

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

339. 39

**АЛМАЗНЫЕ НАКОВАЛЬНИ ОТКРЫВАЮТ НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ
В ФИЗИКЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ *)***С. Блок, Г. Пьермарини*

Алмазные наковальни в сочетании с точным методом измерения давления позволили расширить исследования во многих областях, включая электрические свойства материалов, радиоактивность, кристаллографию и спектроскопию.

Прогресс тех или иных областей науки может осуществляться либо революционным, драматическим образом, либо иметь характер медленного эволюционного развития, занимающего иногда несколько лет. Примером процесса второго типа явилось развитие метода алмазных наковален, который примерно за полтора десятилетия постепенно превратился из качественного в современный хорошо разработанный количественный метод исследования, позволяющий работать в области статических давлений во много сотен килобар.

За последние несколько лет количество исследований, проводимых с помощью алмазных наковален, быстро выросло, и мы не надеемся в статье такого рода охватить все аспекты этой темы. Однако мы упомянем все важные, на наш взгляд, особенности этого метода, включая новый способ измерения давления по флуоресценции рубина, современную спектроскопию с использованием лазеров и разработку способов получения гидростатических давлений до 104 кбар с помощью алмазных наковален. Отличительными чертами аппаратов высокого давления с алмазными наковальнями являются малые размеры и портативность, что облегчает их использование в сочетании с различной измерительной аппаратурой, а также исключительная ширина диапазона давлений (до мегабара) и температур (до 3000 °С). Метод алмазных наковален при соответствующем видоизменении конструкции может быть применен для решения самых разнообразных экспериментальных задач; это дает возможность исследователю использовать давление в качестве такой же легко управляемой физической переменной, какой до сих пор являлась температура, для расширения познаний об окружающем нас мире физических явлений.

Таблица дает читателю представление о масштабах давлений, встречающихся в природе. Из нее видно, в частности, что новый метод может

*) Block S., Piermarini G. The Diamond Cell Stimulates High-pressure Research.—Phys. Today, September 1976, v. 29, No. 9.—Перевод В. Н. Качинского. Стенли Блок является руководителем Отдела кристаллографии, Гаспер Пьермарини — сотрудник Национального Бюро стандартов, США.

© The American Institute of Physics, 1967.

© Перевод на русский язык,
Главная редакция физико-математической
литературы издательства «Наука»
«Успехи физических наук» 1979.

Величины давлений, встречающихся в природе

Давление кбар *)	Примеры
1	Самая глубокая часть океана — Марианнская впадина
10	Граница Мохоровичича, раздел кора — мантия
$1,37 \cdot 10^3$	Граница Вихерта — Гутенберга, раздел мантия — ядро
$3,64 \cdot 10^3$	Центр Земли
10^8	Центр Солнца

*) «Бар» и «килобар» являются принятыми в этой области науки единицами измерения давления; $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ н/м}^2$ (паскаль) $= 10^6 \text{ дин/см}^2 = 0,9869 \text{ атм} = 1,0197 \text{ кг/см}^2$. Стандартной международной единицей давления в системе СИ является паскаль, или ньютон на квадратный метр.

оказаться весьма важным для решения геофизических задач. Наши знания о явлениях, происходящих в глубинах Земли, базируются главным образом на наблюдениях, проводимых на поверхности или на небольшой глубине, а также на сейсмических данных. Теперь лабораторные исследования, позволяющие приоткрыть тайны земной мантии, представляются вполне осуществимыми.

НЕМНОГО ИСТОРИИ

Во времена пионерских работ П. Бриджмена (1909—1961) многих из современных экспериментальных методов еще не было, чувствительность других была столь низка, что для осуществления необходимых измерений приходилось использовать установки больших размеров. Сложность методов получения давлений в сочетании с трудностями проведения измерений приводили к тому, что число исследователей, работающих в этой области, было очень мало. Круг исследуемых задач был ограничен относительно легко измеряемыми свойствами, такими, как сжимаемость, электросопротивление, полиморфизм и PVT -соотношения.

Поскольку давление — это сила на единицу площади, очевидно, что очень высокие давления могут быть получены либо значительным увеличением действующей на образец силы, либо уменьшением его размеров. В 1959 г. в Национальном Бюро стандартов (НБС) был разработан аппарат высокого давления с алмазными наковальнями, в котором был реализован второй способ. Первоначально этот аппарат использовался для визуальных исследований прозрачности и для спектроскопии в инфракрасной области, по прошествии нескольких лет он был применен в рентгеноструктурных работах. Хотя давления, получавшиеся с помощью этого аппарата, были не очень велики, а надежного метода их измерения не существовало, простота проведения измерений при высоких давлениях с помощью алмазных наковален способствовала продолжению работ в НБС и в других лабораториях по усовершенствованию и расширению области применения этой методики.

Открытие в НБС в 1972 г. метода измерения давления по флуоресценции рубина дало наконец быстрый и удобный способ точного измерения давлений в аппаратах с алмазными наковальнями, а также позволило наметить пути достижения с их помощью сверхвысоких давлений. Последствия этих разработок весьма значительны: стали возможными регулярные исследования с применением широкого спектра экспериментальных

методик в огромном диапазоне статических давлений, измеряемых с недостижимой ранее точностью. Более того, от экспериментатора не требуется теперь знания сложной техники высоких давлений, и он может сосредоточить внимание на физической стороне эксперимента. На рис. 1 показана целиком одна из таких установок, предназначенная для визуального наблюдения явлений, происходящих в образце; она включает в себя оборудование для измерения давления.

В настоящей статье мы расскажем о методе получения высоких давлений с помощью алмазных наковален, опишем устройство соответствующих аппаратов и метод измерения давления по флуоресценции рубина. Мы опишем так же, как развитие конструкции аппаратов с алмазными наковальнями в конечном счете привело к получению давлений в несколько сотен килобар. Затем мы проследим, что же сделано в этой быстро расширяющейся области исследований, и рассмотрим некоторые новые многообещающие возможности.

АППАРАТ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ

Впервые алмазные наковальни были предложены в 1959 г. Ч. Вейром с сотрудниками в Национальном Бюро стандартов¹. Их прибор состоял из двух монокристаллических алмазов ювелирного качества, расположенных так же, как расположены наковальни в аппарате Бриджмена. Сжимающее усилие создавалось с помощью пружин и рычагов. Это устройство быстро стало популярным; различные варианты конструкции, разработанные в НБС и в других лабораториях, были использованы как уже в упомянутых исследованиях, так и в других областях, в частности для исследований фазовых переходов методом дебаевской рентгенографии. Однако стали выявляться и пределы применимости этого прибора. Аппарат с алмазными наковальнями во всех модификациях имел ограниченный диапазон давлений, не было удобного способа измерения давлений — оценки из расчета усилия на единицу площади были очень грубыми, в частности из-за неравномерного (примерно по параболическому закону) распределения давления между торцами наковален. Позднее точность определения давления была повышена добавлением в исследуемое вещество эталонного, например хлористого натрия, с известной зависимостью параметра решетки от давления. Однако этот рентгенографический метод измерения давлений требует до 300 часов для измерения давления в одной точке, что, очевидно, является большим недостатком метода.

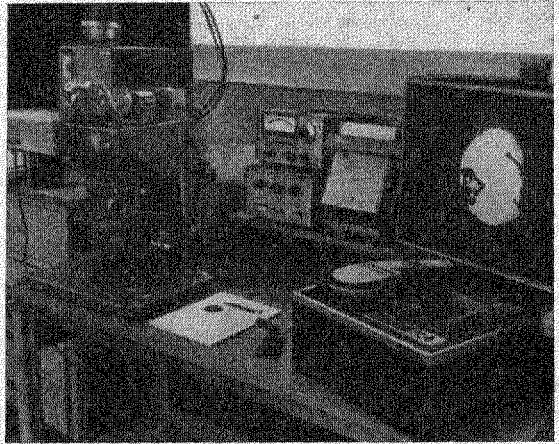


Рис. 1. Общий вид установки высокого давления в лаборатории авторов в Национальном Бюро стандартов.

На фотографии видны микроскоп, монохроматор, телевизионная камера, видеоманитфон и телевизионный монитор.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПО ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РУБИНА

В 1972 г. в НБС был разработан быстрый, удобный и простой метод измерения давлений, основанный на зависимости положения узкой линии флуоресценции рубина R_1 от давления¹. Хотя с этой целью было исследовано несколько флуоресцирующих материалов: Al_2O_3 (0,5% Cr), $YtAlO_3$ (0,2% Cr), иттрий-алюминиевый гранат с 0,4% Cr и другие, рубин, по-видимому, является наиболее подходящим материалом благодаря большой интенсивности флуоресценции на единицу объема, приемлемой степени сдвига линии с давлением (0,36 Å/кбар) и относительной узости линии (7,5 Å). Недостатки рубина как датчика давления, следующие: расщепление линии люминесценции на дублет R_1 и R_2 (6942 и 6928 Å), значительный температурный коэффициент (0,068 Å/°C) того же знака, что и коэффициент по давлению, и уширение линий с температурой, приводящее к перекрытию R_1 - и R_2 -линий при повышении температуры. При температурах выше 200 °C можно пользоваться слившейся линией, но с меньшей точностью. Ситуацию облегчает тот факт, что изменения положения линий с температурой и давлением оказались в первом приближении линейными и аддитивными в области до 300 °C и 30 кбар.

Интересно, что хотя поведение сжимаемости и теплового расширения рубина не отличается от нормы, знаки изменения положения линии флуоресценции с температурой и давлением неожиданно оказались одинаковыми — в красную сторону спектра. Теоретического объяснения этих сдвигов нет. Простые соображения, основанные на теории кристаллического поля, предсказывают положительную зависимость энергии оптического перехода от давления, т. е. сдвиг линии в голубую сторону спектра при повышении давления. По-видимому, динамические эффекты, вызываемые перекрытием волновых функций, оказываются значительно более существенными, чем статические эффекты, связанные с изменением постоянной решетки. В сущности, это означает, что увеличение экранировки при эффективном уменьшении постоянной решетки с ростом давления изменяет параметры, описывающие состояние иона в модели кристаллического поля; в частности, мы имеем в виду параметры Ракá B и C . Почему эти параметры меняются линейно, как это следует из эксперимента, до сих пор остается загадкой.

Ширина линии дает также полезную информацию о степени гидростатичности, поскольку в гидростатических условиях с ростом давления линии несколько сужаются, но, как только давление становится негидростатическим, неоднородные напряжения в рубине приводят к значительному расширению линий. С ростом неоднородности линии R_1 и R_2 могут в конце концов слиться¹.

Хотя первоначально оптическая методика измерения давления была разработана для аппаратов с алмазными наковальнями, следует отметить, что этот метод может быть применен при работе с любыми камерами высокого давления, имеющими оптические окна. Г. Дрикамер сообщил нам, что в его группе в Иллинойском университете недавно перешли к измерению давления в камерах для оптических исследований по сдвигу R -линий в рубине из-за удобства и повышенной точности измерения давления с помощью спектроскопа.

Использование этой методики измерения давления позволило лучше разобраться в работе самих аппаратов с алмазными наковальнями и определить параметры конструкций, существенные для получения сверхвысоких давлений в аппаратах такого типа¹. На рис. 2, а показан схематический разрез аппарата для получения сверхвысоких давлений; сами

наковальни показаны в большом масштабе на рис. 2, б. Как и в исходном аппарате Вейра, два монокристаллических алмаза ювелирного качества образуют пару прижимаемых друг к другу наковален. Кулеты двух бриллиантов срезаны и полученные поверхности отполированы. Между этими плоскостями сжимается исследуемое вещество. Усилие, создаваемое с помощью простого винта и стопки пружинных шайб с известной упругостью, передается на наковальни таким же рычажным устройством, как и в первых аппаратах. Для изменения величины предельного усилия и зависимости усилия от поворота винта шайбы можно комбинировать,

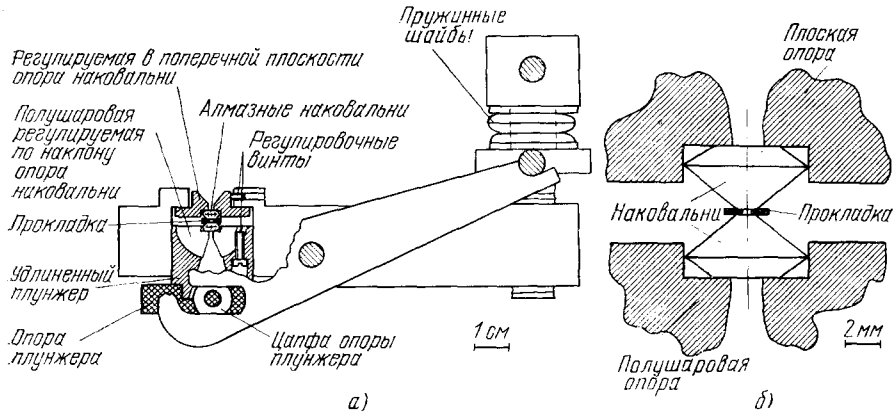


Рис. 2. Пресс с алмазными наковальнями для получения сверхвысоких давлений. На поперечном разрезе прессы (а) видны опоры наковален, устройство юстировки, система рычагов и винт с пружинами Бельвиля. На рис. б) показаны алмазные наковальни с зажатой между ними прокладкой, в отверстии которой расположен образец. Пресс разработан в Национальном Бюро стандартов.

располагая их последовательно или параллельно. Поскольку площадь, к которой прилагаются усилия, составляет примерно $0,75 \text{ мм}^2$, можно получать очень большие давления при весьма умеренных нагрузках. Прочность на сжатие и твердость алмаза очень высоки, поэтому наковальни могут без разрушения выдержать требуемые нагрузки.

Хотя метод сжатия порошкообразных образцов между двумя плоскостями позволяет получать давления до 350 кбар , в образце возникают при этом большие градиенты давления — давление меняется от одной атмосферы на краю плоскости до максимального в центре^{1,2}. Распределение давления при этом следует примерно параболическому закону. Наличие больших напряжений сдвига всегда делает в значительной степени сомнительной интерпретацию результатов измерений. Однако наличие больших осевых напряжений в образце позволило определить жесткость и прочность материалов в зависимости от давления. Эти свойства могут быть определены по степени эллиптичности дифракционных колец, возникающих при прохождении рентгеновских лучей в направлении, перпендикулярном к оси наковален³. Для того чтобы устранить затруднения, связанные с негидростатичностью, Ван-Валкенбургом в НБС была разработана методика работы в гидростатических условиях с помещением образцов в заполненное жидкостью пространство¹. Жидкость удерживается между торцами наковален с помощью небольшой металлической прокладки с отверстием диаметром примерно $0,25 \text{ мм}$, показанной на рис. 2, б; толщина прокладки $0,1 \text{ мм}$. В НБС были подобраны жидкости, способные обеспечить гидростатические условия до давлений 104 кбар .

ПОЛУЧЕНИЕ ДАВЛЕНИЙ ДО 1 Мбар

Для получения сверхвысоких давлений аппарат с алмазными наковальнями должен удовлетворять следующим условиям. Во-первых, должна быть предусмотрена возможность точно регулировать наклон торцов наковален и их положение относительно друг друга. Во-вторых, эта регулировка должна сохраняться при нагрузках, необходимых для получения сверхвысоких давлений. В-третьих, в наковальнях должно быть возможно меньше центров напряжений, связанных с поверхностными неоднородностями. В описываемой конструкции удалось удовлетворить всем этим требованиям. При этом несущественно, каким способом создаются усилия — пружинами, гидравлическими цилиндрами или как-либо еще. Мы предпочитаем использовать нагружаемый пружиной рычаг; такое устройство удобно при установке образцов в аппарат и позволяет плавно изменять усилия в широких пределах.

Требование сохранения юстировки наковален при приложении нагрузки предъявляет определенные требования к конструкции аппарата. Корпус аппарата должен противостоять нарушающим юстировку изгибам и поэтому его следует изготавливать из достаточно жесткого материала. Мы использовали для этого закаленную до твердости 55 по Роквеллу легированную сталь. Опора под основание алмазной наковальни должна быть очень твердой во избежание деформации, которая могла бы привести к нарушению юстировки под нагрузкой. Материалами для этой детали могут служить твердые сплавы или твердые материалы наподобие карбида бора или карбида вольфрама; между опорой и наковальней помещается прокладка из тонкой никелевой фольги. С той же целью длина плунжера, на котором установлена одна из наковален, была увеличена по сравнению с более ранними конструкциями.

При обеспечении требования сохранения взаимного положения наковален в процессе эксперимента выбор материала корпуса аппарата в значительной степени произволен. Очевидно, что при исследовании магнитных свойств корпус должен быть изготовлен из немагнитного материала, например из бериллиевой бронзы. Для проведения исследований при высоких температурах в хорошо контролируемых условиях корпус аппарата может быть изготовлен из высокопрочного жаростойкого материала типа сплава Waspalloy. Нагреватель можно разместить вокруг наковален.

Описанный аппарат для получения сверхвысоких давлений длиной около 12 см уместается на ладони. Для определения давления требуется очень маленький осколок рубина, объем которого составляет всего 1% общего объема образца. Таким образом, наличие рубинового «датчика» совсем не сказывается, или сказывается очень мало на измерениях других величин. Для измерения сдвига линии может быть использован любой подходящий спектрометр с линейной дисперсией не хуже 8 Å/мм; такая дисперсия позволяет измерять давление с точностью $\pm 0,5$ кбар.

Показанная на рис. 1 система состоит из штатива с тремя степенями свободы, на котором монтируется аппарат высокого давления, поляризационного микроскопа, и 1/4-метрового монохроматора с решеткой типа эшелле; с целью увеличения точности измерения длины волны используется 8-й дифракционный порядок. Для возбуждения люминесценции рубина в нашей установке применяется ртутная дуговая лампа. В более современной аппаратуре для этой цели применяются лазеры различных типов. В установке имеется также высокочувствительная телевизионная камера с кремниевой диодной мишенью, позволяющей вести наблюдения в области длин волн до 1,1 мкм: в результате непосредственно на экране

телевизионного монитора можно наблюдать переходы полупроводник — металл в таких материалах, как фосфид галлия и кремний. Изображение может быть записано на видеоманитофоне.

Для того чтобы значения давления в области сверхвысоких давлений имели смысл, нужно установить шкалу давлений. В настоящее время наилучшей шкалой в области давлений выше 300 кбар представляется шкала, основанная на сдвиге R -линии рубина (при условии возможности проведения оптических измерений). В серии работ сдвиг линии под действием давления был определен сначала по точкам затвердевания ряда чистых жидкостей в области не очень высоких давлений до 30 кбар; при давлениях до 291 кбар калибровка проводилась по значениям параметра решетки хлористого натрия в соответствии с уравнением состояния этого вещества, предложенным Д. Деккером⁴ (рис. 3). При давлении 291 кбар NaCl переходит в новую фазу со структурой CsCl (переход $B_1 - B_2$) и хорошо определенная шкала давлений в этой точке кончается. Величина, обратная сдвигу линии R под давлением, $dP/d\lambda$, равна 2,74 кбар/Å, зависимость является линейной, поскольку коэффициент при квадратичном члене не отличается заметным образом от нуля.

РЕПЕРНЫЕ ТОЧКИ

Одним из наиболее обычных видов измерений, проводимых при сверхвысоких давлениях, является измерение электросопротивления. Поэтому для установления шкалы по реперным точкам был использован ряд фазовых переходов с изменением электросопротивления на несколько порядков, обычно ассоциируемых с переходом в металлическое состояние⁵. К сожалению, переход $B_1 - B_2$ в хлористом натрии сопровождается слишком малым изменением электросопротивления для того, чтобы его можно было использовать для установления одной из точек такой шкалы.

Вслед за завершением работ по калибровке шкалы по рубину мы предприняли опыты по определению параметров переходов полупроводник — металл в ряде материалов. Исследуя поглощение света под давлением, мы наблюдали появление непрозрачной фазы, соответствующей металлическому состоянию. Такой переход иллюстрируется на примере монокристалла сульфида цинка серией фотографий на рис. 4. На рис. 5 представлен график, позволяющий сравнить установленную нами в 1975 г. «рубиновую» шкалу со шкалой, существовавшей ранее. Как видно из

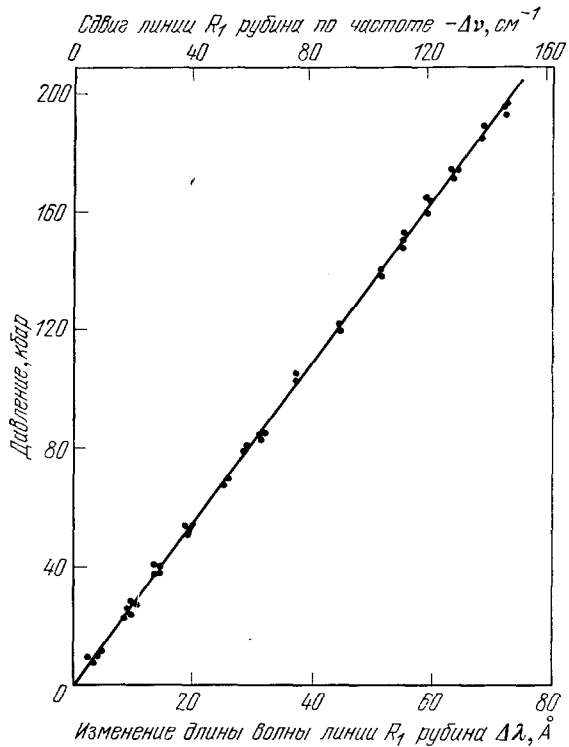


Рис. 3. Калибровочная прямая для определения давления по сдвигу линии флуоресценции рубина R_1 при температуре 25°C.

По горизонтали отложены изменение длины волны (в Å) и частоты (в см^{-1}); начальная длина волны R_1 линии 6942 Å.

рисунка, развитие исследований привело к пересмотру шкалы реперных точек в сторону понижения давлений в несколько раз.

К настоящему моменту наивысшее давление среди принятых реперных точек с изменением электросопротивления приписывается переходу в фосфиде галлия. В более ранних работах давление этого перехода оценивалось величиной порядка 0,5 Мбар. Однако в нескольких последующих работах, выполненных независимо, были подтверждены наши результаты для этого вещества, представленные на рис. 5. Ф. Банди оценивает давление этого перехода, определенного по электрическим измерениям, величиной 230—240 кбар⁶. В его работе в аппарате для измерения электросопротивления были использованы наковальни Бриджмена из плотного

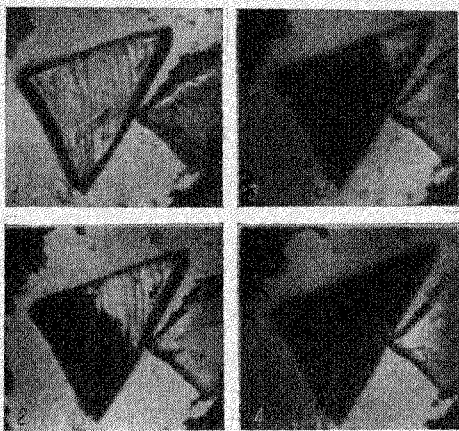


Рис. 4. При давлении 150 кбар в установке с алмазными наковальнями монокристалл сульфида цинка постепенно переходит в непрозрачную фазу, обладающую хорошей электропроводностью. Расположенный рядом объект — кристалл рубина, который используется в качестве датчика давления. Передающая давление жидкость заключена внутри отверстия в прокладке из инокселя толщиной 0,5 мм.

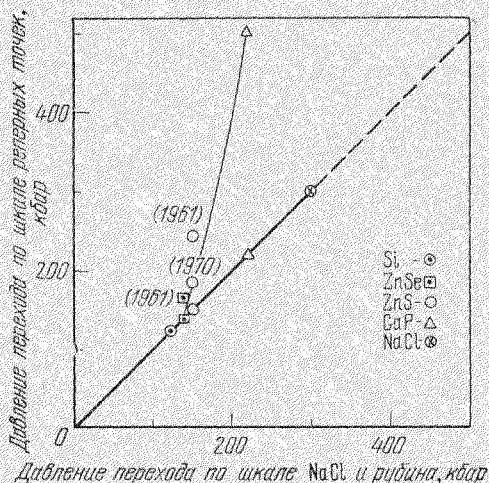


Рис. 5. Давления фазовых переходов в различных материалах.

Для сравнения с шкалой, установленной по флуоресценции рубина и по уравнению состояния NaCl приведены давления переходов по шкалам 1961 и 1970 гг.

поликристаллического алмазного материала; давления, достигнутые в этом приборе, оценены по переходу в EuO величиной 400 кбар. Поскольку алмазные наконечники не проводят, Банди использовал систему прокладок, в которой золотые электроды контактируют с образцом. К. Хоумен также исследовал параметры перехода в GaP по электросопротивлению с помощью наковален Бриджмена, снабженных переменной боковой поддержкой, и оценивает давление перехода в 220 кбар⁷.

При выборе материалов для шкалы с реперными точками следует учитывать их химическую и физическую природу. Например, А. Джайраман, выполнивший много важных работ с алмазными наковальнями и достигший давления 400 кбар в системе без прокладок, сообщает о наличии в EuO двух переходов, одного при давлении 300 кбар, другого в районе 400 кбар⁸. Очевидно, этот материал следует считать вероятным кандидатом на применение для получения реперной точки в области 300—400 кбар. Однако имеются указания на отклонения состава EuO от стехиометрического в широких пределах при изменении количества примесей⁹, что влияет на величину давления перехода и делает эту точку нена-

дежной. Существует общая договоренность, что переход $B_1 - B_2$ в NaCl происходит при давлении 291 кбар, и хотя он плохо обнаруживается по изменению сопротивления, создается впечатление, что эта точка к настоящему времени является самой надежной. Хорошим кандидатом для определения реперной точки в области выше 300 кбар является фосфид бора, у которого предполагается переход в металлическое состояние в районе 400 кбар. Ни Банди, ни мы не обнаружили этот предсказываемый переход. Банди проводил электрические измерения с наковальнями Бриджмена, наконечники которых были изготовлены из синтетического поликристаллического алмазного материала, до давлений 400 кбар, а мы проводили визуальные наблюдения над монокристаллом фосфида бора в аппарате с алмазными наковальнями до давлений 575 кбар. Таким образом, к настоящему моменту наиболее надежная реперная точка с большим изменением сопротивления — это переход в фосфиде галлия при давлении около 220 кбар.

ГИПОТЕЗА ЛИНЕЙНОСТИ

В настоящее время мы полагаемся на линейную экстраполяцию зависимости положения R_1 -линии от давления в область сверхвысоких давлений. Когда удастся установить более точные уравнения состояния каких-либо новых прозрачных и не испытывающих фазовых переходов материалов, мы будем иметь более надежный способ проверки линейности этой зависимости в области более высоких давлений. Удобным материалом такого рода нам представляется окись магния.

Мао и Белл сообщают о получении давлений до 1 Мбар, основываясь на предположении о сохранении линейности сдвига линии люминесценции рубина в этих условиях¹⁰. Их аппарат с алмазными наковальнями основан, в принципе, на конструкции НБС, но имеет некоторые видоизменения. Небольшой кристаллик рубина при сжатии между двумя наковальнями вдавливается в тонкую металлическую фольгу. Люминесценция R_1 -линии возбуждается светом лазера с той же стороны, с которой производится наблюдение; величина сдвига составляет 370 Å. Если предположить, что в этой области давлений линейность сдвига линии R_1 сохраняется, то такой сдвиг соответствует давлению 1,02 Мбар, наибольшему из полученных с помощью алмазных наковален.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

До самого недавнего времени электрические измерения с использованием алмазных наковален не проводились. Мао и Белл разработали методику измерения сопротивления и оценки удельного сопротивления в системе без прокладок; позднее мы разработали метод измерения электросопротивления при работе с алмазными наковальнями с использованием прокладки. Применение прокладки дает два преимущества. Во-первых, можно проводить измерения в гидростатических условиях; при использовании смеси метанол-этанол область гидростатических давлений достигает 104 кбар. Другое преимущество состоит в том, что прокладка, работающая в качестве поддерживающего кольца, позволяет достичь максимальных давлений. На рис. 6 показано устройство сложной прокладки, которую мы разработали совместно с Д. Форманом для проведения электрических измерений в аппарате с алмазными наковальнями. Электрическая цепь составлена из металлической прокладки, изолированной слоем керамики, очень тонкой вольфрамовой проволоочки, уложенной поперек отвер-

стия в прокладке, и образца, контактирующего с проволочкой и с прокладкой. Используя описанную технику, мы провели исследования переходов полупроводник — металл и обнаружили, что наблюдаемое резкое изменение оптического поглощения коррелирует, как и ожидалось, с изменением электросопротивления на несколько порядков при тех же давлениях. В аппарате с алмазными наковальнями электрические и оптические измерения можно проводить одновременно.

Использование аппарата высокого давления с алмазными наковальнями в исследованиях сверхпроводимости обещает дать значительные результаты. Из 39 известных сверхпроводящих элементов примерно у одной трети сверхпроводимость возникает при повышенных давлениях. У переходных металлов повышение давления может либо повышать, либо пони-

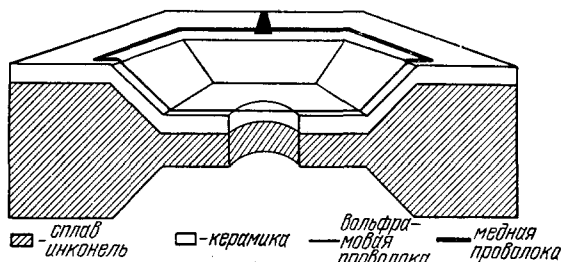


Рис. 6.

Образец помещается внутри прокладки из бериллиевой бронзы, а магнитный момент, возникающий из-за эффекта Мейсснера, измеряется с помощью магнитометра со сверхпроводящим квантовым интерференционным устройством. Для определения давления используется экстраполяция зависимости температуры сверхпроводящего перехода от давления, измеренная при небольших давлениях. Д. Габстер и А. Вебб использовали это оборудование для исследования температуры сверхпроводящего перехода в алюминии при давлениях до 62 кбар¹². При этом давлении температура перехода снижалась до 0,075° от 1,8 °К при атмосферном давлении.

Рассмотрим верхнюю границу температурного диапазона при работе с алмазными наковальнями. Мы исследовали серу при температурах до 800 °С, стабилизируя температуру с точностью до $\pm 2^\circ$. При этой температуре под давлением сера становится непрозрачной¹. Самые высокие температуры при работе с алмазными наковальнями были получены Мингом и Бассетом при использовании лазерного нагрева¹³. С помощью импульсного рубинового лазера они получали температуры до 3000 °С, а с помощью лазера на иттрий-алюминиевом гранате оказалось возможным поддерживать температуру на уровне 2000 °С. Воздействуя импульсным рубиновым лазером при давлении 200 кбар на частички графита, взвешенные в хлористом натрии, этим авторам удалось перевести графит в алмаз. При исследованиях прямого перехода графита в алмаз Банди использовал малый вариант аппарата «белт», а нагрев образца производился разрядом конденсаторов через образец¹⁴; Банди оценивает значение температуры, необходимой для перехода, в 3000 °С. Эта оценка согласуется с данными Минга и Бассета. В лаборатории, возглавляемой Бассетом, очень активно ведутся работы по разработке и применению аппаратов высокого давления с алмазными наковальнями еще меньших размеров. На начальных этапах прокладки не применялись с целью получения возможно более высоких давлений; Бассет оценивает максимальное давление, достижимое в системе без прокладки, величиной 350 кбар². При более высоких давле-

жать температуру сверхпроводящего перехода, в случае непереходных металлов температура перехода, по-видимому, понижается с повышением давления. В Военно-морской исследовательской лаборатории разработан аппарат высокого давления с алмазными наковальнями, позволяющий работать при низких температурах до 0,03 °К при давлении до 100 кбар¹¹.

ниях, по его мнению, упругая деформация наковален очень сильно снижает эффективность аппарата. Мы обнаружили, с другой стороны, что одним из главных условий достижения более высоких давлений является использование прокладки между наковальнями.

РАДИОАКТИВНОСТЬ

В 1973 г. группа исследователей из Рочестерского университета сообщила о зависимости постоянной радиоактивного распада Be^7 от давления¹⁵. В 1947 г. Сегре и Додель высказали предположение, что постоянные распада радиоактивных ядер с захватом электрона будут меняться с изменением электронной плотности вблизи ядра; очевидным методом изменения электронной плотности является изменение давления в образце. К. Бейнбридж наблюдал изменение скорости распада Te^{99} при измерениях до и после воздействия давления 400 *кбар*. В. Гогарти использовал подобный метод для измерения влияния давления на скорости распада Be^7 и Ba^{131} . В. Хенсли, В. Бассет и Дж. Хейзенга смогли измерить постоянную распада Be^7 непосредственно под давлением в 270 *кбар*, используя алмазные наковальни. Ядро Be^7 превращается в Li^7 за счет превращения протона в нейтрон при захвате электрона. Оказалось, что величина $(\lambda - \lambda_0)/\lambda$ почти линейно зависит от давления, и удалось оценить возрастание постоянной распада с ростом давления в Be^7O по значениям волновых функций для свободного атома бериллия. Изменение скорости радиоактивного распада может служить методом измерения давления в системах, не имеющих оптических окон. Эффект должен быть линейным, а излучение достаточно жестким, чтобы проникнуть сквозь камеру высокого давления.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Малый атомный вес углерода и вследствие этого прозрачность алмаза для рентгеновского излучения позволили применить аппарат с алмазными наковальнями для получения дебаеграмм вскоре после его создания^{1,2}. Позднее, с 1965 по 1968 г. группа в НБС разработала метод исследования монокристаллов прецессионным методом; корпус аппарата был изготовлен из бериллия. Первым кристаллом, структура которого была определена непосредственно под давлением с использованием монокристаллических образцов, был бензол II. Бензол II является фазой, стабильной при давлениях свыше 12 *кбар*. Он может быть выращен либо из твердого бензола I при комнатной температуре и давлении 12 *кбар*, когда он неизменно растет в виде двойников, либо из жидкости при температуре 310 °C и давлении 25 *кбар*, когда образуются монокристаллы хорошего качества, пригодные для рентгеновских исследований. За этой структурной работой вскоре последовали подобные исследования стабильных при высоких давлениях фаз Ca II , Cs II , $\text{CCl}_4 \text{ III}$, KNO_3 и некоторых других кристаллов. Позднее другими авторами были разработаны аппараты с алмазными наковальнями меньшего размера, что позволило использовать их непосредственно на стандартном рентгеновском оборудовании для исследования монокристаллов^{16,17}. Съемка может производиться по Бонду (дифрагировавшие пучки регистрируются с обеих сторон от места их возникновения для устранения ошибки определения положения), что позволяет очень точно определять параметры решетки. Мы использовали эту методику для определения анизотропной сжимаемости α -азиды свинца и кремния¹⁸. Результаты показывают, что $\Delta V/V_0$ можно измерить со средним квадратичным отклонением $4 \cdot 10^{-5}$. Эта ошибка пренебрежимо мала по сравнению

с неточностью определения давления, равной 2,5% при 20 кбар. Абсолютная точность методики обычно определяется совершенством кристалла и стабильностью условий съемки. Для большинства кристаллов неопределенность значений линейной сжимаемости составляет не более 10%.

СПЕКТРОСКОПИЯ

Благодаря относительно низкой стоимости, способности развивать большие давления, малости размеров и легкости приспособления к существующим спектрофотометрам аппарат с алмазными наковальнями быстро нашел применение в спектроскопических измерениях. В НБС аппарат с алмазными наковальнями был первоначально задуман для исследования влияния давления на инфракрасные спектры неорганических материалов. Успех в этой области немедленно вызвал интерес в других лабораториях¹⁹. Группа под руководством Дж. Ферраро в Аргоннской Национальной лаборатории быстро освоила этот метод и расширила область его применения в дальнюю инфракрасную область для исследования колебаний решетки. Успешные исследования в области инфракрасной спектроскопии и рамановского рассеяния были проведены в Мэрилендском университете под руководством Э. Липпинкотта. Важные достижения в области исследования инфракрасных спектров жидкостей с помощью алмазных наковален с прокладкой принадлежат также Дж. Врэшу и Р. Джэкобсену из Института им. Бателла.

Измерения поглощения в инфракрасной области с применением алмазных наковален требуют использования конденсорной системы с внеосевым эллипсоидом и алмазов, прозрачных в нужной области спектра. Хотя алмазы прозрачны более или менее во всем спектре электромагнитных колебаний, разные типы их отличаются по коэффициенту поглощения в некоторых областях спектра. В качестве наковален для исследований в инфракрасной области всегда используются алмазы II типа, поскольку они обладают единственной полосой сильного поглощения в области частот 1800—2600 см⁻¹.

До недавнего времени большая часть спектроскопических исследований с алмазными наковальнями проводилась в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах. Образец обычно помещался между наковальнями без прокладки, и условия были негидростатическими. Давления обычно оценивались по нагрузке на единицу площади, хотя использовались и другие методы. По этим причинам большинство опубликованных результатов носило в некоторой степени качественный характер.

В настоящее время применение усовершенствованной методики получения гидростатических давлений с использованием прокладок и соответствующих жидких сред, а также повышение точности измерения давления оптическим методом позволяет значительно улучшить качество спектроскопических исследований.

Значительное внимание привлекает рамановское рассеяние. Успешные измерения в аппарате с алмазными наковальнями были проведены в НБС на тефлоне и полупроводниках Si и GaP при возбуждении лазером. Эти исследования обещают углубить наше понимание возникающих под давлением фазовых переходов в таких материалах. Особенно интересны полупроводники, такие, как Si и GaP, испытывающие под давлением переход в металлическое состояние. Работа в этой области проводится Б. Велбером в Исследовательском центре фирмы ИБМ, причем исследуются поглощение, отражающая способность и фотолюминесценция²⁰. Нам стало известно также, что исследования бриллюэновского рассеяния были недавно проведены Бассетом и Броди в Рочестерском университете на

аппарате с алмазными наковальнями с прокладкой. Пробные измерения рамановского рассеяния в кристаллах NaCl дали удовлетворительные значения упругой постоянной при точности измерения 1% при давлениях до 35 кбар. Давление измерялось в работах этой группы по флуоресценции рубина.

ЖИДКОСТИ И СМАЗКИ

Как мы уже упоминали, рубин может служить также датчиком напряжений в образце. Одно из первых наших применений этой методики состояло в определении точек перехода ряда жидкостей в стеклообразное состояние с целью поиска среды, позволяющей получить более высокие гидростатические давления, чем предложенная Бриджменом смесь пентан-изопентан. В гидростатических условиях ширины линий R_1 и R_2 заметно уменьшаются по мере повышения давления. Затем, как показано на рис. 7, происходит внезапное увеличение ширины, показывающее, что жидкость превратилась в стекло. Мы обнаружили, что смесь пентан-изопентан затвердевает при 70 кбар, а смесь метанол-этанол остается жидкой примерно до 104 кбар.

Спектроскопия молекулярных колебаний может быть использована для изучения структурных изменений смазывающих веществ в условиях, возникающих на трущихся поверхностях, т. е. при высоких давлениях. Важным вопросом, на который требуется найти ответ, является физическое и химическое состояние смазки перед «схватыванием», когда смазка теряет свои смазывающие свойства. Это состояние обычно связывали с началом затвердевания материала. Методика с использованием рубина оказалась особенно полезной в определении давлений стеклования по расширению линий люминесценции, причем создается впечатление, что эта методика в настоящее время является единственной для проведения таких измерений при давлениях свыше 30 кбар. Используя новую методику, П. Лауэр и М. Петеркин из компании «Сан ойл» недавно завершили исследования инфракрасных спектров и условий затвердевания для некоторых смазочных жидкостей и внесли ясность в наше понимание явления «схватывания», возникающего при высоких давлениях. Лауэр и Петеркин обнаружили, что «схватывание», по-видимому, является скорее следствием образования очень вязкой прилипающей пленки жидкости, а не появления хрупких стекловидных частиц, как было принято считать ранее. Ясно, что в этой области в течение ближайших лет следует ожидать значительных успехов.

Работы по смазке в этом отношении являются типичным примером. Мы полагаем, что применение новой методики с алмазными наковальнями

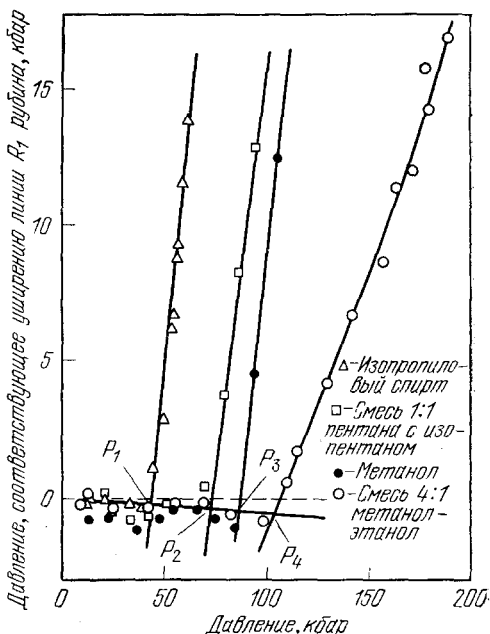


Рис. 7. Расширение узкой линии флуоресценции рубина R_1 под действием давления при использовании различных передающих давления сред.

За исходную принята ширина линии при атмосферном давлении.

приведет к важным успехам во многих областях. Развитие этой методики, разумеется, никоим образом не закончилось; весьма вероятно, что будут получены еще более высокие давления. До сих пор во всех конструкциях использовались наковальни без поддержки. Мы знаем, что возможности простых наковален из карбидов были значительно расширены применением поддержек, и этот принцип следует применить к алмазным наковальням. Недалеко то время, когда физики получают возможность без затруднений работать при давлениях в несколько мегабар.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Список большинства работ, выполненных по этому вопросу в НБС, можно найти в статье: Piermarini G. J., Block S.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1975, v. 46, p. 973.— (Перевод: Приборы для научных исследований (ПНИ), 1975, № 8, с. 31).
2. Bassett W. A., Takahashi T.— In: *Advances in High Pressure Research*. Vol. 4 Ed. Wentorf R. H., Jr.— *Lnd.: Academic Press*, 1974.
3. Kinsland G. L., Bassett W. A.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1976, v. 47, p. 130.— (Перевод: ПНИ, 1976, № 1, с. 136).
4. Decker D. L.— *J. Appl. Phys.*, 1971, v. 42, p. 3239.
5. Drickamer H. G.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1970, v. 41, p. 1667.— (Перевод: ПНИ, 1970, № 11, с. 140).
6. Bundy F. P.— *Ibid.*, 1975, v. 46, p. 1318.— (Перевод: ПНИ, 1975, № 10, с. 9).
7. Номан С. Г., Кендалл Д. Р., Дэвидсон Т. Е., Франкел Дж.— *Sol. State Comm*; 1975, v. 17, p. 831.
8. Jayaraman A.— *Phys. Rev. Lett.*, 1972, v. 29, p. 1674.
9. Shafer M. W., Torrance J. B., Penny T.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1972, v. 33, p. 2251.
10. Мао Н. К., Белл П. М.— *Science*, 1976, v. 191, p. 851.
11. Webb A. W., Gubster D. U., Towle L. C.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1976, v. 47, p. 59.— (Перевод: ПНИ, 1976, № 1, с. 64).
12. Gubster D. U., Webb A. W.— *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 35, p. 104.
13. Ming L., Bassett W. A.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, v. 45, p. 1115.— (Перевод: ПНИ, 1974, № 9, с. 75).
14. Bundy F. P.— *Science*, 1962, v. 137, p. 1055.
15. Ссылки на работы по радиоактивному распаду можно найти в статье: Hensley W. K., Bassett W. A., Huizenga J. R.— *Science*, 1973, v. 181, p. 1164.
16. Fourme R.— *J. Appl. Crystallogr.*, 1968, v. 1, p. 23.
17. Merrill L., Bassett W. A.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, v. 45, p. 290.— (Перевод: ПНИ, 1974, № 2, с. 157).
18. Mauer F. A., Hubbard C. R., Piermarini G. J., Block S.— In: *Advances in X-ray Analysis*. Vol. 18/Eds W. L. Pickles et. al.— 1974.— P. 437.
19. Ссылки на работы по спектроскопии можно найти в статье: Ferrago J. R., Basile L. J.— *Appl. Spectroscopy*, 1974, v. 28, p. 505.
20. Welber B.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1976, v. 47, p. 183.— (Перевод: ПНИ, 1976, № 2, с. 9).
Welber B., Kim C. K., Cardona M., Rodriguez S.— *Sol. State Comm.*, 1975, v. 17, p. 1021.