文章编号：1000-5773(2013)01-0001-18

基于集成技术的金刚石对顶砧原位电学量测量*

高春晓

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春　130012）

摘要：金刚石对顶砧是应用最多的高压装置，能够产生超过400 GPa的超高压力，借助激光加温，还可以加载6000 K的高温。近20年来，基于金刚石对顶砧的微小测量电路集成技术的突破，带动了高压原位电学量测量技术的发展，使常压下能够测量的电学量大部分都能在金刚石对顶砧中的高压环境下实现。全面回顾了基于集成技术的金刚石对顶砧高压原位电学量测量技术的发展历程，介绍了最新的技术进展。

关键词：金刚石对顶砧；高压；原位电学测量

中图分类号：O521.3　　**文献标识码**：A

1　引　言

1.1　高压科学史简介

高压科学是研究高压力条件下物质的结构、状态和理化性质的科学。高压科学的研究对象多以凝聚态物质为主，涉及物理学、材料学、地学、能源、行星等诸多学科领域，是以实验为基础的科学。高压科学之所以可以成为一门独立的学科，还因为高压的产生以及高压下各种物理量的测量都需要使用特殊且精巧的技术和方法来实现，是以技术创新为牵引的科学研究领域。

最早的高压实验可以追溯到1762年Canton对水的压缩。19世纪末，在Amagat发明活塞压力计并建立压力计量基础以前，高压实验还仅限于对液体压缩性的观察。1903年，Tammann利用体积随压力变化的不连续现象测定了固体的熔点与相变，开创了高压相变研究的先河。此后，Richards通过改进压缩率的测量方法，证实了原子的可压缩性。在上述近150年的历史中，高压研究一直在很低的压力范围内进行，属于高压研究的初始阶段。

在1906年以后的几十年里，Bridgman[1]在压缩理论和实验技术创新方面作出了杰出的贡献，将高压研究拓展到固体压缩率、熔化、弹性、相变、电阻、粘度等宏观物理行为。1946年，Bridgman因其对高压科学的持续贡献而获得诺贝尔物理学奖。时至今日，Bridgman的开创性工作仍然影响着高压研究。在同一时期内，Jacobs[2-4]发展了高压下物质X射线结构分析技术；Lawson和Riley[5]用Be作为压砧，实现了高压X光测量。这些先驱们的贡献使高压研究逐渐为人们接受，并形成了一门独立的新兴学科。

20世纪50年代起，高压研究开始从侧重固体的宏观力学、热力学性质深入到固体中带电粒子的运动规律和各种压力效应。20世纪70年代以后，金刚石对顶砧高压技术、激光光谱技术以及同步辐射技术的相互融合，推动了高压下固体拉曼散射、布里渊散射、快速X射线结构测定、激光加温等技术的发

* **收稿日期**：2013-02-11；**修回日期**：2013-02-11

基金项目：国家重点基础研究发展计划(973计划)(2011CB808204)；国家自然科学基金(91014004，11074094)

作者简介：高春晓(1959－)，男，教授，主要从事高压物理研究. E-mail：cxgao599@yahoo.com.cn

展，将高压研究提高到一个新层次。现在，静态高压技术已突破 600 GPa，静态温度达到 6 000 K 以上，各种高压下的原位探测技术不断涌现和完善，研究领域不断拓展，使高压研究进入了“激动人心且富有成果的阶段”。

1.2 金刚石对顶砧历史回顾

金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell，DAC)装置是高压科学发展史上最重要的发明之一，所带来的不仅仅是实验压力的大幅度提升，更为重要的是围绕 DAC 的高压下物理量原位测量技术的大发展。金刚石的超硬特性和光谱透明性早已为人们熟知，但是直到 1950 年才由 Lawson 和 Tang[6] 第一次将单晶金刚石作为压砧用于 X 射线衍射实验。1959 年，芝加哥大学的 Jamieson 等人[7] 以及美国国家标准局的 Weir 等人[8] 分别展示了两种改进的用于 X 光粉末衍射和红外吸收的 DAC 装置。随后的十几年间，依托 DAC 的各种新技术相继涌现，如 X 光粉晶衍射技术[9]、X 光单晶衍射技术[10]、金属垫片和液体传压介质技术[11-12]、红宝石标压测压技术[13-14]，为现代高压实验技术奠定了基础[15]。

DAC 上的光谱测量构想来源于美国国家标准局进行的高压红外光谱实验[8]。1968 年，Brasch 等人[16] 在 DAC 中进行了第一次拉曼散射实验，采用的是前散射光路。1973 年，Adams 等人[17] 第一次采用背散射光路得到了拉曼信号。1976 年，Whitfield 等人[18] 第一次将布里渊散射引入到 DAC 中进行声速测量。此外，DAC 中的光反射率[19-27] 和光致发光[28-30] 等测试技术也相继出现。1973 年，Hensley 等人[31] 测量了 Be 的放射性衰变常数的压力依赖性。1975 年，Huggins 等人[32] 利用 DAC 实现了高压下穆斯保尔谱的原位测量。1978 年，Piermarini 等人[33] 利用落球法测量了液体的粘性。1980 年，Spain 等人[34] 在 DAC 上进行了磁化率、微波共振和吸收的测量。

随着加温技术的进步，围绕 DAC 的高温高压技术也在快速发展。1965 年，Bassett 和 Takahashi[35] 实现了 DAC 的外部加温。1974 年，Ming 和 Bassett[36] 第一次利用激光实现了 DAC 的内部加温。1975 年，Liu 和 Bassett[37] 利用内部电阻加温方法，确定了 Fe 在 20 GPa 压力下的熔点。与此同时，DAC 与低温技术的结合也相继出现，在高压下的电学实验以及需要液态气体作传压介质的实验中得到应用[38-44]。

同步辐射 X 光与 DAC 的结合，使 DAC 上 X 光信号的采集效率大幅度提高，推动了 DAC 上结构分析的快速发展[45-49]。此后，DAC 高压结构探测技术不再局限于少数几个实验室，被广泛使用，促进了高压科学研究领域的拓展，依托同步辐射的 DAC 原位测量技术也逐渐丰满，从衍射谱到吸收谱和发射谱，从静态谱到动态谱，从空间分辨谱到时间分辨谱，探测尺度也进入了纳米层次。

1.3 DAC 高压原位电学测量的历史简介

用 DAC 进行高压下的电学测量极具挑战性，但是仍有许多人为攻克这一难题付出了努力并取得成功。1976 年，Mao 和 Bell[50] 在没有封垫的情况下测量了绝缘样品的电阻随压力的变化。1977 年，Block 等人[51] 用一层绝缘材料将作为电极的两层金属垫片进行绝缘隔离，测量了半导体 GaP 和 ZnS 的金属化相变压力。另一个类似的方法是将金属垫片用陶瓷覆盖，再用钨丝作为电阻测量的电极。然而，由于难以排除电极接触电阻的影响，这些方法只适用于高阻样品测量，无法在金属样品上使用[15]。

1981 年，Mao 和 Bell[52] 设计了一个四电极构型，用极细的金属丝作为电极，以预压过的 MgO 作为垫片，用红宝石作为压标，用 Myler 进行电极和压砧底座的绝缘隔离，压腔中可以填装传压介质，获得静水压。利用这一设计，他们通过电阻随压力的变化观测了铁的 α-ε 相变。图 1 为相应的 DAC 样品腔内电极布置示意图。这一技术虽是专门为导电金属丝样品设计的，但是解决了导电样品电阻测量的难题，将电极的接触电阻排除，是 DAC 内四电极探测的奠基性工作之一。

为了在数十万大气压和低温下测量材料的电学性质，Sakai 等人[53] 构建了另一种四电极方式(赝四探针)，即：以铜箔或铅作为电极，两层聚乙烯薄膜安放在电极和压砧底座之间作为隔离介质，低温下的压力采用 Bi、Pb、ZnS 和 GaP 来标定。利用这一装置，他们研究了碘的金属化相变，发现了 Si:H 薄膜在 17 GPa 时出现的超导现象，超导临界温度为 7.4 K。

1982 年，Lacam[54] 用两电极在没有封垫的条件下测量了橄榄石的电阻，实验样品处于激光加温状

态，实验压力达到 20 GPa。1983 年，Reichlin[55] 优化了四电极方法，在 40 GPa 内测量了高压下的金属电阻，实验时压腔采用金属垫片覆盖陶瓷绝缘层技术。1984 年，Grzybowski 和 Ruoff[56] 进行了 BaTe 的电阻测量，用溅射方法在压砧上制备薄膜四电极，绝缘通过 Al_2O_3 和 NaCl 的混合物实现。1986 年，Gonzalez 等人[57] 也发展了一种四探针技术，通过在垫片槽内溅射沉积 Al_2O_3 薄膜来绝缘钨丝电极，并用环氧树脂固定，使用甲乙醇和硅油作为传压介质，给出了 GaAs 的光电导随压力的变化。

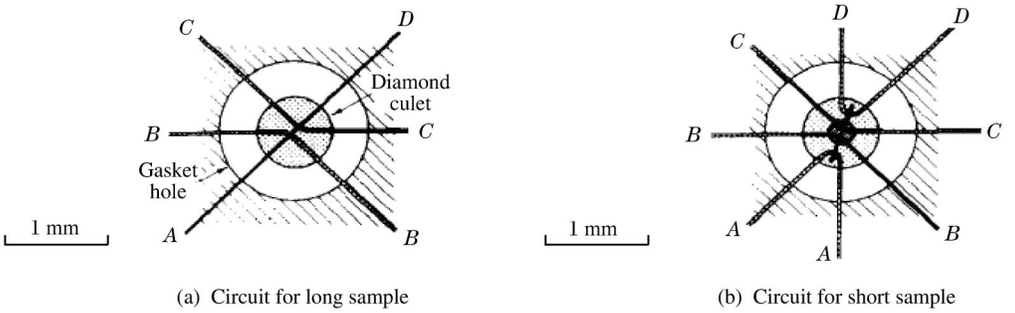
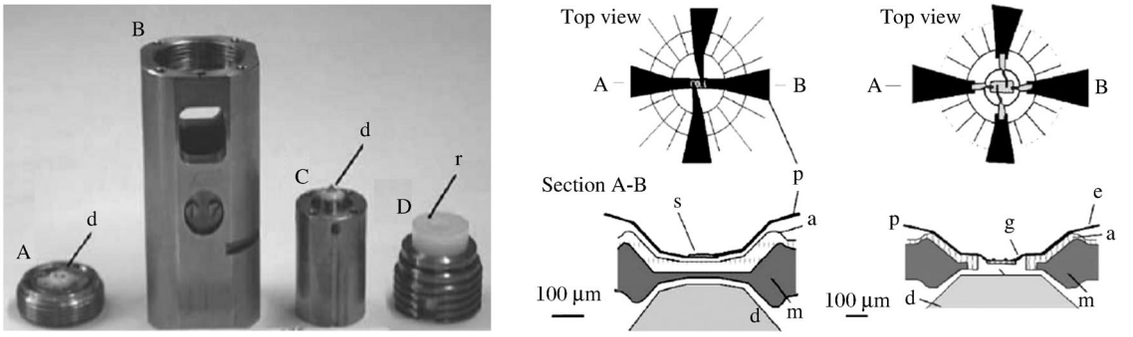


图 1　用于金属丝电阻测量的电极构型图

Fig. 1　Diagram of electrical resistance circuit for metallic conductor sample

20 世纪 90 年代以后，DAC 上的电学测量技术主要集中在低温和超高压领域，相继出现许多低温与超高压相结合的工作。1998 年，Shimizu 等人[58] 通过电阻和磁性测量，发现氧分子在 100 GPa 附近具有超导性，临界温度为 0.6 K。2001 年，Eremets 等人[59] 在单质硼中发现了压致超导现象，压力和超导临界温度分别为 160 GPa 和 6 K，实验压力最高达到 250 GPa。另外，他们有关高压下 CsI 的金属化相变研究，压力也达到了 220 GPa[60]。2003 年，Amaya 和 Shimizu[61] 介绍了有关 DAC 的主要特点：超高压力的产生采用活塞圆筒型 DAC，最高压力可达 250 GPa；极低温条件通过 $^3He/^4He$ 制冷实现，最低可达 30 mK；此外，采用 Be-Cu 合金材料加工 DAC 及相关配件，并使用无磁 Re 片封装样品，可在低温下进行磁性测量；DAC 内的电极均采用手工布线，当电极直接粘接在样品上时，可以根据需要使用不同的传压介质。图 2 为他们使用的 DAC 装置和样品腔构造图，其中电极与垫片的绝缘采用 Al_2O_3 粉末和环氧树脂混合体实现，电极采用极细的金丝。他们自己也感叹，由于样品腔尺寸非常小，整个实验操作非常艰难。尽管他们也尝试利用光刻和薄膜技术在金刚石砧面上制作精细电路，但是沉积电极和金刚石之间的接触仍没有达到要求，需要更进一步的改进。



A. Upper diamond holder; B. Main body; C. Cylinder with lower diamond; D. Loading nut; d. Diamond; r. Plastic ring; m. Gasket; a. Aluminum insulating layer; e.(p.) Platinum electrode; g. Gold wire; s. Sample.

图 2　由非磁性 Be-Cu 制备的 DAC 装置示意图（左）及 DAC 内样品和电极的配置（中）、静水压配置示意图（右）

Fig. 2　Photograph of the DAC made of non-magnetic Be-Cu (left) and Schematic drawing of the arrangement of sample and electrodes on the gasket for conventional configuration (middle) and hydrostatic configuration (right)

目前，DAC 上的高压电学测量在压力方面已经超过 200 GPa，温度达到了 4 000 K；在布线和绝缘隔

离方式上，手工和集成方法共存，各有优势；物理量测量开始从定性到定量过渡；所能测量的电学量越来越多，从电阻扩展到电导率、介电常数、载流子浓度及迁移率、阻抗谱、界面电导等，并逐步实现从单一量测量向多物理量测量过渡，由宏观物理量深入到载流子层次。这些新的变化，在很大程度上要归功于基于DAC的高压集成技术的突破。

2 DAC原位电学测量的电极集成

2.1 基于DAC的电学测量集成技术简介

在DAC原位电学测量中，电极布置和绝缘是两大难题。很大比例的DAC高压电学测量工作都使用手工排布电极，虽能给出趋势性结果，但测量精度有限，有时甚至给出错误结果。手工布线采用极细(约10 μm)的金属丝作为电极，将电极布置在压腔中，并做好绝缘。当电极直接制备在样品上时，还可以在压腔中填装传压介质，获得静水压条件下的电学量。然而，DAC压腔的尺度只有百微米，在超高压下甚至仅有数十微米大小，要想将电极布置在这样狭小的腔体内，难度可想而知。手工布线对操作者的技术要求极高，需经过严格培训和长期的经验积累。在高压作用下，电极形变显著，因此采用手工方式难以得到定量结果。

DAC内准确的电学量测量并非简单的使用四探针方法就能实现，其中包含的许多物理问题需要系统研究。手工布线方式有其自身的局限性，很难在研究这些问题中使用。集成方法通过光刻、薄膜组装等先进技术在金刚石压砧上制作电极，并实现绝缘隔离，具有工艺规范、控制精确等特点。相比手工方法，集成方法可以将电极制备在压砧的预定位置，所制备的电极形状规则、位置固定，能在高压下保持不变，特别适合在DAC的狭小样品腔中进行精确的电学量测量。

1984年，Grzybowski和Ruoff[56]把金属薄膜沉积在金刚石压砧上，制备出van der Pauw四探针构型，并测量了BaTe的金属化相变。虽然该工作没有继续下去，但是为薄膜电极的使用提供了思路。1986年，Gonzalez等人[57]用集成技术测量了GaAs的光电导在7 GPa内随压力的变化关系。1989年，Hemmes等人[62]利用相似的技术，将样品和电极作为一个整体引入DAC中，为在DAC内研究薄膜样品的电学行为提供了范例。然而，这些工作并没有完整使用集成技术，是手工与集成相结合的工作。

2000年，Weir等人[63]报道了完全使用集成技术制备电极并实现绝缘覆盖的工作。他们在金刚石压砧上制备出钨电极，然后通过外延金刚石单晶实现绝缘覆盖。2001年，Zaitsev等人[64]通过离子注入方法，在金刚石砧面上制备了p-i-p型二极管，让两条注入的硼带起到电极的作用。该结构在不同压力下表现出不同的伏安特性，因此可用不同的伏安特性对压力进行标定；此外，测量硼带电阻，还可以实现温度标定，因此称为智能DAC。2003年，Jackson等人[65]利用与Weir等人类似的方法，在金刚石砧面上设计并制作了用于探测磁信号的螺旋线圈，并对金属Gd进行了高压磁学研究。然而，这些工作都使用金刚石薄膜制备、刻蚀、离子束溅射、注入和压砧修整等高难技术，制备工艺复杂，难以掌握。此外，压砧上的电极通过化学惰性极好的金刚石薄膜覆盖，电极损坏后压砧难以重复使用，须重新加工打磨。

2005年，我们报道了一种新的集成方法[66]。该方法采用物理气相沉积和光刻方法在压砧上制作四探针电极，并通过Al_2O_3薄膜进行电极保护和绝缘覆盖。相比化学气相沉积和离子注入方法，物理气相沉积的工作温度低，金属薄膜与金刚石压砧之间没有质量扩散，不会形成金属碳化物，也不会留下残余应力导致压砧效能下降。另外，该方法使用的薄膜制备技术常见，所涉及的光刻工艺成熟，易于掌握，并且电极和覆盖绝缘层易于去除，压砧可重复使用。此后，我们又对DAC内四探针构型下的电场分布进行了分析，指出了影响四探针电阻率测量精度的内在原因，对典型的四探针电阻率测量公式进行了修正，实现了DAC内电导率的准确测量；后续又在集成技术的基础上，实现了DAC中电阻率(激光加温)[67]、阻抗谱[68]、霍尔效应[69]、介电常数[70]、磁阻[71]等物理量的原位测量，还在粉晶样品中成功将晶界的电学性质分离出来[72]。

最近，Eremets和Troyan[73]利用集成在压砧上的薄膜四电极，以Re和Al_2O_3复合体作为压腔，把氢的电阻测量推进到300 GPa，刷新了DAC上电学测量的最高实验压力。他们采用的技术较为新颖，

将金属丝和集成方法配合使用:首先在压砧上集成范德堡四电极构型的薄膜电极,然后利用 Pt 丝连结砧面上的薄膜电极和压砧外的测量仪器,这或许是超高压下电极外引时渡越压砧边缘剪切带的一种选择。

目前,集成和手工方法同时在 DAC 高压电学测量中发挥着作用,各具特色。手工方法虽然难以定量测量,但可以选择在样品上粘接电极,为放置传压介质提供方便。集成方法适合精确测量,但是不易在样品上制备电极,因此在填装液态传压介质上存在困难。值得注意的是,集成方法具有拓展性,在多物理量测量上大有用武之地。在超高压下,手工布线难以施展,电极制作还需要靠集成技术来实现。

2.2　四探针电阻率测量原理

2.2.1　点源四探针法原理

最早的四探针电阻率测量方法是由 Valdes[74] 于 1954 年提出的。经过几十年的发展,四探针方法[75-77]已经成为半导体电阻率测量中应用最多的一种测量方法。在一块相对于探针间距可视为半无穷大的具有均匀电阻率的样品上,有两个点电流源分别位于 A 点、B 点。电流由 A 点流入,从 B 点流出。C、D 是样品上另外两个探针的位置,它们相对于 A、B 两点的距离分别为 r_{AC}、r_{BC}、r_{AD}、r_{BD},见图 3(a)。样品的电阻率 ρ 为

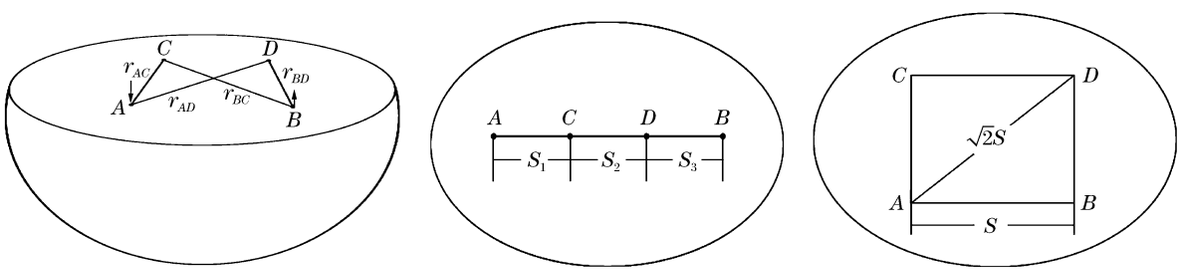
$$\rho = \frac{2\pi V_{CD}}{I}\left(\frac{1}{r_{AC}} - \frac{1}{r_{BC}} - \frac{1}{r_{AD}} + \frac{1}{r_{BD}}\right)^{-1} \tag{1}$$

式中:V_{CD} 为 C、D 点间的电势差,I 为 A、B 间的电流。若 4 个探针位于一条直线上且间距相等,如图 3(b)所示,则(1)式可简化为直线四探针公式,即

$$\rho = (2\pi S)(V_{CD}/I) \tag{2}$$

式中:S 为相邻电极间距。若 4 个探针构成一个正方形(见图 3(c)),即方形四探针,此时电阻率为

$$\rho = (2\pi S)(2-\sqrt{2})^{-1}(V_{CD}/I) \tag{3}$$



(a) Arbitrary type　　(b) Line type　　(c) Square type

图 3　四电极结构示意图

Fig. 3　Four-probe constructions

显然,四探针法测量电阻率的精度与样品的大小、形状、薄厚以及探针的间距、放置方式等有关。当样品较小时(例如 DAC 样品腔内的微小样品),四探针电导率测量的理论假设均难以成立,使用计算公式时,必须对公式加以修正。

2.2.2　范德堡四探针法原理

van der Pauw(范德堡)对四探针电阻率测量方法的理论和实验做出了重要贡献,他所创建的模型[78-79]适合测量形状不规则的、等厚的、材质均匀的材料电阻率。范德堡方法要求探针与样品连结触点位于样品边缘,且接触面积充分小。在范德堡构型下进行测量时,探针放置在任意形状的样品上,如图 4 所示,样品周边上有 4 个探针接触点。在任意相邻的两个接触点(例如点 A 和点 B)上加载电流 I_1,测量另外两个接触点(C 和 D)间的电压 V_1,由此得出 $R_1 = V_1/I_1$;然后在接触点 B、C 间通电流 I_2,测量接触点 A、D 间的电位差 V_2,可以得到 $R_2 = V_2/I_2$。范德堡电阻率测量方法是基于这样一个原理,即电阻 R_1 和 R_2 间存在简单的关系,即

$$\exp(-\pi R_1 t/\rho)+\exp(-\pi R_2 t/\rho)=1 \tag{4}$$

式中：t 为样品厚度，ρ 为样品电阻率。如果存在一条对称线，使接触点对称排列，且 $R_1=R_2=R$，则当流过相邻触点的电流为 I，对称的另外两个触点的电压为 V 时

$$\rho=\frac{\pi t}{\ln 2}R=\frac{\pi t}{\ln 2}\frac{V}{I} \tag{5}$$

若有两个接触点位于对称线上，并且另外两个接触点在对称线对称位置，一次测量就可以得到精确的样品电阻率。对于形状完全不规则的情况，有

$$\rho=\frac{\pi t}{\ln 2}\frac{R_1+R_2}{2}f \tag{6}$$

式中：f 为修正因子。f 的定义为

$$\cosh\frac{(R_1/R_2)-1}{(R_1/R_2)+1}\frac{\ln 2}{f}=\frac{1}{2}\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) \tag{7}$$

要从(7)式直接求出 f 值非常困难。但考虑到 f 仅是 R_1/R_2 的函数，可以把 f 与 R_1/R_2 的关系用曲线描绘出来，先计算 R_1/R_2 的值，然后从 f-R_1/R_2 曲线中读取相应的 f 值。

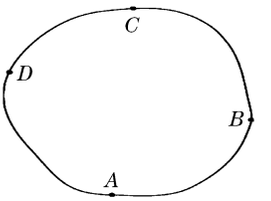


图 4 范德堡构型示意图

Fig. 4 Schematic of van der Pauw four-probe model

需要指出的是，推导范德堡公式时作了以下几个假设：(1) 样品为片状，厚度均匀，而且无任何孤立空洞；(2) 虽然触点在试样边界上的位置是任意的，但是触点要无限小；(3) 若通过的电流没有使试样变热，则忽略试样的厚度。如果触点不是理想地符合范德堡法条件，则会造成误差，需要经过修正才能得到准确的电阻率值。此外，上述的四探针方法适用于绝缘体或半导体，对导体材料测量时误差很大。

2.2.3 金属丝法原理

20 世纪 80 年代初，Mao 和 Bell[52] 针对 DAC 内金属样品的电阻测量问题构建了一个专门方法，能够排除接触电阻的影响，其原理如图 5 所示[80]：流经被测样品 R_x 的工作电流 I 由稳恒电流源提供；电流经过金属样品后，在样品两端 P、Q 之间产生的电压降由内阻相对很高的电压表测量。图 5 中：R_L 为电压回路中引线的电阻，R_C 为 P、Q 两点处电压测量引线与样品的接触电阻，R_D 为电压表的输入阻抗。$R_{CL}=R_C+R_L$，R_{CL} 和 R_x 的数量级为 $10^{-2}\sim10^{-1}\ \Omega$，$R_D$ 的数量级为 $10^8\ \Omega$。在 $MPQN$ 线路上的电阻为：$R_{CL}+R_D\approx10^8\ \Omega\approx10^9 R_x$，则通过样品的电流 $I_x\approx10^9 I_0$，其中 I_0 为恒流源电流 I 在电压测量回路的分流。I_x 在 R_x 上的电压降为 $V_x=I_xR_x\approx10^9 I_0R_{CL}=10^9V_{CL}$。

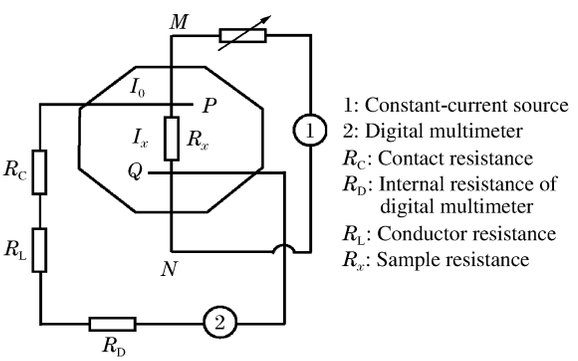


图 5 四探针法测量金属电阻的等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit of four-probe configuration for metal resistance detection

由于接触电阻和引线电阻所产生的电压降 V_{CL} 比样品所产生的电压降 V_x 小 10 个数量级，因此可以忽略不计。同时，由于 $I_0\approx10^{-9}I_x$，所以电压测量回路的分流 I_0 也可以忽略。于是有：$I=I_x$。在实验中，只要测出不同压力(p)下样品两端的电压降 $V_{PQ}=V_x(p)$，就可以求得在该压力下样品的电阻值 $R_x(p)=V_x(p)/I$ 。

2.3 DAC 上四探针电极集成方法技术要点

DAC 上的集成测量电极技术包含很多创造，对于高压电学性质的测量作出了贡献。令人遗憾的是，许多有意义的工作并没有系统地延续下去。2000 年以后，集成技术形成两个走向，一是基于外延金刚石薄膜覆盖的电极制备和绝缘技术，另一个是基于 Al_2O_3 薄膜的绝缘隔离和电极制备技术。本文针对后一种技术体系，就集成技术的特点进行分析和介绍。

基于 Al_2O_3 薄膜的集成方法采用物理气相沉积与光刻技术相结合的方法来制备 DAC 上的测量电路:先在 DAC 压砧上制备金属薄膜材料,然后借助光刻手段,将金属薄膜制备成所需的测量电路;在电极制备完成后,通过类似的薄膜组装技术,用 Al_2O_3 等绝缘薄膜实现电极的绝缘覆盖,保证电极和金属压腔之间的有效绝缘[66,81]。

用于制作测量电路的材料是金属 Mo 薄膜。Mo 在金属中有比较大的体模量(230 GPa)和硬度,能保证电极在很高的压力下抵抗塑性形变[82];Mo 具有很高的相变压力点(210 GPa)[83],使测量结果在很宽的压力范围内不受电极本身性质变化的影响;同时,Mo 的光刻工艺成熟,易于制作测量微电路。

在高压下,金刚石砧面边缘处存在很大的剪切应力。在 100 GPa 压力下,边缘处产生的侧向压力大于 10 GPa[82],经常造成电极断裂,降低实验的成功率。如果能够在金属电极上加盖一层适当的绝缘层,将有助于该问题的解决。2000 年,Weir 等人[63]采用在集成了金属电极的金刚石压砧上外延生长金刚石薄膜的方法,解决了因金刚石砧面边缘剪切应力过大所造成的电极断裂问题,此时金刚石薄膜起到保护电极和绝缘隔离的双重作用,但是该方法工艺复杂,不易掌握,一旦电极损坏,压砧需重新加工。另一种方法也能达到同样的效果,即用 Al_2O_3 薄膜来实现电极的保护和绝缘隔离。Al_2O_3 作为绝缘保护层具有以下优点:(1)绝缘性好,电阻率大于 10^{14} Ω·cm;(2)体模量大(240 GPa),在很高压力下能够抵抗塑性形变;(3)相变压力高(175 GPa)[84],在高压下可以保持绝缘性质;(4)硬度高,耐磨性良好。金刚石压砧上的 Al_2O_3 薄膜制备可以采用多种物理气相沉积方法,其优点是:制备薄膜时的温度较低,不会引入附加应力使压砧寿命受到影响;实验结束后可以方便地除去压砧上的电极和绝缘层,不需要重新打磨;薄膜的厚度较薄,利用简单的光刻方法就可以实现图形化。

3　DAC 四探针电阻率测量法的误差

3.1　DAC 内电导率测量的误差来源

3.1.1　样品尺寸(厚度)效应[85]

如第 1 节所述,DAC 内空间狭小,难以满足四探针法的测量要求。若想获得准确的测量结果,系统分析误差来源是不能忽略的工作,这里先以直线四探针构型为例(见图 6(a))进行简单的讨论。设电极间距为 10 μm,电极与样品的接触尺寸为 10 μm×10 μm,样品直径为 200 μm,样品厚度的变化范围为 1～100 μm,样品初始电阻率 ρ_0 为 100 Ω·cm,50 μA 的直流电流由 A 点进入 B 点流出。以上参数均根据 DAC 中电阻率测量的实际情况设定,能反映真实情况。通过电场分析,可以得到探针 C、D 之间的电位差。图 6(b)给出了直线四探针法测量电阻率时的测量相对误差 $(\rho-\rho_0)/\rho_0$ 随样品厚度的变化关系。可以看出:除了在厚度等于7 μm 时直接利用公式给出的电阻率等于实际电阻率外,其余各点上的电阻率计算值均小于实际值;当样品厚度大于 7 μm 时,随着厚度的增加,相对误差逐渐接近－50%;当样品厚度小于 7 μm 时,随着厚度的减小,相对误差最终达到－20%。由此可见,在 DAC 中测量电阻率时,样品的厚度变化对测量误差的影响很大,意味着压力增加会直接导致测量误差增加。从图 6 中还可以

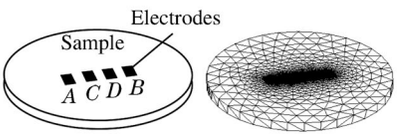


图 6(a)　DAC 中直线四探针构型

Fig. 6(a)　Configuration of line type four-probe in a DAC

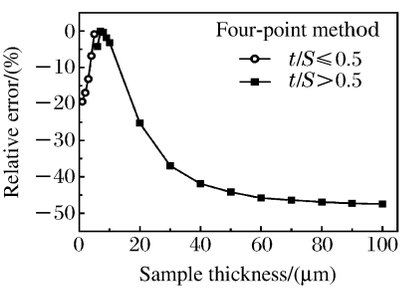


图 6(b)　测量误差随样品厚度的变化

Fig. 6(b)　Curve of the thickness-dependent relative error

看出：在特定厚度区域内，电阻率变化中的厚度效应十分显著，如在 10～40 μm 区间，出现完全由厚度效应导致的近 50%的变化幅度。该结果充分说明：如果不计入厚度效应而简单使用公式计算电阻率，所得的实验数据是不可信的。

在 DAC 内，任何方法布置的电极都与电阻率计算公式构建时的理论假设条件相差甚远，盲目使用四探针电阻率计算公式往往导致错误结论。在规则电极的前提下，借助电场分析技术可以实现对理论公式的修正，可作为检验测量数据真实性的有效手段。以简单且易于实现的赝四探针模型为例，设样品厚度在 10～100 μm 范围内变化，电极与样品的接触尺寸为 50 μm×10 μm，两电极之间的间距为 50 μm。电场分析结果显示：当样品厚度由 100 μm 减小到 10 μm 时，相对误差相应地从 178%变化到－45%，说明计算结果与实际情况严重偏离。从不同压力(厚度)下的电场分布分析结果(见图 7)可以看出：在 DAC 内样品和电极不再满足理想条件，致使样品内的电场分布偏离理想分布；不同压力下电场分布的差异非常大，如果直接使用公式计算，得到的数据包含很大的误差，主要原因是 DAC 内的样品与电极的尺度相当，点接触和尺度无限的理论假设不再成立，如果不进行合理的修正，将无法给出准确的测量结果。在许多文献中，常采用常压和高压下的电阻比值来示意电阻随压力的变化。这样的处理会使所得结论中含有未被计入的厚度效应。因此，无论使用什么探针构型，如果不考虑样品和电极的尺寸效应，其结果不会准确，有时甚至是错误的。

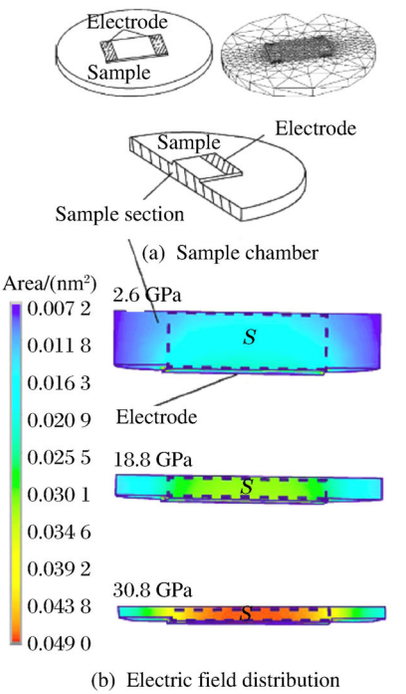


图 7 不同压力下赝四探针构型下的 DAC 样品腔及其中的电场分布截面

Fig. 7 Electric field distributions at different pressure in sample chamber of DAC with pseudo-four-probe model

3.1.2 金属压腔的旁路效应[86]

DAC 之所以能施加超高压，一方面源于压砧本身的硬度，另一方面取决于样品封装材料的硬度、韧性和塑性。数十年的研究积累表明，只有少数金属材料能满足 DAC 中样品封装的要求，没有合适的绝缘陶瓷材料可供使用。然而，用金属封装样品进行高压电学量测量时，存在导致测量结果不确定性的金属压腔旁路效应。当样品接近金属化时，实验的重复性很差，与样品腔的尺寸形成关联。仔细分析后发现，样品腔侧壁与样品之间的旁路效应是问题的根源所在。

当样品与样品腔材料的电导率接近时，样品腔内壁的旁路效应不能忽略。系统分析显示：随着样品电导率的升高，压腔的旁路效应开始显现，并且随着电导率的升高而越来越强；短路面积超过 20%时，误差迅速增加；当短路面积达到 50%后，测量结果已不能反映样品的真实数据；电极越靠近样品腔边缘，误差越高，旁路效应越严重。因此，对金属样品腔内壁的绝缘隔离十分重要，必须加以考虑。

3.2 DAC 内四探针电阻率测量的修正[87-88]

3.2.1 范德堡构型

为了确定 DAC 内范德堡构型四电极的应用条件，需要构造两个电场分析模型：(1) 点接触电极模型，用符号 L 表示；(2) 面接触电极模型，用符号 M 表示。图 8 给出了范德堡电极构造示意图和电场分析给出的相对误差对比结果。分析结果显示：如果在 DAC 中使用范德堡电极构型，只有当样品厚度与样品直径之比小于 0.45 时，才能得到准确的结果；采用范德堡法测量样品电阻率，当电极与样品接触部分的边长小于样品半径的 1/5 时，测量结果才是准确的。这一结果说明，在制备范德堡构型电极之前，需要了解样品厚度的变化区间和样品尺寸，然后有针对性地设计电极的间距和尺寸，才能获得准确的测量结果。

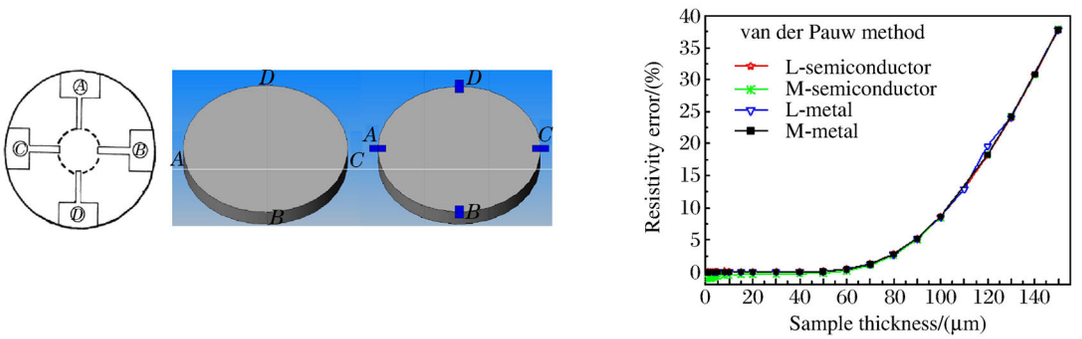


图 8　DAC 中范德堡测量的有限元模型(左)及其误差分析结果(右)

Fig. 8　Finite element model of the van der Pauw probe measurements in DAC (left) and related analysis result (right)

3.2.2　平行四电极电阻率测量的修正

类似的方法可以用于平行四电极构型下的电阻率计算公式修正。对于 DAC 内处于高压状态下的微小超薄样品,相对于(2)式,电阻率的修正公式可写为

$$\rho = (2\pi S/B_0)(V_{CD}/I) \tag{8}$$

式中:B_0 为修正系数。当样品厚度 t 与探针间距 S 满足 $t/S<1$ 时,$B_0=1.50646S/t$;当 $t/S\geqslant 1$ 时,$B_0=1+0.605(S/t)^{1.9}$。当样品较薄时,电极与样品电阻率的不同还会导致附加的测量误差。由于具有不可忽略尺寸的电极引入,使电极附近的电场发生畸变,电位沿着电极的畸形分布是导致附加误差的原因。图 9 给出了电极附近的电场分布图,可见电场畸变非常显著。

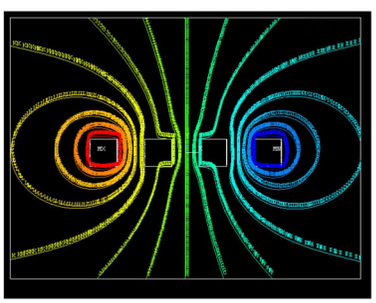


图 9　电极附近的电场分布

Fig. 9　Distribution of electric field near electrodes

3.2.3　方形四点电极电阻率测量的修正

对于方形四点电极构型(见图 10 中的插图),选择金属和半导体样品的典型电阻率数值作为参考,以范德堡公式作为比较对象,从最基本的电阻率计算公式出发,得到适合 DAC 原位电阻率测量的计算公式。修正后的公式在样品厚度 t 小于 50 μm 时,尤其是小于 30 μm 时,精度非常高。在大多数 DAC 高压实验中,金属垫片一般都预压到 50 μm 以内,因此该修正公式是非常适用的。相对于(1)式,修正公式的具体形式为

$$\rho = \frac{2\pi}{B_0}\frac{V_{CD}}{I}\left(\frac{1}{r_{AC}}-\frac{1}{r_{BC}}-\frac{1}{r_{AD}}+\frac{1}{r_{BD}}\right)^{-1} \tag{9}$$

式中:B_0 为修正系数。对于方形四点电极构型,设 $r_{AC}=r_{BD}=a$,$r_{AB}=r_{CD}=b$,且 $a\leqslant b$,则:当样品厚度 t 与 a 满足 $t/a\leqslant 1.5$ 时,$B_0=a/(0.59t)$;当 $t/a>1.5$ 时,$B_0=3.22a[\ln(t/s)]/t$。

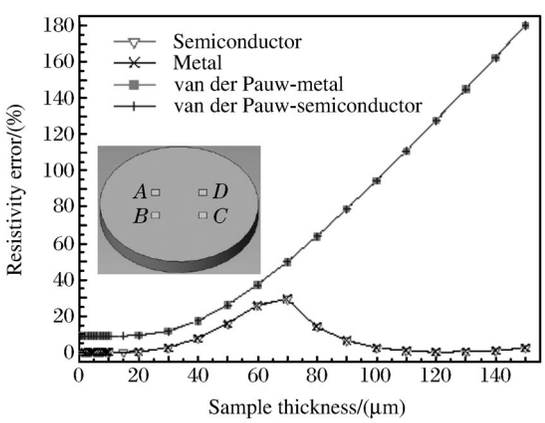


图 10　方形四点电极构型的误差分析曲线

Fig. 10　Thickness dependent error curves of square type four-probe configuration

由于(9)式是在模拟 DAC 内真实环境和电极实际尺度下得到的修正公式,因此对于在 DAC 内获得准确的电阻率数据非常重要,为微小超薄样品电导率的准确测量提供了方法。图 10 为(9)式和范德

堡公式计算得到的电导率误差比较图。可以看出，采用未修正的范德堡公式计算得到的误差明显大于用修正公式得到的计算结果的误差。

4 基于集成技术的 DAC 高压原位电学量测量方法

4.1 激光加温 DAC 上的电阻率测量

将高压原位电阻率测量推进到高温区域，是 DAC 高压原位测量技术的一个难点。以往的高温高压电阻测量工作主要集中在大腔体压机上，实验压力受到限制。基于 DAC 的激光加温技术的突破，实现了 6 000 K 的高温条件，大幅拓展了 DAC 的温度空间，也对电阻率测量提出了新要求。在 DAC 上建立和发展高温高压电阻率测量技术，可以将高压下电学量测量的实验压力和实验温度大幅度提升，真正进入地球深部。

在激光加温 DAC 内，热量会经过金刚石压砧传递到压机，使温度显著上升，影响压力测量精度和样品腔内温度的均匀分布。实现 DAC 高温高压电阻率测量的关键在于减少通过金刚石的热散失以及提高温度均匀性。解决问题的方法是在金刚石压砧和样品之间敷设绝热透明隔离层，一方面保证加温和探测激光的通过，另一方面阻止热量的散失。

将镀膜与光刻技术相结合，可以很好地实现这一目标。可供选择的绝热透明材料很多，但是考虑到光刻和薄膜制备的难易程度，Al_2O_3 薄膜非常适合。通过物理气相沉积法，可以方便地在金刚石压砧上制备出 Al_2O_3 隔热薄膜，并将测量电路集成在 Al_2O_3 薄膜上[67]。图 11(a)给出了经过绝热隔离后的激光加温 DAC 样品腔内的温度分布实验曲线。可以看到，在样品被加热的区域内，温度分布均匀性得到了显著改善。图 11(b)为加热激光功率与样品温度变化的实验曲线。可见，相同温度下消耗的加热激光功率随着隔热薄膜厚度的增加显著下降，效率显著提升。借助这样的技术处理，经过金刚石压砧的热散失被大幅度降低，温度均匀性显著改善，使 DAC 内电阻率原位测量温度推进到 4 000 K[67]。

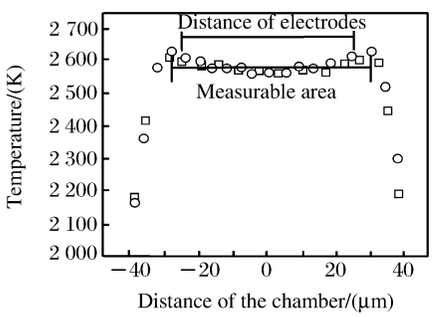


图 11(a) 采用 3 μm 厚的 Al_2O_3 隔热膜时 2 600 K 条件下样品腔的温度分布

Fig. 11(a) Temperature spatial distribution at 2 600 K with a 3 μm-thick alumina insulation layer

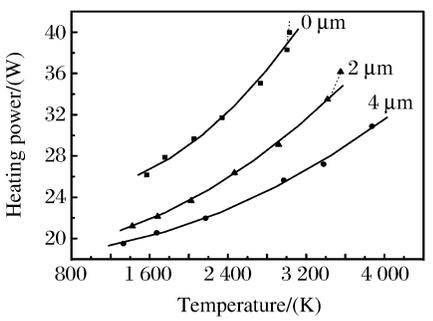


图 11(b) 35 GPa 条件下采用不同厚度的 Al_2O_3 隔热膜时激光功率-样品温度实验曲线

Fig. 11(b) Effect of the alumina insulation layer thickness on the heating performance at 35 GPa

4.2 基于 DAC 的高压原位霍尔效应测量

霍尔效应是探测载流子的类型、性质、密度和迁移率的物理方法，对于揭示材料宏观物理参数的微观机理非常重要。长期以来，基于 DAC 的超高压原位霍耳效应测量方法一直没有取得突破，使高压下载流子行为及其随压力的变化规律等研究无法展开。建立 DAC 内霍尔效应原位测量系统，需要解决一系列技术问题，其中包括磁场的引进、电极的敷设和绝缘隔离、温度效应的剔除和测量程序的优化等。

我们首先从 DAC 压机的设计着手，利用无磁合金加工 DAC，解决了压机磁化对磁场分布的影响；第二，采用集成技术，在压砧上集成用于霍尔效应测量的电极，并实现电极和样品的良好接触；第三，通过压砧基座材料的选择和加工，使磁场能够聚集在样品附近，保证样品处于均匀磁场中；最后，根据霍尔

过程可能产生负效应的特点,对测量程序进行优化,实现高压下 DAC 中霍尔效应的准确测量[69]。

这一技术体系的建立,使得高压下表征载流子特点和行为的霍耳系数、载流子迁移率、载流子浓度等物理量的测量成为现实,并且实现了高压下磁阻效应的原位测量[71]。图 12 给出了霍尔测量电极和 DAC 构造示意图。通过独特的磁场引导设计,在样品处的最大磁场强度可以达到 2.8 T,基本满足超高压下微小样品霍耳效应探测的需求。

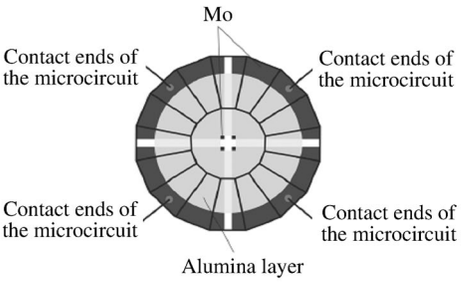


图 12(a)　金刚石压砧上的电路构型图

Fig. 12(a)　Final configuration of the microcircuit on a diamond anvil

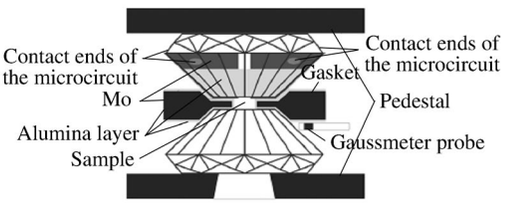


图 12(b)　DAC 的设计构型图

Fig. 12(b)　Profile chart of the designed DAC device

4.3　基于 DAC 的高压原位阻抗谱测量

DAC 上的高压原位阻抗谱测量一直是高压技术的空白。从 1976 年发展出 DAC 原位电阻测量以来,DAC 内的高压电学量测量就一直是在直流激励下进行,许多只有通过交流激励才能测量到的物理量都无法研究。交流过程涉及材料的许多物理特性,如交流极化、介电损耗、介电常数、介电弛豫等。高压下的阻抗谱分析不仅可以获得样品的上述信息,还能得到流体样品中电解质离子的活度系数、缔合常数及扩散系数等参数,可为探讨样品在高温高压下的宏观及微观导电机制提供依据。然而由于技术限制,基于 DAC 的高压原位交流阻抗谱测量一直没有实现。

DAC 高压原位交流阻抗谱测量需要解决电极的引入、引线寄生感抗以及样品腔寄生电抗的消除等问题。由于阻抗谱测量中使用的是交流激励信号,需要尽可能将电场束缚在样品中。为此,我们设计了多种电极构型[68],通过集成技术在 DAC 压砧上集成测量电极,尽可能消除寄生电抗的影响,实现了 DAC 高压阻抗谱的原位测量,为研究高压下交流激励的材料特性创造条件。利用这一技术,可以获得超高压下试样的阻抗谱、低频介电常数、晶体和晶界弛豫效应等重要的电输运信息,此外还能将界面电导从多晶样品中分离出来。图 13 给出了不同压力下 $BaWO_4$ 的阻抗谱测量结果[89]。

4.4　DAC 内测温热电偶的集成

温度和压力标定是高压科学最重要的技术。在 DAC 应用的几十年里,除了能够实现 DAC 和样品同时热平衡的温度范围(800 K 以下),其它温区的温度测量均采用间接方式,所能给出的只是 DAC 内样品的近似或参考温度,DAC 原位温度的直接测量仍是高压技术面临的主要困难之一,所面临的核心难题是实现热电偶与样品的直接接触。但是由于 DAC 的样品腔极其狭小,布置常规热电偶难以实现。

最近,这一难题有了一种新的解决方案。利用集成技术,我们在 DAC 上成功集成出 W-Ta 薄膜热电偶,实现了样品和热电偶的直接接触,向在 DAC 内直接测量样品温度的目标迈进了一步,如图 14 所示[90]。由于使用难熔金属作为热电偶材料,集成的薄膜热电偶的测温区域能够达到 3 000 K,为高温高压下一系列物理问题的研究创造了条件。集成薄膜热电偶的体积小、结区稳定、响应快,对样品的热输运影响小,因此更适合在 DAC 内进行温度测量,具有传统热电偶不具备的优势。DAC 内薄膜热电偶的成功集成,一方面为准确快速测量 DAC 内的样品温度提供手段,使这一热力学参量的标定更为合理,另一方面也为压标物质的温度参数修正提供了保证。

4.5　金属垫片旁路效应的消除

如 3.1.2 节所述,金属样品腔的旁路效应会严重影响 DAC 内电阻率测量的准确性。目前,许多工

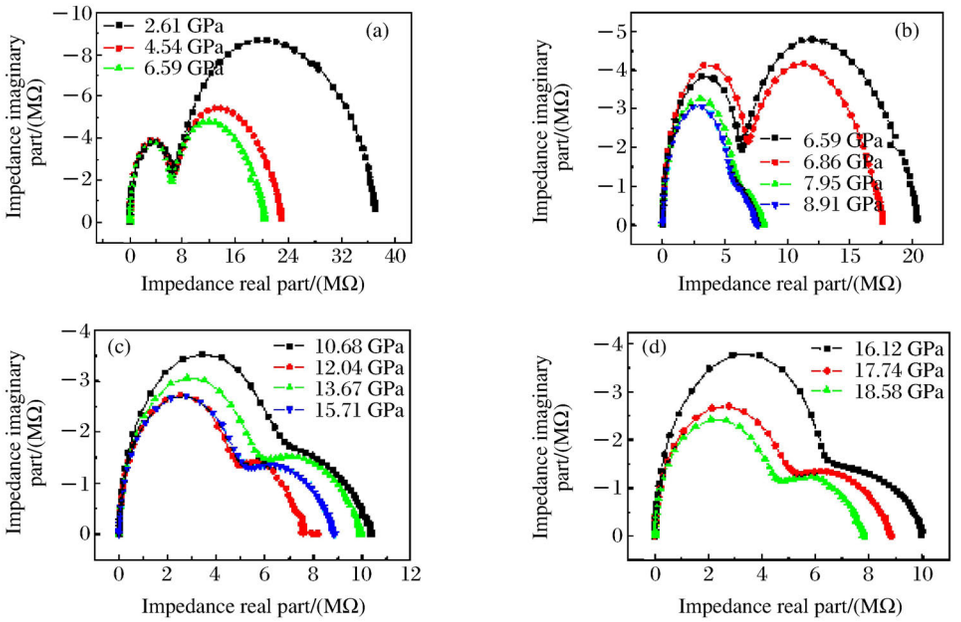


图 13 不同压力下 $BaWO_4$ 的阻抗谱

Fig. 13 Impedance spectroscopy for $BaWO_4$ polycrystals at various pressures

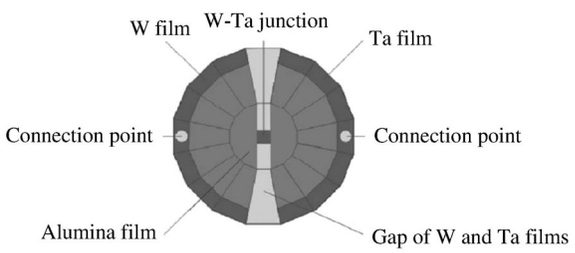


图 14(a) 金刚石压砧上的 W-Ta 热电偶构造图

Fig. 14(a) Construction of the W-Ta thermocouple on diamond anvil

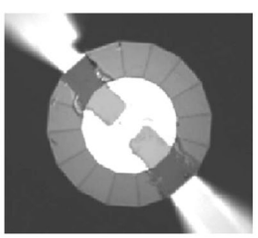


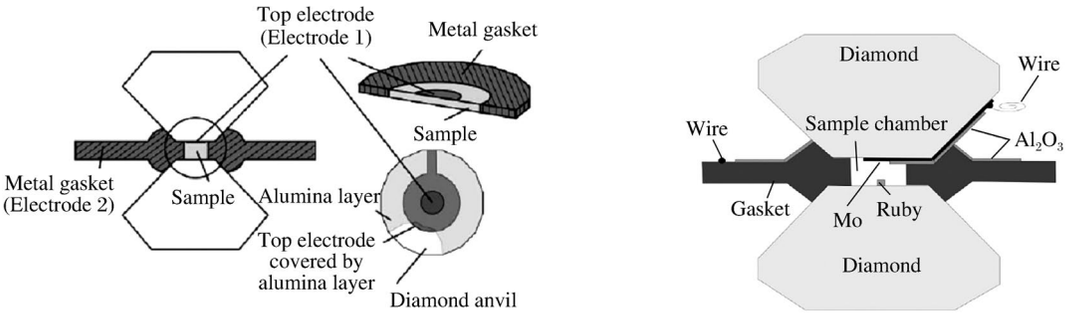
图 14(b) 带有 W-Ta 热电偶的实物压砧顶视图

Fig. 14(b) Top photography of the anvil with W-Ta thermocouple

作都是通过在金属样品腔中填充绝缘陶瓷，再重新制作绝缘样品腔来避免旁路效应。其实，金属样品腔与样品存在自然的接触，如果能利用这一接触，将大大简化电阻率的测量方法。为解决旁路效应，我们设计了一个新的双电极模型(见图 15)[91-92]，将金属压腔作为一个电极，利用金属垫与样品的自然接触，彻底排除旁路效应对测量结果的影响。此方法既适合电导率测量，也可以用于阻抗谱、介电常数等交流信号激励下的电学量测量。

4.6 DAC 高压原位介电常数测量

介电常数是凝聚态物质的基本物理参数，反映电介质材料的一系列重要性质，如极化能力、频率响应、介电损耗、光学常数等。介电常数直接与构成晶体的原子间距和电子分布相关，是材料的本征属性之一。高压下构成晶体的原子、分子间距显著改变，介电常数最先感知压力效应，能够反映原子间相互作用的微小变化。然而由于受技术限制，DAC 高压原位介电常数测量一直是个空白。我们利用集成技术，使用轴对称双电极构型，配合阻抗谱分析技术，成功实现了 DAC 高压原位介电常数测量[70]，解决了这一实验难题，为获得高压下介电常数、介电弛豫、介电损耗以及界面电导等多物理量随压力的变化规律提供了研究手段。



(a) Two-electrode model　　(b) The designed DAC construction

图 15　用于 DAC 上电导率测量的双电极和压腔构造

Fig. 15　Two-electrode model designed for conductivity measurements on DAC

4.7　多晶体系中的界面效应

多晶体系的晶界在其物理性质构成中扮演着重要角色，常导致一些奇特的性质，如低场磁阻、晶界约瑟夫森效应、高电容率等。如何在多晶体系中分离出晶界的贡献，是高压研究的重要课题。对高压下 $BaTeO_3$ 的结构演化和输运行为研究[93]发现：晶体和晶界的电阻都随压力的增加而下降，在 12.7 GPa 和 17.5 GPa 存在两个不连续点；相变后，来自晶界的电抗消失，取而代之的是晶体的电阻；晶界在相变过程中的重构使晶界对载流子的散射机制发生了变化，晶体结构的变化以电输运行为的不连续变化为先导。$BaWO_4$ 粉晶在高压下的电输运研究结果[89]显示：晶界效应在粉晶体电输运行为中扮演重要角色，在低压下尤为明显，占据主导地位；随着压力的增加，晶隙闭合与晶界作用会减少晶界效应的影响；晶界会伴随晶体相变发生重构，形成透明界面结，表现为晶界散射的消失。Cu_2O 单晶颗粒压致细化后，电导率呈指数下降，其原因是晶界密度呈指数增加[94]。石墨在多次循环加压过程中，其电导率随压力的变化关系证明了晶界对电输运的影响不可忽视，一些看似不可逆的相变，许多来自于相变过程中的晶界重构[95]。

高压下 DAC 中微小交流信号的探测技术创新，消除了变频条件下样品腔寄生电抗的影响。由于很好地解决了电场发散问题，使电极效应大大弱化甚至消失，保证了阻抗谱测量的精度，进而把晶界作用从粉晶体系的整体响应中分离出来，为研究多晶材料的晶界特性提供了方法。

4.8　用于高温高压下 DAC 中电学特性探测的导电金刚石薄膜电极

高压下的液态反应、融化、凝固等是材料科学研究的重要领域，也是地球化学最关心的研究内容。长期以来，所有基于 DAC 的高压原位电学量测量都使用金属电极。金属电极有其优势，但也存在以下缺点：(1) 在加压及卸压过程中，特别是测量硬质材料时，电极容易损坏；(2) 不能对具有腐蚀性的固体和流体样品进行测量，因为高压下物质的化学活性大增，腐蚀性更强。这些困难使得用 DAC 进行高温高压下电输运行为研究受到很大限制。利用化学气相沉积、Al_2O_3 掩膜和光刻技术，我们在 DAC 压砧上成功制备出硼掺杂高导电金刚石薄膜电极[96]。鉴于金刚石电极具有耐腐蚀性和高硬度，此项技术可将高压电输运性质研究拓展到高化学活性固体、液体以及硬质材料。图 16 给出了金刚石电极的制作程序及相应的 DAC 构型。

4.9　多物理量协同测量

高压下原位多物理量协同测量，对于准确表征相同环境下被研究客体的物理性质非常重要，是现代高压技术的发展方向。近十几年来，以美国阿岗国家实验室(Argonne National Laboratory，ANL)为代表的高压下物理量协同测量技术取得了快速进步，在同步辐射 X 光衍射装置上实现了 X 光衍射、拉曼散射、X 光吸收等多物理量的协同测量，显著提升了高压下多参量表征体系的能力。在 DAC 高压技术平台上，如何将以往单独测量的电阻率、载流子迁移率、霍耳系数、晶界密度、激活能、介电响应测量协同

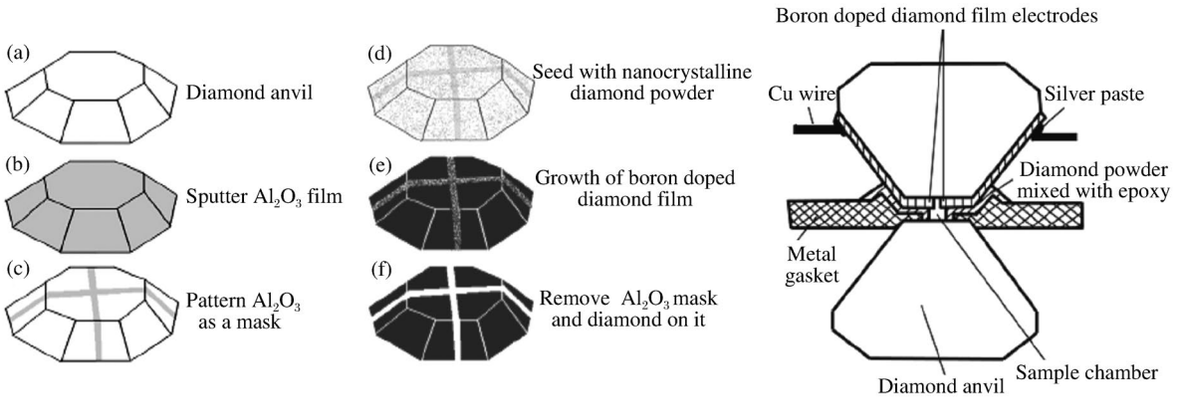


图 16 金刚石压砧上硼掺杂金刚石薄膜导电电极的制备流程示意图(左)及其实验组装(右)

Fig. 16 Process flow diagrams of patterned boron doped diamond electrode deposition on a diamond anvil (left) and the experimental set-up of designed DAC (right)

起来,保证光谱测量的兼容性,实现相同环境下多物理量的原位测量,是我们近年来重点研究领域之一。我们解决了 DAC 上阻抗谱、霍耳效应、电阻率等测量的协同问题,在可能的情况下保留与 X 光衍射、拉曼散射等光谱探测的兼容性,将结构探测与电输运性质测量结合起来,在结构相变、电输运性质和载流子行为之间构建相互关联。

多物理量的协同测量,发现了许多单一测量无法发现的实验现象和规律。对 SnO 的压致电输运行为研究中,我们采用直流电导和霍尔效应共同表征,从电阻率、载流子迁移率和载流子浓度几个角度观察样品的电输运行为,使微观载流子特性与宏观电导率特性关联起来,发现了 SnO 的一个载流子类型反转相变[97];在碱土金属六硼化物的高压电输运行为研究中,把 X 射线衍射、霍尔效应和电阻率测量结合起来,发现 CaB_6 是空穴导电的窄带低温半导体,而非早前一直争议的金属或半金属,载流子浓度随压力的增加而增加,在 70～130 K 呈现半导体特性,当温度高于 130 K 时,才呈现金属特性,而且半导体到金属的转变温度随压力的增加而下降[98];在 Fe_3O_4 的高压磁阻研究中,将 X 射线衍射结果与磁阻测量结果进行对比,发现在 6 GPa 处的反常磁阻效应源于由半金属到金属的相变,而非结构相变[71]。

5 结 束 语

作为能够产生最高静态压力的 DAC 装置,其上所配备的原位探测技术直接决定了高压科学研究的深度和广度。高压下物质电学性质的原位探测技术,是进行物质电输运性质研究必不可少的手段。薄膜组装技术与 DAC 技术的结合,已经在基于实验室的高压原位物理量测量技术上取得了一系列进展,为高压下定量及准确测量多种物理量奠定了基础。然而,集成技术在 DAC 上的应用还有很多工作要做,仍需要不断创新和完善,同时也需要更多的研究团队投入到这一研究领域,并积极应用这一技术进行高压科学研究。

References:

[1] Bridgman P W. Recent work in the field of high pressures [J]. Rev Mod Phys, 1946, 18(1): 1-93.

[2] Jacobs R B. X-ray diffraction of substances under high pressures [J]. Phys Rev, 1938, 54(5): 325-331.

[3] Jacobs R B. Polymorphic transitions in metallic halides [J]. Phys Rev, 1938, 54(6): 468-474.

[4] Jacobs R B. Sodium chloride at very high pressures [J]. Phys Rev, 1940, 57(11): 1046.

[5] Lawson A W, Riley N A. An X-ray camera for obtaining powder pictures at high pressures [J]. Rev Sci Instrum, 1949, 20(11): 763-765.

[6] Lawson A W, Tang T Y. A diamond bomb for obtaining powder pictures at high pressures [J]. Rev Sci Instrum,

1950,21(9):815.

[7] Jamieson J C, Lawson A W, Nachtrieb N D. New device for obtaining X-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure [J]. Rev Sci Instrum, 1959, 30(11): 1016-1019.

[8] Weir C E, Lippincott E R, Valkenburg A, et al. Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30 000 atmospheres [J]. J Res Natl Bur Stand A, 1959, 63(1): 55-62.

[9] Piermarini G J, Weir C E. A diamond cell for X-ray diffraction studies at high pressures [J]. J Res Natl Bur Stand A, 1962, 66(4): 325-331.

[10] Weir C E, Block S, Piermarini G. Single crystal X-ray diffraction at high pressures [J]. J Res Natl Bur Stand C, 1965, 69(4): 275-281.

[11] van Valkenburg. Visual observations of single crystal transitions under true hydrostatic pressures up to 40 kilobar [C]//Conference Internationale sur les Hautes Pressions, Le Creusot, France, 1965.

[12] Piermarini G J, Block S, Barnett J D. Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar [J]. J Appl Phys, 1973, 44(12): 5377-5382.

[13] Forman R A, Piermarini G J, Barnett J D, et al. Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence [J]. Science, 1972, 176(4032): 284-285.

[14] Barnett J D, Block S, Piermarini G J. An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell [J]. Rev Sci Instrum, 1973, 44(1): 1-9.

[15] Jayaraman A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations [J]. Rev Mod Phys, 1983, 55(1): 65-108.

[16] Brasch J W, Melveger A J, Lippincott E R. Laser excited Raman spectra of samples under very high pressures [J]. Chem Phys Lett, 1968, 2(2): 99-100.

[17] Adams D M, Payne S J, Martin K M. The fluorescence of diamond and Raman spectroscopy at high pressures using a new design of diamond anvil cell [J]. Appl Spectrosc, 1973, 27(5): 377-381.

[18] Whitfield C H, Brody E M, Bassett W A. Elastic moduli of NaCl by Brillouin scattering at high pressure in a diamond anvil cell [J]. Rev Sci Instrum, 1976, 47(8): 942-947.

[19] Welber B, Cardona M, Kim C K, et al. Dependence of the direct energy gap of GaAs on hydrostatic pressure [J]. Phys Rev B, 1975, 12(12): 5729-5738.

[20] Welber B. Optical microspectroscopic system for use with a diamond anvil high pressure cell to 200 kilobar [J]. Rev Sci Instrum, 1976, 47(2): 183-186.

[21] Welber B. Micro-optic system for reflectance measurements at pressures to 70 kilobar [J]. Rev Sci Instrum, 1977, 48(4): 395-398.

[22] Adams D M, Sharma S K. Spectroscopy at very high pressures. Ⅹ Ⅲ: Refracting beam condenser for infrared spectroscopy with a diamond anvil cell [J]. J Phys E, 1977, 10(8): 838-842.

[23] Müller H, Trommer R, Cardona M, et al. Pressure dependence of the direct absorption edge of InP [J]. Phys Rev B, 1980, 21(10): 4879-4883.

[24] Müller H, Ves S, Hochheimer H D, et al. Pressure-induced phase transitions and shifts in the absorption edge of CuCl [J]. Phys Rev B, 1980, 22(2): 1052-1057.

[25] Batlogg B, Remeika J P. Definite experimental evidence against intrinsic electron-hole superconductivity in pure CuCl [J]. Phys Rev Lett, 1980, 45(13): 1126-1129.

[26] Ves S, Glötzel D, Cardona M, et al. Pressure dependence of the optical properties and the band structure of the copper and silver halides [J]. Phys Rev B, 1981, 24(6): 3073-3085.

[27] Syassen K, Sonnenschein R. Microoptic double beam system for reflectance and absorption measurements at high pressure [J]. Rev Sci Instrum, 1982, 53(5): 644-660.

[28] Yu P Y, Welber B. High pressure photoluminescence and resonant Raman study of GaAs [J]. Solid State Commun, 1978, 25(4): 209-211.

[29] Olego D, Cardona M, Müller H. Photoluminescence in heavily doped GaAs. Ⅱ. Hydrostatic pressure dependence [J]. Phys Rev B, 1980, 22(2): 894-903.

[30] Blacha A, Cardona M, Christensen N E, et al. Spin-orbit splitting of the copper halides and its volume dependence [J]. Solid State Commun, 1982, 43(3): 183-187.

[31] Hensley W K, Bassett W A, Huizenga J R. Pressure dependence of the radioactive decay constant of beryllium-7

[J]. Science,1973,181(4105):1164-1168.

[32] Huggins F E,Mao H K,Virgo D. Mössbauer studies at high pressure using the diamond-anvil cell [J]. Carnegie Institution of Washington Year Book,1975,74:405-410.

[33] Piermarini G J,Forman R A,Block S. Viscosity measurements in the diamond anvil pressure cell [J]. Rev Sci Instrum,1978,49(8):1061-1066.

[34] Vodar B,Martean P. High Pressure Science and Technology:Proceedings of the 7th International AIRAPT Conference [M]. Oxford,UK:Pergamon Press,1980:150.

[35] Bassett W A,Takahashi T. Silver iodide polymorphs [J]. Am Mineral,1965,50:1576-1594.

[36] Ming L C,Bassett W A. Laser heating in the diamond anvil press up to 2 000 ℃ sustained and 3 000 ℃ pulsed at pressures up to 260 kilobars [J]. Rev Sci Instrum,1974,45(9):1115-1118.

[37] Liu L G,Bassett W A. The melting of iron up to 200 kbar [J]. J Geophys Res,1975,80(26):3777-3782.

[38] Webb A W,Gubser D U,Towle L C. Cryostat for generating pressures to 100 kilobar and temperatures to 0.03 K [J]. Rev Sci Instrum,1976,47(1):59-62.

[39] Liebenberg D H. A new hydrostatic medium for diamond anvil cells to 300 kbar pressure [J]. Phys Lett A,1979,73(1):74-76.

[40] Mao H K,Bell P M. Design of the diamond-window,high-pressure apparatus for cryogenic experiments [J]. Carnegie Institution of Washington Year Book,1979,78:659-660.

[41] Besson J M,Pinceaux J P. Melting of helium at room temperature and high pressure [J]. Science,1979,206:1073-1075.

[42] Mills R L,Liebenberg D H,Bronson J C,et al. Procedure for loading diamond cells with high-pressure gas [J]. Rev Sci Instrum,1980,51(7):891-895.

[43] Shaw R W,Nicol M. Simple low-temperature press for diamond-anvil high pressure cells [J]. Rev Sci Instrum,1981,52(7):1103-1104.

[44] Diatschenko V,Chu C W. Melting of normal hydrogen under high pressures between 20 and 300 kelvins [J]. Science,1981,212(4501):1393-1394.

[45] Buras B,Olsen J S,Gerward L,et al. X-ray energy-dispersive diffractometry using synchrotron radiation [J]. J Appl Crystallogr,1977,10(6):431-438.

[46] Skelton E F,Spain I L,Yu S C,et al. Variable temperature pressure cell for polycrystalline X-ray studies down to 2 K—Application to Bi [J]. Rev Sci Instrum,1977,48(7):879-883.

[47] Fujii Y,Shimomura O,Takemura K,et al. The application of a position-sensitive detector to high-pressure X-ray diffraction using a diamond-anvil cell [J]. J Appl Crystallogr,1980,13(3):284-289.

[48] Schilling J S,Schelton R N. Physics of Solids under High Pressure:Proceedings of the International Symposium on the Physics of Solids under High Pressure [M]. Amsterdam,Netherlands:North-Holland Publishing,1981:81.

[49] Baublitz M A,Arnold V,Ruoff A L. Energy dispersive X-ray diffraction from high pressure polycrystalline specimens using synchrotron radiation [J]. Rev Sci Instrum,1981,52(11):616-624.

[50] Mao H K,Bell P M. The ultrahigh-pressure diamond cell:Design applications for electrical measurements of mineral samples at 1.2 Mbar [J]. Carnegie Institution of Washington Year Book,1976,75:824-827.

[51] Manghnani M H,Akimoto S. High-Pressure Research:Applications in Geophysics [M]. New York,USA:Academic Press,1977:503.

[52] 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.

[53] 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(4):499-502.

[54] Lacam A. Pressure and composition dependence of the electrical conductivity of iron-rich synthetic olivines to 200 kbar [J]. Phys Chem Miner,1983,9(3/4):127-132.

[55] Reichlin R L. Measuring the electrical resistance of metals to 40 GPa in the diamond-anvil cell [J]. Rev Sci Instrum,1983,54(12):1674-1677.

[56] Grzybowski T A,Ruoff A L. Band-overlap metallization of BaTe [J]. Phys Rev Lett,1984,53(5):489-492.

[57] Gonzalez J,Besson J M,Weill G. Electrical transport measurements in a gasketed diamond anvil cell up to 18 GPa [J]. Rev Sci Instrum,1986,57(1):106-107.

[58] Shimizu K, Suhara K, Ikumo M, et al. Superconductivity in oxygen [J]. Nature, 1998, 393: 767-769.

[59] Eremets M I, Struzhkin V V, Mao H K, et al. Superconductivity in boron [J]. Science, 2001, 293(5528): 272-274.

[60] 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.

[61] Amaya K, Shimizu K. High pressure induced superconductivity [J]. Physica C, 2003, 392: 17-21.

[62] Hemmes H, Driessen A, Kos J, et al. Synthesis of metal hydrides and *in situ* resistance measurements in a high-pressure diamond anvil cell [J]. Rev Sci Instrum, 1989, 60(3): 474-480.

[63] 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.

[64] Zaitsev A M, Burchard M, Meijer J, et al. Diamond pressure and temperature sensors for high-pressure high-temperature application [J]. Phys Status Solidi A, 2001, 185(1): 59-64.

[65] Jackson D D, Aracne-Ruddle C, Malba V, et al. Magnetic susceptibility measurements at high pressure using designer diamond anvils [J]. Rev Sci Instrum, 2003, 74(4): 2467-2471.

[66] 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.

[67] Li M, Gao C X, Peng G, et al. Thickness measurement of sample in diamond anvil cell [J]. Rev Sci Instrum, 2007, 78(7): 075106.

[68] He C Y, Gao C X, Ma Y Z, et al. *In situ* electrical impedance spectroscopy under high pressure on diamond anvil cell [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(9): 092124.

[69] Hu T J, Cui X Y, Gao Y, et al. *In situ* Hall effect measurement on diamond anvil cell under high pressure [J]. Rev Sci Instrum, 2010, 81(11): 115101.

[70] Wang Y, Han Y H, Gao C X, et al. *In situ* impedance measurements in diamond anvil cell under high pressure [J]. Rev Sci Instrum, 2010, 81(1): 013904.

[71] Su N, Han Y, Ma Y, et al. Pressure-induced magnetoresistivity reversal in magnetite [J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(21): 211902.

[72] Li M, Yang J, Snoussi K, et al. Grain boundary effect on the β-boron electrical transport properties at high pressure [J]. Appl Phys Lett, 2010, 97(17): 174101.

[73] Eremets M I, Troyan I A. Conductive dense hydrogen [J]. Nat Mater, 2011, 10: 927-931.

[74] Valdes L B. Resistivity measurements on germanium for transistors [C]//Proceedings of the IRE, New York, USA: Institute of Radio Engineers, 1954: 420-427.

[75] Smits F M. Measurements of sheet resistivities with the four-point probe [J]. Bell Syst Tech J, 1958, 37: 711-718.

[76] Vaughan D E. Four-probe resistivity measurements on small circular specimens [J]. Br J Appl Phys, 1961, 12(8): 414-416.

[77] Hargreaves J K, Millard D. The accuracy of four-probe resistivity measurements on silicon [J]. Br J Appl Phys, 1962, 13(5): 231-234.

[78] van der Pauw L J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape [J]. Philips Res Repts, 1958, 13(1): 1-9.

[79] van der Pauw L J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape [J]. Philips Tech Rev, 1958, 20: 220-224.

[80] Pu F N, Ding Y Z, Gou Q Q. Establishment of an experimental method for measuring metal resistance variation by a diamond anvil cell and measurement of high pressure resistance variation of manganin [J]. Science in China Ser A, 1991(7): 736-741. (in Chinese)
蒲丰年,丁玉珍,苟清泉. 利用金刚石对顶砧超高压装置测量金属高压电阻变化率的实验方法的建立及锰铜高压电阻变化率的测量 [J]. 中国科学 A 辑, 1991(7): 736-741.

[81] Li M, Gao C X, Ma Y Z, et al. *In situ* electrical conductivity measurement of high-pressure molten $(Mg_{0.875}, Fe_{0.125})_2SiO_4$ [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(11): 113507.

[82] Hemley R J, Mao H K, Shen G, et al. X-ray imaging of stress and strain of diamond, iron, and tungsten at megabar pressures [J]. Science, 1997, 276(5316): 1242-1245.

[83] Hixson R S, Boness D A, Shaner J W, et al. Acoustic velocities and phase transitions in molybdenum under strong shock compression [J]. Phys Rev Lett, 1989, 62(6): 637-640.

[84] Jephcoat A P, Hemley R J, Mao H K. X-ray diffraction of ruby ($Al_2O_3:Cr^{3+}$) to 175 GPa [J]. Physica B, 1988, 150(1/2): 115-121.

[85] Peng G, Han Y H, Gao C X, et al. The effect of sample insulation on experiment precision of resistivity measurement in a diamond anvil cell [J]. Rev Sci Instrum, 2010, 81(3): 036108.

[86] Gao C X, Han Y H, Ma Y Z, et al. Accurate measurements of high pressure resistivity in a diamond anvil cell [J]. Rev Sci Instrum, 2005, 76(8): 083912.

[87] Huang X W, Gao C X, Han Y H, et al. Finite element analysis of resistivity measurement with van der Pauw method in a diamond anvil cell [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(24): 242102.

[88] Huang X W, Gao C X, Li M, et al. Finite element analysis of resistivity measurement with four point probe in a diamond anvil cell [J]. J Appl Phys, 2007, 101(6): 064904.

[89] Li Y Q, Gao Y, Han Y H, et al. Electrical transport properties of $BaWO_4$ under high pressure [J]. J Phys Chem C, 2012, 116(48): 25198-25205.

[90] Yang J, Li M, Zhang H L, et al. Preparation of W-Ta thin-film thermocouple on diamond anvil cell for *in-situ* temperature measurement under high pressure [J]. Rev Sci Instrum, 2011, 82(4): 045108.

[91] Yang J, Peng G, Han Y H, et al. Accurate measurement of sample conductivity in a diamond anvil cell with axis symmetrical electrodes and finite difference calculation [J]. AIP Advances, 2011, 1(3): 032116.

[92] Wang Q L, Yang J, Liu B, et al. Study on phase transition of $SrTiO_3$ by *in situ* impedance measurement under high pressure [J]. Phys Status Solidi B, 2011, 248(5): 1111-1114.

[93] Li Y, Han Y H, Ma Y Z, et al. Pressure effects on grain boundary, electrical and vibrational properties of the polycrystalline $BaTeO_3$ [J]. Europhys Lett, 2012, 98(6): 66006.

[94] Liu C L, Sui Y M, Ren W B, et al. Electrical properties and behaviors of cuprous oxide cubes under high pressure [J]. Inorg Chem, 2012, 51(13): 7001-7003.

[95] Liu C L, Han Y H, Li Q, et al. Size-dependent phase transition of graphite to superhard graphite under high pressure at room temperature [J]. J Appl Phys, 2012, 112(10): 103707.

[96] Liu C L, Han Y H, Wang Y, et al. Preparation and characterization of boron doped diamond electrodes on diamond anvil for *in situ* electrical measurements under high pressure [J]. Diam Relat Mater, 2011, 20(2): 250-253.

[97] Zhang J K, Han Y H, Liu C L, et al. Electrical transport properties of SnO under high pressure [J]. J Phys Chem C, 2011, 115(42): 20710-20715.

[98] Li M, Wang H X, Snoussi K, et al. Pressure and temperature dependences of electronic transport properties in CaB_6 [J]. J Appl Phys, 2010, 108(10): 103710.

In Situ Electrical Measurement in Diamond Anvil Cell Equipped with Microcircuit by Integration Technology

GAO Chun-Xiao

(*State Key Laboratory for Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: Diamond anvil cell (DAC) can produce more than 400 GPa ultra-high pressure and have been used widely in high pressure science. By means of laser heating, about 6 000 K high temperature can be realized in DAC. In the past 20 years, many technical progresses in microcircuit fabrication on DAC have been made by using film integration technology, and a series of achievement in *in-situ* electrical measurement with DAC have been obtained. Today, most electrical parameters measured at normal condition can be obtained in DAC. In this article, the history and progress of the integration technology related to fabricating microcircuit on DAC for electrical measurement under high pressure have been comprehensively reviewed, and the latest technological advances have also been introduced.

Key words: diamond anvil cell; high pressure; *in-situ* electrical measurement