文章编号：1000-5773(2013)02-0223-07

六八型大腔体二级推进高压高温装置与新材料的高压合成*

李 翔，刘清青，冯少敏，朱金龙，陈良辰，靳常青

（中国科学院物理研究所，北京 100190）

摘要：高压高温条件可以调控化学合成，得到物质在常压时难以形成的新结构，为发现新的物理现象和机制提供重要机遇。基于单级推进的大体积高压高温合成装置可实现的压力通常小于 10 GPa，制约了在更高压力区间对新材料的研制和探索。介绍了能进行 20 GPa 高压高温合成的、基于二级推进的六八型大体积压机。运用该类装置，可将高压高温新材料的研制探索推向全新高度。

关键词：高压高温合成；六八型二级推进高压高温装置；新型功能材料研制

中图分类号：O521.3 **文献标识码**：A

1 引 言

高压可以非常有效地调控化学价态，增加相邻电子轨道重叠，形成常规条件无法制备的全新物质状态[1]，这些物质多具有新颖的物理和化学特性[2-3]。近十几年，随着国际上超高压以及相应的先进表征技术的快速发展，压力作为与温度、化学组分并列的关键参量所起的作用得到空前释放，高压高温合成已成为探索研制新型功能材料的强大手段。基于单级推进的传统的高压高温合成技术，包括 Piston-cylinder[4]、Tetrahedral[5]、Belt[6] 和 Cubic anvil[7]、Toroidal[8] 等装置，能够达到的最高压力在 10 GPa 左右。从 20 世纪 60 年代起，Kawai[9]、Walker[10] 等人发展的多压砧二级推进压机系统，可以将基于大体积压机的合成压力推向 20 GPa 以上的新高。本文介绍中国科学院极端条件物理重点实验室集成组建的六八型大腔体二级推进高压高温装置，以及在新型量子功能材料研制方面的初步应用。

2 六八型大腔体二级推进压机的构成

2.1 1 100 t 液压机系统

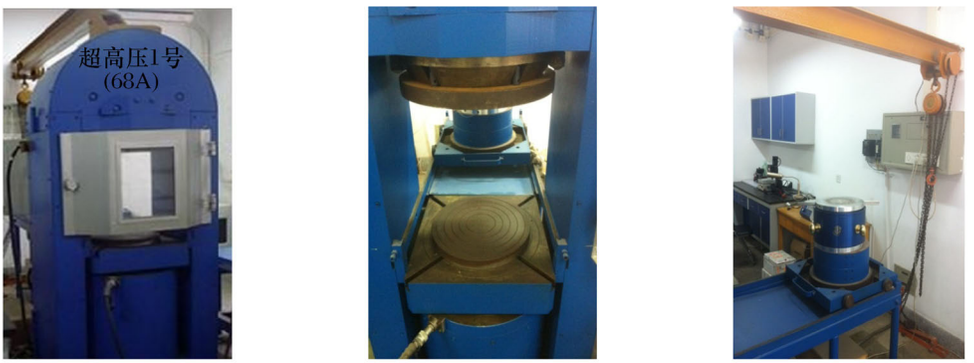
图 1 为自行设计并改装的 1 100 t 液压机系统。此系统主要由机体、液压油缸、天车和轨道等组成。我们对油缸的行程进行了限位设计，改进了液压油缸的密封性能，保证在高载荷状态下稳定地保压和保温。为了配合油路系统的连接和压力的精密控制，对液压油缸的油管接口部分进行了设计和加工。图 1(a)所示的液压机圆柱形油缸可以产生的最大载荷为 1 100 t，液压缸通过减压阀与低压泵连接到一个外部油箱，对应内部的最大油压约为 80 MPa。当减压阀关闭时，低压泵可从外部油箱快速将油抽入液压缸中，使液压缸内的油面上升，缸上圆形平台（见图 1(b)）也随之上升，并与液压机上部的固定平台

* 收稿日期：2013-04-10

作者简介：李 翔(1985—)，男，博士研究生，主要从事新型量子功能材料高压合成与性质研究.
E-mail：lixiang@iphy.ac.cn

通讯作者：靳常青(1965—)，男，研究员，博士生导师，主要从事高压合成新型功能材料和高压物理研究.
E-mail：Jin@iphy.ac.cn

进行挤压，对模具腔(见图 1(c))产生巨大的轴向压力。当减压阀打开时，液压缸内的油快速回到外部油箱，压力消失至卸压。通过平面滑动轨道将模具腔(图 1(c))推进或推出液压机。



(a) (b) (c)

图 1 1100 t 液压机系统

Fig. 1 1100 t hydraulic press system

2.2 油路泵浦系统

油路泵浦系统分为低压泵和高压泵两部分(如图 2 所示)。低压泵采用手柄点动控制，安全控制压力容器升压，缓慢接触闭合和控制卸压回程。高压泵采用多模式精密地进行缓慢升压和卸压控制。自动模式中，可采用定值控制(固定转速控制设定)和调速控制(运行过程中可以用可调电位器进行速度调节)，在 0.02～2 MPa/min 范围内根据需要连续调控升压；采用程序控制，以 0.01～2 MPa/min 的速度极缓慢地卸压，实现了平稳缓慢地升压和卸压，确保系统安全稳定运行。油压值通过压力传感器传输到控制面板的显示屏上，用于监测系统的压力。



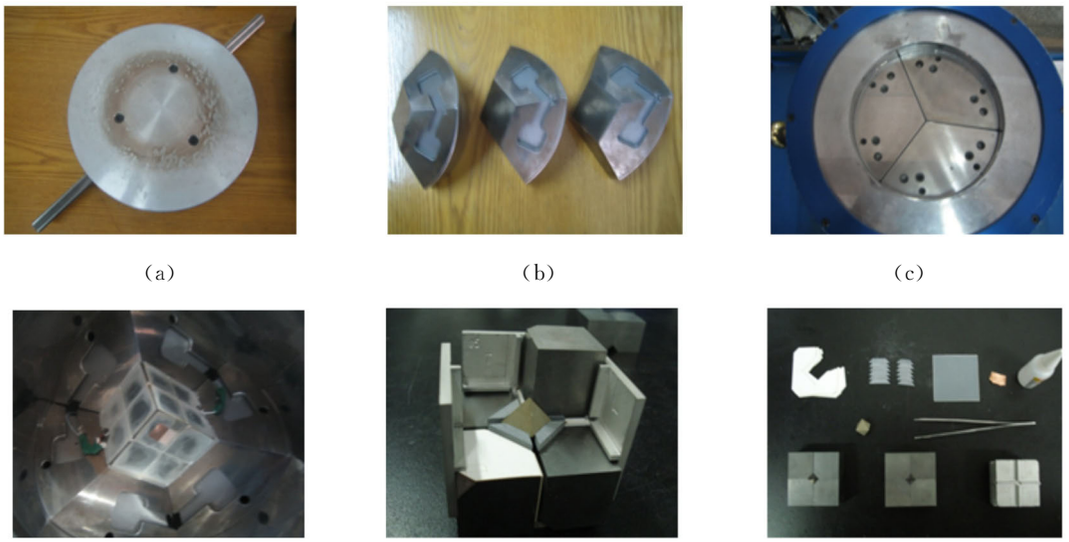
(a) (b)

图 2 油路泵浦系统

Fig. 2 Oil pumping system

2.3 多压砧模具腔

六八型大腔体二级推进的多压砧模具腔如图 3 所示：当 1100 t 液压机加压时，模具腔上、下端受到轴向压力，通过压力分布平板(见图 3(a))平均分布在上、下 6 个楔形圆柱滑块上，再通过均匀挤压 8 个 WC 硬质合金压砧，使八面体传压介质中的样品受到巨大压力，从而处于超高压状态。模具腔内，6 个楔形的圆柱滑块(见图 3(b))围成一个立方体空腔(见图 3(c)和图 3(d))，构成压力推进系统的第一级；8 个带切角的 WC 硬质合金压砧(见图 3(e))，通过叶蜡石、绝缘胶片等材料(见图 3(f))，堆积成一个八面体空腔，构成压力推进系统的第二级。样品放在八面体的传压介质中(见图 3(e))。



(a)　(b)　(c)　(d)　(e)　(f)

图 3　多压砧模具腔

Fig. 3　Multi-anvil mould cavity

3　六八型大腔体二级推进压机的压力与温度标定

3.1　计算机数据采集系统

应用于六八型二级推进压机的计算机数据采集系统由硬件(见图 4)和软件两部分组成。其硬件部分包括计算机、Keithley 纳伏表、Keithley 数字源表、交流电压表、转换器、交流互感器等;自行编写的软件集合了信号采集、数据处理和图像显示的 LabView 程序,程序中使用标准的 VISA 读写模块,与各硬件进行通信。该系统可以实现六八型二级推进压机的压力校准、温度校准和日常使用时的数据采集和监测。该系统操作简便,电压测量精准,为二级推进高压装置压力和温度校准的重要组成部分。

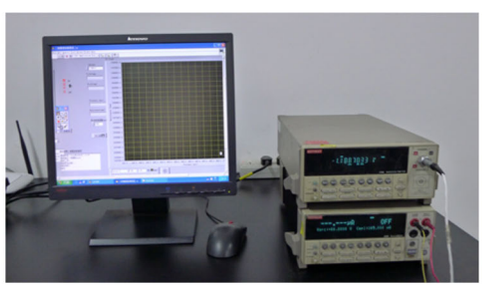


图 4　计算机数据采集系统

Fig. 4　Computer data collection system

当样品处于加压状态时,压力传感器输出 4～20 mA 的电流,对应 0～80 MPa 的压力。取 1 Ω 标准电阻串联于压力传感器的电流输出端,构成回路,利用 Keithley2182 纳伏表对标准电阻两端的电压进行测量,计算出电流,进而换算出相应的压力。用数字源表直接测量标压样品的电阻,把电阻数据输入计算机,得到电阻-油压的函数关系。根据几种标压样品的电阻随压力变化的标准数据,得到样品内部压力与油压的函数关系。

用 2 000∶5 的交流互感器测量加热电流,通过大电流变压器进行加热,将测量数据输入计算机计算得到样品的输入功率。利用温差电偶进行温度测量,得到样品内部的温度数据,通过计算得到输入功率与样品腔内部温度的对应关系。

3.2　压力标定

压力标定即确定液压机提供的载荷与合成腔内压强之间的关系。一些金属在某些固定的压力下发生固－固相变,其电导率会出现突变。利用这一性质进行压力标定的方法称为固定点法。我们采用金

属 Bi(Ⅰ-Ⅱ)、Bi(Ⅱ-Ⅲ)以及 ZnTe(Ⅰ-M)、GaAs(Ⅰ-M) 的相变点对六八型二级推进压机进行标定。表 1 列出了几种材料的压力定标基准。

表 1 几种材料的压力定标基准

Table 1 Pressure calibration standard of several materials

Material	Pressure/(GPa)	Material	Pressure/(GPa)	Material	Pressure/(GPa)
Bi(Ⅰ-Ⅱ)	2.55	Sn	9.30	ZnS(Ⅰ-M)	15.50
Tl(Ⅱ-Ⅲ)	3.68	Ba(Upper)	12.30	GaAs(Ⅰ-M)	18.50
Ba(Ⅰ-Ⅱ)	5.50	Pb	13.40		
Bi(Ⅲ-Ⅳ)	7.80	ZnTe(I-M)	13.50		

压力标定实验的样品组装方式如图 5 所示。根据 WC 合金压砧切角的边长(L_{te})和传压八面体棱长(L_e)的不同尺寸,我们使用 3 种不同的组装搭配,分别为 14/8(L_e=14 mm,L_{te}=8 mm)、10/5(L_e=10 mm,L_{te}=5 mm)和 8/3(L_e=8 mm,L_{te}=3 mm)。组装搭配的尺寸越小,样品的尺寸越小,可以实现的压力越高。MgO 八面体作为传压介质,具有较高的硬度和较好的保温效果。叶蜡石与 BN 柱是较软的传压介质,剪切硬度较小,高压下不易剪断金属丝。Cu 丝作为引出电极,可以测量标定材料两端的电阻变化,从而确定相变压力。

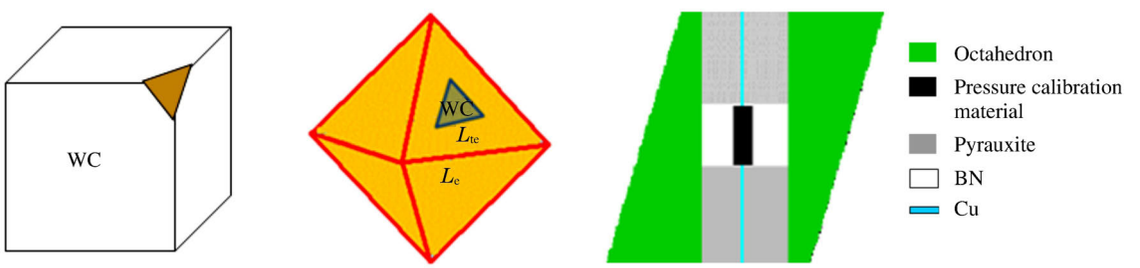


图 5 压力标定的样品组装示意图

Fig. 5 Sample assembly for pressure calibration

压力标定在室温下进行,标定结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,本压机可以获得的最高压力超过 20 GPa。

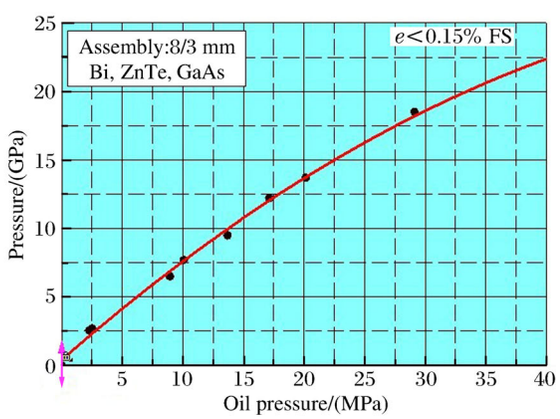


图 6 压力标定曲线

Fig. 6 Pressure calibration curve

3.3 温度标定

温度标定的主要目的:一是决定样品腔的温度与加热功率之间的关系,二是判断所使用的发热元件是否合适。若发热元件不合适,则有可能出现加热过程不稳定或不能在合成腔内获得预计的温度等情形。我们利用如图 7 所示的组装方式进行标定。

采用 W5%Re/W26%Re 型热电偶,可以标定出室温至 2 300 ℃范围的温度。实验中热电偶用瓷管保护(图 7 中未标出),以避免与加热炉的直接接触。温度标定过程的加压方法采用标准的高压合成程序:先将压力升至工作压力,待压力稳定后,开始执行加热程序。温度标定实验结果如图 8 所示。

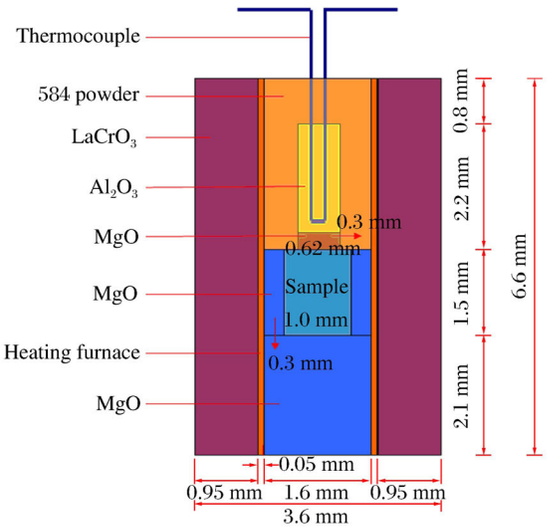


图 7　温度标定的样品组装示意图

Fig. 7　Sample assembly for temperature calibration

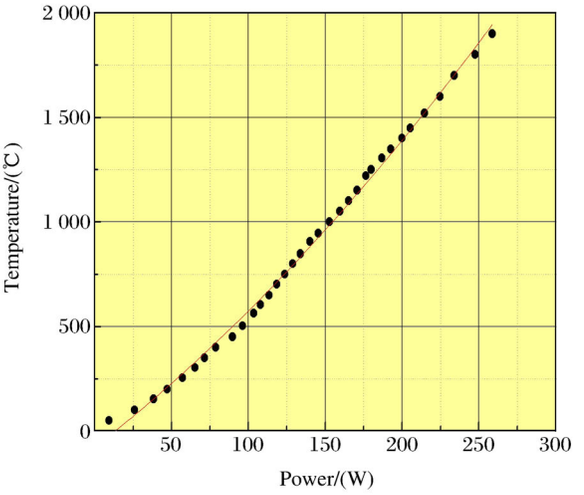


图 8　温度标定曲线

Fig. 8　Temperature calibration curve

4　新材料的高压合成

我们利用六八型二级推进装置,在高压高温的极端条件下,初步合成了一系列在常压和单级推进压力条件下无法获得的新材料。

$BaRuO_3$ 的高压多形体序列如图 9 所示,$BaRuO_3$ 在常压只能具有 9R 的菱方结构;通过高温高压手段,在 10 GPa 时可以获得 6H 结构;而在 18 GPa 时得到了对称性更高的 3C 结构。由于配位结构发生变化,因而这些多形体的磁性产生了明显演化[11]。

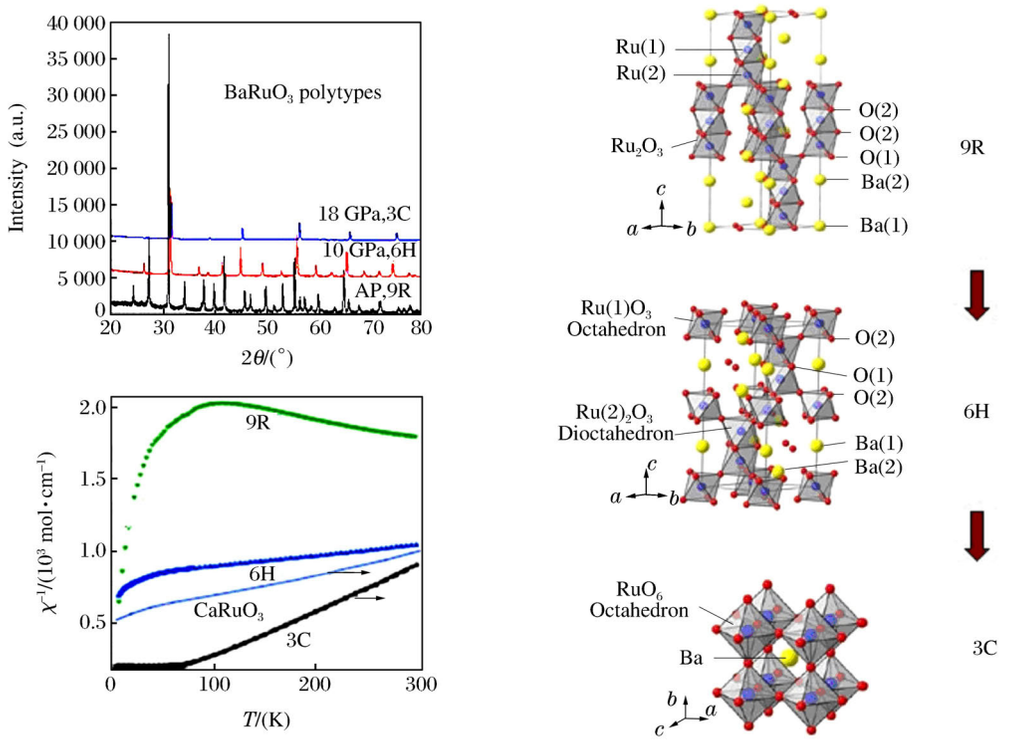


图 9　$BaRuO_3$ 的高压序列

Fig. 9　$BaRuO_3$ poly-type under high pressure

$BiMnO_3$ 钙钛矿结构无法在常压下合成，在 10 GPa、1 383 K 的高温高压条件下，我们合成出了 $BiMnO_3$ 的单斜钙钛矿结构(图 10(a))，图 10(b)显示了立方相 $BiMnO_3$ 的磁化率曲线，它是铁磁性多铁材料，Curie 温度 T_C 约为 100 K。

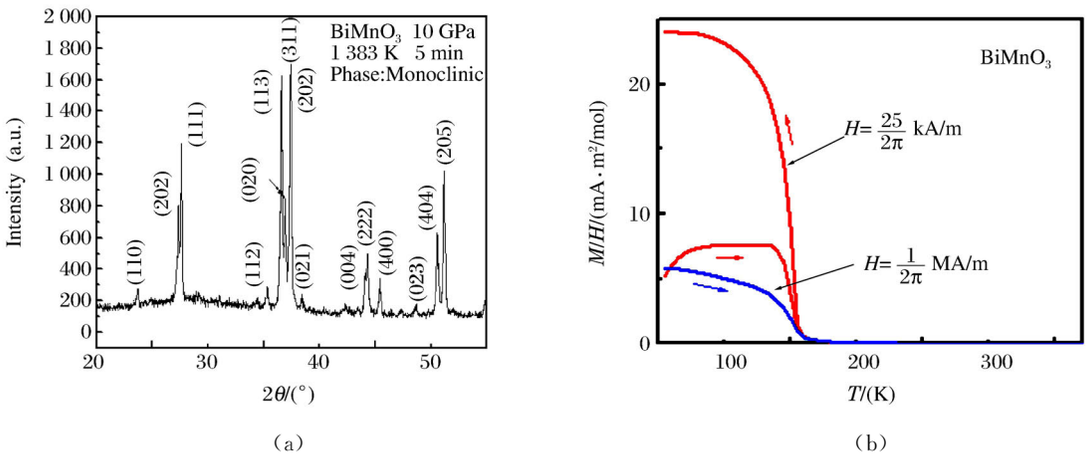


图 10 $BiMnO_3$ 钙钛矿化合物的铁磁曲线

Fig. 10 Ferromagnetic curve of $BiMnO_3$ perovskite

5 结 束 语

在更宽广的压力区间开展超高压新材料的合成和物性研究成为物质科学的前沿，运用六八型二级推进高压装置，可在 20 GPa、2 000 ℃的高压高温条件下，对更多物质组合进行新结构和新物性的探索。

谨以本文纪念经福谦先生逝世一周年。

本工作得到中国科学院仪器研制项目(YZ200843)的资助。感谢赵予生、王雁宾、陈久华教授的讨论和帮助。

References:

[1] Bridgman P W. The Physics of High Pressure [M]. New York: Dover, 1970.

[2] Xu J A, Mao H K, Bell P M. The pressure calibration up to Mbars and the achievement of 5.5 Mbars under hydrostatic and nonhydrostatic condition [J]. Acta Physica Sinica, 1987, 36(4): 501-510. (in Chinese)
徐济安，毛河光，Bell P M. 百万大气压下的压强校准及 5.5 Mbar 静压强的获得 [J]. 物理学报，1987，36(4)：501-510.

[3] Goodenough J B, Kafalas J A, Longo J M. Preparative Methods in Solid State Chemistry [M]. London: Academic Press, 1972: 2-65.

[4] Boyd F R, England J L. Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1 750 ℃ [J]. J Geophys Res, 1960, 65(2): 741-748.

[5] Hall H T. Some high-pressure, high-temperature apparatus design consideration: Equipment for use at 100 000 atmosphere and 3 000 ℃ [J]. Rev Sci Instrum, 1958, 29: 267-275.

[6] Hall H T. Ultra-high pressure, high temperature apparatus: The "belt" [J]. Rev Sci Instrum, 1960, 31(2): 125-131.

[7] Osugi J, Shimizu K, Inoue K, et al. A compact cubic anvil high pressure apparatus [J]. Rev Phys Chem Jpn, 1964, 34(1): 1-6.

[8] Khvostantsev L G, Vereshchagin L F, Novikov A P. Device of toroid type for high pressure generation [J]. High Temp-High Press, 1977, 9(3): 637-639.

[9] Kawai N, Endo S. The generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus [J]. Rev Sci Instrum, 1970, 41(8): 1178-1181.

[10] Walker D, Carpenter M A, Hitch C M. Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments [J]. Am Mineral, 1990, 75: 1020-1028.

[11] Jin C Q, Zhou J S, Goodenough J B, et al. High-pressure synthesis of the cubic perovskite $BaRuO_3$ and evolution of ferromagnetism in $ARuO_3$ (A=Ca, Sr, Ba) ruthenates [J]. PNAS, 2008, 105(20): 7107-7108.

The Six over Eight Type Double Stage Large Volume High Pressure and High Temperature Facilities and Their Applications to New Materials Syntheses

LI Xiang, LIU Qing-Qing, FENG Shao-Min, ZHU Jin-Long,
CHEN Liang-Chen, JIN Chang-Qing

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing* 100190, *China*)

Abstract: High-pressure and high-temperature (HPHT) synthesis has play growing importance in exploring new materials. It has the merits of producing many new compounds that otherwise could not be synthesized at ambient conditions. The conventional HPHT facilities are based on so called one stage model reaching pressures up to 10 GPa. It is well understood that the higher synthesis pressure is, the more new compounds will be obtained. Here we introduce a state of the art new type high pressure synthesis facility based on double stage model of the six over eight multi anvils large volume high pressure machine that can reach unprecedented 20 GPa and 2 000 ℃. With the six over eight double stage facilities, much more new high pressure compounds are expected.

Key words: high-pressure and high-temperature synthesis; the six over eight type double stage large volume high pressure and high temperature facilities; development of new functional materials