

文章编号: 1000-5773(2004)01-0001-03

制作高压压砧的新材料——碳化硅宝石*

谢鸿森¹, 徐济安², 周文戈¹

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州贵阳 550002;

2. Carnegie Institute of Washington, 5251 Broad Branch Road, N. W., Washington D. C. 20015, USA)

摘要:介绍了碳化硅的一些背景资料,以及人工合成碳化硅宝石的基本原理,说明了碳化硅宝石的主要物理性质。并对碳化硅宝石作为金刚石的替代品,制作成的碳化硅压砧在完成超高压高温实验方面的优势和应用前景进行了评述。

关键词:碳化硅宝石;高温高压;碳化硅压砧

中图分类号: P313; O521.2 **文献标识码:** A

1 引言

碳化硅(SiC)也称为碳硅石。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。天然的碳化硅产出极少而且颗粒很细,不可能成为碳化硅宝石的来源。最早的细粒天然碳化硅晶体是 1904 年法国化学家 Moissan 从 Canyon Diablo 铁陨石中分离出来的,其英文名称——Moissanite 也由此而来^[1]。后来,在许多球粒陨石中也分离出了微米或更细的碳化硅晶体^[2]。

人工合成细粒碳化硅已有百年以上的历史,最早可追溯至 1893 年。为了进行人工合成金刚石实验, Acheson 将碳电极产生的电弧通过了碳和熔融粘土(铝硅酸盐)的混合物,结果在产物中偶然发现了细粒碳化硅晶体,并预言它在制作磨料方面有一定的前景。后来, Acheson 又用碳和 SiO₂ 砂作原料合成出较好的黑色碳化硅集合体,他的这种合成方法被称为“ Acheson 法”。目前,工业合成碳化硅的方法仍延用了“ Acheson 法”的主要原理,使用的主要原料为石油焦或无烟煤与二氧化硅砂的混合物,再加以少量锯末及食盐。石墨电极放置于上述混合物中,加热至 2700 °C,发生以下化学反应: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$, 最终合成出黑色细粒碳化硅集合体。在这种碳化硅产品中,偶而也能发现黑色、绿色或茶色的,长达 1 cm、厚几毫米的碳化硅单晶。目前,有的厂家将四氯化硅、有机硅脂,甲烷等作为原始物料,使用等离子热源进行加热,获得了更高纯度的碳化硅粉^[1]。

虽然上述方法生产出的碳化硅产品由于粒度小或含有较多杂质不能作为宝石使用,但这些合成技术和产品都为日后发展宝石级碳化硅生产打下了基础。

2 碳化硅宝石的合成及特性

近十多年来,浅色和无色碳化硅大晶体的人工合成技术得到了长足的发展。在多种方法实验的基础上,气相生长方法脱颖而出。其中 Davis 等的具体方法是^[1]:使用人工合成的粉状碳化硅为原料,放入石墨加热器中将其加热汽化, SiC 蒸气通过多孔石墨管,最后在碳化硅籽晶上凝聚形成大颗粒单晶。加热温度为 2300 °C,晶体生长区温度为 2200 °C,籽晶和原料必须为同一结晶类型,样品室中充满氩气

* 收稿日期: 2003-05-12; 修回日期: 2003-07-30

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(10299040); 科学院知识创新工程重要方向资助项目(KJXC2-SW-No. 3)

作者简介: 谢鸿森(1937—),男,研究员,博士生导师,主要研究方向为地球深部物质研究。

E-mail: xiehongsen@sina.com.cn

以保证其低的氧逸度条件。目前,人工合成碳化硅单晶粒度最大已达到数厘米。

碳化硅是一种同质多型的矿物,已知有 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。表 1 列出了无色金刚石和人工合成无色碳化硅晶体,以及其它人工合成宝石矿物的光学和其它物理参数。可以看出,与其它人工合成宝石比较,碳化硅宝石的硬度、折射率和比重都与金刚石最接近;而碳化硅宝石的刚性好于金刚石。碳化硅宝石在色散和双折射方面与金刚石有较大差别,但与色散和双折射最强的人工合成红宝石比较,碳化硅宝石更靠近金刚石。可见,物理性质的综合比较表明,在多种人工合成宝石中,碳化硅宝石是金刚石最理想的替代品。

表 1 无色金刚石、无色人工合成碳化硅以及其它人工合成宝石矿物的物理性质^[3]

Table 1 Physical properties of diamond, synthetic colourless moissanite and other synthetic colourless gemstone minerals^[3]

Gem mineral	Mohs' hardness	Refractive index	Dispersion	Birefringence	Density /(g/cm ³)	Rigidity
Diamond	10	2.417	0.044(middle)	no	3.52	Good-excellent
Synthetic moissanite	9.25	2.648, 2.691	0.104(strong)	0.043(middle)	3.22	Excellent
Synthetic corundum	9	1.770, 1.762	0.018(weak)	0.008~0.010 (weak)	4.00	Excellent
Synthetic cubic zirconia	8~8.5	2.150~2.180	0.058~0.066 (middle)	no	5.56~6.00	Good
Synthetic yttrium aluminum garnet	8.25	1.833	0.028(weak)	no	4.55	Good
Synthetic Spinel	8	1.728	0.020(weak)	no	3.64	Good
Synthetic ruby	6~6.5	2.616, 2.903	0.330(weak)	0.287(strong)	4.26	Bad-well

3 碳化硅压腔的特点及其应用前景

众所周知,金刚石压腔(Diamond Anvil Cell,以下简称 DAC)装置具有实现压力高、可与多种测试仪器联用等方面的优势,目前已成为世界许多实验室开展高压实验研究的重要工具^[4]。然而,作为制作压砧部分的关键材料,金刚石的一些特性使 DAC 技术的进一步发展受到了限制。比如,金刚石表面因受热会发生氧化,温度在 850 °C 以上时,整个金刚石就会燃烧,因此必须将 DAC 压腔保持在一个缺氧的还原环境中,才可能实现较高的实验温度。高压下金刚石本身的红外、拉曼和 Brillouin 谱峰会对某些样品产生干扰,从而使某些压力范围的测量精度受到影响。此外,由于受到金刚石粒度的限制(一般质量为 0.02~0.1 g),DAC 样品室很小(一般小于 0.03 mm³),加上宝石级金刚石价格昂贵,这些都给 DAC 实验技术的发展带来困难。为此,有关研究人员一直在寻找新的材料作为金刚石的替代品来制作压砧。

经过几年的努力,最近徐济安、毛河光等用人工合成宝石级碳化硅替代金刚石,研制成功了碳化硅压腔(Moissanite Anvil Cell,以下简称 MAC)高压装置。目前,MAC 的红宝石荧光校正压力已达到了 58.7 GPa。此压力是目前除 DAC 外,其它材料制作高压装置所达到的最高实验压力^[5]。已有的实验表明,MAC 还具有以下特点:(1) 由于碳化硅晶体具有高的热导(293 K 时,为 500 W/(m·K)),在近红外范围有高的透明度,使 MAC 能实现相当高的实验温度。实验表明,将 MAC 中的石墨样品在 3 GPa 高压下,激光加热至 3700 K,MAC 也没有发生破坏。(2) 碳化硅还具有与金刚石类似的耐低温性质,因此 MAC 还适用于低温下的高压实验。目前已成功地进行了密封和固化氢气和氮气的有关实验。(3) 高压下,碳化硅有较宽的绝缘范围,因而 MAC 适用于高压电导测量。(4) 高压下,碳化硅不产生强的磁信号,避免了 MAC 对样品磁信号的干扰,因而 MAC 也适用于高压下的磁测量。(5) 碳化硅对于

25 keV 以上能量的 X 射线是透明的,这正是使用单色 X 射线的高压同步辐射实验的主区。目前 MAC 与同步辐射测量的联合使用也已获得了成功。(6) 碳化硅在 149.6、766.9、788.4 和 964.7 cm^{-1} 处清晰的拉曼谱峰既不与金刚石的 $\nu_0 = 1333 \text{ cm}^{-1}$ 的一级拉曼峰重迭,也不和 2300~2700 cm^{-1} 范围的多声子二级拉曼谱带重迭。因此,MAC 能提供 0.4~5.5 μm 范围、清晰的拉曼观测窗口,用以补充 DAC 的不足。目前,徐济安等已经使用 MAC 获得了 H_2O 冰和 D_2O 冰的高压相变以及氢键对称性变化的拉曼谱软化模式。由于没有金刚石拉曼谱的干扰,能清楚地观测到 2300~2700 cm^{-1} 光谱范围 D_2O 冰的 E_g 和 B_{1g} 峰值在高压下的演变和分裂。此外,还在 MAC 中进行了金刚石样品的高压拉曼谱的测量,这在 DAC 中由于腔体材料谱线的干扰而难以实现。

总之,由于碳化硅在光学和其它物理性质上与金刚石的相似性,在谱学范围上与金刚石的互补性使得用碳化硅晶体制作的 MAC 超高压装置有可能成为 DAC 技术的发展和延伸。目前,人工合成碳化硅晶体已达到数厘米级的粒径,为制作大的 MAC 提供了条件。因此,MAC 的最大样品量可达到 DAC 的千倍以上。这样大的样品尺度不仅便于 X 射线衍射、光学谱、电导和磁感应等测量的操作,还可能进行更多种的分析测试,如中子衍射、中子散射、非弹性 X 射线光谱、X 射线 Compton 散射、核磁共振和超声干涉测量等。此外,碳化硅的硬度略低于金刚石,使用金刚石工具可进行碳化硅晶体的切割,因而在制作上也较便利。由于碳化硅宝石的价格比较便宜,使 MAC 的制作成本较低。可以预计,未来的宝石压腔高压装置技术将是 DAC-MAC 技术的联合,这将使 30 GPa 以上的超高压实验研究,实现从可见至红外的完整光谱范围(200 nm~200 μm)的超高压波谱测量(如拉曼、Brillouin 吸收、反射和其它的谱学测量)。研究对象也会扩大至整个元素周期表范围,其高压研究所涉及的领域也会因此而扩大。从矿物的研究涉及地球内部和行星,从高压下水的氢键的研究扩大至分子生物学……。因此,宝石级碳化硅的生产,以及在制作 MAC 高压装置方面的应用前景是相当可观的,这也是引起高压科学界关注的原因。

References:

- [1] Nassau K. Moissanite; A New Synthetic Gemstone Material [J]. The Journal of Gemmology, 1999, 26(7): 425-438.
- [2] Amari S, Lewis R S, Anders E. Interstellar Grains in Meteorites; Isolation of SiC, Graphite, and Diamond; Size Distributions of SiC and Graphite [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 459-470.
- [3] Nassau K, McClure S F, Elen Shigley J E. Synthetic Moissanite; A New Diamond Substitute [J]. Gems & Gemology, 1997, 33(4): 260-275.
- [4] Xie H S. Introduction to the Physical Science in the Earth's Interior [M]. Beijing: Science Press, 1997. 25-41. (in Chinese)
谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997. 25-41.
- [5] Xu J A, Mao H K. Moissanite; A Window for High-Pressure Experiments [J]. Science, 2000, 290: 783-785.

A New Material for High-Pressure Anvil; Moissanite Gemstone

XIE Hong-Sen¹, XU Ji-An², ZHOU Wen-Ge¹

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Carnegie Institute of Washington, 5251 Broad Branch Road, N. W.,
Washington, D. C. 20015, USA)

Abstract: History, synthesis method and main physical parameters of moissanite gemstone are described. Comparing to other synthetic gemstone (such as corundum, cubic zirconia), the moissanite gemstone is suitable for high-pressure anvil. The advantages and prospects of moissanite anvil cell for high-temperature and ultrahigh-pressure experiments studies are reviewed.

Key words: moissanite gemstone; high-temperature and high-pressure; moissanite anvil cell