

## АНОМАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЛИТИЯ ПРИ КВАЗИИЗЭНТРОПИЧЕСКОМ СЖАТИИ ДО 60 ГПа (0.6 Мбар). ПЕРЕХОД В МОЛЕКУЛЯРНУЮ ФАЗУ?

**В.Е.Фортвов, В.В.Якушев, К.Л.Каган, И.В.Ломоносов, В.И.Постнов,  
Т.И.Якушева**

*Институт проблем химической физики РАН  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 7 октября 1999 г.

Измерена электропроводность лития, сжатого динамическими методами в  $\sim 3$  раза до давлений 60 ГПа. Показано, что аномальное, более чем на порядок по отношению к величине в нормальных условиях, уменьшение электропроводности в условиях эксперимента связано, главным образом, с изменением межатомного расстояния. Полученные результаты могут быть объяснены в рамках гипотезы об образовании в литии при высоком давлении молекулярной структуры.

PACS: 71.30.+h, 81.40.Vw

Исследования при высоком давлении играют важную роль в понимании фундаментальных свойств вещества. Общепринятая точка зрения заключается в том, что с увеличением плотности и давления в твердом теле происходят структурные фазовые превращения, приводящие к появлению наиболее плотноупакованной фазы с максимальным координационным числом, диэлектрики становятся проводниками, а в области экстремальных состояний вещества имеет место ионизация давлением. В нормальных условиях литий имеет упорядоченную объемноцентрированную кубическую (ОЦК) структуру, металлический блеск и проводимость и является типичным металлом. Однако квантовомеханический расчет [1] показывает, что под действием давления ядра щелочного металла лития образуют связанные пары, приводящие к возникновению структур, подобных конденсированным молекулярным фазам водорода и, вероятнее всего, аналогичных по своим электронным свойствам узкозонным полупроводникам. Ожидается, что стабильная при обычных условиях ОЦК структура лития вблизи 50 ГПа перейдет в орторомбическую и затем в молекулярную при давлении  $\sim 100$  ГПа.

Проведенные недавно первые опыты по статическому сжатию лития в алмазных наковальнях [2, 3] показали ряд интересных оптических аномалий, но не содержали измерений электропроводности – основного индикатора переходов металл – диэлектрик.

Целью настоящего исследования является измерение электропроводности лития при его квазиизэнтропическом нагружении до 60 ГПа, достигаемого специальными взрывными генераторами динамических давлений. В одной серии экспериментов мы использовали многоступенчатое квазиизэнтропическое сжатие специально сформированной последовательностью ударных волн, которое дает возможность существенно снизить конечную температуру вещества по сравнению со сжатием однократной ударной волной и, соответственно, достичь более высоких плотностей [4]. Например, оцененное изменение температуры лития за фронтом однократной волны амплиту-

дой 60 ГПа, составляет примерно 5200 К, тогда как реализованный в наших опытах квазиизэнтропический режим сжатия дает при этом же давлении разогрев 660 К.

Еще более существенное снижение энтропии и температуры сжатого лития было достигнуто в другой серии опытов за счет размытия ударных фронтов в среде с аномальной динамической сжимаемостью (кварцевое стекло). С определенными допущениями при расчетах температуры и плотности сжатого вещества мы считали данный режим нагружения изэнтропическим.

Отметим, что в условиях проведенных динамических экспериментов характерные пространственный и временной масштабы существенно снижают вероятность протекания диффузионных и химических процессов в исследуемых образцах по сравнению с опытами в алмазных наковальнях.

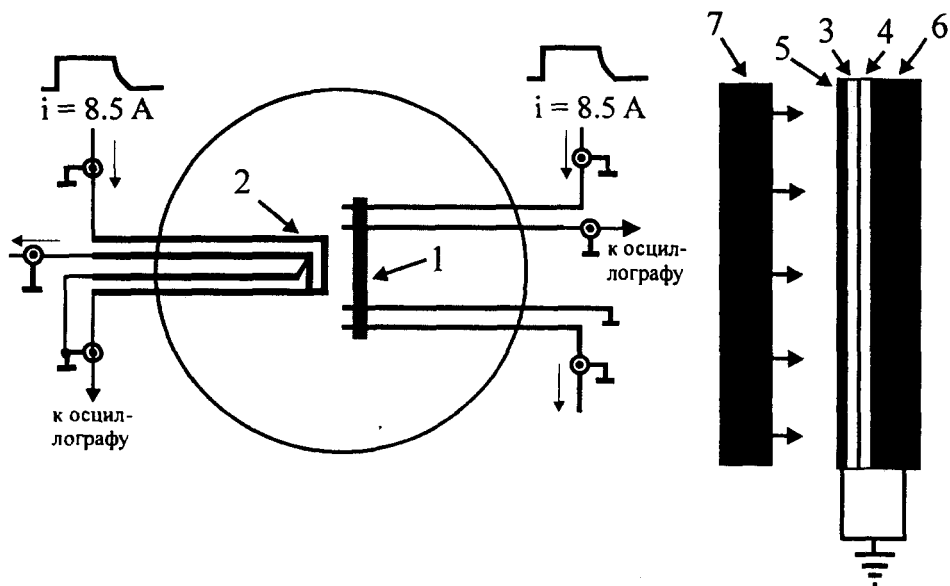


Рис.1. Схема проведения экспериментов

Общая схема постановки экспериментов и конструкция измерительной ячейки для реализации квазиизэнтропического сжатия образцов лития показаны на рис.1. В опытах были использованы два независимых измерительных канала, которые питались от импульсного генератора, обеспечивающего формирование в низкоомных нагрузках прямоугольных импульсов тока величиной 8.5 А. Образец лития 1 в виде фольги толщиной 150 – 200 мкм, а также пьезорезистивный манганиновый датчик давления 2 располагались между слоями 3 и 4 полиэтилена низкой плотности ( $0.928 \text{ г/см}^3$ ), имеющими толщину около 1 мм каждый. Как датчик давления, так и исследуемый образец были включены в измерительные цепи по четырехточечной схеме, исключающей влияние сопротивления контактов и подводящих проводов. В состав устройства входили также основание 5 диаметром 80 и толщиной 2 мм, изготовленное из стали X18H10T и медная пластина-отражатель 6 толщиной 6 мм. В предварительных опытах было установлено, что в условиях наших экспериментов полиэтилен является хорошим изолятором (удельное сопротивление превышает  $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). Сборку устройства производили в атмосфере аргона с заполнением всех зазоров вакуумной смазкой. На завершающей фазе пластины 5 и 6 стягивались бол-

тами. Регистрацию электрических сигналов осуществляли с использованием цифрового осциллографа Tektronix TDS-744A в полосе частот 0–1 ГГц с выборкой 2 нс.

Динамическое нагружение образца осуществлялось серией ударных волн, циркулирующих между основанием 5 и отражателем 6, которая инициировалась ударом стальной пластины 7, разгоняемой до требуемой скорости специальными взрывными устройствами. Дальнейшее уменьшение тепловых эффектов при динамическом сжатии образцов достигалось дополнительным введением в экспериментальную ячейку двух пластин, изготовленных из плавленного кварца. Например, в описываемом ниже эксперименте слои в направлении от основания к отражателю имели следующие толщины: полиэтилен – 0.55 мм; кварц – 2.0 мм; полиэтилен – 0.4 мм; литий – 150 мкм; полиэтилен – 0.9 мм; кварц – 1 мм. Идея этих опытов состояла в использовании аномальной сжимаемости кварца ниже предела упругости [5, 6] и кинетических закономерностей его перехода в пластическое состояние, которые приводят к размытию фронта ударной волны и, соответственно, трансформации сжатия в практически изэнтропическое. Подробно эта методика описана в [7] на примере силикатного стекла, которое обладает близкими динамическими свойствами. Отметим, что по нашим данным кварц может использовать для изэнтропизации не только прямых, но и отраженных волн сжатия вплоть до  $\sim 70$  ГПа.

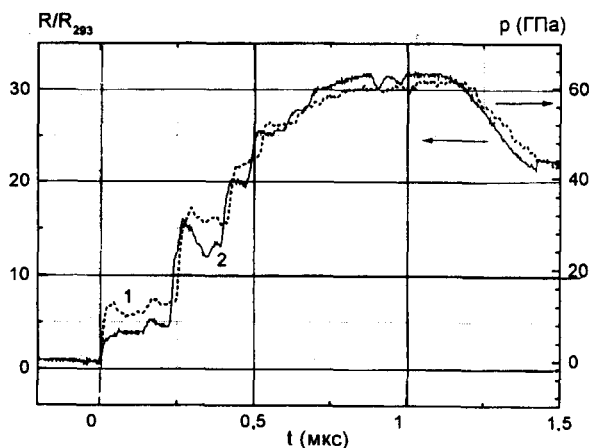


Рис.2. Экспериментальный профиль давления (кривая 1) и соответствующая зависимость  $R/R_{293}$  образца лития от времени в условиях многоступенчатого ударного сжатия

Термодинамические свойства лития (температура, скорость звука и т.п.) в условиях динамического нагружения определялись с помощью полуэмпирического многофазного уравнения состояния [8] по измеренному давлению, поскольку численное моделирование процесса многократного ударного сжатия показало полное совпадение рассчитанных при решении задачи о распаде разрыва давлений с экспериментальными. Для корректного описания низкотемпературных состояний модель [8] была модифицирована до полной модели Дебая кристалла [9], а дебаевская функция аппроксимировалась аналитической зависимостью. При обработке экспериментальных данных учитывалось также изменение толщины образцов лития под давлением, приводящее к соответствующей корректировке отношения удельных сопротивлений  $\rho/\rho_{293}$ .

Результат типичного эксперимента по измерению электропроводности лития при многоступенчатом квазиизэнтропическом сжатии до конечного давления  $\sim 60$  ГПа

представлен на рис.2 в виде зависимости от времени отношения текущего сопротивления образца  $R$  к его исходному значению  $R_{293}$  при комнатной температуре. Здесь же показан профиль давления  $p$ , полученный при помощи манганинового датчика. Видно, что давление нарастает ступенями, соответствующими отражениям ударной волны от пластин 5 и 6. Синхронно с давлением возрастает и электрическое сопротивление лития. При этом на кривой  $R(t)$  можно разрешить 7 скачков. На рис.3 аналогичным образом показаны результаты эксперимента, в котором литий нагружался по кривой, близкой к изэнтропе от начального состояния при температуре жидкого азота. Как отмечено выше, в данном опыте скачки давления не являются ударными волнами.

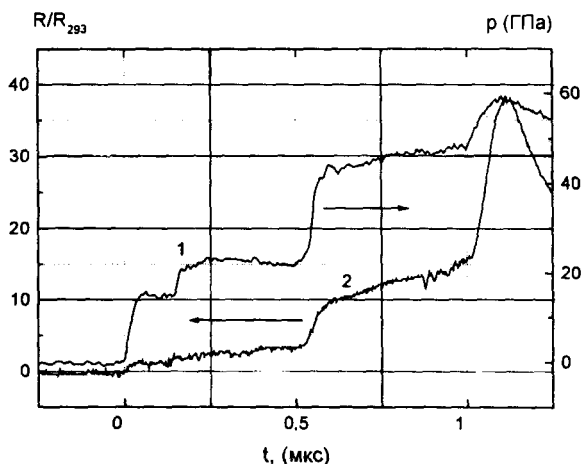


Рис.3. Экспериментальный профиль давления (кривая 1) и соответствующая зависимость  $R/R_{293}$  образца лития от времени в условиях изэнтропического сжатия при начальной температуре 77 К

Результаты экспериментов показаны на рис.4 в виде зависимостей удельного сопротивления лития от плотности. В эксперименте с изэнтропическим сжатием от начальной температуры 77 К при всех реализованных давлениях литий находился в твердой фазе. Рассчитанные значения температур для этого случая даны в верхней части графика. Видно, что максимальная температура при плотности лития  $1.42 \text{ г/см}^3$  (сжатие в 2.7 раза) и давлении  $\sim 60 \text{ ГПа}$  составляет всего 190 К. Тем не менее, удельное сопротивление лития превышает значение в нормальных условиях более чем в 13 раз, а основное увеличение  $\rho$  наблюдается в интервале плотностей  $1.2 \div 1.4 \text{ г/см}^3$ . Аналогичный вывод можно сделать и из эксперимента с многократным ударным сжатием. Соответствующие величины  $\rho/\rho_{293}$  нанесены на этот же график в виде квадратов, над которыми приведены расчетные значения температур образца. В такой постановке литий плавится в первой ударной волне и при дальнейшем сжатии остается в жидком состоянии, но и в этом случае его удельное сопротивление прогрессивно возрастает при сжатии.

Отметим, что резкое увеличение  $\rho/\rho_{293}$ , наблюдающееся при плотностях  $1.2 \div 1.4 \text{ г/см}^3$  как для кристаллического, так и жидкого разогретого лития, не может быть объяснено температурными эффектами и связано, главным образом, с изменением плотности, то есть межатомного расстояния. Полученные нами данные, таким образом, свидетельствуют, что литий – первый металл в Периодической системе элементов, имеющий один валентный электрон, – не может более считаться простым металлом при высоких давлениях. Характер изменения электропроводности в

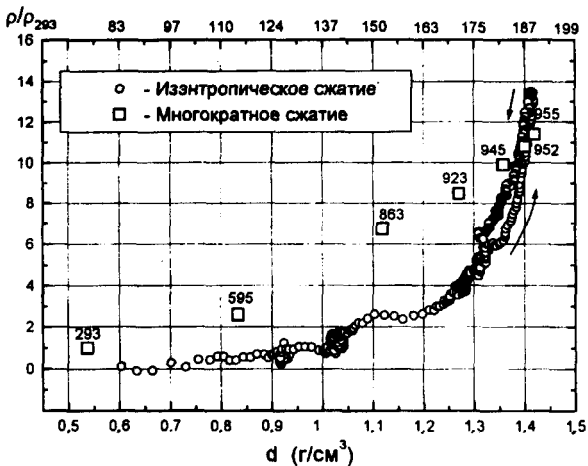


Рис.4. Экспериментальная зависимость удельного сопротивления лития от плотности

выполненных экспериментах подтверждает концепцию [1] о приближении лития при сжатии к молекулярной структуре. Более определенные количественные выводы об этом явлении, по-видимому, можно будет сделать, проведя подобные эксперименты при более низких температурах и высоких давлениях, а также исследуя другие щелочные металлы.

Авторы благодарят Н.Ашкрофта за стимулирующие дискуссии.

1. J.V.Neaton and N.W.Ashcroft, *Nature* **100**, 141 (1999).
2. A.L.Ruoff and Y.Mori, in: *Abstracts of Intern Confer. High Press. Sci. Techn. (AIRAPT-17)*, Honolulu: 1999, p.75.
3. V.V.Struzhkin, M.Somayazulu, R.J.Hemley et al., *ibid*, p.76.
4. Я.Б.Зельдович, Ю.П.Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, М.: Наука, 1966.
5. J.Wackerle, *J. Appl. Phys.* **33**, 922 (1962).
6. H.Sigiura, K.Kondo, and A.Sawaoka, *J. Appl. Phys.* **52**, 3375 (1981).
7. В.И.Постнов, С.С.Набатов, А.А.Шербань, В.В.Якушев, *Письма в ЖТФ* **57**, 1181 (1987).
8. А.В.Бушман, Г.И.Канель, А.Л.Ни, В.Е.Фортов, *Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий*, ОИХФ СССР, Черноголовка, 1988.
9. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Статистическая физика*, М.: Наука, 1995.