为不锈钢片, 其厚度约为 0.8 mm, 初始时孔形状略微呈椭圆形(见图 2)。

实验采用英国原产的 Renishaw System 1000 型显微拉曼光谱仪进行原位测量, 激发光源为 Ar 离子激光, 发射功率为 50 mW, 波长为 514.5 nm, 狭缝宽 50 μ m, 镜头为 20 倍的长焦物镜。

实验步骤: 首先将传压介质及红宝石晶体装入压腔, 效果如图 2 所示。实验选取 3 个测量点, 如图 3 所示。每次加压后等待 3 min, 待体系稳定后再进行测量, 分别测量 3 个位置的碳化硅拉曼光谱及红

^{*} 收稿日期: 2006-09-20; 修回日期: 2007-01-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40173019, 10299040); 博士点基金资助项目(20030001053); 北京大学 2005-2006 年度校长基金

作者简介: 瞿清明(1985—), 男, 大学本科. E-mail: quqingming@hotmail.com

通讯作者: 郑海飞(1952—), 男, 博士, 教授, 主要从事实验地球化学研究. E-mail: hfzheng@pku.edu.cn

宝石的荧光谱峰(见图 4(a)和图 4(b)),直至发现碳化硅拉曼峰形状有明显变化后停止测量。



图 1(a) 金刚石压腔实物照片

Fig. 1(a) The photo of the diamond anvil cell

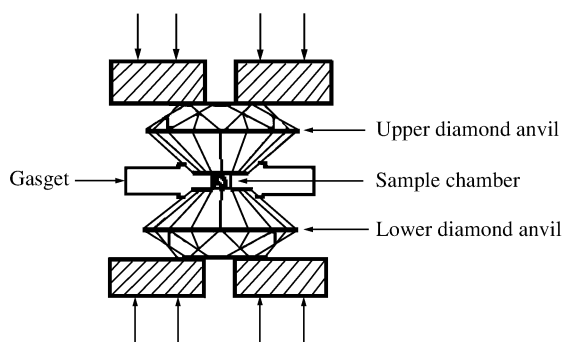


图 1(b) 金刚石压腔内部示意图

Fig. 1(b) The sketch map inside the diamond anvil cell

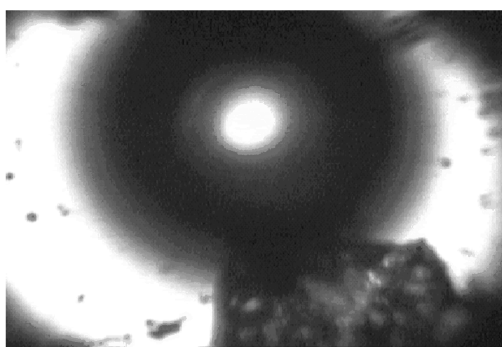


图 2 垫片孔初始形状(右下角为红宝石,中上部为气泡)

Fig. 2 The prime shape of the hole(The ruby is right below, the air bubble is up middle)

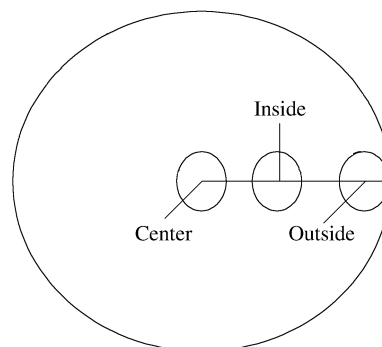


图 3 实验所测数据点示意图

Fig. 3 The stretch graph of measured positions

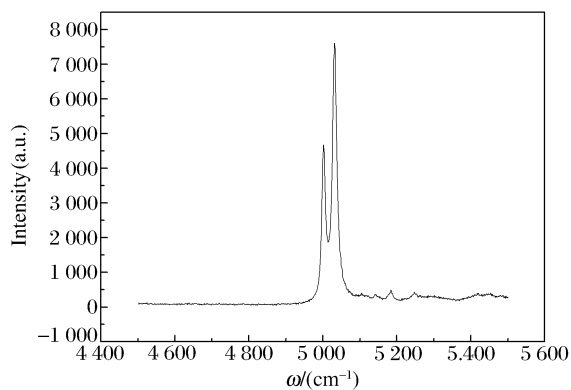


图 4(a) 常温常压下红宝石的 R1 和 R2 线

Fig. 4(a) The R1 and R2 lines of ruby under room pressure and temperature

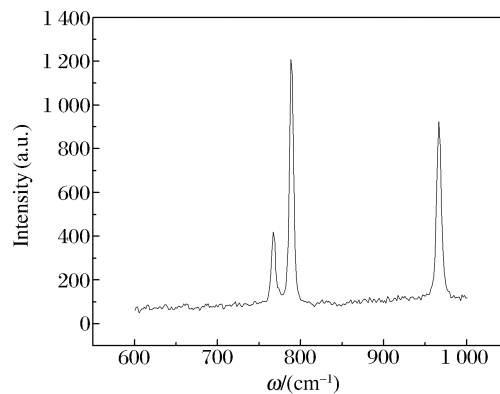


图 4(b) 常温常压下碳化硅的拉曼光谱

Fig. 4(b) The Raman peak of carborundum under room pressure and temperature

3 实验结果

红宝石及碳化硅拉曼峰随压力的变化如图 5(a)和图 5(b)所示。压腔内的压力由红宝石的 R1 线随压力的变化关系确定, Barnett 等人测得压力小于 3 GPa 时有关系 $p(\text{MPa}) = 2\,740\Delta\lambda$, 其中波长 λ 由波数 ω 换算得到

$$\lambda = 10^7 / (10^7 / \lambda_0 - \omega)$$

式中: λ_0 为激发光源的波长, λ 的单位为 nm; ω 为 R1 线的波数, 单位为 cm^{-1} 。

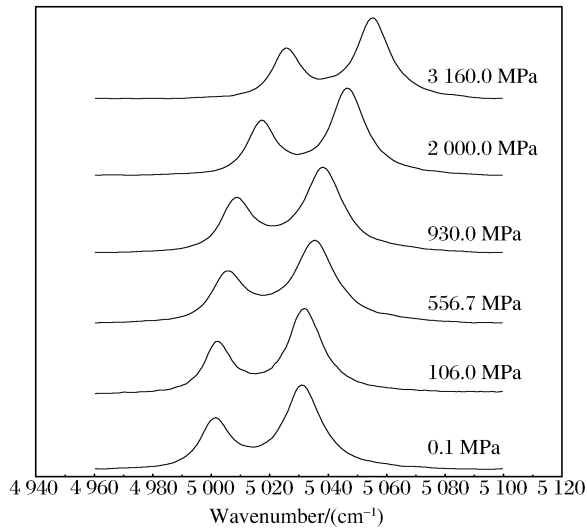


图 5(a) 红宝石 R1、R2 线随压力的变化

Fig. 5(a) The R1, R2 lines varies under different pressures

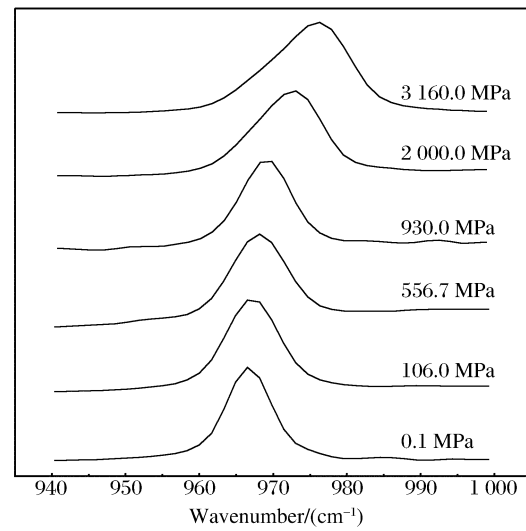


图 5(b) “Center”点碳化硅 969 峰随压力的变化

Fig. 5(b) The 969 cm^{-1} peak of carborundum varies under different pressures

由 3 个测试点分别得到了碳化硅 969 cm^{-1} 拉曼特征峰 (Liu 和 Vohra 1994) 随压力的变化, 如图 6(a)、图 6(b) 和图 6(c) 所示。

由 Origin 得到的拟合方程分别为

$$\text{“Center”点} \quad p = 2.9(\pm 16.8) + 378.2(\pm 4.4) \cdot \Delta\omega \quad (1)$$

$$\text{“Inside”点} \quad p = 13.3(\pm 15.5) + 376.9(\pm 4.1) \cdot \Delta\omega \quad (2)$$

$$\text{“Outside”点} \quad p = 7.1(\pm 16.6) + 368.7(\pm 4.2) \cdot \Delta\omega \quad (3)$$

式中: p 为压力, 单位为 MPa。由此可以明显看到, 中央附近的压力分布是足够均匀的, 若实验时能够保证始终测量中央的数据, 则完全可以利用公式 (1) 进行压力标定。

利用“Center”和“Inside”两个测试点的数据可以得到图 7, 线性拟合后得到方程 (4)

$$p = 8.2(\pm 11.3) + 377.6(\pm 3.0) \cdot \Delta\omega \quad (4)$$

直线回归高度显著, 相关系数为 0.998。拟合得出的均方误差为 ± 64.2 MPa, 相对以石英作为压力标定物具有同一数量级的准确度, 而且可以测量到更高的压力值。

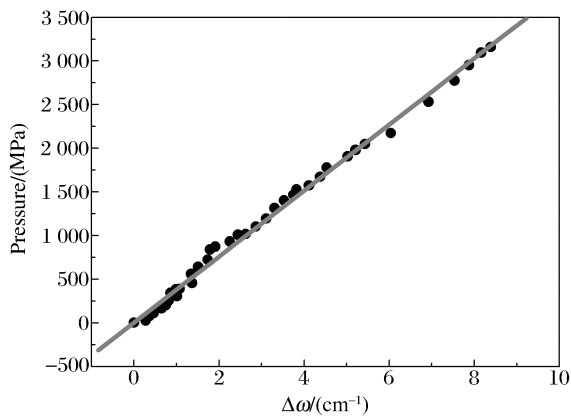


图 6(a) “Center”点 969 峰相对位移与压力的关系

Fig. 6(a) The relative displacements of 969 cm^{-1} peak of “Center” point under different pressures

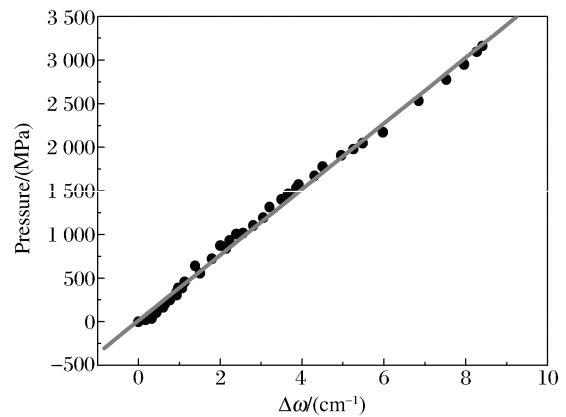


图 6(b) “Inside”点 969 峰相对位移与压力的关系

Fig. 6(b) The relative displacements of 969 cm^{-1} peak of “Inside” point under different pressures

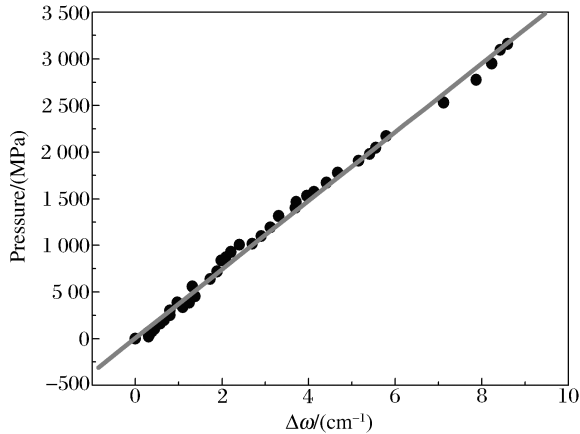


图 6(c) “Outside”点 969 峰相对位移与压力的关系

Fig. 6(c) The relative displacements of 969 cm^{-1} peak of “Outside” point under different pressures

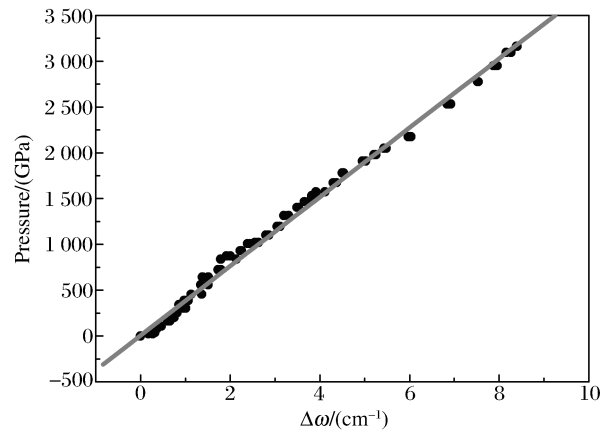


图 7 “Inside”及“Outside”两点峰相对位移与压力的关系

Fig. 7 The relative displacements of 969 cm^{-1} peak of “Outside” and “Inside” point under different pressures

4 讨论

根据 Liu 和 Vohra 的研究,6H 型碳化硅在 969 的 LO 型震动峰位置随压力的变化关系为

$$\omega_{\text{LO}} = 970.1 + 3.83p - 0.013p^2 \quad (5)$$

式中: p 的单位为 GPa,最大值为 95 GPa; ω_{LO} 的单位为 cm^{-1} 。由于使用仪器的不同,导致我们测得的初始拉曼峰位置与 969 并不相同,所以我们采用了 $\Delta\omega$,即相对初始位置的位移作为自变量。从他们的结果中也可以看出,在压力小于 3 GPa 时, $\Delta\omega$ 与 p 之间有很强的线性关系,与我们得出的结果是吻合的,斜率的差别在 0.02% 以内。

从方程(1)、方程(2)和方程(3)中可以看出,压力在压砧表面的不均匀分布现象是确实存在的,但是其影响并不会使压砧表面的压力产生足够大的差别,以至于破坏上述线性关系的成立。由于在实验开始和结束的时候,垫片孔的形状和大小均有一明显的变化,因此可以认为孔的大小和形状也不会破坏方程(4)的成立,这也可能是由峰形变化对拟合造成影响而导致的。

实验中还观察到,压力在 2 GPa 左右时,碳化硅的 969 峰出现一明显变化(图 5(a)),Liu 和 Vohra 并没有提及这一现象,压力再增大时将对拟合造成影响,因此本实验所得到的压力公式只适合于常温且压力小于 3 GPa 时使用。而且(5)式也显示在更高压力时这种线形关系将不复存在。

为了验证该公式的实用性,我们选取了以往实验中的一组利用石英作为压力标定物的数据,并且将实验纪录的碳化硅谱峰变化数据带入公式中进行计算,得到的压力值与石英标定的压力值进行对比,结果如图 8 所示。图中横坐标为石英压标计算所得压力值,纵坐标为碳化硅压标通过公式(4)计算所得压力值,拟合所得直线方程为

$$p_{\text{SiC}} = 1.02(\pm 0.02)p_{\text{SiO}} + 45.64(\pm 16.76) \quad (6)$$

即利用碳化硅作为压标与石英压标的计算值误差在 2% 左右,计算结果是比较可靠的。

利用碳化硅顶砧作为压力标定物有很明显的优点。首先是不用向压腔中加入其它的压力标定物,简化了实验步骤,且避免了压力标定物对实验体系可能造成的潜在影响。另一方面,碳化硅 969 拉曼

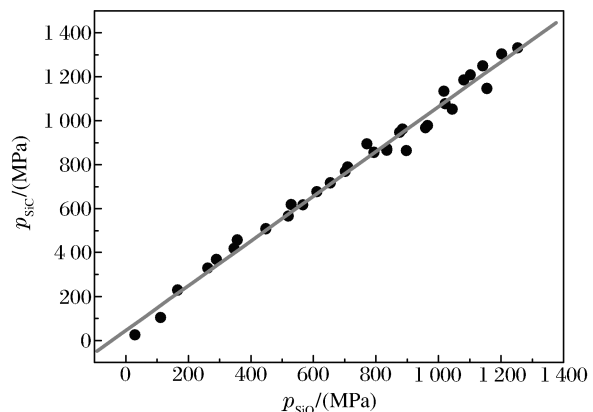


图 8 石英压标计算压力值相对碳化硅压标计算压力值拟合图

Fig. 8 The relationship of pressure values using quartz and carborundum senso

峰的强度极大,即使在有很强的红宝石荧光时仍可获得良好的谱峰数据,因此可以获得误差较小的压力数据。

5 结 论

(1) 利用碳化硅压腔本身作为压力标定物是可行的,前提条件是在进行拉曼光谱的原位测量时,需要每次均对准固定的小区域之内,而且较小的垫片孔会更为方便和准确。

(2) 在室温下碳化硅 969 拉曼峰随压力的变化公式为 $p(\text{MPa}) = 8.2(\pm 11.3) + 377.6(\pm 3.0) \cdot \Delta\omega$ 。

References:

- [1] Xie H S. Materials Science of the Earth's Interior [M]. Beijing: Science Press, 1997: 92-94, 145-155, 164-169. (in Chinese)
谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 92-94, 145-155, 164-169.
- [2] Duan T Y, Sun Q, Zheng H F. Applications of Moissanite Anvil Cell for Raman Spectroscopy under High-Temperature and High-Pressure [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(6): 902-905. (in Chinese)
段体玉, 孙 楠, 郑海飞. 碳硅石压腔在高温高压拉曼光谱研究中的应用 [J]. 光谱学和光谱分析, 2005, 25(6): 902-905.
- [3] Xu J A, Mao H K. Moissanite, a Window for High-Pressure Experiments [J]. Science, 2000, 290: 783-785.
- [4] Mao H K, Bell P M, Shaner J W, et al. Specific Volume Measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and Calibration of the Ruby R1 Fluorescence Pressure Gauge from 0.06 to 1 Mbar [J]. J Appl Phys, 1978, 49(6): 3276-3283.
- [5] Schmidt C, Ziemann M A. A Pressure Sensor for Hydrothermal Diamond-Anvil Cell Experiments at Elevated Temperatures [J]. American Mineralogist, 2000, 85: 1725-1734.
- [6] Qiu W, Veilislavjevic N, Baker P A, et al. Isotopically Pure ^{13}C Layer as a Stress Sensor in a Diamond Anvil Cell [J]. Appl Phys Lett, 2000, 84: 5308-5310.
- [7] Chijilke A D, Nellis W J, Soldatov A, et al. The Ruby Pressure Standard to 150 GPa [J]. J Appl Phys, 2005, 98: 114905(1)-114905(9).
- [8] Liu J, Vohra Y K. Raman Modes of 6H Polytype of Silicon Carbide to Ultrahigh Pressures: A Comparison with Silicon and Diamond [J]. Phys Rev Lett, 2000, 72: 4105-4108.
- [9] Barnett J D, Black S, Piermarini G J. An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond-Anvil Cell [J]. Rev Sci Instrum, 1973, 44: 1-9.

Research on Using Raman Spectra of Carborundum Anvil as Pressure Sensor at Pressure of 0.1~3 000 MPa

QU Qing-Ming, ZHENG Hai-Fei

(1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution,
Ministry of Education, Beijing 100871, China;

2. Graduate School of Geochemistry, School of Earth and Space Science,
Peking University, Beijing 100871, China;)

Abstract: The 6H carborundum anvil is used in the Mao-Bell hydrothermal diamond anvil cell, and the Raman spectra of different positions of the surface of the anvil under different pressures were measured. The pressures were calculated by using the R1 line of the ruby which was positioned in the cell. Then we discuss on the feasibility of using the 969 cm^{-1} Raman peak of the carborundum anvil for pressure measurement in certain conditions and the advantages and disadvantages of doing so. After that, we found the following formula for calculating pressures under room temperature, which can be used if one does not change the measurement point of the carborundum anvil.

Key words: high pressure; carborundum; anvil-cell; Raman spectrum; pressure measurement