文章编号：1000-5773(2012)01-0027-06

金刚石对顶砧原位电导率测量系统*

李　明[1,2]，杨　洁[3]，杨伍明[1]，王会新[1]，李立新[1]，高春晓[2]

（1.河南理工大学物理化学学院，河南焦作　454000；
2.吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春　130012；
3.空军航空大学基础部，吉林长春　130012）

摘要：在金刚石对顶砧中进行原位高温高压电阻测量时，由于受到绝热层的限制，从而达不到理想的温度条件。采用普通的粉末绝热材料，会给电极的引入造成很大困难，而且不规则的电阻丝使电阻测量很难精确量化。利用溅射镀膜方法，在对顶砧的砧面上镀氧化铝膜作绝热层，溅射的金属钼膜作电极材料，成功地完成了高温高压条件下原位电阻的测量。利用此装置，测量了铁镁硅酸盐$(Mg_{0.875},Fe_{0.125})_2SiO_4$在高温高压环境下(31～35 GPa，1500～3400 K)的电导率，得到了样品的导电粒子激活能，发现其激活能随着压强的升高而增大，与低压低温(小于15 GPa，低于1200 K)条件相比，其激活体积和激活能都明显减小。

关键词：金刚石对顶砧；高温高压；电导率；激活能
中图分类号：O521.3　　**文献标识码**：A

1　引　言

在高压研究领域金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell，DAC)逐渐成为最普遍的研究工具。经过长期探索，DAC装置得到了较大改进，并且与其它测试手段相结合，形成如高压X射线衍射[1]、高压拉曼光谱[1-2]、高压吸收光谱[1]、高压磁化率[3-4]、高压核磁共振[5]等技术。DAC获得的超高压可以将材料体积压缩一个甚至几个数量级，进而彻底改变原子核和电子之间的相互作用，与电子结构密切相关的物质的电传输特性也必然随之改变。因此，物质电传输特性研究作为高压领域的一个重要部分受到越来越多的关注。由于X射线衍射对电子相变和高级相变不敏感，许多新相难以通过衍射方法发现，而测量电阻率的变化则很好地弥补了这方面的不足。此外，通过测量电阻率还可以直接判定物质属于绝缘体、半导体、导体或超导体。随着DAC技术和电极制作技术的不断发展，原位电阻测量可以在几十万甚至几百万大气压条件下进行[6-7]。在DAC装置中进行电阻测量已经有很多报道[8-11]，测量技术也越来越成熟。但是，原位高温高压电阻测量与常温常压电阻测量相比存在很大的难度：(1)接触电阻和引线电阻的存在使其不能测量小电阻率材料；(2)样品和垫片之间不能充分绝缘；(3)高压下电极容易被切断；(4)由于绝缘层制备困难，使得高温条件下样品腔内的温差较大。

四探针法测电阻可以排除接触电阻和引线电阻的影响，因而成为人们最常用的方法。自Mao和Bell[12]首次采用四探针法测量了金属丝电阻以来，四点法测电阻不断得到改进，并被广泛应用。1984年Grzybowski等人[13]用溅射方法将金属膜镀在金刚石砧面上制成电极；1998年Eremets等人[9]利用溅射镀膜做电极的方法测量了CsI的高压金属化和超导性质，压力达到216 GPa时电极仍完好；

* **收稿日期**：2010-07-07；**修回日期**：2011-01-06
基金项目：国家自然科学基金(10874053，10574055，50802033，50532020)；河南省科技攻关重点项目(092102210242)；河南理工大学博士基金(648229)；燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室开放课题(201109)
作者简介：李　明(1979－)，男，博士，副教授，主要从事高温高压物性研究. E-mail：mli7901@yahoo.com.cn

2000 年 Weir 等人[8]采用溅射钨膜法在砧面上做成电极，利用微波等离子体化学气相沉积法在金刚石砧面上同质外延了一层金刚石膜作为绝缘层和保护电极，压强达到了 180 GPa；2005 年 Han 等人[14]在砧面上镀钼膜做成电极，利用溅射方法镀氧化铝膜作为绝缘保护层，研究了硫化锌的电学特性。理论上，DAC 与激光加热技术相结合后，DAC 样品腔内可达到几百万大气压的压强以及几千摄氏度的温度。但是，到目前为止绝大部分电学测量是在几百摄氏度或低温条件下进行的。这主要是因为没有合适的绝热层，同时金刚石的热导率非常大，造成样品腔内的热量大量流失，无法获得高温，并且温度也无法达到平衡。总之，高温条件下利用 DAC 进行原位电阻测量存在如下技术困难：(1) 电极需要耐高温材料；(2) 砧面与样品之间要绝热；(3) 样品和垫片之间要电绝缘和热绝缘。

高温高压下测量地球内部物质的电导率可为大地电磁测量提供数据，是建立地球深部温度剖面模型的重要依据；此外，它还可以提供地球内部物质的相态变化、流体和熔体的形成与分布、氧化状态等。硅酸盐是地幔结构中最具代表性的物质之一，在过去几十年中其电学特性被广泛研究，但是由于实验条件的限制，大部分实验都是在压力小于 10 GPa、温度低于 2 000 K 进行的[15-16]。本研究提出一种可以在高温高压条件下测量电阻的方法，通过双面激光加温系统和改进的 DAC 装置，在压力为 31 GPa 和 35 GPa、温度为 1 500～3 400 K 的条件下，对 $(Mg_{0.875},Fe_{0.125})_2SiO_4$ 的电导率进行测量，分析样品的导电机制。

2 实 验

图 1 为实验所用电极的平面示意图。首先，用射频磁控溅射法将一层氧化铝膜镀在金刚石砧面上，用于隔绝样品与金刚石之间的热传导；然后，在氧化铝膜上面溅射一层金属钼，作为电极材料，厚度约为 0.3 μm，整个镀膜过程中衬底温度控制在 600 K，以增强膜的附着力；利用光刻技术和化学腐蚀法，将钼膜做成范德堡电极形状；最后，在钼的上面镀一层氧化铝膜，对钼电极形成保护，并且在电极和样品之间起到电绝缘作用。对做好的装置进行反复测试，没有发现短路情况，说明绝缘性能良好，可以用于各种材料的电阻测量实验。在氧化铝膜的中央刻蚀一个正方形的探测窗口，露出 4 个电极接触端。电极之间的距离可以根据需要任意调节。为了更好地绝缘，防止封压垫片漏电，在 T-301 钢垫片两面都镀上一层氧化铝膜，厚度为 2 μm。采用砧面直径为 400 μm、倒角为 10°的 DAC 预压垫片，压痕中央钻直径为 200 μm 的孔，孔中填满氧化铝并预压结实，在氧化铝中间钻直径为 100 μm 的孔作为样品腔。氧化铝可以对样品和垫片起到电绝缘和热绝缘的作用。图 2 为金刚石压砧剖面图。

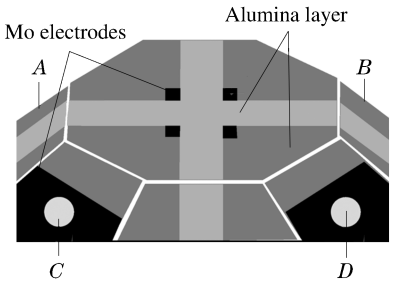


图 1 DAC 电极示意图

Fig. 1 Diagram of electrode system in DAC

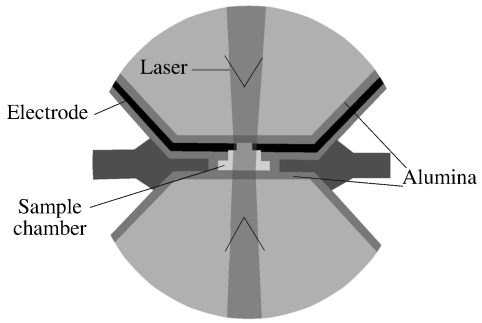


图 2 DAC 电极剖面图

Fig. 2 Profile of electrode system in DAC

归纳起来，该方法的优点有：(1) 工艺简单；(2) 有氧化铝作绝热层，保证了样品腔内具有良好的温度环境，可以实现高温下对样品电阻的原位测量；(3) 实验完成后，氧化铝和钼膜可以通过化学方法除去，避免了对金刚石的损伤，金刚石可以重复利用。

选用的样品为合成镁铁橄榄石，利用 YJ-3 000 t 大腔体压机，在 3 GPa、1 326 K 条件下由 MgO、FeO

和 SiO_2 合成。经过 X 光电子能谱标定,其 Fe、Mg 的原子比为 0.125∶0.875。样品在 873 K 下预烘烤 20 h,以去除多余的结晶水、氧、氮等杂质。为了避免样品由于相变和熔融带来的复杂性,选择样品稳定的温度-压力范围,根据电导率的变化可知,整个实验过程中没有发生相变,并且在此实验条件下样品不会熔融[17]。

3 电阻率的计算方法

测量电阻时:在 A、B 两端通 10 μA 电流,记为 I_1,记录 C、D 端电压值 V_1;在 A、D 间通 10 μA 电流,记为 I_2,记录 B、C 端电压值 V_2。测量电压时可原位测出当时的样品厚度 L。样品的电阻率可由范德堡方程获得,即

$$\exp(-\pi\sigma L R_A) + \exp(-\pi\sigma L R_B) = 1 \tag{1}$$

式中:$R_A = V_1/I_1$,$R_B = V_2/I_2$,σ 为样品电阻率。

4 实验结果与讨论

实验所用的激光光斑直径超过 80 μm,约为电极间最大距离(45 μm)的 2 倍,保证了样品完全处于高温区,同时也能确保测量区域温度均匀。图 3 给出了温度为 2650 K 时的样品照片。为了进一步了解氧化铝层在绝热过程中的作用,做了两组对比实验,分别测量了有、无氧化铝层时样品腔的径向温度分布(见图 4)以及氧化铝厚度不同时激光的加热功率(见图 5),其中横坐标 s 为到样品腔中心的距离。对比图 4(a)和图 4(b)可知,没有氧化铝绝热层时,径向最大温差大于 120 K,有氧化铝绝热层时最大温差小于 50 K。可见,引入氧化铝层可以显著增加样品腔内温度的稳定性。图 5 给出了不同厚度的氧化铝层对激光加热功率的影响,这也反应了加热过程的难易程度。从图 5 中可以看出:没有氧化铝绝热层时,样品起燃的激光功率大于 25 W,温度升高需要消耗很大的功率,加上氧化铝绝热层后,样品的起燃功率明显下降,并且升高同样的温度所消耗的功率减小;随着氧化铝绝热层厚度的增加,所能达到的最高温度显著增大,当样品温度达到一定值后,再增加激光功率,样品温度基本不变,如图 5 中的虚线所示。

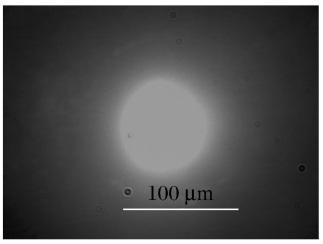


图 3 35 GPa、2 650 K 时样品的加温照片

Fig. 3 Heating spot of the sample at 35 GPa and 2 650 K

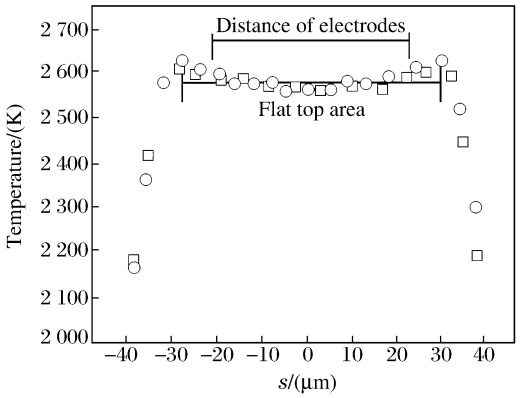


图 4(a) 具有 3 μm 厚氧化铝绝热层时样品腔内的温度分布(温度为 2 650 K)

Fig. 4(a) Temperature distribution in sample cavity with a 3 μm thick alumina insulation layer at 2 650 K

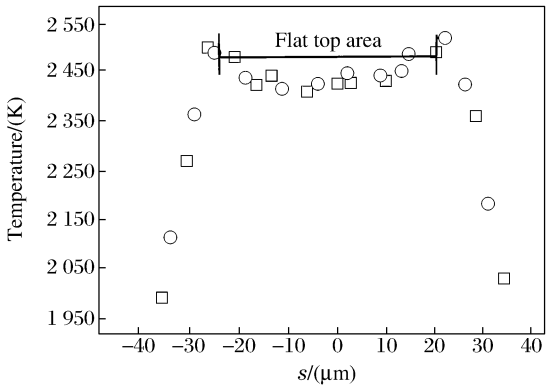


图 4(b) 无氧化铝绝热层时样品腔内的温度分布(温度为 2 450 K)

Fig. 4(b) Temperature distribution in sample cavity without an alumina insulation layer at 2 450 K

绝大部分硅酸盐在常温常压下是绝缘体，而高温下则会表现出杂质半导体的电学性质。图 6 为 $(Mg_{0.875},Fe_{0.125})_2SiO_4$ 样品电导率随温度和压力的变化曲线。可见，电导率随着压力的升高略有下降，但是变化不太明显，电导率随着温度的升高明显上升，此结果反应了样品的导电机制主要以离子导电为主，这与橄榄石在低温时的离子导电性质一致。根据 Peyronneau 等人[18]的报导，当温度低于 673 K 时，橄榄石以电子导电为主，这与本研究结果不同。

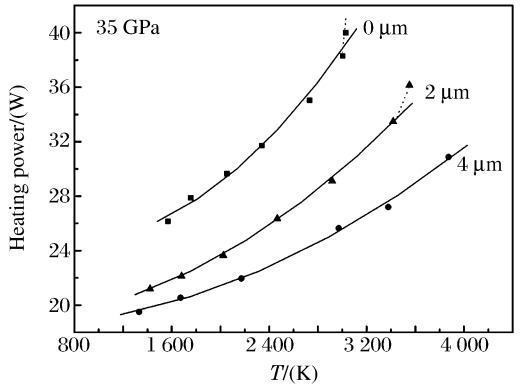


图 5 压力为 35 GPa 时不同氧化铝绝热层厚度下加热功率与温度的关系

Fig. 5 Relationship between heating power and temperature at 35 GPa with different alumina insulation layer thickness

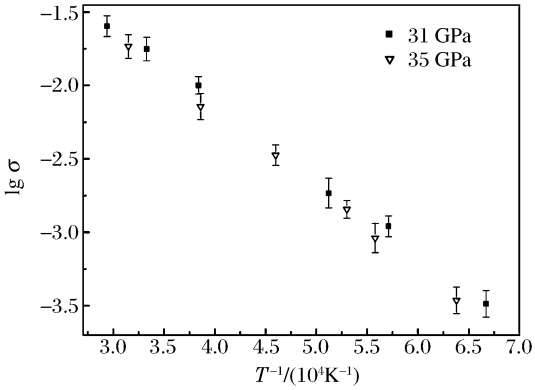


图 6 样品的电导率随温度的变化关系

Fig. 6 Electrical conductivity of the sample as a function of temperature

将样品的电导率应用于 Arrhenius 方程

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H/kT) \tag{2}$$

式中：σ 代表温度为 T 时样品的电导率；σ_0 代表温度为无穷大时某一特定传导机制的电导率；ΔH 为激活焓，$\Delta H=\Delta U+p\Delta V$，其中 ΔU 为传导粒子激活能，$\Delta V=\partial\Delta H/\partial p$ 为激活体积，p 为压强；k 为波尔兹曼常数；T 为温度。由(2)式可以得到不同状态下导电粒子的激活焓。从图 6 中的数据可得到激活体积为 0.236 cm^3/mol，31 GPa 和 35 GPa 时的载流子激活能分别为 0.926 eV 和 0.952 eV，即激活能随着压强的增加而增大，但不是十分明显。由激活体积也可以看出样品主要是通过离子导电[18]。本实验样品 $(Mg_{0.875},Fe_{0.125})_2SiO_4$ 和 Xu 等人[19]所用的样品 $(Mg_{1.8},Fe_{0.2})SiO_4$ 有所区别，本实验得到的样品激活体积比 Xu 等人在低压(4～10 GPa)下报道的激活体积明显减小，表明在本实验条件下样品的晶格形变较小。造成这种结果的原因可能是样品中 Mg 和 Fe 的比例不同，也可能是由于样品处于不同的状态，本实验条件下样品处于 γ 相，为钙钛矿和氧化物的混合体，而 Xu 等人的样品为 α 相。

范德堡法测量电阻的误差主要来源于电极形状和样品厚度的不确定。本实验利用的薄膜电极很好地附着在金刚石表面，而且电极具有规则的形状，所以，所测误差主要来自厚度测量。样品在不同条件下的电导率和相对误差见表 1。

表 1 不同温压条件下样品的电导率

Table 1 Electrical conductivity of sample at different pressures and temperatures

p/(GPa)	T/(K)	$\lvert\Delta\sigma\rvert$/(S/m)	$\lvert\Delta\sigma\rvert/\sigma$/(%)	p/(GPa)	T/(K)	$\lvert\Delta\sigma\rvert$/(S/m)	$\lvert\Delta\sigma\rvert/\sigma$/(%)
31	3 450	0.049 48	6.2	35	3 200	0.070 20	8.1
31	3 000	0.080 57	9.2	35	2 600	0.100 75	9.4
31	2 600	0.096 98	9.7	35	2 200	0.094 04	7.6
31	1 950	0.097 02	7.1	35	1 900	0.091 00	6.4
31	1 750	0.142 03	9.6	35	1 800	0.142 84	9.4
31	1 500	0.170 88	9.8	35	1 550	0.166 25	9.6

5 结　论

设计了可在高温高压条件下原位测量电阻的 DAC 装置,通过在两个砧面上镀氧化铝膜作为热绝缘层,明显改善了样品腔的实验条件,温度分布更加均匀。此外,该装置还具有很多优点,如良好的电绝缘性和热绝缘性,电极稳定性高,制作简便,电极和绝缘材料容易除去,金刚石可以重复利用等。利用此装置,测量了铁镁硅酸盐$(Mg_{0.875},Fe_{0.125})_2SiO_4$在高温高压环境(31～35 GPa,1 500～3 400 K)下的电导率,得到了样品的导电粒子激活能,分析了铁镁硅酸盐在高温高压条件下的导电机制。

References:

[1] Jayaraman A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations [J]. Rev Mod Phys,1983,55(1):65-69.

[2] Luo J F,Tang B C,Gao C X,et al. Effects of high pressure on the Raman and fluorescence emission spectra of two novel 1,3,4-oxadiazole derivatives [J]. Chin Phys B,2005,14(9):1770-1773.

[3] Ishizuka M,Amaya K,Endo S. Precise magnetization measurements under high pressures in the diamond-anvil cell [J]. Rev Sci Instrum,1995,66(5):3307-3309.

[4] Struzhkin V V,Hemley R J,Mao H K,et al. Superconductivity at 10-17 K in compressed sulphur [J]. Nature,1997,390:382-384.

[5] Pravica M G,Silvera I F. Nuclear magnetic resonance in a diamond anvil cell at very high pressures [J]. Rev Mod Instrum,1998,69(2):479-484.

[6] Su F,Xu W. Lithium ionic conductivity at high hydrostatic pressure [J]. Acta Physica Sinica,1989,38(2):193-201. (in Chinese)
苏　昉,许　伟. 流体静高压下的锂离子导电性 [J]. 物理学报,1989,38(2):193-201.

[7] Mao H K,Bell P M. Electrical resistivity measurements of conductors in the diamond-window,high-pressure cell [J]. Rev Sci Instrum,1981,52(4):615-616.

[8] Weir S T,Akella J,Aracne-Ruddle C,et al. Epitaxial diamond encapsulation of metal microprobes for high pressure experiments [J]. Appl Phys Lett,2000,77(21):3400-3402.

[9] Eremets M I,Shimizu K,Kobayashi T C,et al. Metallic CsI at pressures of up to 220 gigapascals [J]. Science,1998,281(5381):1333-1335.

[10] Hao A M,Gao C X,Li M,et al. A study on the electrical property of HgSe under high pressure [J]. Chin Phys B,2007,16(7):2087-2090.

[11] Luo J F,Han Y H,Tang B C,et al. Electrical resistivity of a novel oxadiazole derivative as a function of pressure and temperature using a diamond anvil cell [J]. Chin Phys B,2005,14(6):1223-1226.

[12] Mao H K,Bell P M. Compressibility and X-ray diffraction of the epsilon phase of metallic iron (ε-Fe) and periclase (MgO) to 0.9 Mbar pressure with bearing on the earth's mantle-core bondary [J]. Carnegie Institution of Washington Year Book,1976,75:824-829.

[13] Grzybowski T A,Ruoff A L. Band-overlap metallisation of bale [J]. Phys Rev Lett,1984,53:489-492.

[14] 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(6):064104.

[15] Cui S X,Cai L C,Hu H Q,et al. Molecular dynamics simulation for thermophysical parameters of sodium chloride solids at high temperature and high pressure [J]. Acta Physica Sinica,2005,25(4):2826-2831. (in Chinese)
崔守鑫,蔡灵仓,胡海泉,等. 氯化钠晶体在高温高压下热物理参数的分子动力学计算 [J]. 物理学报,2005,25(4):2826-2831.

[16] Schock R N,Duba A G,Shankland T J. Electrical conduction in olivine [J]. J Geophys Res,1989,94(B5):5829-5839.

[17] Sweeney J S,Heinz D L. Laser-heating through a diamond-anvil cell: Melting at high pressures [J]. Geophys Monogr,1998,101:197-213.

[18] Peyronneau J, Poirier J P. Electrical conductivity of the earth's lower mantle [J]. Nature, 1989, 342: 537-539.

[19] Xu Y, Poe B T, Shankland T J, et al. Electrical conductivity of olivine, wadsleyite, and ringwoodite under upper-mantle conditions [J]. Science, 1998, 280(5368): 1415-1418.

An *in Situ* Electrical Conductivity Measurement System in Diamond Anvil Cell

LI Ming[1,2], YANG Jie[3], YANG Wu-Ming[1],
WANG Hui-Xin[1], LI Li-Xin[1], GAO Chun-Xiao[2]

(1. *Department of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo* 454000, *China*;
2. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
3. *Fundamental Department, Aviation University of Air Force, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: *In situ* resistance measurement in a diamond anvil cell under high pressure and high temperature will be restricted by the thermal insulation. If the ordinary powder heat insulating material is used, it is difficult to introduce the electrode and measure resistance accurately. Here the *in situ* resistance measurement under high pressure and high temperature is performed successfully using a sputtered alumina film coated onto the surface of the top anvil plate as an insulation layer and a sputtered molybdenum film used as an electrode. With this device, the electrical conductivity of iron magnesium silicate [$(Mg_{0.875}, Fe_{0.125})_2SiO_4$] under 31-35 GPa and 1 500-3 400 K is obtained. It is found that the activation energy increases with pressure, and the activation volume and activation energy are significantly reduced compared to that under the pressure and temperature lower than 15 GPa and 1 200 K.

Key words: diamond anvil cell; high temperature and high pressure; electrical conductivity; activation energy