

高压电导研究*

陈晋阳¹† 郑海飞² 张红¹ 翁克难¹ 曾贻善²

(1 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

(2 北京大学地球与空间科学学院 北京 100871)

摘要 高压下物质结构和性质会发生很大的改变,电导对于认识压力的作用效应和寻找新的导电材料具有重要意义.高压电导研究所采用的设备主要有金刚石压腔、超高压大腔体装置(大压机)以及高压电导池三种.金刚石压腔可达550GPa压力,超高压大腔体装置压力一般在30GPa以下,可以提供较大体积的样品;高压电导池主要进行流体的电导研究,压力在400MPa以下,有静止和流动两种类型,流动式高压电导池是近年来才发展起来的,其准确方便.文章对目前高压电导的研究进行简单的介绍和分析.

关键词 高压,电导,金刚石压腔,超高压大腔体装置(大压机),高压电导池

Conductance under high pressure

CHEN Jin-Yang¹† ZHENG Hai-Fei² ZHANG Hong¹ WENG Ke-Nan¹ ZENG Yi-Shan²

(1 Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(2 School of the Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The structure and characteristics of materials undergo changes under high pressure. The study of high-pressure conductance is very important for understanding the effect of pressure on materials and for discovering novel conducting materials. The diamond anvil cell, ultrahigh pressure large cell, and high pressure electrical conductance cell are frequently used for high-pressure conductance measurement. The first can attain a pressure of 550GPa; the second has a bigger sample volume but a pressure less than 30GPa; the third is mainly used to study fluid conductance and can only reach 4000 atm. There are also static and flow cells in use, the latter is of recent design and is more accurate and convenient to use. Recent progress in the research of conductance under high pressure is summarized.

Key words high pressure, conductance, diamond anvil cell, ultrahigh pressure press big cell, high pressure electrical conductance cell

高压已经成为现代科学的一门重要的新技术,在物理学、化学、材料科学、地球科学等学科领域中获得了极大的应用和发展^[1].压力作为除温度外的一维条件,对物质的各种性质都存在着不同程度的影响,它对物质作用的基本效应是使其体积减少,也就是减少分子间或原子间的距离.由于材料和化合物的物理和化学性质与外层电子轨道密切相关(包括轨道径向范围、形状等),当外界压力使分子间或原子间的距离发生改变时,外层电子轨道受到一定的影响,进而影响分子和材料的性质^[2].物质的电导与其电子的能带密切相关,也即与最外层电

子能级密切相关,由于压力对外层电子的作用,物质的电导就会发生变化.

高压电导研究的目的是通过获得物质在高压作用下电导率的变化,进而了解物质的结构特性,这对寻找新型的导电材料具有重要意义.目前的研究设

* 国家自然科学基金(批准号:40302012,10299040)、中国博士后科学基金(批准号:2003033417)、王宽诚博士后工作奖励基金资助项目

2003-12-01收到初稿,2004-08-19修回

† 通讯联系人. Email: zhenjy@gig.ac.cn(现在上海大学环境与化工学院工作)

备主要有金刚石压腔(DAC)、超高压大腔体装置(简称大压机)和高压电导池三种. DAC 能够达到很高的压力 - 550GPa^[3], 大压机的压力一般在 30GPa 以下, 高压电导池主要进行流体的电导研究, 压力不超过 400MPa.

1 金刚石压腔

金刚石压腔(DAC)的工作原理简单讲就是通过两个超硬的材料(金刚石)的表面相对测试样品进行挤压来达到高压, 其简单、安全, 能够达到很高的压力. DAC 由于腔体非常小, 且压力非常高, 因此, 其压力的确定不可能采用压力表直接测量, 一般需要加入压标物质来确定. 目前常用的压标物质主要有红宝石、Pt 和 Au 等.

图 1 为 Mao 和 Bell 在 1976 年报道的一种 DAC 电导测量装置示意图^[4]. 用钨丝作为导线和电极, 将其粘在 0.2mm 厚的云母绝缘板上, 绝缘板中间开孔, 刚好置于两个金刚石顶砧挤压的样品外面. 实验前, 将 MgO 粉末压成厚约 20 μ m、与金刚石顶砧大小相同的小圆饼, 作为密封垫. 使用时在其中心打一个小孔, 放在下顶面上, 孔内装入样品. 当上、下压砧合拢时, 导线与样品接触, 随着压力增加, 导线被压扁而使样品被密封起来. 两电极之间的电阻由静电计进行测量, 以无孔的 MgO 圆饼的电导率作为开路的参考点. 样品的电阻率通过测量出样品的电阻和体积来计算, 其中样品的体积为电极间的距离、导线宽度和厚度三者的乘积. 电极间的距离可在显微镜下测出, 导线的宽度和厚度可在卸压后测量.

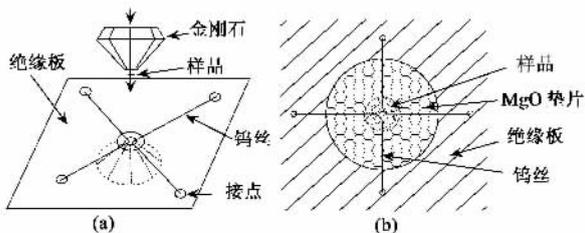


图 1 Mao 和 Bell 设计的 DAC 装置电导测量的电路板^[4]
(a)电路板组装 (b)绝缘板、MgO 垫片、电极和样品分布

其后 Block 等改进了密封垫(如图 2 所示). 这个密封垫使用前由顶砧压制成型, 分上下两层, 上层为绝缘陶瓷粘结层, 其上装有钨丝导线和铜电极, 下层为 0.2 mm 厚的合金片, 此合金片作为另一个电极. 孔中装入样品并用流体作为传压介质, 由于使用了流体作传压介质, 所以样品腔内的压力梯度很小,

获得精度较高的测量效果.

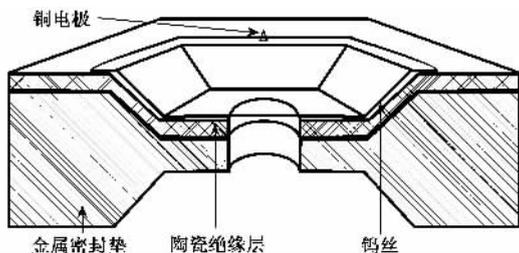


图 2 Block 等设计的 DAC 装置电导测量密封垫和导线组装图^[5]

利用 DAC 电导测量装置, 目前已经发现很多常压下不是超导体的元素在高压下成为超导体^[6-8], 这为寻找超导材料提供了一个新思路. 高压下氢原子的电导研究发现, 超高压作用下, 氢原子可形成与碱金属类似的金属相^[9], 不过在压力一直变到 342GPa 时, 还尚未发现以前人们认为的金属氢的形成^[10], 高压下氢是否能够形成金属氢尚需进一步研究.

2 大压机

大压机高压装置与金刚石压腔相比, 虽然能够达到的压力低, 但其腔体的容积(1—10⁵ mm³)比金刚石压腔(10⁻⁶—10⁻² mm³)大得多, 因此, 是高压研究的一种重要的工具. 大压机要求的设备庞大, 一般要千吨级力源的压力机, 耗资较多. 由于作为力源的压力机和所配高压模具的种类繁多, 因此, 大压机具体的形式很多. 早期一般采用单轴加压的对顶砧式, 这种加压方式如果传压介质选择不当, 易产生剪切力, 使压力品质下降, 为了克服这个缺点, 目前一般采用四面顶、六面顶以及滑移式三种多顶砧型高压装置.

图 3 为大压机中电导测定的一种样品组装示意图^[11], 样品池为一圆柱形容器, 由聚四氟乙烯加工而成, 内径为 4.5 mm, 长度为 6 mm, 在电导池的两

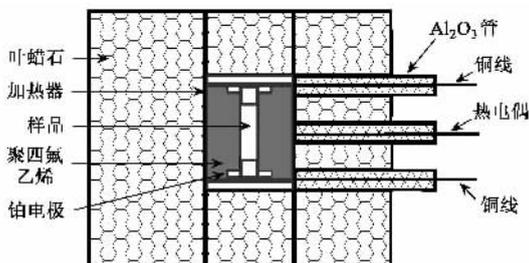


图 3 六面顶大压机装置电导测量的样品组装图^[11]

端用铂作电极.铜线从电极的两端引出,接到 ZL-5 型 LCR 自动测量仪上.传压介质为叶蜡石,加热器为不锈钢片,采用 NiCr-NiAl 热电偶测温.在进行高温高压实验时,由于各个方向受力可能不均匀,样品池会发生变化,因此,需要对高温高压下电导池的参数进行修正.

采用此样品组装方式,郑海飞等^[12-14]对地球深部高温高压条件下电解质溶液的电导研究发现,在某些压力下其电导存在突变(不连续),说明不同的压力条件下溶液具有非常不同的电化学性质,这可能是造成下地壳存在高导层和上地幔存在地震波低速层的重要原因,这对于了解地球深部物质的状态和性质具有重要的意义.

朱嘉林等^[15]利用大压机装置合成了电子型掺杂层状钙钛矿结构锰氧化物,进行超导体材料的研究工作.目前这些工作主要还处于理论研究阶段,不过具有重要的应用前景.

此外,蒋建中^[16]报道通过电导测量发现了高压下纳米晶粒的相转变现象.正因为大压机能够提供比较大体积的样品,所以它与金刚石压腔相比,在高压电导研究中各有优势,是一种互补关系.

3 高压电导池

高压电导池主要用于流体的电导研究,其难点是要找寻能承受高压高温作用、又耐腐蚀的电极和绝缘材料.1968年 Quist 等^[17]设计了一种高压高温电导池,电导池长 60.33 cm,外径为 2.54 cm,内径为 0.635 cm,由 Udimet 700 合金制成.图 4 为电导池与加热电炉示意图,加热炉仅仅为加热电导池部分,电炉旁边用冷却水冷却,使电导池以外的部分温度比较低.而此前高压电导池加热炉是加热整个仪器,对材料要求比较高.他们测量了 0—800℃、压力高达 400 MPa 的不同浓度的 NaCl 溶液的电导,获得了温度和压力与溶液密度、介电常数以及粘度的一些定性关系,计算了 400,500,600,700 以及 800℃ 时 NaCl 的离解常数.

Quist 等设计的这种电导池存在一个缺陷就是沿电导池存在一定的温度梯度,测量的精度低,并且电导池和辅助管中溶液的停留时间长,这也对测量有影响.基于此种原因,Zimmerman 等^[18]于 1995 年在此基础上进行了改进,通过一个泵,使原来电导池中静止的溶液流动,改进之后的流动式高压电导池,测量的精确度大大提高.他们测量得到了

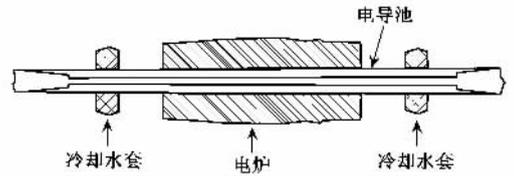


图 4 Quist 等设计的高压电导池结构示意图^[16]

$10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 LiCl, NaCl, NaBr 以及 CsBr 溶液在温度为 306—400℃, 压力达 28 MPa 条件下的准确的电导率,对如此低浓度的溶液的电导测量,如果采用静止的高压电导池,则会发生很大的误差.

Ho 等^[19]于 2000 年对这种流动式的高压电导池进行了一些改进,利用循环泵使溶剂循环流动,将压力从 28 MPa 提高到了 300 MPa. 他们测定了稀的 LiOH, NaOH 和 KOH 三种稀溶液 ($10^{-5} - 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的电导,与以前用静止式装置的测量结果对比,发现改进后的这种方法的准确度更高,测量快速方便^[20].

绝缘材料也是影响高压电导池的一个重要的因素,1996 年,Ho 等^[21-23]采用具有双层绝缘防腐 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) 内层的电导池,进行了高温高压下碱金属氢氧化物溶液电导的测量.对碱金属氢氧化物溶液电导的测定为高温高压下溶液的 pH 值的确定提供了一种方法.

Andrei 等^[24]首次尝试通过电导测量获得溶液中反应的平衡常数.他们通过选择测量 1:1 的电解质 NaCl 和在溶液中离解比较复杂的 Na_2SO_4 [其在溶液中存在六种不同的离子 (Na^+ , SO_4^{2-} , NaSO_4^- , HSO_4^- , H^+ , OH^-)] 的电导来探讨其平衡常数.结果显示,通过电导测量可以获得复杂离子体系的平衡常数,用高压电导池可以进行高温高压下溶液中电解质反应的平衡常数的快速测定.

4 展望

压力的引入将大大的扩展电导领域的研究工作内容,目前这些工作还只是开端,尚有许多基础工作要做.

(1) 超高压下的超导研究,已经发现常压下一些不具有超导性的元素在高压下表现超导性,这为寻找超导材料提供了一个重要的方向.

(2) 改进金刚石压腔电导测量装置,由于难以得到比较大的金刚石晶体,因此金刚石压腔能够提供的样品体积太小,采用其他的材料如 SiC 代替金

刚石作顶砧^[25],由于这些材料可以合成得到大的晶体,利用大颗粒的晶体作顶砧,可以提高样品体积,使测量更方便准确.

(3)大压机能够提供较大体积的样品,除了原位测量外,卸压后还可以提供样品供进一步研究,大压机设备在发现和制备新型导电材料上具有重要的应用前景.

(4)高压电导池除了需解决材料腐蚀性的问题外,也要在提高其测量精确度和增加压力上作进一步的改进,以扩展其应用范围.

参 考 文 献

[1] 陈晋阳,郑海飞等. 科技导报,2000,6:13 [Chen J Y, Zheng H F *et al.* Science and Technology Review,2000,6:13 (in Chinese)]

[2] 杨国强,李娜. 世界科技研究与发展,2001,23(2):48 [Yang G Q, Li Y. World Sci-Tech R & D,2001,23(2):48 (in Chinese)]

[3] Xu J A *et al.* Science,1986,232:1404

[4] Mao H K, Bell P M. Carnegie Inst Washington Yearb,1976,75:824

[5] Block S *et al.* High-Pressure Research: Applications in Geophysics. Manghnani M H and Akimoto S I eds, A Subsidiary of Marcourt Brace Jovanovich Publishers, New York, San Francisco, London. 503

[6] Amaya K, Shimizu K. Physica C,2003,392—396:17

[7] Eremets M I *et al.* Science,1998,281:1333

[8] Struzhkin V V *et al.* Nature,1997,390:382

[9] Hemley R J *et al.* Nature,1994,369:384

[10] Chandrabhas N *et al.* Nature,1998,393:46

[11] 徐有生,谢鸿森等. 中国科学(D辑),1997,27:133 [Xu Y S, Xie H S *et al.* Science In China(Series D),1997,27:133 (in Chinese)]

[12] 郑海飞,谢鸿森等. 科学通报,1997,42:897 [Zheng H F, Xie H S *et al.* Chin Sci Bull.,1997,42:897 (in Chinese)]

[13] 郑海飞,谢鸿森. 科学通报,1997,42:1545 [Zheng H F, Xie H S *et al.* Chin Sci Bull.,1997,42:1545 (in Chinese)]

[14] Zheng H F *et al.* Acta Geologica Sinica,1997,71:273

[15] 朱嘉林等. 高压物理学报,2002,16(2):85 [Zhu J L *et al.* Chinese Journal of High Pressure Physic,2002,16(2):85 (in Chinese)]

[16] 蒋建中. 物理学进展,2002,22:163 [Jiang J Z. Progress in Physics,2002,22:163 (in Chinese)]

[17] 曾贻善. 实验地球化学. 北京:北京大学出版社,1987. 129—131 [Zeng Y S. Experimental Geochemistry. Beijing: Peking University Press,1987. 129—131 (in Chinese)]

[18] Zimmerman G H *et al.* J. Phys. Chem.,1995,99:11612

[19] Ho P C *et al.* J. Solution. Chem.,2000,29:217

[20] Ho P C *et al.* J. Phys. Chem. B,2000,104:12084

[21] Ho P C, Palmer D A. J. Solution. Chem.,1996,25:711

[22] Ho P C, Palmer D A. Geochim Cosmochim Acta,1997,61:3027

[23] Ho P C, Palmer D A. J. Chem. Eng. Data,1998,43:162

[24] Sharygin A V *et al.* J. Phys. Chem. B,2001,105:229

[25] Xu J A, Mao H K. Science,2000,290:783

· 信息服务 ·



Rensselaer

美国伦斯勒理工学院招生信息

Troy, New York, U. S. A.

March, 2005

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph. D. in Department of Physics, Applied Physics, and Astronomy

Areas of research: Terahertz Imaging and spectroscopy, Terascale Electronics and photonics, Nano-Particles Physics, Bio-physics, Origins of Life, Astronomy, Elementary Particles Physics. Teaching, research assistantships, and fellowships are available.

Application : <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

Information : <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

Email : gradphysics@rpi.edu