

高温高压下 Z 轴水晶的电导率实验研究

代立东^{1,2}, 李和平¹, 单双明¹, 杨昌君¹, 刘庆友¹

(1. 中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:电导率测量的过程历经了从直流-交流-阻抗谱的过程, 已经为地球物理学家借助于高温高压手段研究固体深部物质电学性质所广泛认同的。本文首先介绍了阻抗谱法测定水晶电导率的实验原理, 进而采用该方法在 $10^{-1} \sim 10^6$ Hz 的频率范围以及 1.0 ~ 4.0 GPa 和 823 ~ 1073 K 条件下, 借助于 YJ-3000t 紧装式六面顶高压设备对沿 Z 轴方向生长的水晶进行了电导率实验就位测量。实验结果表明: 在选择的频率范围, 样品的复阻抗的模和相角都对频率具有很强的依赖性; 随着温度的升高, 电阻迅速降低, 电阻率降低, 电导率增大; 在压力 1.0 ~ 4.0 GPa, 其活化焓分别为: 0.8548 eV、0.8320 eV、0.8172 eV、0.7834 eV, 独立于温度的指前因子分别为: 1.003 S/m、1.778 S/m、3.082 S/m、6.987 S/m, 活化焓随着压力的升高而降低, 指前因子随着压力的升高而增大。

关键词:水晶; 高温高压; 阻抗谱; 活化焓; 指前因子

中图分类号: 0738

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2005)03-0403-05

Experimental Study on Electrical Conductivity of Z-axis Quartz Crystal under High Temperature and High Pressure

DAI Li-dong^{1,2}, LI He-ping¹, SHAN Shuang-ming¹, YANG Chang-jun¹, LIU Qing-you¹

(1. Laboratory of Earth's Interior Materials and Fluid Effect, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

(Received 13 December 2004)

Abstract: It is broadly accepted that the measurements of the electrical conductivities endured from the direct current to alternating current to impedance spectra for most of the geophysicists. In the paper, the principle of impedance spectra was firstly introduced, and then electrical conductivities of the z-axis extension's quartz crystal were measured by virtue of SARLTON-1260 frequency and phase impedance spectroscopic analyzer under conditions of 1.0-4.0 GPa and 823-1073 K and in the range of $10^{-1} \sim 10^6$ Hz frequency. The experimental results indicate that the complex impedance spectra of the crystal strongly depend on frequency. The temperature is an important parameter deciding the electrical conductivity. As temperature increases, the electrical conductivity increases. The relationships between $\log \sigma$ and $1/T$ accord with Arrhenius relation formula. This is the first time that the pressure as a controlling ingredient is well brought forward; As the pressure increases, the block rate advances; at the same time the electrical conductivity decreases. In the range of 1.0-4.0 GPa of this experiment, the activation entropies are 0.8548 eV, 0.8320 eV, 0.8172 eV, 0.7834 eV, respectively and exponential genes are 1.003 S/m, 1.778 S/m, 3.082 S/m, 6.987 S/m, respectively. The activation entropy decreased with increase of pressure and the exponential gene increased with increase of pressure.

Key words: quartz crystal; high temperature and high pressure; impedance spectra; activation entropy; exponential gene

收稿日期: 2005-12-13

基金项目: 中国科学院知识创新重要方向项目(KZCX3-SW-124)资助

作者简介: 代立东(1977-), 男, 黑龙江省人, 博士。E-mail: dailidong717@sohu.com.

1 引言

高温高压下地球深部物质电学性质的实验就位测量是认识地球内部物质组成、性质和状态的一个重要手段,能提供诸如矿物相态变化、流体和熔体的形成与分异以及氧化状态等众多信息。水晶作为主要的造岩矿物,其物理性质的研究可直接应用于气成热液矿床的成因研究和矿床评价,具有极其重要的意义^[1]。遗憾的是,以往的众多关于水晶的研究基本上集中在弹性^[2]、压电性^[3]等。虽然 Xu^[4]等人成功地将阻抗谱技术应用于高温高压下人造橄榄石及美国 San Carlos 橄榄石电导率的就位测量,且该方法目前在国际上已被认为是高温高压下固体地球深部物质电学性质实验就位测量中最先进的方法,但迄今为止关于水晶在高温高压下的阻抗谱测量尚未见报道,高压下的水晶数据极为有限。在 1.0 ~ 4.0GPa 和 823 ~ 1073K 下借助于阻抗谱法在 10⁻¹ ~ 10⁶Hz 频率范围内首次就位测量了沿着 Z 轴方向沿展的水晶的电导率,探讨了温度、频率、压力对高温高压电学性质测量的影响,并且计算出高压下的活化焓以及独立于温度的指前因子等重要的重要的水晶电学性质的物理参数。

2 阻抗谱的实验原理

水晶的阻抗表示在周期性交变信号作用下样品对电流的总的阻碍作用,是一个复数值。通常表示为模 ($|Z|, \theta$) 或者表示为 (Z', Z'') 或者表示为阻抗和容抗 (R, C)。阻抗谱测量是测量在交流正弦信号作用下样品的复阻抗 Z^* 随着角频率 ω 变化的函数,正弦信号电压 $U(\omega)$ 被定义为:

$$U(\omega) = U_0 \sin(\omega t) \tag{1}$$

其中 U_0 为电压, ω 为角频率 ($\omega = 2\pi f$)。

正弦信号电压作用于系统上将转换成个交变信号电流 I , 同时产生一个驰豫效应的相角 θ , 表示为:

$$I(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \tag{2}$$

根据欧姆定律,样品的复阻抗为:

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} = Z_0 \times e^{i\theta} = Z_0 \cos\theta + iZ_0 \sin\theta = Z' + iZ'' \tag{3}$$

其中 $Z^*(\omega)$ 为复阻抗, $U^*(\omega)$ 为信号电压, $I^*(\omega)$ 为感应电流, Z_0 为复阻抗的模, Z' 为实部, Z'' 为虚部。

一个理想的橄榄石多晶体^[5-7]样品的阻抗谱由三个半圆弧组成,每一个阻抗弧代表发生在颗粒内部、颗粒边缘以及样品与电极之间的不同的极化过程,而且依次出现在复平面的高、中、低频率段上,样品的等效电路图和相对应的形成的阻抗谱,见图 1。

3 样品和实验方法

本实验选择样品是来自中国科学院地球化学研究所水晶制备厂沿着不同晶轴方向生长的水晶,选择其中沿着 Z 轴方向生长的进行实验。

高压实验是在 YJ-3000 吨紧装式六面顶高压设备上完成的,装置的操作与使用原理见文献[8]。实验采用的是恒定压力升高温度方法进行实验,将压力手动升到指定压力,升压速率:0.5GPa/h。压力保持恒定,缓慢自动升高温度,升温速率:200K/h。将温度升至要求待测值,恒定温度,见 HP 数字多功能万用表

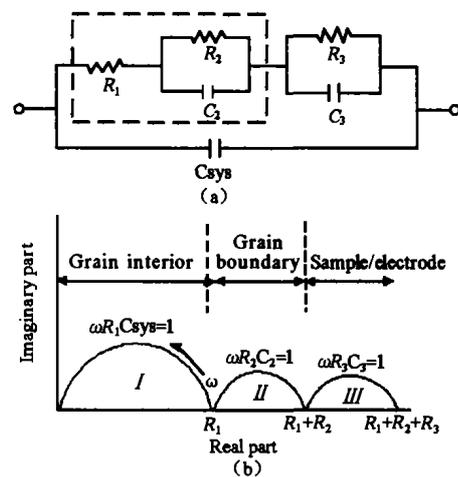


图 1 模拟实验样品电效应的等效电路图 (a) 和该电路在复平面上形成的阻抗谱 (b)

Fig. 1 The general form of the equivalent circuit used for the model experimental sample (a) and the equivalent circuit producing 3 impedance arcs in the complex plane (b)

0.04mV以下变动时,再恒定15~20min,用Sarltron-1260阻抗/增益-相位阻抗谱分析仪的ZPlot程序,开始记录实验数据。测量选择的频率范围: $10^{-1} \sim 10^6$ Hz。

4 实验结果及讨论

本文是在1.0~4.0GPa和823~1073K条件下,对沿着Z轴方向沿展的人工水晶进行了电导率的阻抗谱测量,并分别得到复阻抗的模 $|Z|$ 与频率 f 以及相角 θ 与频率的关系图。从4.0GPa压力条件下得到的关系图2,可以看出,复阻抗的 $|Z|$ 和 θ 对频率都呈现规律性的连续变化,复阻抗的 $|Z|$ 对 f 具有很强的依赖性,在测量阻抗值的高频段($10^4 \sim 10^6$ Hz),复数模迅速增大,但是随着时间的推移变化的梯度越来越小,在达到 10^4 Hz频率时,基本上趋于定值;复阻抗的 θ 对 f 也具有很强的依赖性,在4.0GPa和1073K条件下,开始记录的 10^6 Hz时相角接近 0° ,而当频率从 10^6 Hz扫描到 10^5 Hz时,相角绝对值达到最大值近似等于 70° ,然后该值继续减小,最终趋近于 0° 。由此可以推断,借助于1260阻抗/增益-相位分析仪得到的水晶模以及相角对频率都具有很强的依赖性,水晶的电导率对频率具有很强的依赖性。

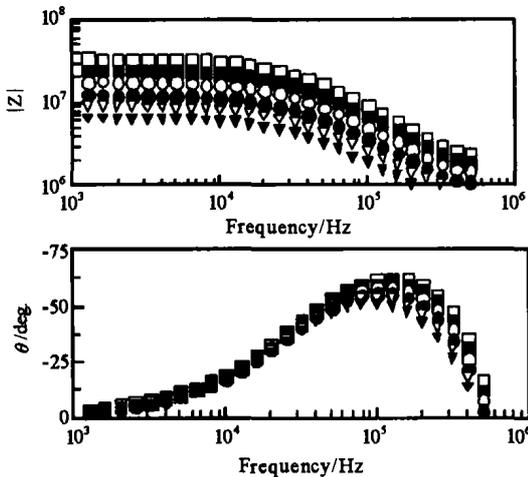


图2 2.0GPa和823~1073K条件下的水晶模 $|Z|$ 、相角 θ 与频率 f 的关系图

Fig. 2 The relationships between $|Z|$, θ and f for quartz crystal under the conditions of 2.0GPa and 873-1073K

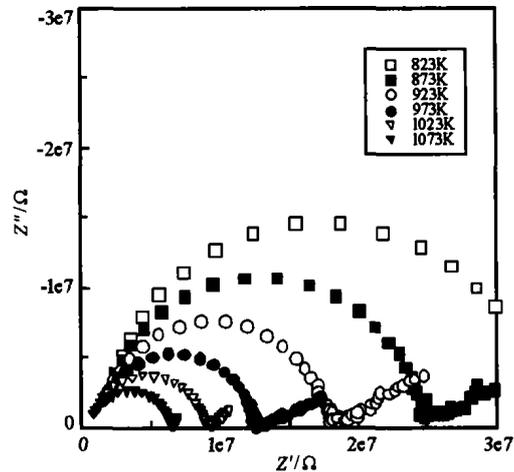


图3 4.0GPa和823~1023K条件下的阻抗谱图

Fig. 3 The impedance spectra of quartz crystal under the conditions of 4.0GPa and 823-1023K

图3表示借助于1260阻抗-增益/相位分析仪运行ZPlot程序在压力4.0GPa和823~1073K温度区间上得到的阻抗谱图。可以看出,随着温度的升高阻抗弧直径迅速降低,电阻减小,电阻率减小,电导率增大。代表颗粒内部导电机制的出现在高频段($10^4 \sim 10^6$ Hz)的圆弧随着温度升高变得越来越规则,其直径变得越来越小,圆弧过原点且其圆心和直径均落在实轴上,据阻抗谱原理^[7]可知复阻抗半圆的直径代表交流电阻 R ,由此可见颗粒内部电阻对温度具有很强的依赖性;代表样品与电极间阻抗的出现在低频段($10^4 \sim 10^{-1}$ Hz),随着温度的升高也表现出相同的变化趋势,温度升高,电导率增大。因此,Z轴水晶电导率对温度具有很强的依赖性。

将阻抗弧的代表颗粒内部导电机制的出现高频段部分从得到的谱线中分离出来,运行Zview程序进行拟合,输入拟合电路图,求得代表颗粒内部导电机制电阻 R 和电容 C ,其在不同压力下的拟合参数详见表1。从拟合参数表可以看出,阻抗随着温度的升高而降低,电阻率降低,电导率升高;阻抗随着压力的升高而增大,电阻率增大,电导率随着压力的升高而降低,这个与高压下借助于橄榄石^[9]研究电导率随着温度、压力变化的规律相同。

将表1得到的阻抗拟合参数值 R 代入公式:

$$\sigma = (L/S)/R \quad (4)$$

其中 σ 为电导率, L 为水晶样品的长度, S 为电极横截面积。

将计算出的不同的温、压条件下的电导率的对数值与 $1/T$ 作图 4, 1.0 ~ 4.0 GPa 条件下的 $\log \sigma$ 与 $1/T$ 之间成很好的线性关系, 它们的相关系数的平方分别为: 0.9826、0.9949、0.9979 和 0.9934, 好的线性关系与仅 50K 的温度区间跨度有直接关系^[8]。4 个压力条件下的 $\log \sigma$ 与 $1/T$ 均满足 Arrhenius 关系式:

$$\log_{10}\sigma = \log_{10}\sigma_0 - \log_{10}e \times (\Delta H)/KT \quad (5)$$

$$\Delta H = \Delta U + P \times \Delta V \quad (6)$$

其中 σ 代表电导率, σ_0 代表独立于温度的指前因子, K 代表 Boltzmann 常数, T 代表绝对温度 (Kelvin), ΔH 代表活化焓, ΔU 代表活化能, P 代表压力, ΔV 代表活化体积。表 2 表示 Z 轴水晶借助于 Arrhenius 关系式进行拟合得到的参数表。由此可以看出, 压力 1.0 GPa 升高 4.0 GPa 活化焓降低了 0.0714 eV, 而独立于温度的指前因子随压力增大而减小。与 Xu^[10] 借助于多面顶压机在 4.0 ~ 10.0 GPa 和 1273 ~ 1673K 以及 Mo + MoO₂ 缓冲条件下研究纯橄岩电导率得到的活化焓结果分别为 1.79 eV 和 1.40 eV 具有相同的变化趋势, 即随着压力的增大活化焓降低。活化焓降低的原因可能是更高压力下样品的极化迁移距离变小, 使之更容易极化, 因而具有比较低的活化焓。

表 1 1.0 ~ 4.0 GPa 和 823 ~ 1073K 条件下水晶阻抗谱分析拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the quartz crystal under the conditions of 1.0-4.0 GPa and 823-1073k by virtue of impedance spectra

P/GPa	T/Kelvin	R/ Ω	C/F
1.0	823	$(1.581 \pm 0.029) \times 10^7$	$(4.294 \pm 0.045) \times 10^{-11}$
	873	$(7.906 \pm 0.033) \times 10^6$	$(8.587 \pm 0.039) \times 10^{-11}$
	923	$(4.516 \pm 0.022) \times 10^6$	$(8.619 \pm 0.007) \times 10^{-11}$
	973	$(3.189 \pm 0.036) \times 10^6$	$(1.192 \pm 0.023) \times 10^{-10}$
	1023	$(1.767 \pm 0.014) \times 10^6$	$(2.145 \pm 0.015) \times 10^{-10}$
	1073	$(8.306 \pm 0.057) \times 10^5$	$(2.960 \pm 0.076) \times 10^{-10}$
2.0	823	$(2.305 \pm 0.017) \times 10^7$	$(2.721 \pm 0.022) \times 10^{-11}$
	873	$(9.743 \pm 0.036) \times 10^6$	$(3.924 \pm 0.009) \times 10^{-11}$
	923	$(6.060 \pm 0.032) \times 10^6$	$(5.493 \pm 0.066) \times 10^{-11}$
	973	$(3.604 \pm 0.052) \times 10^6$	$(7.776 \pm 0.083) \times 10^{-11}$
	1023	$(2.357 \pm 0.013) \times 10^6$	$(1.027 \pm 0.043) \times 10^{-10}$
	1073	$(1.368 \pm 0.038) \times 10^6$	$(1.246 \pm 0.026) \times 10^{-10}$
3.0	823	$(2.866 \pm 0.029) \times 10^7$	$(2.195 \pm 0.020) \times 10^{-13}$
	873	$(1.616 \pm 0.043) \times 10^7$	$(2.919 \pm 0.011) \times 10^{-13}$
	923	$(9.320 \pm 0.032) \times 10^6$	$(4.091 \pm 0.020) \times 10^{-13}$
	973	$(5.011 \pm 0.012) \times 10^6$	$(5.384 \pm 0.021) \times 10^{-13}$
	1023	$(3.302 \pm 0.013) \times 10^6$	$(8.435 \pm 0.023) \times 10^{-13}$
	1073	$(2.028 \pm 0.013) \times 10^6$	$(1.203 \pm 0.024) \times 10^{-12}$
4.0	823	$(4.355 \pm 0.014) \times 10^7$	$(2.004 \pm 0.023) \times 10^{-13}$
	873	$(2.179 \pm 0.012) \times 10^7$	$(2.655 \pm 0.020) \times 10^{-13}$
	923	$(1.245 \pm 0.011) \times 10^7$	$(3.719 \pm 0.020) \times 10^{-13}$
	973	$(9.008 \pm 0.012) \times 10^6$	$(5.304 \pm 0.021) \times 10^{-13}$
	1023	$(4.587 \pm 0.013) \times 10^6$	$(7.668 \pm 0.023) \times 10^{-13}$
	1073	$(3.357 \pm 0.013) \times 10^6$	$(1.093 \pm 0.024) \times 10^{-12}$

表 2 Arrhenius 关系拟合参数表

Table 2 Simulated parameters for the electrical conductivities of iherzolite fitting Arrhenius relations

	P/GPa	T/K	$\log \sigma_0$	$\Delta H/\text{eV}$	σ_0
Quartz crystal	1.0	823 ~ 1073	0.0012	0.8548	1.003
	2.0	823 ~ 1073	0.2499	0.8320	1.778
	3.0	823 ~ 1073	0.4888	0.8172	3.082
	4.0	823 ~ 1073	0.8443	0.7834	6.987

电导率与温度的曲线图4反映了压力对电导率的影响,按照深度换算,本实验选择的四个压力均为接近于上地幔顶部边缘的压力。可以清晰看出:在同温度下,随着压力的增大,电阻率显著增大,电导率明显变小。电导率与压力的关系问题,在讨论橄榄石在高温高压实验中已被证实。Omura^[11]研究橄榄石单晶压力对电导率影响时已经发现,在2.9~7.0GPa和900~1900K条件下,低铁含量的橄榄石电导率随着压力的增大而减小。与Xu^[9]在4.0~10.0GPa和1273~1673K条件下,研究橄榄石压力对电导率的影响得出相同的结论。但借助于阻抗谱法去研究一种非常重要的单晶体物质-Z轴水晶的电导率与压力间的关系,仍尚未见有该方面的报道。

5 结论

借助于YJ-3000T紧装式六面顶高压设备在 10^{-1} ~ 10^6 频率范围内以及1.0~4.0GPa和823~1073K条件下就位测量了沿着Z轴生长的水晶的电导率,由此得出以下结论:

(1)人工水晶样品的电导率对温度的关系变化符合 $\text{Log}_{10}\sigma = \text{log}_{10}\sigma_0 - \text{log}_{10}e \times (-\Delta H)/KT$ 的Arrhenius的线性关系式,温度的变化会引起电导率的骤然变化;

(2)电导率自始至终对频率都表现出较强的倚赖性,本文是在 10^{-1} ~ 10^6 Hz频率范围内得到的电导率的实验结果,跨越 10^7 频率的数量级,前人还未曾有过如此宽的频率去测定单晶体矿物的电导,颗粒内部阻抗出现在 10^6 ~ 10^4 Hz的频率范围上,样品与电极间的阻抗出现在 10^4 ~ 10^{-1} Hz频率范围上;

(3)相同温度条件下,随着压力的增大,电导率降低,活化焓降低,指前因子增大,再一次在单晶矿物-水晶得到了验证。

致谢:本文实验样品是由中国科学院地球化学研究所崔国黔高级工程师免费捐赠,在此表示真诚的谢意。

参 考 文 献

- [1] 潘兆禧. 结晶学及矿物学[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1993:67-76.
- [2] Carpenter M A, Salje E K H, Graeme Barker A, et al. Calibration of Excess Thermodynamic Properties and Elastic Constant Variations Associated with the α - β Phase Transition in Quartz[J]. *Am. Mineral*, 1998, 83(1): 2-22.
- [3] 周文戈, 谢鸿森, 赵志丹, 等. α - β 石英相变的应变参数计算及其地质意义[J]. 高压物理学报, 2002, 16(4): 241-248.
- [4] Xu Y S, Poe B T, Shankland T J. Electrical Conductivity of Minerals of the Mantle Transition Zone [J]. 1998, 280:1415-1418.
- [5] 谢鸿森, 周文戈, 刘永刚, 等. 地球深部物质的某些物性测量方法研究[J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 357-365.
- [6] Cemic L. Impedance Spectroscopy and Defect Chemistry of Fayalite [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 1996, 23:186-192.
- [7] Roberts J J, Tyburczy J A. Impedance Spectroscopy of Single and Polycrystalline Olivine: Evidence for Grain Boundary Transport [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 1993, 20:19-26.
- [8] Xu Jian, Zhang Yueming, Hou Wei, et al. Measurements of Ultrasonic Wave Velocities at High Temperature and High Pressure for Window Glass, Pyrophyllite and Kimberlite up to 1400°C and 5.5GPa [J]. *High Temperature-High Pressure*, 1994, 26:375-384.
- [9] Xu Yousheng, Poe B T, Shankland T J, et al. Electrical Conductivity of Olivine, Wadsleyite and Ringwoodite under Upper-mantle Conditions [J]. *Science*, 1998, 280:1415-1418.
- [10] Xu Yousheng, Shankland T J, Duba A. Pressure Effect on Electrical Conductivity of Mantle Olivine [J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2000, 118: 149-161.
- [11] Omura K, Kurita K, Kumazawa M. Experimental Study of Pressure Dependence of Electrical Conductivity of Olivine at High Temperatures [J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1993, 57:291-303.

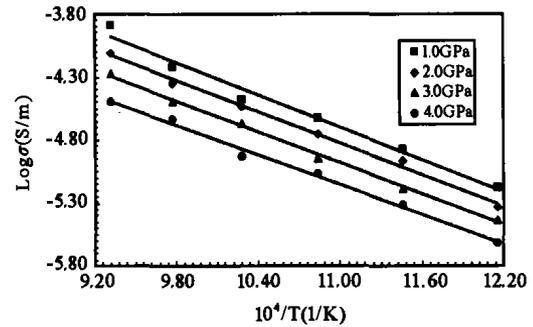


图4 1.0~4.0 GPa和823~1073K条件下水晶样品的 $\text{log}\sigma$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 4 Logarithm of the electrical conductivity vs reciprocal temperature for quartz crystal under the conditions of 1.0-4.0GPa and 823-1073K