文章编号：1000-5773(2007)01-0040-05

高压下铁的电导率及 X 射线衍射研究*

黄伟军[1]，崔启良[1]，毕 延[2]，周 强[1]，邹广田[1]

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室，四川绵阳 621900)

摘要：用四点电极法及磁控溅射结合光刻集成电极的方法，测量了铁在 25 GPa 压力下的电阻随压力的变化；用微区 X 射线衍射仪原位测量了铁在 25 GPa 压力下晶胞参数随压力的变化关系。实验结果表明，铁在 13.7 GPa 时发生相变，由体心立方相转变为六方密堆相，在 18.1 GPa 时相变结束。利用高压下铁的电阻数据，结合 X 射线衍射结果，推导出铁的电导率随压力的变化关系。

关键词：铁；高压电导率；DAC；高压 X 射线衍射
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

铁是典型的过渡金属，作为地球与类地行星核部物质的主要组分之一，其高压性质长期以来受到高压物理学家与地球物理学家的广泛关注和持续研究[1-5]。高压下铁的电导率的测量不仅在解释地磁场的产生及维持，而且在构造全区状态方程中有重要意义。近几十年来在金刚石压机中测量电阻的技术得到了很大的发展。1981 年，Mao 和 Bell[6] 在 MgO 垫片上采用准四点法测量了金属的电阻，Sakai[7] 在 1999 年报道了用两点法测量高压低温电阻。Reichlin[8] 和 Garg[9] 也分别采用在金属垫片上镀 Al_2O_3 等作绝缘层的方法测量了高压电阻。近年来，国内在高压下物质的电学性质方面的研究工作也取得了一定的进展，鲍忠兴[10] 等用引线电极的方法研究了几种半导体及氧化物的高压电学性质；高春晓[11] 等用磁控溅射及光刻的方法在 DAC 砧面上集成了电极，使得集成高压电学的测量技术得到了很大的发展，他们在半导体及绝缘体的高压电阻的测量中做了大量工作。金属材料如铁等由于其电阻较小(压腔内约 1 mΩ)，故而对其高压电学性质的研究开展得较少。我们在本工作中发展了传统的四点电极法，并采用磁控溅射及光刻的方法在 DAC 砧面上集成了四点电极，研究了铁在 25 GPa 压力下的电学性质。同时为了推导出铁的电导率的数据，并进一步验证电学测量的结果，在微区 X 射线衍射仪上原位测量了铁在高压下的结构常数，在 25 GPa 的压力范围内，全面研究了铁的电学性质及结构相变。

2 实 验

在引线电极法高压电学实验中，在垫片的压痕处金属电极经常被金刚石压断。为了解决这个问题，在实验中选择了不同尺寸的金刚石作压砧，上砧面是直径为 1 mm 的金刚石，下砧面是直径为 0.5 mm 的金刚石，如图 1 所示，这样在垫片上大砧面产生的压痕非常浅，将电极及样品分布在大砧面上，从而有效地防止了电极的断裂。实验中用 250 μm 厚的 T301 钢作垫片，预压后在垫片中钻孔(200 μm)，在孔中放置红宝石微粉(小于 1 μm)，将压机合上后用手加压，重复几次后将 1 μm 厚的 Mylar 膜放在红宝石

* **收稿日期**：2006-03-24；**修回日期**：2006-10-17
基金项目：国防科技重点实验室基金(51478030304JW1301)
作者简介：黄伟军(1982—)，男，硕士研究生
通讯作者：周强，讲师，主要研究方向为高压物理. E-mail：zhouqiang@mail.jlu.edu.cn

微粉上加压至 15 GPa 以上并保压 4～5 h 后,即形成绝缘垫片。Mylar 膜一方面可以提供一个比较好的静水压环境,另一方面可以防止 Al_2O_3 微粉粘在砧面上。样品是∅75 μm 的铁丝(纯度 99.99%,Alfa 公司),电极采用∅25 μm 的金丝(纯度 99.999%,Alfa 公司)。为了保证样品与电极之间有可靠的欧姆接触,将样品与电极在煤油的保护下用放电法焊接在一起后固定在上砧面上,电阻测量时铁丝两端通入 20 mA 的恒定电流,在金丝的两端用 8 位万用表(Hewlett-Packard, 3458 A)测电压。压力测量采用红宝石荧光法。另外也利用磁控溅射及光刻的方法在 DAC 砧面上集成了四点电极,如图 2 所示,Mo 电极宽度为 20～25 μm,样品长度为 150 μm,电极上镀氧化铝作绝缘层,垫片内放氧化铝粉末作绝缘介质,电流由外面的两个电极端输入,由内侧的两个电极端测电压。实验方法在文献[11]中作了详细的介绍。

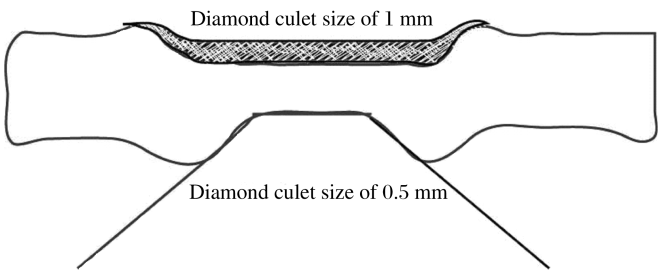


图 1　由不同大小的金刚石组成的压砧在垫片上产生的压痕示意图

Fig. 1　The schematic of the gasket indented by two diamonds with different size

X 射线衍射实验在 Bruker 公司生产的 SMART APEX 微区 X 射线衍射仪上完成,金刚石压机是我们自行设计加工的大角度压机,实验中用的是钼靶,X 射线衍射 2θ 角范围可达 45°。高压实验中采用红宝石测压,用 250 μm 的金属铼作垫片,分别在有传压介质(甲醇、乙醇、水按 16∶3∶1 比例混合)和没有传压介质的情况下进行了 X 射线衍射,以确定静水压对铁的结构相变的影响。

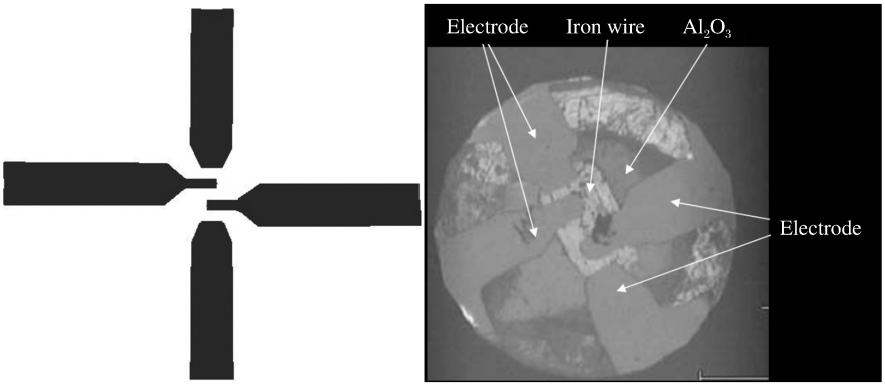


图 2　金刚石砧面上集成的四点电极图案及样品装填图

Fig. 2　Design of the four probe electrodes on the diamond anvil and the image of the loaded sample

3　结果与讨论

在常温常压下,铁是体心立方结构。高压下(大于 13 GPa)铁由体心立方相变为六方密堆结构。电学实验中测得的数据是铁丝的电阻,想得到电阻率的数据必须知道样品的尺寸。铁丝样品的初始体积是已知的,加压后的铁丝由圆柱体变为长方体,通过 X 射线衍射实验可以得到铁的体积随压力的变化,不同压力下样品的长度可以由显微镜精确地读出,这样不同压力下电阻的数据可以换算成电导率的数据。为了得到铁的体积随压力的变化关系并验证电学测量的准确性,进行了 X 射线衍射实验,并对数据进行了拟合。

图 3 是铁在不同压力下的 X 射线衍射图,从图 3(a)上的曲线上可看出,当压力增加到 13.7 GPa 时,衍射谱发生了变化,出现了新的衍射峰,是铁的六方密堆相的(101)晶面衍射峰。这说明铁由体心立方开始相变为六方密堆结构的压力在 13.4～13.7 GPa 之间;当压力增加到 18.1 GPa 时,如图 3(b)所示,体心立方相的衍射峰完全消失,铁完全转变为六方密堆结构。表 1 是经计算得出的室温下铁的晶胞

常数随压力的变化，所得的结果和 Mao[12] 等的结果基本相同。对数据进行拟合后得到

体心立方 $a=2.864(1+p/275)^{-0.058}\pm0.001$ (1)

六方密堆 $a=2.500(1+p/325)^{-0.040}\pm0.001$， $c/a=1.604\pm0.002$ (2)

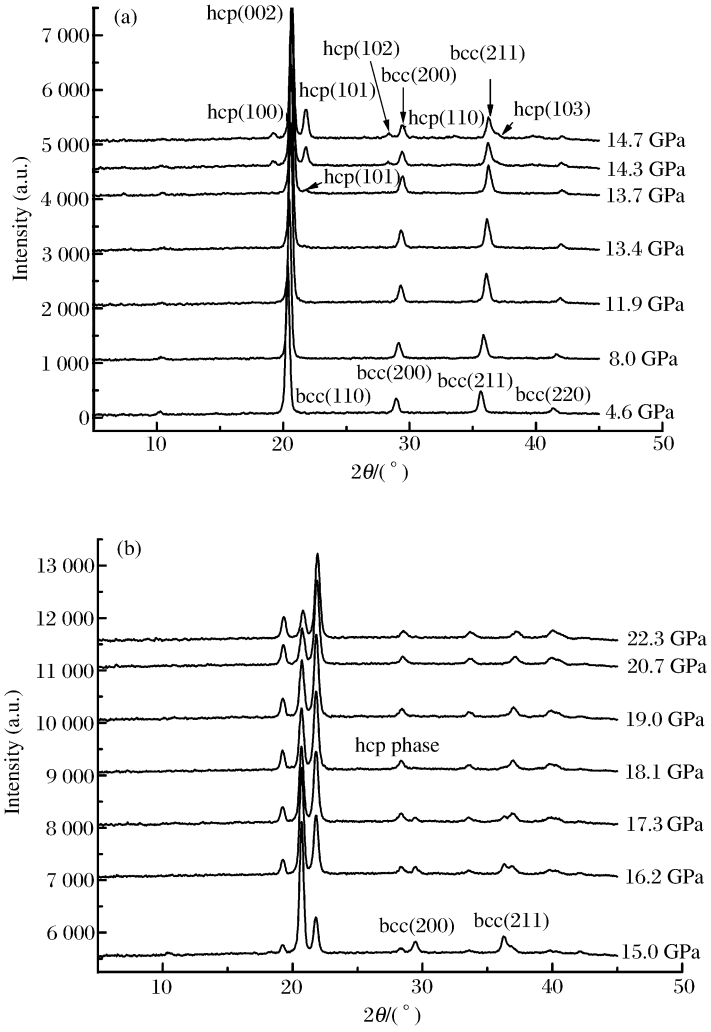


图 3 不同压力下铁的 X 射线衍射谱图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of iron under different pressures

利用电学测量得到的电阻数据，结合 X 射线衍射测量铁的体积随压力的变化关系，得到了铁的电导率数据。图 4 是铁的电导率随压力的变化曲线，图中数据点的大小代表实验误差。将电导率的实验数据与前人工作进行了对比[13-14]，发现吻合得很好。从图 4 可以看出，在曲线上存在两个拐点，将曲线分段拟合后得出两个拐点对应的压力值是12.9 GPa 和 18.1 GPa，分别对应着铁从体心立方相变为六方密堆结构的相变开始和结束的压力值，与 X 射线衍射得到的结果符合得很好。从曲线可以看出，不同结构的铁的电导率随压力变化的趋势是不同的，体心立方相的电导率随着压力的增加而增加，当体心

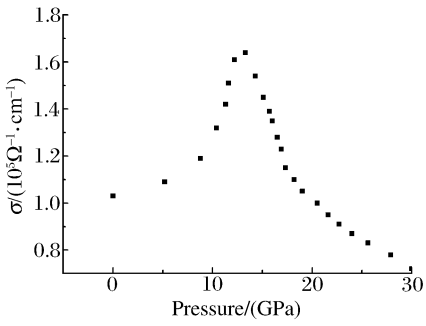


图 4 铁的电导率随压力变化曲线

Fig. 4 Electrical conductivity of iron under different pressures

立方相开始向六方密堆相转变时,电导率随着压力的增加而减小,相变结束后六方密堆相的电导率随着压力的增加也出现减小的趋势,但是变化的速度明显放慢。

表 1　X 射线衍射实验确定的室温下铁的晶格常数及体积随压力的变化

Table 1　Experimental data of the pressure effect on the lattice parameters and the molar volume of iron at room temperature

p /(GPa)	a_{bcc}/(nm) (±0.000 1)	a_{hcp}/(nm) (±0.000 1)	c_{hcp}/(nm) (±0.000 1)	c/a	V_{bcc}/(cm³/mol) (±0.01)	V_{hcp}/(cm³/mol) (±0.01)	ΔV/(cm³/mol) (±0.01)
4.6	0.283 9	—	—	—	6.89	—	—
6.1	0.283 0	—	—	—	6.82	—	—
8.0	0.282 1	—	—	—	6.76	—	—
9.8	0.281 4	—	—	—	6.71	—	—
11.9	0.280 5	—	—	—	6.64	—	—
12.8	0.280 2	—	—	—	6.62	—	—
13.1	0.280 1	—	—	—	6.62	—	—
13.4	0.280 0	—	—	—	6.61	—	—
13.7	0.279 4	0.246 3	0.395 2	1.604	6.56	6.25	−0.31
14.3	0.279 5	0.246 5	0.395 4	1.604	6.57	6.26	−0.31
14.7	0.279 2	0.246 3	0.395 2	1.604	6.55	6.25	−0.30
15.0	0.279 2	0.246 2	0.395 2	1.605	6.55	6.24	−0.31
15.4	0.279 4	0.246 2	0.395 2	1.605	6.56	6.24	−0.32
15.8	0.278 8	0.246 1	0.394 8	1.604	6.53	6.23	−0.30
16.2	0.279 0	0.246 1	0.395 0	1.605	6.54	6.24	−0.30
16.5	0.278 8	0.246 0	0.395 0	1.606	6.53	6.23	−0.30
17.3	0.279 1	0.246 1	0.395 2	1.606	6.54	6.24	−0.30
17.7	0.279 3	0.246 1	0.395 0	1.605	6.56	6.24	−0.32
18.1	—	0.246 0	0.395 0	1.606	—	6.23	—
18.6	—	0.245 4	0.394 1	1.606	—	6.19	—
19.0	—	0.245 7	0.394 6	1.606	—	6.21	—
19.8	—	0.245 1	0.393 9	1.606	—	6.17	—
20.7	—	0.245 3	0.393 8	1.606	—	6.18	—
22.3	—	0.244 9	0.392 7	1.604	—	6.14	—
23.1	—	0.244 9	0.392 7	1.604	—	6.14	—
24.8	—	0.244 1	0.391 3	1.603	—	6.08	—

4　结　论

利用四点电极法及磁控溅射结合光刻集成电极的方法,测量了铁在 25 GPa 压力下的电阻随压力的变化;并结合原位 X 射线衍射实验得到的铁的高压晶格常数,推导出高压下铁的电导率随压力的变化关系。体心立方相铁的电导率随着压力的增加而增加,当压力增加到 13.7 GPa 时,体心立方相开始向六方密堆相转变,电导率随着压力的增加而减小,压力增加到 18.1 GPa 时,相变结束。六方密堆相铁的电导率随着压力的增加也出现减小的趋势,但是变化的速度明显放慢。

References:

[1]　Anderson O L. The High-Pressure Triple Points of Iron and Their Effects on the Heat Flow from the Earth's Core [J]. J Geophys Res, 1990, 95: 21697-21707.

[2] Alfe D, Gillan J J, Price G D. The Melting Curve of Iron at the Pressures of the Earth's Core from *Ab Initio* Calculations [J]. Nature, 1999, 401: 462-464.

[3] Anderson O L, Isaak D G. Calculated Melting Curves for Phases of Iron [J]. Am Miner, 2000, 85: 376-379.

[4] Boehler R. High-Pressure Experiments and the Phase Diagram of Lower Mantle and Core Materials [J]. Rev Geophys, 2000, 38: 221-245.

[5] Hemley R J, Mao H K. In Situ Studies of Iron under Pressure: New Windows on the Earth's Core [J]. Int Geol Rev, 2001, 43: 1-30.

[6] Mao H K, Bell P M. Electrical Resistivity Measurements of Conductors in the Diamond-Window, High-Pressure Cell [J]. Rev Sci Instrum, 1981, 52: 615-616.

[7] Sakai N, Kajiwara T, Tsuji K, et al. Electrical Resistance Measurements at High Pressure and Low Temperature Using a Diamond-Anvil Cell [J]. Rev Sci Instrum, 1982, 53: 499-502.

[8] Reichlin R L. Measuring the Electrical Resistance of Metals to 40 GPa in the Diamond-Anvil Cell [J]. Rev Sci Instrum, 1983, 54: 1674-1677.

[9] Garg A B, Vijayakumar V, Godwal B K. Electrical Resistance Measurements in a Diamond Anvil Cell to 40 GPa on Ytterbium [J]. Rev Sci Instrum, 2004, 75: 2475-2478.

[10] Bao Zh X, Tu C S, Anderson J R, et al. Metallic Transitions in Several Kinds of Semiconductors at High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1996, 10(1): 51-55. (in Chinese)
鲍忠兴, 杜继舜, Anderson J R, 等. 几种半导体在高压下的金属化相变 [J]. 高压物理学报, 1996, 10(1): 51-55.

[11] Han Y H, Gao C X, Ma Y Z, et al. Integrated Microcircuit on a Diamond Anvil for High-Pressure Electrical Resistivity Measurement [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 064104(1)-064104(3).

[12] Mao H K, Bassett W A, Takahashi T. Effect of Pressure on Crystal Structure and Lattice Parameters of Iron up to 300 kbar [J]. J Appl Phys, 1967, 38: 272-276.

[13] Mohammad Y, Sahu P Ch, Govinda R K. High-Pressure and High-Temperature Electrical Resistivity of Ferromagnetic Transition Metals: Nickel and Iron [J]. Phys Rev B, 1986, 34: 8086.

[14] Secco R A, Schloessin H H. The Electrical Resistivity of Solid and Liquid Fe at Pressure up to 7 GPa [J]. J Geophys Res, 1989, 94: 5887.

Electrical Conductivity and X-Ray Diffraction Study of Iron under High Pressures

HUANG Wei-Jun[1], CUI Qi-Liang[1], BI Yan[2], ZHOU Qiang[1], ZOU Guang-Tian[1]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: Four electrodes method and the magnetic sputter film deposition technique combined with photolithographic shaping method are used to measure the electrical resistance of iron up to 25 GPa. Furthermore, in-situ high pressure X-ray diffraction experiment was performed for measuring the lattice parameters of iron under high pressures up to 25 GPa. The experimental results indicated that the process of bcc-hcp phase transition of iron initiated at 13.7 GPa and finished at 18.1 GPa. The pressure dependence of electrical conductivity of iron was finally deduced from the resistance data and the X-ray diffraction results.

Key words: iron; electrical conductivity; DAC high pressure; X-ray diffraction; phase transition