第37卷 第1期　　地球物理学报　　Vol. 37, No. 1
1994年1月　　ACTA GEOPHYSICA SINICA　　Jan., 1994

氧化镍、二氧化钛高压相变及电导率压力效应

熊大和　　刘顺
(中国科学院地质研究所,北京　100029)

摘　　要

采用金刚石对顶砧压腔静高压技术,对氧化镍、二氧化钛在0—32GPa压力范围内的电导率进行了测量. 结果表明,电导率-压力关系曲线上的一些特征点与同一物质的高压相变点具有一致性.

关键词　高压,电导率,相变,氧化镍,二氧化钛.

一、引　言

镍和钛可能是地幔中除镁、铁以外最重要的金属元素之一. 高压相变研究表明,在地幔温度、压力条件下,各种硅酸盐都依次分解为氧化物,因此氧化物就成了地球深部物质研究中的热点. 在氧化物各种性质中,最基本和最重要的是晶体结构及其在高压下的变化. 氧化镍和二氧化钛晶体结构及高压相变已被充分研究过[1,2],但对其电导率与晶体结构关系的研究则较少. 1963年 Minonura 等[3]在30GPa的压力范围内测量过氧化镍的电阻变化,结果是压阻效应微弱. 1971年 Kawai[4] 对二氧化钛压阻效应的测量结果是:在200GPa压力范围内,电阻有微弱波动. 本文在金刚石对顶砧压腔内测量了氧化镍及二氧化钛在0—32GPa压力范围内的电导率变化,得到了一些有意义的结果.

二、实验方法

本次实验是在 Mao-Bell 式金刚石对顶砧压腔内完成的. 实验步骤分压力标定、样品电阻测量和样品电导率计算.

压腔内压力标定　一般采用红宝石莹光标压法. 考虑到样品中的红宝石会给电阻测量带来影响,所以采用压力标压与电阻测量分开进行的方法. 即先在样品中加红宝石标定压腔内压力与加压螺杆高度及转角的关系;而电阻测量时的压力由加压螺杆转角及高度给出.

高压电阻测量　包括布极、装样和测量. 图1a为测量装置. 实验过程概述如下:将一中心处有孔的圆形聚酯片固定于活塞顶面,把直径为11.5μm 的钨丝制成一定形状

本文1992年3月19日收到,同年7月2日收到修改稿.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

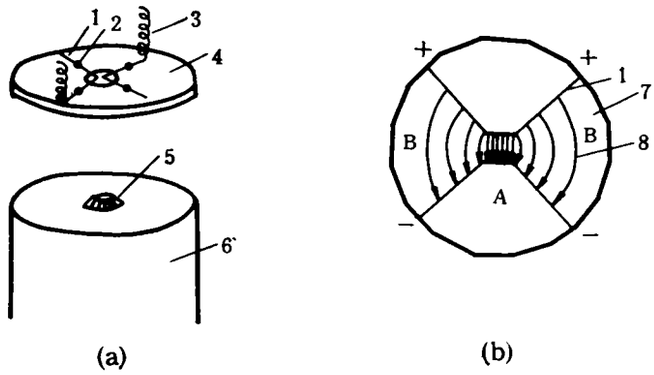

图 1　测量装置(a)与金刚石台面电极分布及电场分布示意图(b)

1.钨丝电极；2.指甲油；3.导线；4.聚酯片；5.金刚石下压砧；6.活塞；7.金刚石下压砧台面；8.电力线；“+”、“−”分别为正、负极.

后固定在聚酯片及金刚石台面上，作为测量电极．粉末样品先预压成片，然后置于金刚石台面上．合上套筒，测量电极经导线引到 CGZ-17B 高阻仪[1)]上，加压测量．测量过程在屏蔽条件下完成．

样品电导率计算　图 1b 为金刚石台面电极分布及电场分布示意图，采用公式

$$\sigma = (1/R)(l/bd), \tag{1}$$

式中，σ 为样品电导率(单位 S/m)，R 为样品电阻读数值(单位 Ω)，l 为金刚石台面中心处 (A 区)电极距，b 和 d 分别为A区样品的宽度和厚度，l，b 和 d 的单位为 m．由图 1b 中电极形状可知，电场在A区强度较大且分布均匀，在两侧 (B 区)强度较小，并随至中心距离的增大而减小．台面的压力分布是中心最大，向四周递减．另外，氧化镍和二氧化钛属电导率正压效应物质，压力越大电导率也越大．由公式

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{E}\sigma, \tag{2}$$

式中 $\boldsymbol{J}$ 为电流密度(单位 A/m²)，$\boldsymbol{E}$ 为电场强度 (单位 V/m)，可知在中心处A区的电流密度远大于B区的电流密度，因此可以忽视B区的电流，而近似地看作电流集中在A区附近，这样就可以采用(1)式计算电导率．近似计算所带来的误差加上电阻测量仪器读数误差及样品尺寸读数误差，总共不超过 22%[5]．

三、实验结果及讨论

每种样品进行了三组以上的测量，这里选择其代表性曲线进行讨论．

1. 氧化镍电导率的压力效应及结构相变(图 2a)

实验测得氧化镍初始电导率为 10^{-5}S/m 量级，随压力增加电导率也增加．电导率-压力关系曲线可分为两段：当压力小于 10—12GPa 时，电导率随压力增加较快；当压力大于 10—12GPa 时，电导率缓慢增加．10—12GPa 压力点成为两个阶段的转折点．

1) 北京无线电三厂生产．

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

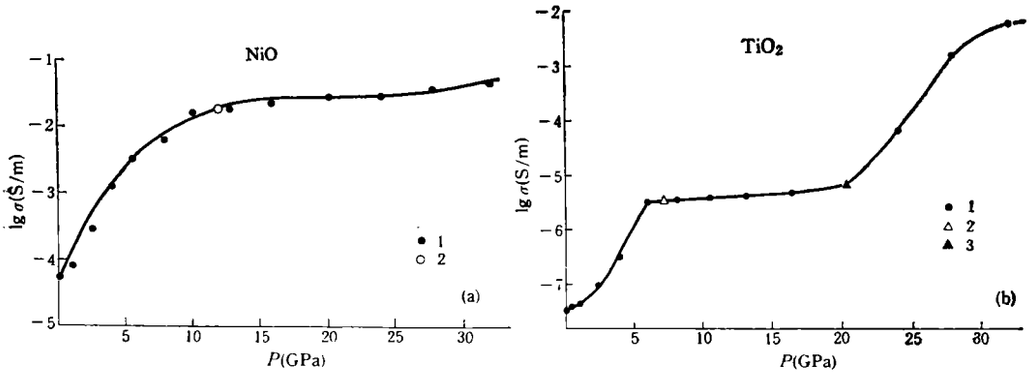

图 2 氧化镍（NiO）、二氧化钛（TiO_2）电导率与压力关系曲线

(a) NiO: 1.电导率值； 2.NiO 相变点. (b) TiO_2: 1.电导率值； 2.TiO_2 由金红石结构变为 α-PbO_2 结构相变点； 3.TiO_2 由 α-PbO_2 结构变斜方晶系相变点.

氧化镍的这种电导率-压力关系与其晶体结构及对压力的反应密切相关. 常压下的氧化镍属立方结构，Ni^{2+} 处于氧离子组成的正八面体空隙中. 据晶体场理论[6]，八面体场中的 Ni^{2+} 的 8 个电子采取 $t_{2g}^6e_g^2$ 分布，电子从 e_g 能级进入导带不需要很高的能量，所以氧化镍具有较高的初始电导率. 当压力增大时，晶格被压缩，晶体场分裂能增大，e_g 能级与导带的间隙减小，于是有更多的电子从 e_g 能级进入导带，因而电导率增加. 据氧化镍高压相变研究[2]，在 12GPa 附近，氧化镍由面心立方结构转化为菱方结构. 发生相变时，摩尔体积缩小 2.07%，密度增大 3.1%，这是氧化镍电导率曲线上 12GPa 处转折点出现的原因.

2. 二氧化钛电导率的压力效应及结构相变(图 2b)

二氧化钛初始电导率较低(接近绝缘体)，为 10^{-7}S/m 量级，其正压效应比氧化镍明显. 曲线分为三段：压力 0—6GPa 时，曲线斜率较大；压力 6—21GPa 时，曲线斜率近水平；压力 21—30GPa 时，曲线斜率又变大. 最明显的特征是在压力为 6GPa 和 21GPa 处曲线出现转折点.

二氧化钛电导率与压力关系的上述特点同样与其晶体结构及对压力的反应有关. 二氧化钛在常压下属金红石结构，其禁带宽度为 3.67eV，这就决定了它具有较低的初始电导率. 其电导率随压力增加而增大应归功于禁带宽度随压力增加而变窄. 二氧化钛的高压相变曾用多种手段研究过[1]，其结果是：压力在 5.8—7.9GPa 处，二氧化钛由金红石结构向 α-PbO_2 结构转化，此时摩尔体积缩小 2.1%—2.9%，密度增大 2.2%；压力在 20—22GPa 处，有另一结构相变存在，即由 α-PbO_2 结构向斜方新相转变. 相应地，摩尔体积缩小 10.97%，密度增加 11%. 这两个相变点与本文电导率曲线中的两个转折点是一致的.

3. 物质晶体结构与物质物理性质的关系

两种氧化物的电导率及其变化都与晶体结构及变化有关. 本文所得到的电导率新结果为氧化镍和二氧化钛相变点的存在提供了新证据.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参　考　文　献

[1] Ming, L. C., High-pressure phase transformation in rutile structure dioxides. In: Akimoto, S. and Manghnani, M. H. ed., High-pressure Research in Geophysics, Center for Academic Publications Japan, Tokyo, 329—348, 1982.

[2] 熊大和，氧化镍等温压缩及高压相变，高压物理学报，5，169—176，1991.

[3] Minomura, S., Drickamer, H. G., Effect of pressure on the electrical resistance of some transition-metal oxides and sulfides, *J. Appl. Phys.*, **34**, 3043—3048, 1963.

[4] Kawai, N. and Mochizuki, S., Metallic states in three 3d transition metal oxdes, Fe_2O_3, Cr_2O_3 and TiO under static high pressure, *Phys. Lett.*, **36A**, 54—55, 1971.

[5] 刘　顺，静高压测量技术及地幔物质电导率测量，中国科学院地质研究所，硕士学位论文，1990.

[6] 伯恩斯，R. G. 著，任　觉、郭其悌译，晶体场理论的矿物学应用，科学出版社，北京，1977.

PHASE TRANSITION AND CONDUCTIVITY MEASUREMENT AT HIGH PRESSURE FOR NiO AND TiO_2

XIONG DA-HE　　LIU SHUN

(*Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing* 100029)

Abstract

Using Diamond Anvil Cell and high pressure electrical conduction measurement technology, conductivities of Nickel oxide (NiO) and Titanium dioxide (TiO_2) have been measured under pressure up to 32 GPa. Interesting and singnificant experimental results of electrical conductivities of NiO and TiO_2 were obtained in this work. The electrical conductivities of both samples increase with increasing pressure. Variation of conductivity of NiO is weaker than of TiO_2. The changing point of conductivity with pressure of NiO corresponds to the phase transformation at 12 GPa. The two changing points of conductivity of TiO_2 correspond to the high pressure phase transformations of TiO_2. At 7 GPa, TiO_2 transforms from rutil structure to α-PbO_2 structure. 20-22GPa is the phase change pressure of TiO_2 with new orthorhombic structure.

Our experimental data provide a new evidence for the existence of the phase transformations of NiO and TiO_2 under high pressure.

Key words　Electrical conductivity, High pressure, Phase transformation NiO_2, TiO_2.

作者简介　熊大和，女，1934 年 8 月生，1962 年莫斯科大学副博士研究生毕业。现任中国科学院地质研究所研究员，从事高温高压实验地球科学研究，发表论文 60 多篇

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net