

文章编号: 1000-5773(2008)01-0043-05

硫化铁的两个电导率相关的相变^{*}

李明^{1,2}, 高春晓², 张冬梅², 郝爱民², 贺春元²,
黄晓伟², 于翠玲², 邹广田²

(1. 河南理工大学物理化学系, 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)

摘要: 由于X射线对高级相变和电子相变不够敏感, 致使很多物质的相变和新的性质被忽略。对物质电阻的变化进行分析可以很好地弥补这一缺陷。通过金刚石对顶砧上原位电阻测量方法, 在0~88.7 GPa的压强范围内, 在300~443 K的温度条件下, 基于范德堡法电阻测量原理, 对硫化铁的电导率进行了测量。通过对电导率的分析发现, 在零压、温度为408 K的条件下, 硫化铁转变成了NiAs结构相。在34.7 GPa和61.3 GPa压强处发现了两个新的突变点, 为了印证这两处相变的可靠性, 分别测量了在不同压强下样品电导率随温度的变化情况。

关键词: 金刚石对顶砧; 高压; 电导率; 相变
中图分类号: O521.2 **文献标识码:** A

1 引言

1952年, Birch^[1]通过对质量密度和声速的分析证实, 铁元素是组成地核物质的重要成分之一。但是现在的科学家普遍认为, 地球外核的密度比液态纯铁小6%~10%, 而且内核的密度也要比固态铁的密度小^[2], 所以必定有一些密度较小的元素存在于地核当中, 其中包括硫、氧、硅、氢、碳等^[3-5], 硫是最重要的元素之一, 因此, 铁和硫的化合物成为人们非常关注的物质。硫化铁作为组成地核的重要成分, 了解其电学性质随温度和压力的变化也是很有必要的, 电导率的变化能提供地球内部物质的相变、流体和熔体的形成和流动, 以及物质的氧化状态等信息, 不但能为大地电磁测量提供基础数据资料, 而且对认识地球剖面温度的变化有很大的帮助。

自从Taylor和Mao^[6]在1970年报道了硫化铁的高压相(Monoclinic Structure)以来, 硫化铁在不同压力和温度下的相变一直被人们所关注^[7-13]。硫化铁随着温度(300~800 K)和压力(0~30 GPa)的升高会有一系列的结构相变。对于硫化铁相图的研究大部分都是通过原位高压X射线衍射进行的^[13-14], 但是, 由于X射线对于晶体结构不变的电子相变和高级相变不敏感, 因而很难发现更多的关于物理性质的信息, 使硫化铁各个相的物理性质没有被全面认识。在压力和温度的作用下, 物质的电子输运性质也会发生相应的变化, 研究这些变化对于深入认识物质的本质具有重要的价值。虽然很多报道对硫化铁在高温高压下的相变做了全面、系统的研究, 但是对其电导率的研究较少和笼统。本工作从原

^{*} 收稿日期: 2007-02-20; 修回日期: 2007-05-26

基金项目: 河南理工大学博士基金(648229)

作者简介: 李明(1979—), 男, 博士, 副教授, 主要从事高温高压条件下地球内部矿物电学性质的研究。

E-mail: mingli4587@yahoo.com.cn

通讯作者: 高春晓(1959—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高压电学、高压磁学、薄膜等研究。

E-mail: cxgao599@yahoo.com.cn

位电导率测量实验入手,系统地研究了硫化铁电输运性质的变化,可以清楚地看到各个相之间的转变,发现了几个区别于其它报道的相变点,展示了一些新信息。

2 实 验

实验采用 Mao-Bell 型金刚石对顶砧(DAC)^[15],由一对带有 10° 导角、砧面直径为 $400\ \mu\text{m}$ 的金刚石压砧组成。压腔采用 T-301 钢垫片制作,其厚度为 $250\ \mu\text{m}$,先将垫片预压至 $25\ \mu\text{m}$ 厚,再在压痕中央钻一个直径为 $150\ \mu\text{m}$ 的孔,孔内填满氧化铝(Al_2O_3)粉末,后用对顶砧压实。在氧化铝的中央钻一个 $100\ \mu\text{m}$ 的孔作为样品腔,使样品和垫片保持绝缘。实验采用红宝石作为测压物质。

电极的制作过程类似于 Gao 等人^[16-17]的方法,不同的是电极采用了 van der Pauw 构型。利用光刻技术做成钼(Mo)电极,然后用一层氧化铝(Al_2O_3)膜覆盖,起到绝缘和保护的作用。电极仅在金刚石砧面的中央露出接触端和样品接触,其它地方都用氧化铝层覆盖。另外,在金刚石的侧面下部露出电极用于引线,具体微电路如图 1 所示。样品的电导率可以由下式得出^[18]

$$\exp(-\pi LR_a\sigma) + \exp(-\pi LR_b\sigma) = 1$$

式中: L 为各个压力下的样品厚度; $R_a = V_{AB}/I_{CD}$ (当 C、D 两端通电流 I_{CD} 时,测得 A、B 两端的电压为 V_{AB}); $R_b = V_{AD}/I_{BC}$ (当 B、C 两端通电流 I_{BC} 时,得到 A、D 两端的电压 V_{AD}); σ 即是样品的电导率。

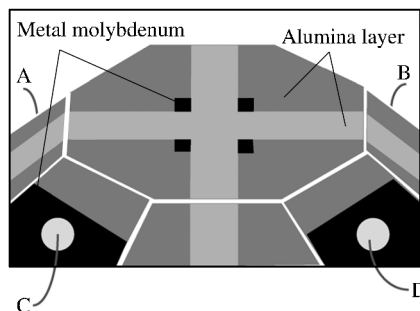


图 1 金刚石砧面上的微电路示意图
(A、B、C、D 是电极的引线)

Fig. 1 The configuration of deigned microcircuit on diamond anvil
(A,B,C and D is the leading wires)

3 结果和讨论

根据 Kusaba 等人研究的硫化铁相图^[13],硫化铁在零压力状态下,加温到 $373\ \text{K}$ 左右就会发生相变,转变为 MnP 结构相(六角相),但是 MnP 相只在很小的温度区间内存在,当温度离开这一区间后,将转变为简单 NiAs 结构相。对于此转变温度有很多报道,但是各不相同^[19-22]。图 2 是在零压状态下样品电导率随温度的变化曲线。在 $303\sim 376\ \text{K}$ 的温度范围内,电导率随温度的增大有规律地减小,当温度升高到 $376\ \text{K}$ 时,电导率的变化不再明显。这种现象可能是因为有 MnP 结构相出现,样品成为 Troilite 相和 MnP 结构相的混合物^[22]。随着温度继续升高到 $408\ \text{K}$ 时,电导率迅速下降,这是由于简单 NiAs 结构相的出现造成的,NiAs 结构相表现出了绝缘体的电阻特性。由以上现象可以得出:在零压力的状态下,当温度达到 $376\ \text{K}$ 时,Troilite 相便开始转变为 MnP 结构相;当温度达到 $408\ \text{K}$ 时,样品便完全转变为简单 NiAs 结构相。图 3 给出了压强为 $10.2\ \text{GPa}$ 时样品电导率随温度的变化曲线。常温下,压强为 $10.2\ \text{GPa}$ 时,FeS 处于高压相。由图 3 可以看到,当温度升高到 $403\ \text{K}$ 时,电导率不再随温度的上升而下降,而是缓慢上升,这是因为样品从高压相转变为 MnP 结构相。注意到电导率在 $403\ \text{K}$ 到 $443\ \text{K}$ 的变化曲线的平滑程度,应该不是两相共存,高压相在 $403\ \text{K}$ 时很快转变为 MnP 结构相。

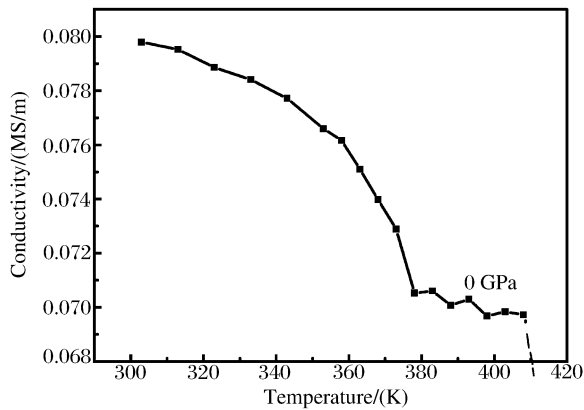


图 2 零压时样品电导率随温度的变化曲线

Fig. 2 The electrical conductivity of sample as a function of temperature at ambient pressure

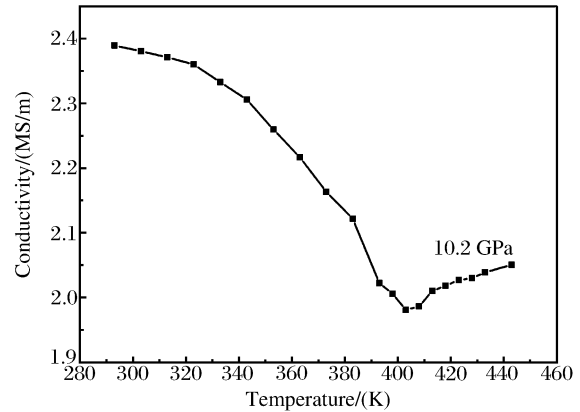


图 3 压强为 10.2 GPa 时样品电导率随温度的变化

Fig. 3 The curve of electrical conductivity of sample with temperature at 10.2 GPa

图 4 示出了样品的电导率随压强的变化趋势,压强的变化范围为 0~88.7 GPa,图 4 中插图显示的是图中方框处的放大图。在整个加压过程中,样品的电导率出现了 4 次突变,分别在 2.8、6.3、34.7 和 62.3 GPa 压强处。插图中有两个拐点,分别在 2.8 GPa 和 6.3 GPa 压强处,分别代表两个相变。2.8 GPa 处是由 Troilite 相转变为 MnP 结构相,6.3 GPa 处则是由 MnP 结构相转变为高压相(Monoclinic 结构)。这两个压力点与 King 和 Prewitt^[8]在 1982 年报道的压力(3.4 GPa 和 6.7 GPa)基本一致。插图中 3 个相的电导率分别为 0.08 MS/m (Troilite 相)、0.7 MS/m (MnP 结构相)和 1.05 MS/m (高压相),高压相的电导率已经属于导体的范围,这两次相变是半导体→半金属→金属的相变^[23-24],这与 Kobayashi^[23]等人的报道相一致。

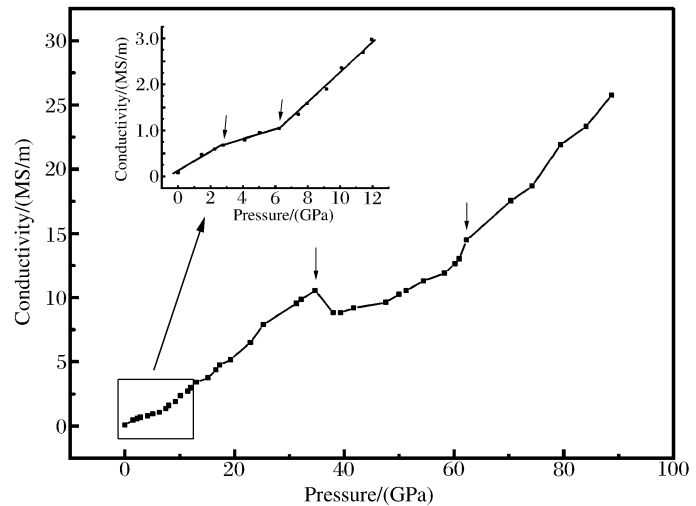


图 4 样品的电导率随压强的变化(插图是图中方框处放大的图)

Fig. 4 The plot of electrical conductivity against pressure from 0 to 88.7 GPa

(The insert drawing is the focus of the square area)

随着压力的不断上升,电导率也随之增大。当压强达到 34.7 GPa 时,电导率突然减小。考虑到样品的纯度达到了 99.999%,而测压物质(红宝石)以及电极材料(钼)在 35 GPa 左右都是处于稳定状态,所以作者认为,此电导率的变化是由样品本身造成的,硫化铁在 34.7 GPa 处发生了电子相变或者高级相变,相变从 34.7 GPa 开始,到 37.9 GPa 时电导率随压强的变化又趋于稳定,表示相变完成。当压强继续升高到 61.3 GPa 时,电导率的变化趋势又有一突变,从 61.3 GPa 开始,到 62.3 GPa 结束。为了验证这两处相变的可靠性,我们分别测量了样品在 32 GPa、39 GPa 和 71 GPa 的压强下电导率随温度的变化曲线,如图 5(a)~图 5(c)所示。由图 5 可以得出,压强为 32 GPa 时,电导率随温度的上升略有下降,这与图 2 中压强为 10.2 GPa 时相变前样品电导率的变化是一致的;压强为 39 GPa 和 71 GPa 时,电导率随着温度的上升而增大。由此现象可以确定,样品在 34.7 GPa 时必定有相变的产生,压强在 61.3 GPa 处拐点出现的原因有待于进一步的研究。

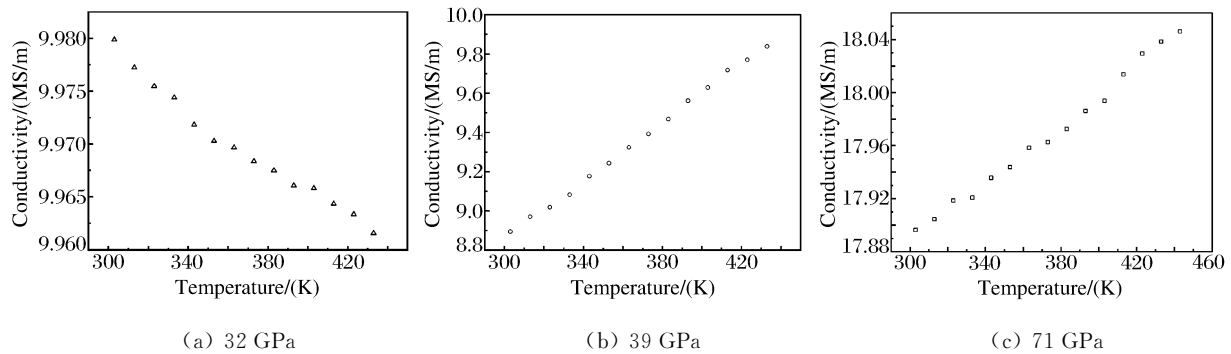


图 5 不同压强下样品电导率随温度的变化

Fig. 5 The electrical conductivity of sample as a function of temperature at different pressures

4 结 论

利用金刚石对顶砧上原位电阻测量方法,对硫化铁的电导率随压强和温度的变化情况进行了研究。在压强从 0~88.7 GPa 的变化过程中,出现了 4 次相变。在压强为 2.8 GPa 时样品由 Troilite 相转变为 MnP 结构相(六角相);压强达到 6.3 GPa 时,由 MnP 结构相转变为高压相,这两次相变已有很多报道。在压强继续升高的过程中,实验中还发现了两次新的电导率的突变点,对应的压强分别为 34.7 GPa 和 61.3 GPa。实验中还发现,在零压下样品由 Troilite 相转变为 MnP 结构相的温度为 376 K;压强为 10.2 GPa 时,样品由高压相转变为 MnP 相的温度为 403 K。

References:

- [1] Birch F. Elasticity and Constitution of the Earth's Interior [J]. J Geophys Res, 1952, 57: 227.
- [2] Poirier J P. Light Elements in the Earth's Outer Core: A Critical Review [J]. Phys Earth Planet Inter, 1994, 85: 319.
- [3] Allegre C J, Poirier J P, Humler E. The Chemical Composition of the Earth [J]. Phys Earth Planet Interiors, 1995, 134: 515.
- [4] McDonough W F, Sun S S. The Composition of the Earth [J]. Chem Geol, 1995, 120: 223.
- [5] Poirier J P. Physical-Properties of the Earth's Core [J]. Acad Sci II, 1994, 318: 341.
- [6] Taylor L A, Mao H K. A High-Pressure Polymorph of Troilite, FeS [J]. Science, 1970, 170: 850.
- [7] Mao H K, Zou G T, Bell P M. Experiments Bearing on the Earth's Lower Mantle and Core [J]. Carnegie Inst Washington Yearbook, 1981, 80: 267.
- [8] King H E, Prewitt C T. High-Pressure and High-Temperature Polymorphism of Iron Sulfide (FeS) [J]. Acta Crystallogr, 1982, 38: 1877.
- [9] Rue J P, Kao C C, Struzhkin V V. Pressure-Induced High-Spin to Low-Spin Transition in FeS Evidenced by X-Ray Emission Spectroscopy [J]. Phys Rev Lett, 1999, 82: 3284.
- [10] Nelmès R J, McMahon M I, Belmonte S A. Structure of the High-Pressure Phase III of Iron Sulfide [J]. Phys Rev B, 1999, 59: 9048.
- [11] Takele S, Hearne G R. Electrical Transport, Magnetism, and Spin-State Configurations of High-Pressure Phases of FeS [J]. Phys Rev B, 1999, 60: 4401.
- [12] Fei Y, Prewitt C T, Mao H K. Structure and Density of FeS at High Pressure and High Temperature [J]. Science, 1995, 268: 1892.
- [13] Kusaba K, Syono Y, Kikegawa T. High Pressure and Temperature Behavior of FeS [J]. J Phys Chem Solids, 1998, 59: 945.
- [14] Kavner A, Duij T S, Shen G Y. Phase Stability and Density of FeS at High Pressures and Temperatures: Implica-

- tions for the Interior Structure of Mars [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 185: 25.
- [15] Mao H K, Bell T M. The Phase Transition of FeS [J]. *Carnegie Institution of Washington Year Book*, 1980, 79: 490.
- [16] 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 Instru*, 2005, 76: 083912.
- [17] Han Y H, Luo J F, Hao A M, et al. *In-Situ* Resistivity Measurement of ZnS in Diamond Anvil Cell under High Pressure [J]. *Chin Phys Lett*, 2005, 22: 927.
- [18] van der Pauw L J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape [R]. *Philips Research Reports*, 1958.
- [19] Ozawa K, Anzai S. Effect of Pressure on the α -Transition Point of Iron Monosulphide [J]. *Physica Status Solidi*, 1966, 17: 697.
- [20] Moldenhauer W, Bruckner W. Thermal Switching in Nearly Stoichiometric Iron Sulfide Single Crystals [J]. *Physica Status Solidi A*, 1976, 34: 565.
- [21] Topel S J, Muller W F. Transmission Electron Microscopy on Meteoritic Troilite [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1982, 8: 175.
- [22] Olof K. Phase Transitions and Kinetics in Natural FeS Measured by X-Ray Diffraction and Moessbauer Spectroscopy at Elevated Temperatures [J]. *Ame Mineral*, 1992, 77: 391.
- [23] Kobayashi H, Sato M, Kamimura T. Satisfactory Spectra on Troilite (FeS) Synthesized from Natural Materials Were Recorded at Room Temperature in 30~50 h Using a Clamp-Type DAC [J]. *J Phys: Condens Matter*, 1997, 9: 515.
- [24] King H E, Virgo D, Mao H K. High-Pressure Phase Transitions in FeS [J]. *Carnegie Institution of Washington Year Book*, 1978, 77: 830.

Electrical Conductivity Evidence for Phase Transitions of FeS under High Temperature and High Pressure

LI Ming^{1,2}, GAO Chun-Xiao², ZHANG Dong-Mei², HAO Ai-Min², HE Chun-Yuan²,
HUANG Xiao-Wei², YU Cui-Ling², ZOU Guang-Tian²

(1. *Department of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China*;
2. *State Key Laboratory for Superhard Materials, Institute of Atomic and
Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

Abstract: The electrical properties of stoichiometric iron sulfide (FeS) were investigated under high pressure with a designed diamond anvil cell (DAC). The process of phase transition was reflected on the discontinuity of electrical conductivity changing with high pressure. The conductivity of FeS with NiAs structure was found to be much smaller than other phases. Two new phase transitions without structural change were observed at 34.7 GPa and 61.3 GPa.

Key words: diamond anvil cell; high pressure; electrical conductivity; phase transition