

· 成岩成矿机理的实验与计算地球化学约束 ·

高温高压下水晶介电常数的实验研究

单双明, 李和平

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

介电材料的电学性质是人们了解物质微观结构最为重要的窗口之一, 其与物质的光学、电学、热学、流变学以及扩散和电磁特性等有着固有的内在联系。高温高压下介电材料的电学性质与外部热力学条件间的定量关系可为人们求解物质的微观结构参数提供多种约束条件。石英及其高压相在地球内部广泛存在, 是地壳的主要造岩矿物之一; 同时, 单晶 SiO_2 又是光学和微电子学领域用途最为广泛的介电材料之一。此外, 高温高压条件下矿物电学性质研究一直以来是高压矿物物理研究的前沿课题之一, 更是我国高压矿物物理研究的薄弱环节; 高温高压下石英介电常数的研究目前更是未见报道。

本实验在腔体温度 $450\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 和砧面压力 2.0 GPa 的条件下对四个不同厚度的样品进行了阻抗谱测量, 实验过程如下: (1) 沿 Z 轴方向切割为直径 6 mm 高分别为 $1、2、3、4\text{ mm}$ 的圆柱体, 之后在无水乙醇中用超声波清洗机清洗 30 min , 取出后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘烤 12 h 备用; (2) 样品组装于高压装置后进行高温高压实验: 采用 0.5 GPa/h 的升压速率升到预定压力后以 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温速率自动升温, 温度升至预定值稳定 $15\sim 20\text{ min}$, 然后用 1260FPIA 在 $10^{-1}\sim 10^7\text{ Hz}$ 频率范围内测量系统的阻抗谱, 待多次测量重合后记录实验数据; (3) 对阻抗谱数据进行等效电路拟合, 得出电容 C_1 值, 利用公式 $\epsilon_r = C_1 L / (\epsilon_0 S)$ 计算出样品的介电常数 ϵ_r ;

(4) 由于边缘效应的存在, 这些测量介电常数并不能完全反映样品本身的介电常数, 而必须进行边缘效应校正, 用公式 $\epsilon_M = a \times \exp(-\frac{D/d}{b}) + \epsilon$ 来拟合各组数据以求取样品本身的介电常数 ϵ 。

实验结果发现: 理论介电常数在 723 K 到 873 K 间基本不变, 在 $873\sim 923\text{ K}$ 间有个突降, 之后呈指数上升。

Gagnebin 曾在 20 KHz 下测定了石英在室温到 723 K 间介电常数的变化, 并认为: 石英介电常数在 373 K 时开始从其室温介电常数 4.65 上升, 到 573 K 时达到 13 , 此后进入一个平台区。然而 Malcolm 却对 Gagnebin 提出的平台区提出质疑 (Stuart, 1955), 并测定了 $273\sim 673\text{ K}$ 间的介电常数, 发现在 $573\sim 673\text{ K}$ 间不存在平台区, 而是一直指数上升。本结果说明, 介电常数在温度分布上确实存在平台区, 只是这个平台区出现的温度区间可能不固定。

在 $873\sim 923\text{ K}$ 区间的突降也是值得思考的问题, 本实验测定了四个不同厚度的样品而得出此结果, 说明此突降并不是由实验误差导致的。成永红等 (2006) 利用分子模拟技术计算了极端高温条件下石英的静态介电常数与温度的关系, 指出石英介电常数在低于 100 K 时直线上升, 在 $100\sim 200\text{ K}$ 间基本不变, 在 $200\sim 300\text{ K}$ 间也出现一个突降, 在 $300\sim 500\text{ K}$ 间指数上升; 并认为石英介电常数和温度的关系比较复杂, 此规律和晶胞体积与温度之间的规律相似。对比本实验数据与成永红等的计算结果, 我们可以看出, 石英介电常数随温度的变化趋势在不同压力下基本一致, 只是各拐点出现的温度随压力的改变而改变。

实验结果表明: 介电常数在温度分布上确实存在平台区, 这个平台区出现的温度区间可能不固定; 石英介电常数随温度的变化趋势在不同压力下基本一致, 各拐点出现的温度随压力的改变而改变。

基金项目: 贵州省科学技术基金 (黔科合 J 字 [2008] 2255); 中国科学院“西部之光”人才培养计划“西部博士资助项目”