

## АЛМАЗЫ НА СЛУЖБЕ У НАУКИ

Алмазы – не только лучшие друзья девушек, но и основа уникального оборудования для изучения Земных процессов. В Институте экспериментальной минералогии РАН под руководством директора д.г.-м.н. Ю.Б. Шаповалова и ведущих научных сотрудников ИЭМ РАН и ИФТТ РАН д.х.н. Е.Г. Осадчего, д.х.н. Ю.А. Литвина, к.ф.-м.н. К.П. Мелетова ведутся работы по созданию современной комплексной установки на базе аппаратов высокого давления с алмазными наковальнями для исследований *in situ* глубинного вещества Земли и других планет в условиях одновременного воздействия высоких температур и давлений. *In situ* – означает, что мы можем наблюдать за процессами непосредственно в ходе эксперимента. Максимальные для мантии Земли *PT*-условия оцениваются как близкие к 140 ГПа (около 3000 км) и 2600°C на границе мантия-ядро. Можно догадаться, что такие параметры в лабораторных условиях можно получить используя уникальное оборудование. Таким оборудованием являются аппараты с алмазными наковальнями DAC (diamond anvil cell) и лазерным нагревом LH (laser heating).

Аппараты с алмазными наковальнями и принцип работы на них были разработаны в 1959 г. Однако работы последних десятилетий с алмазными наковальнями привели к прорыву научной сферы исследований при высоких статических давлениях. Развитие методов *in situ* лазерного нагрева и создание техники DAC-LH ( $P > 150$  GPa,  $T > 2500^\circ\text{C}$ , достигнуты температуры порядка 6000°C) радикально расширило возможности экспериментального изучения глубинного планетарного вещества при экстремальных параметрах и привело к появлению мировой сети геофизических, минералогических, петрологических и геохимических лабораторий, использующих эти методы.

Научная проблематика в области наук о веществе Земли и планет приобрела «глубинную» направленность, имеет явно выраженный междисциплинарный и международный характер, объединяя задачи геодинамики, сейсмологии, геохимии, петрологии, минералогии, и ее успешное решение напрямую связано с возможностью проведения систематических исследований глубинного вещества с использованием современных комплексных установок на базе аппаратов DAC-LH. В настоящее время во многих лабораториях развитых стран используются аппараты DAC-LH, которые сочетаемы с синхротронными рентгеновскими источниками, получает развитие использование нейтронной дифракции. Для России как ведущей геологической и космической державы данное фундаментальное направление экспериментальных исследований вещества глубинных оболочек Земли и планет с использованием аппаратов с алмазными наковальнями и лазерным нагревом, несомненно, имеет приоритетное значение.

Созданию в ИЭМ РАН комплексной установки с алмазными наковальнями и лазерным нагревом в современном варианте способствовали целевые Программы ОНЗ и Президиума РАН по исследованиям вещества Земли и планет в экстремальных условиях.

К работе на этой уникальной установке «подключены» и молодые кадры института.

Развитие в России современного экспериментального комплекса высоких давлений и температур предъявляет повышенные требования к квалификации экспериментаторов, работающих и приходящих в область минералогии, петрологии и геохимии глубинных зон Земли и планет, создает новые

возможности для плодотворного международного сотрудничества и вхождения в новые международные проекты, что, несомненно, будет оказывать позитивное влияние на повышение научного и технико-методического уровня экспериментальных исследований важнейших геологических и планетологических проблем.

### **СИСТЕМА ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА НА ОСНОВЕ UniHead (Precitec KG, ГЕРМАНИЯ) ДЛЯ АППАРАТОВ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ**

Аппараты с алмазными наковальнями (diamond anvil cell DAC), разработанные еще в конце 1950-х гг., представляют собой уникальное экспериментальное оборудование для исследований вещества при высоких давлениях совместно методами инфракрасной, рамановской и Мёссбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и др. (Eremets, 1996). В течение последних нескольких десятилетий аппараты с алмазными наковальнями стали самыми успешными среди других устройств различного типа для создания в лабораторных условиях высоких давлений в диапазоне до 300 ГПа (Duffy, 2005; Dubrovinsky et al., 2007; Dewaele et al., 2007). Тем не менее, есть еще ряд проблем, связанных с созданием высоких температур в DAC. Существуют два основных метода нагрева в DAC: 1) внешний нагрев электрическим нагревательным элементом и 2) внутренний нагрев с помощью лазера (Eremets, 1996; Dubrovinskaia and Dubrovinsky, 2005). Внешний нагрев электрическим нагревательным элементом является очень эффективным при температуре ниже 1000 К, в то время как лазерный нагрев весьма востребован для создания более высоких температур. Метод лазерного нагрева в DAC охватывает широкое РТ поле: давление до 200 ГПа и выше, температура в интервале 1300-5000 К. Пробоподготовка для экспериментов с лазерным нагревом относительно проста. Кроме того, при лазерном нагреве риск повреждения алмазных наковален практически минимален.

В настоящее время существует множество систем для лазерного нагрева образца в DAC в лабораториях, ориентированных на геологические, материаловедческие и физико-химические исследования. Существует ряд примеров успешного применения системы лазерного нагрева при использовании синхротронного излучения, в том числе специализированные beamlines в третьем поколении синхротронов: Европейский фонд синхротронного излучения (ESRF), Advanced Photon Source (APS) и SPring-8 (Shen et al., 2001; Hirose, 2006; Schultz et al., 2005; Prakapenka et al., 2008).

#### ***Система лазерного нагрева***

Система лазерного нагрева, которая внедряется и будет использоваться в Институте экспериментальной минералогии РАН, состоит из двух основных компонентов: источника лазерного излучения и универсальной лазерной головки (UniHead) (Рис. 1 и 2).

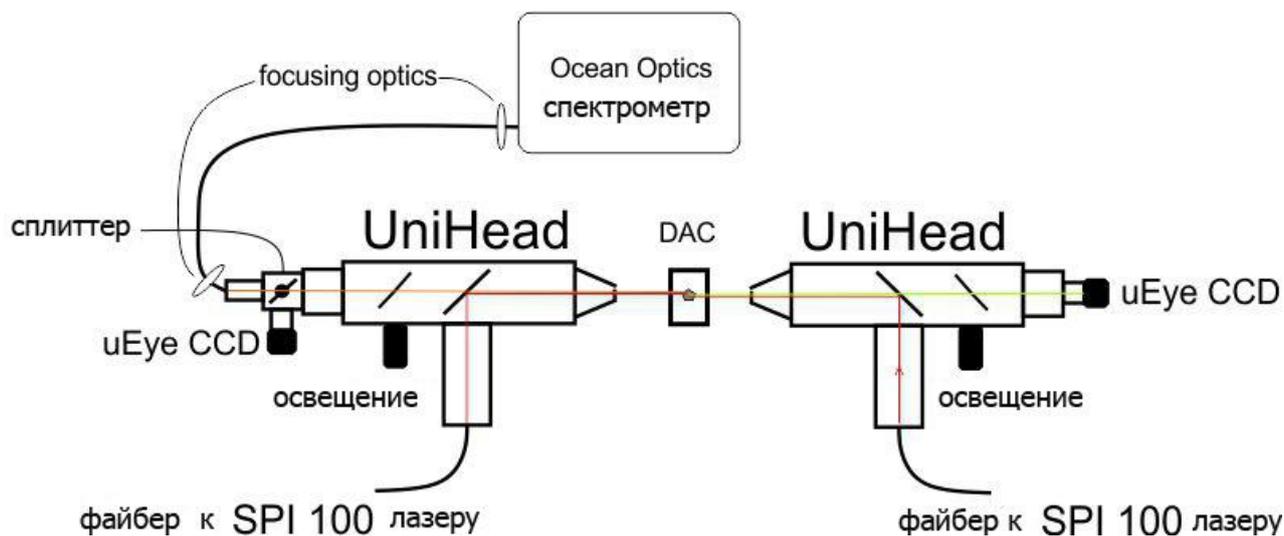


Рис. 1. Схема системы лазерного нагрева (UniHead) в аппарате с алмазными наковальнями

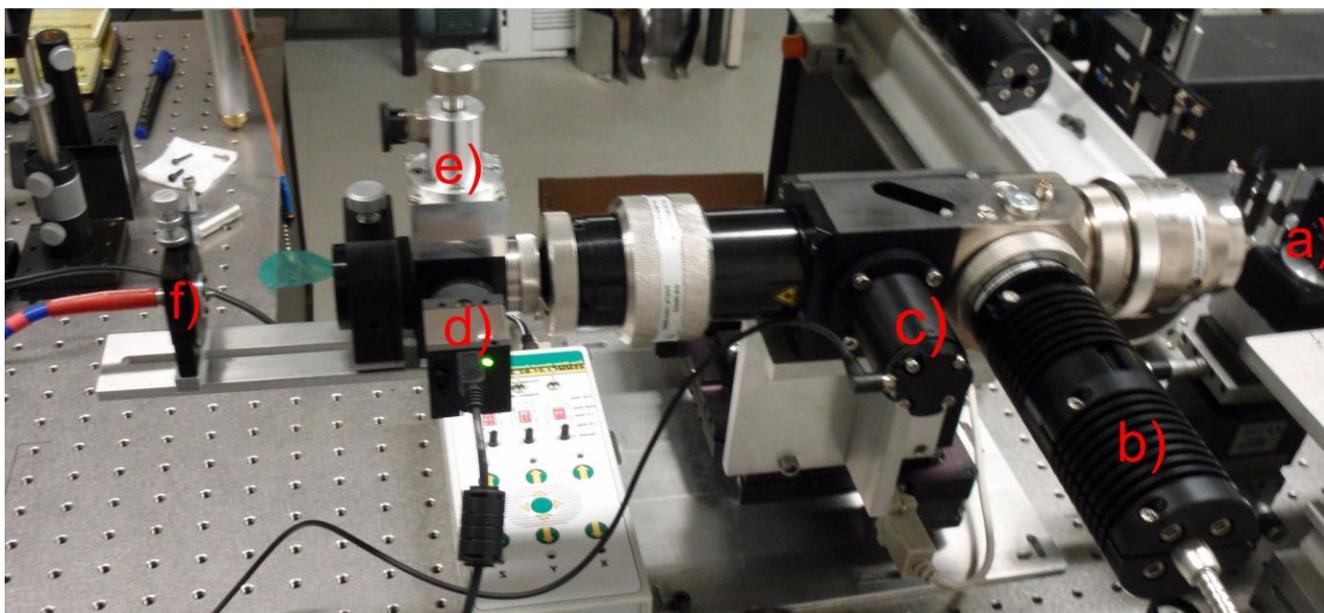


Рис. 2. Фотография системы лазерного нагрева (UniHead), соответствующей левой части схемы на рис.1:

- a* – место расположения аппарата с алмазными наковальнями,
- b*– соединение с лазером SPI100,
- c* – освещение для CCD камеры,
- d* - цифровая камера GigE uEye для *in situ* наблюдения за образцом во время эксперимента,
- e* – подвижный сплиттер,
- f*–光纤 к спектрометру для измерения температуры (Ocean Optics Inc.)

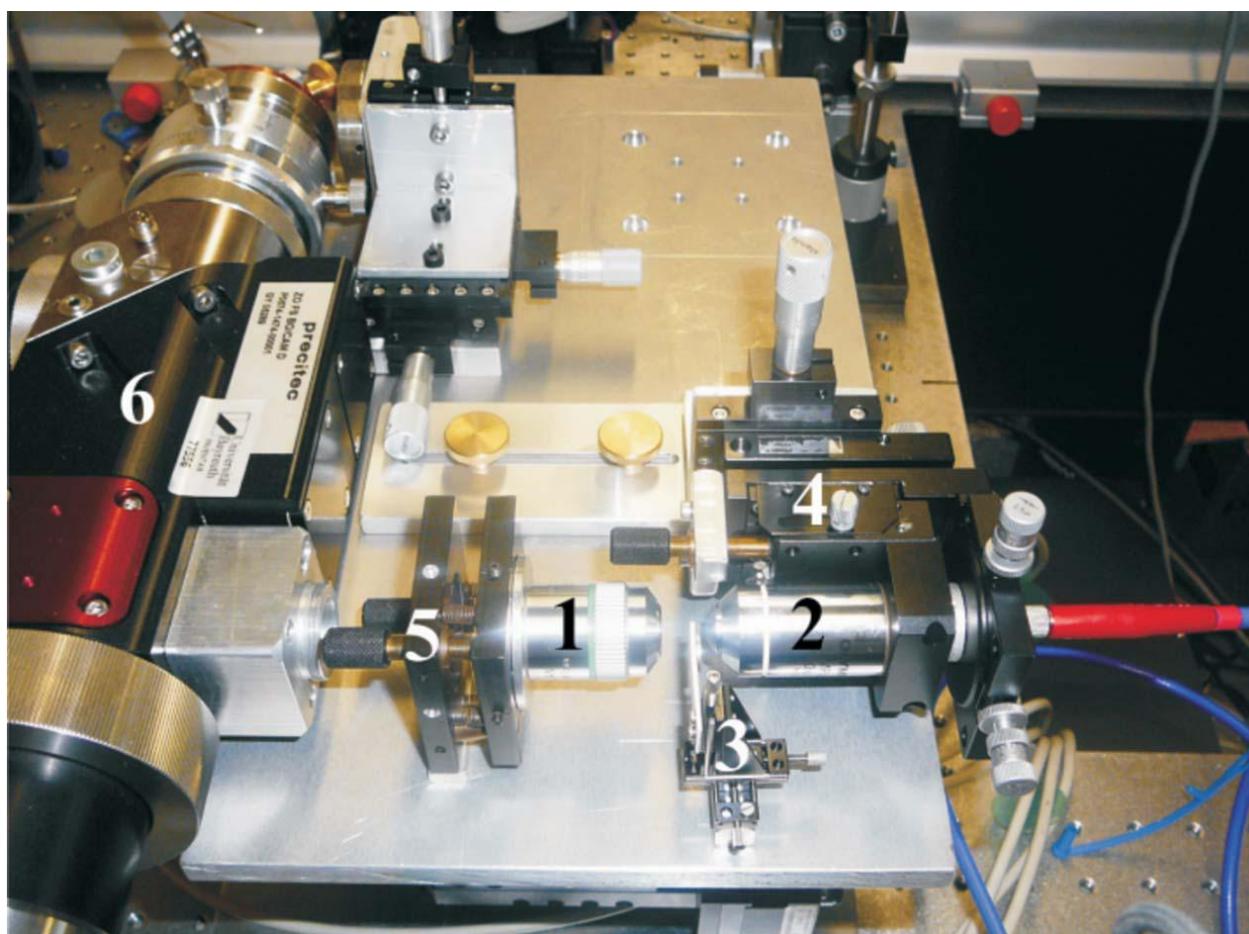
В качестве источника лазерного излучения применяется волоконный лазер фирмы SPI Lasers (Великобритания) 50 Вт, длина волны возбуждения 1064 нм. В качестве лазерной головки UniHead используется лазерная головка FCS производства Precitec KG (Германия).

Первоначально FCS (fine cutting system) была разработана Precitec KG для трехмерной резки и применялась в медицине, точной механике и часовой индустрии. Она может работать при максимальной мощности лазера 500 Вт и длин волн 1030-1090 нм (лазер Nd:YAG и волоконно-оптические лазеры). Функции UniHead в системе лазерного нагрева состоят в подведении лазерного

излучения к образцу в DAC, обеспечении освещения образца для наблюдения в ходе эксперимента, а также доступности оптических и спектроскопических измерений.

Для фокусировки лазерного излучения с длиной волны 1064 нм в UniHead используются зеркала, которые также выступают в качестве светоделителя в диапазоне длин волн 400-900 нм, и набор линз. Положения зеркал и линз могут быть скорректированы в целях достижения оптимальной (круговой) формы пучка и его центровки по отношению к оптической оси прибора. Диаметр лазерного луча 3 мм для SPI100, распределение интенсивности имеет Гауссову форму с полушириной на полувысоте 30 микрон, а глубина фокуса 10 микрон.

Для наблюдения образца в аппарате с алмазными наковальнями в процессе лазерного нагрева используется цифровая камера с высоким разрешением GigE uEye (SUXGA, 2048x1536). Программное обеспечение камеры позволяет увеличить часть наблюдаемой области, что очень удобно для калибровки системы.



*Рис. 3. Фотография модуля для спектроскопических измерений, соединенного с UniHead (6): 1 и 2 - 50x объективы, установленные на двух- (5) и трехпозиционных (4) платформах, 3- диафрагма малого сечения.*

Модуль для спектроскопических измерений включает в себя два 50x объектива разделенных диафрагмой малого сечения конфокальной конфигурации (рис. 3). Диафрагма диаметром 50 микрон уменьшается в зоне наблюдения до диаметра около 5 микрон, что в несколько раз меньше размера пятна лазерного пучка. Один из объективов установлен на трехпозиционной платформе и совмещен с оптическим фибером. Второй объектив установлен на небольшой двухпозиционной платформе, чтобы

обеспечить возможность выравнивания и совмещения. Один конец оптического блока (Ocean Optics) совмещен с небольшим твердотельным лазером 100 mW, 532 nm, а другой со спектрометром QE65000 Ocean Optics, который в основном используется для измерения теплового излучения, испускаемого образцом во время лазерного нагрева. Он может быть использован для измерения спектров флуоресценции рубина, а также для спектроскопии комбинационного рассеяния света в образце при лазерном нагреве.

### ***Подготовка для экспериментов с лазерным нагревом в DAC***

Основная функция аппарата DAC – прижимание двух алмазных наковален с достаточным усилием (порядка 3-20 кН) при сохранении идеального взаимного расположения, в особенности параллельности наковален. Алмазные наковальни, как правило, это алмазы с классической бриллиантовой огранкой и плоской калеттой. Калетта – грань, завершающая конически сходящуюся нижнюю часть бриллианта. Калетта является рабочей поверхностью. Диаметр калетты обычно варьирует в пределах от 1 мм до 60 мкм. Форма калетты может быть от 8-до 64-х угольной в зависимости от способа огранки бриллианта. Обычно используются алмазы с так называемой «простой» огранкой с 8-ми угольной калеттой. Основная часть устройства – это металлическая прокладка с маленьким отверстием для образца, сжимаемая между двумя алмазными наковальнями. В качестве материала для металлической прокладки могут быть использованы сталь, рений или другие сплавы и металлы в зависимости от задач и условий эксперимента.

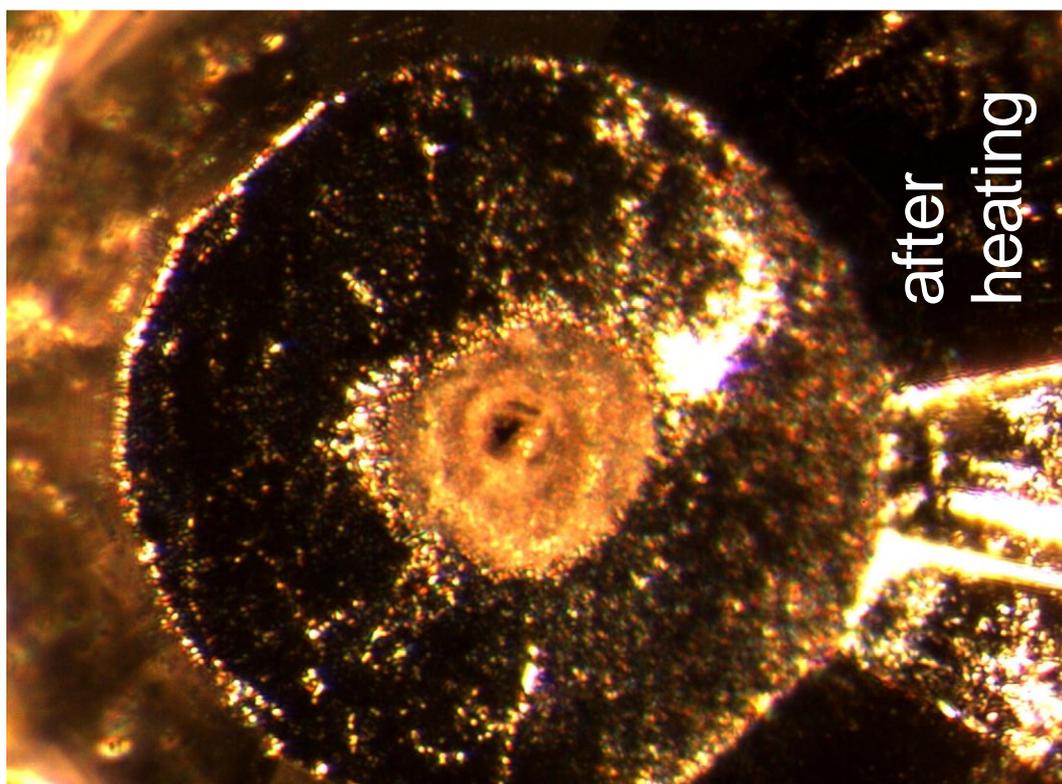
Диаметр отверстия в металлической прокладке зависит от размера калетты. Для рабочей поверхности диаметром 400-300 микрон отверстие может достигать от 150 до 200 микрон, а для 250 микрон – 80-100 микрон. Высота предварительно «обдавленной» наковальнями прокладки зависит от планируемого давления во время эксперимента. Так, например, при работе с давлением 40-60 ГПа высота составляет 30-40 микрон.

Экспериментальный образец помещается в подготовленное отверстие в металлической прокладке, причем образец должен поглощать лазерное излучение и быть термически изолированным от алмазной наковальни. Для этого часто используют «слоистый» образец, при этом между двумя изолирующими слоями помещают среду, способную поглощать лазерное излучение. Так например, при изучении стабильности Са-карбоната при параметрах 10-80 ГПа и нагреве до 4000 К экспериментальный образец представлял собой два слоя порошка СаСО<sub>3</sub>, между которыми был размещен тонкий слой платинового порошка. Послойное расположение карбоната обеспечивает наблюдение за ним в опыте (изображение сильно сжатого вещества сквозь прозрачные алмазные наковальни выводится на экран монитора), а высокая температура генерируется в платине лазерным пучком, который свободно проходит к ней сквозь слой карбоната.

Для того, чтобы получить гидростатические условия в камере с алмазными наковальнями, используют среду для передачи давления. Эта среда заполняет отверстие в прокладке, занимая

пространство вокруг образца. В качестве этой среды могут быть использованы смесь этанола, метанола и воды или чистый гелий. Эти вещества остаются в жидком или флюидном состоянии до давления не более 11-12 ГПа при комнатной температуре. Наиболее простой в использовании является смесь этанола, метанола и воды в пропорции 16:3:1, т.к. эта смесь является жидкой при нормальных условиях. Недостатком спиртовой смеси является, то что при нагреве она может распадаться или реагировать с образцом или материалом прокладки. При более высоких давлениях в качестве среды, передающей давление, хорошо зарекомендовали себя газы – гелий или неон. Эксперименты с гелием или неоном часто называют «квазигидростатическими», так как неоднородности напряженного состояния («стрессы») в камере незначительны по сравнению с однородным распределением гидростатического давления до уровня около 30 ГПа. Недостатком использования газов является необходимость специального сложного оборудования для зарядки аппарата.

Наиболее распространенным методом определения давления в аппарате с алмазными наковальнями является использование шкалы на основе сдвига линии флюоресценции рубина. Рубин, легированный хромом, имеет две очень сильные линии флюоресценции ( $R_1$  и  $R_2$ ). При увеличении давления линии флюоресценции смещаются в сторону больших длин волн. В гидростатических условиях линии рубина остаются узкими и хорошо различимыми. Датчик давления-рубин помещается в камеру в виде небольшого количества порошка, осколка кристалла или сферы (освоено массовое производство сферических гранул рубина размером 1-5 мкм). Классическая шкала рубина была построена Мао с соавторами (Mao et al., 1986) и позже была уточнена с использованием первичной шкалы давления MgO (Zha et al., 2000).



*Рис.4. Фотография экспериментального образца в Re-прокладке в аппарате с алмазными наковальнями под давлением*

Развитие на базе ИЭМ РАН современного экспериментального комплекса высоких давлений и температур предъявляет повышенные требования к квалификации экспериментаторов, специализирующихся в области минералогии, петрологии и геохимии глубинных зон Земли и планет. Успешное развитие этого направления экспериментальной минералогии в России создает новые возможности для плодотворного междисциплинарного и международного сотрудничества, участия в современных международных проектах по актуальным задачам. Несомненно, все это должно оказывать позитивное влияние на достижение высокого научного и технико-методического уровня экспериментальных исследований важнейших геологических и планетологических проблем.

*Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-913.2011.5, МинОбрНауки РФ Федеральная целевая программа "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы проект 2011-1.3.1-151-006, гранта РФФИ 10-05-00654.*

### **Литература:**

1. Dewaele, A., Mezouar, M., Guignot, N. & Loubeyre, P. (2007). Phys. Rev. B, 76, 144106.
2. Dubrovinskaia, N. & Dubrovinsky, L. (2005). Advances in High-Pressure Techniques for Geophysical Applications, pp. 487–501. New York: Elsevier.
3. Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Narygina, O., Kantor, I., Kuznetsov, A., Prakapenka, V. B., Vitos, L., Johansson, B., Mikhaylushkin, A. S., Simak, S. I. & Abrikosov, I. A. (2007). Science, 316, 1880–1883.
4. Duffy, T. S. (2005). Rep. Prog. Phys. 68, 1811–1859.
5. Eremets, M. E. (1996). High Pressure Experimental Methods, p. 408. Oxford: Oxford Science.
6. Hirose, K. (2006). Rev. Geophys. 44, 1–44.
7. Mao H.K., Xu J., Bell P.M. (1986). Journal of Geophysical Research 91, 4673–4678.
8. Prakapenka, V. B., Kubo, A., Kuznetsov, A., Laskin, A., Shkurikhin, O., Dera, P., Rivers, M. L. & Sutton, S. R. (2008). High Press. Res. 28, 225–235.
9. Schultz, E., Mezouar, M., Crichton, W., Bauchau, S., Blattmann, G., Andrault, D., Fiquet, G., Boehler, R., Rambert, N., Sitaud, B. & Loubeyre, P. (2005). High Press. Res. 25, 71–83.
10. Shen, G., Rivers, M. & Wang, Y. (2001). Rev. Sci. Instrum. 72, 1273–1280.
11. Zha C.S., Mao H.K., Hemley R.J. (2000). Proceedings of National Academy of Sciences USA 97, 13494–13499.