

文章编号: 1000-5773(2003)01-0001-07

冲击压缩下金属的电导率测量^{*}

毕 延¹, 谭 华¹, 经福谦^{1,2}, 赵敏光³

(1. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 四川绵阳 621900;

2. 西南交通大学物理研究所, 四川成都 610031;

3. 四川师范大学固体物理研究所, 四川成都 610068)

摘要: 探索了一种在兆巴压力冲击压缩下测量金属电导率的新方法——四电极垂向引线法, 并用刻槽单晶蓝宝石作绝缘腔体, 以消除分流效应对测量结果的影响。用二级轻气炮作为加载手段, 测量了铁在终态平衡压力为 101~208 GPa 压力区间内的电导率(电导率从 1.45×10^6 S/m 变化到 7.65×10^5 S/m)。将测量铁电导率的压力范围扩展到了 200 GPa 以上。实验结果表明, 关于金属电导率的 Bloch-Grüneisen 公式在高达 200 GPa 冲击压力下仍然有效(对于 ϵ -铁)。

关键词: 冲击压缩; 铁; 电导率; Bloch-Grüneisen 金属电导率公式

中图分类号: O347.1; O521

文献标识码: A

1 引 言

冲击压缩下金属电导率的测量是高压物性研究的重要内容之一, 它对完全物态方程的研究及冲击相变的甄别有重要意义。此外, 要实现比较精确的冲击温度测量, 目前还必须预先确定材料在冲击压缩下的热导率, 才能求解相关的热传导方程。考虑到金属与合金的热导率主要以自由电子贡献为主, 其高压热导率数据可以根据 Wiederman-Fraz 定律, 通过测量冲击压缩下的电导率得到。最近, 金属电导率的 Bloch-Grüneisen 公式已被用于估算金属在兆巴压力冲击压缩下的电导率^[1,2]。然而, Bloch-Grüneisen 公式在更高压力冲击压缩下的有效性尚缺乏充分的实验检验。

用电导率测量方法研究材料在冲击载荷下相变行为的一个实例是近年来对金属氢的实验检验——通过测量冲击压缩下分子氢电导率的变化来实现的^[3]。测量冲击压缩下铁的电导率还有重要的地球物理意义, 因为以铁为主要成分的地核模型的建立, 尤其是液态外地核的电导率对于试图解释地磁场的产生和维持的地磁发电机研究是一个决定性的输入参量^[4,5]。

早在 20 世纪 60 年代初, Fuller 和 Price^[6]首次报道了对锰铜合金与铁在冲击压缩下的电导率测量。由于金属的高电导率, 他们采用了嵌入环氧树脂中的细长形样品和大电流脉冲技术。这个方法的缺点是: 在环氧树脂和金属线之间, 由于二维几何条件和较大的动态阻抗失配引起的复杂的波的相互作用, 使金属线的热力学状态不能准确描述; 其次, 在压力远高于 30 GPa 时, 环氧树脂已失去绝缘性。后来, Keeler 等^[7,8]和 Matassov^[9]对上述方法进行了改进: 第一, 冲击压缩下金属的电导率测量必需保持一维几何结构, 使得样品的流体动力学状态可以准确地描述; 第二, 选用冲击压力超过 100 GPa 时其绝

^{*} 收稿日期: 2002-07-25; 修回日期: 2002-09-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(10032040); 中国工程物理研究院科学技术基金(970105); 中国工程物理研究院院外基金(99010103)

作者简介: 毕 延(1966—), 男, 博士。

缘性仍能很好保持的矾土(多晶 Al_2O_3)作绝缘材料。他们将金属样品夹在两块矾土之间,并在与样品表面垂直的方向上用钢做电极引线。由于钢与矾土的动态阻抗几乎完全匹配,使样品与电极接触处由于动态阻抗失配引起的可能的剪切效应减到极小。但在他们的组装中,样品周围仍选用环氧树脂做充填层。这样,在冲击压力超过 100 GPa 时,由于环氧树脂成为良导体而具有明显的分流作用,使得样品两端的电压降大为降低,最终导致样品的电导率测量结果显著偏高。

我们探索了一种基于上述方法的改进方案。设计一种适于二级轻气炮加载的新型测量组装,能有效消除绝缘层分流效应的影响,并将金属在冲击压缩下有效的电导率测量扩展到更高的压力范围。

2 实验原理与设计

冲击压缩下的电导率测量采用四电极垂向引线测量法。采用四电极引线,主要是为了消除接触电阻的影响,使得示波器的信号记录尽可能接近样品两端的真实电压降。而电导率 σ 通过直接测量金属在冲击压缩下的电阻值,由欧姆定律确定。考虑到样品的一维几何构型,以及平面冲击波的一维压缩性质,可以认为样品的长度和宽度在冲击压缩前后保持不变,那么样品的终态电导率 σ_F 可由下式计算

$$\sigma_F = L / [R_F b h (v_F / v_0)] \quad (1)$$

式中: R_F 为样品的最终电阻值, L 为输出电压降信号的两个电极间的距离, b, h 分别为样品的初始宽度和厚度, v_0 / v_F 为压力平衡后样品的最终压缩比。在实际计算中,考虑到样品在脉冲稳恒电流作用下有 $R_F / R_0 = \Delta V_F / \Delta V_0$, 故有

$$\sigma_F = (\Delta V_0 / \Delta V_F) (v_0 / v_F) \sigma_0 \quad (2)$$

式中: ΔV_F 和 ΔV_0 分别是样品两端的终态电压降和初始电压降。

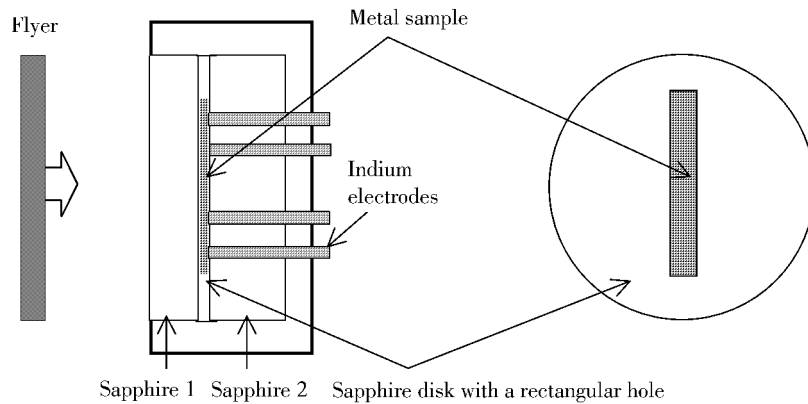


图 1 冲击压缩下金属电导率测量的实验组装

Fig. 1 Experimental set-up for electrical conductivity measurements under shock compression

为了消除高压下因绝缘层失效而导致的分流效应的影响,选用比矾土绝缘性更好的蓝宝石片(单晶 Al_2O_3)作绝缘窗口。蓝宝石冲击压缩到 180 GPa 时仍有很好的电绝缘性^[10],比同等条件下金属的电阻率高 4~5 个量级。为了克服样品周围充填层分流效应,并减少边侧稀疏对样品中流体动力学计算的影响,我们采用薄片蓝宝石刻槽的办法将长方条形金属样品镶嵌在蓝宝石片中间。再用两块厚蓝宝石片将嵌有样品的刻槽蓝宝石片夹在中间,形成夹心面包片结构,样品完全被蓝宝石所包围。后边的蓝宝石片需要打孔,用以作为电极的支架,同时选用钢作测量电极。

蓝宝石片与被测样品相比,尺寸要足够大,以避免侧向稀疏的影响。第一片蓝宝石依据不同冲击压力的需要,厚度分别选取 5 mm 或 4 mm。而第二片蓝宝石的厚度选为 6 mm。这些尺寸的选择主要是

为了在冲击波到达样品后能在样品中维持平衡压力的时间至少达到 $0.5 \mu\text{s}$ 而不被其它的稀疏事件所干扰。此外,作为电极支架的第二片蓝宝石上钻有 4 个直径为 4 mm 的圆孔,以放置测量电极。

要实现这样一个组装,在技术上有相当的难度。第一,蓝宝石刻槽与打孔加工难度较大,成品率低。第二,由于刻槽蓝宝石加工工艺的限制,厚度不能太薄(约 0.5 mm 量级),使得与之镶嵌在一起的金属样品的厚度也不能太薄,而且为了满足样品设计的一维几何构型,样品的宽厚比又要足够大,这样就造成样品的初始电阻相当小。为了在样品两端获得可测的电压降,就必须在样品中建立起脉冲大电流。而研制大功率脉冲恒流源的技术也是重要的难点之一。所幸的是,随着大功率 IGBT 快速开关的问世,我们得以研制出专用的大功率脉冲恒流源。

3 电导率测量与数据处理

采用中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室的二级轻气炮作为加载工具,推动装有金属飞片的弹丸,撞击镶嵌有铁样品的蓝宝石组合靶装置,在样品中产生高压冲击波。用磁测速装置测量飞片速度。样品中的冲击与卸载压力以及波的相互作用,用标准阻抗匹配法计算。

被测样品为 99.99% 的纯铁,由太原钢铁集团有限公司钢铁研究所提供。蓝宝石片为高品质人工合成单晶 Al_2O_3 ,由四川大通新材料发展公司提供。铁样品被加工成 $30 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的长方条形。表 1 给出了铁样品的初始电导率与几何尺寸(即宽度 b 与厚度 h ,以及代表样品长度的钻孔蓝宝石内侧两孔的孔心距 L)。

样品在安装前用超声清洗机对加工过程中可能残留在样品表面的异物进行清洗,最后用丙酮对样品及蓝宝石表面擦拭,以利于它们的表面紧密贴合。In 电极应细心制作,以尽量充满探针孔,电极周围的缝隙应控制在 $10 \mu\text{m}$ 以内。由于 In 材料很软,所以只能用模具挤压的方法才能控制加工精度。In 电极端面需加工平整,以利于与样品表面实现良好的电接触。实验过程中样品的三明治组装需要装在一个带屏蔽罩的样品盒内,铁样品与三片蓝宝石之间不用有机粘合剂固定,而是通过机械设计将它们压紧,并固定在样品盒内。

表 1 铁样品的初始参数

Table 1 The initial parameters for the iron sample

Shot	$L/(\text{mm})$	$b/(\text{mm})$	$h/(\text{mm})$
1	15.460 ± 0.003	4.153 ± 0.005	0.425 ± 0.003
2	15.167 ± 0.002	4.098 ± 0.009	0.503 ± 0.006
3	15.584 ± 0.003	4.139 ± 0.015	0.490 ± 0.003

Note: $\sigma_0 = (1.02 \pm 0.005) \times 10^7 \text{ S/m}$.

脉冲稳恒电流通过外侧两电极流过样品,内侧两电极上的电压降由快速数字示波器记录,同时用电流探头放大器实时监测脉冲恒流信号。测量时,令恒流源与示波器不共地,这样实现真正的四电极法测量,并消除了接触电阻及引线电阻的影响。由磁测速信号先触发同步信号发生器,由信号发生器产生次级触发信号,分别触发脉冲恒流源与快速数字示波器。在安装样品盒的位置时,主要参考样品前界面与产生触发信号的磁测速线圈的距离,以满足触发脉冲恒流源的时间提前量(一般为 $60 \mu\text{s}$),从而消除电压降信号起始段由于铁样品的铁磁特性所产生的感应脉冲的影响。

为了减小退磁脉冲的反射,在示波器输入端 50Ω 的匹配头前加了约 900 ns 的延迟线。这样,在退磁脉冲之后近 $2 \mu\text{s}$ 的时刻,第一个反射才会到达,这时实验已经结束。这种措施有效地减小了波形中退磁脉冲的干扰。

在测得了样品两端的电压降后,为了用(2)式求解终态电导率 σ_F ,就必须计算终态压缩比 v_0/v_F 。

在实验组装中,样品被夹在两片蓝宝石之间。由于铁样品的冲击阻抗比蓝宝石的高,当冲击波进入

样品后会在两片蓝宝石之间来回反射,样品被反复冲击和卸载。计算表明,经几次反射后,样品中的压力和粒子速度很快趋于平衡,最终的平衡压力相当于蓝宝石一次冲击时的冲击压力。样品中各次冲击和卸载的压力和粒子速度均可由阻抗匹配法求得,具体算法可参见文献[11]。我们取样品二次卸载到平衡压力时的状态为最终压缩态。

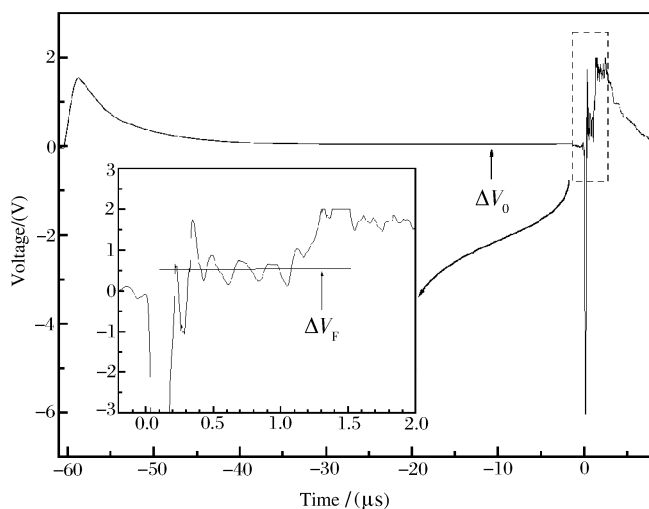
4 测量结果与讨论

图 2 是动高压电导率测量的一个典型电压降示波图。

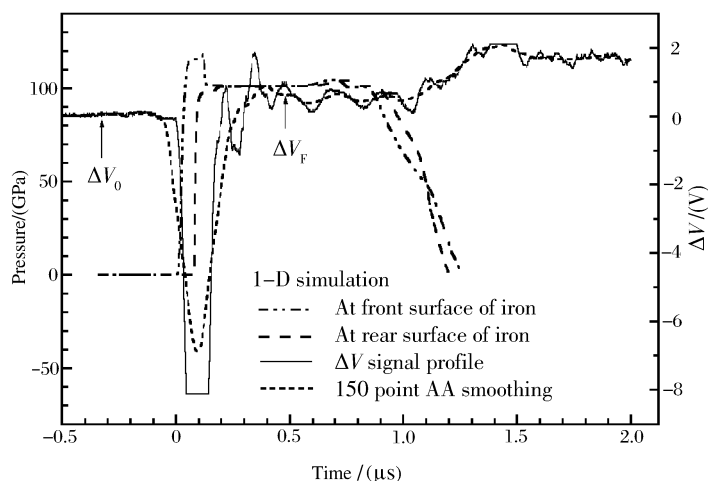
从图 2(a)中可以看出,在脉冲恒流源接通的瞬间($t = -60$ ns),铁样品的电压降突然起跳,形成一正脉冲,延续约 $40 \mu\text{s}$ 才形成“平台”。形成这一现象的主要原因是由于样品的铁磁特性,在电流接通的瞬间的高频效应形成很大的自感而引起的。当冲击波到达铁样品时($t = 0$),可以观测到一个负向尖脉冲,脉冲宽度约 200 ns。这是因为铁在冲击加载下瞬时由铁磁性的 $\alpha\text{-Fe}$ 相变为无磁性的 $\epsilon\text{-Fe}$,原来在样品中由脉冲电流建立起来的磁场在相变后立即扩散,而产生一很大的反向电动势,形成退磁负脉冲。这一现象最早由 Keeler 和 Mitchell(1969)^[7]发现,并将它归因于从 bcc 结构到 hcp 结构的固-固相变。观测到的退磁脉冲的幅度约为电导率测量实验中样品初始和终态电压降的 20 到 50 倍,且极性相反。

从图 2(b)可以看出,当退磁脉冲衰减返回时,又产生了一系列振荡信号,图中同时给出了由流体动力学模型计算得到的样品前后界面压力波形。可以看出样品中平衡压力约维持了 300 ns,但此时电压降信号仍有振荡,为了读取平衡压力下的电压降数据,对电压降信号做了对数据点求均值的光滑处理,然后在平衡压力区读取电压降数据,用于计算终态电导率。

冲击压缩下的电导率计算,可以用观测到的电压降数据 ΔV ,由(1)式或(2)式确定,其中用到样品的初始几



(a) A typical oscillogram of electrical conductivity measurement



(b) Comparison of a typical oscillogram with the computed profile in the sample

图 2 一个典型的电导率实测示波图及其与铁样品中压力波形计算结果的比较

Fig. 2 A typical oscillogram of electrical conductivity measurement and its comparison with the calculated pressure profile in the Fe-sample studied

何尺寸、初始电导率以及样品的终态压缩比 v_0/v_F (这里, v_F 是样品的终态比容)。在计算冲击压力和终态比容时用到了相关材料的 Hugoniot 数据,其数值列于表 2。

电导率测量结果见表 3 和图 3 所示。为了便于比较,图中给出了 Keeler and Mitchell^[7,8] 的测量数据。另外,图中还给出了由金属电导率的经典理论(Bloch-Grüneisen 公式,见附录)所给出的计算结果。计算是沿着与我们的电导率测量实验相同的加载路径进行的,其中用到了终态平衡压力下的比容与温度。铁的冲击温度数据引用了 Anderson^[16] 在考虑了电子比热贡献的计算结果。可以看出,计算结果与我们的实验数据符合得很好。这表明:(1) 我们设计的测量装置有效地改善了分流效应对电导率测量结果的影响;(2) 对于 ϵ -Fe, Bloch-Grüneisen 公式在冲击压力高达 200 GPa 时仍然有效。

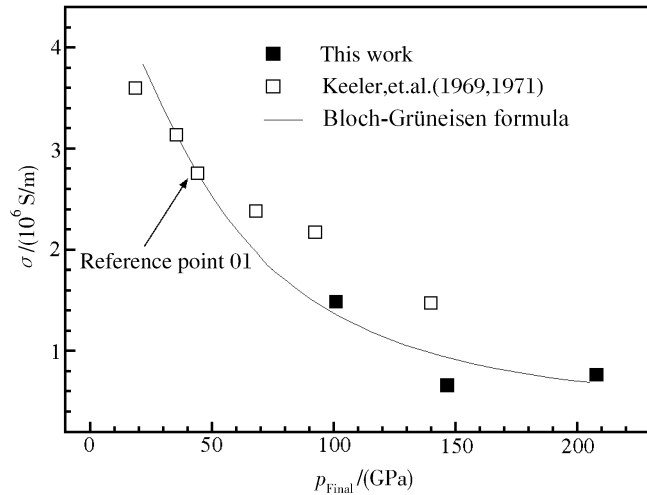


图 3 冲击压缩下铁的电导率随终态平衡压力的变化

Fig. 3 Electrical conductivity (σ) vs. final equilibrium pressure (p_{Final}) for iron

表 2 用于阻抗匹配法计算的材料 Hugoniot 参数^[12]

Table 2 Hugoniot parameters for shock impedance matching calculations^[12]

Materials	Initial density/(g/cm ³)	c_0 /(km/s)	s	γ_0
Fe	7.853	3.94	1.584	1.90 ^[13]
Al ₂ O ₃	3.986	8.74	0.957	1.32 ^[14]
Ta	16.65	3.31	1.306	1.80 ^[11]
Cu	8.931	3.98	1.460	1.99 ^[15]

表 3 铁在冲击压缩下的电导率测量结果

Table 3 The measured electrical conductivity data for iron in this work

Flyer	Velocity/(km/s)	p_{HI} /(GPa)	p_{HF} /(GPa)	v_F /(cm ³ /kg)	T_F /(K)	σ_F /(S/m)
Cu	4.052	115.5	101.1	93.26	2010	1.45×10^6
Cu	5.389	173.4	146.7	88.42	3360	6.57×10^5
Ta	6.183	254.0	208.0	84.38	5220	7.65×10^5

5 结 论

探索了一种在冲击压缩下测量金属电导率的新方法——四电极垂向引线法,并使用刻槽单晶蓝宝石作绝缘腔体,有效地消除了分流效应对测量结果的影响,首次将铁的冲击压缩电导率测量范围扩展到了 200 GPa 以上。另外,还发现 Bloch-Grüneisen 公式在冲击压力高达 200 GPa 时仍然有效(对 ϵ -铁)。

这为在冲击温度测量中有关金属材料的热导率计算找到了一条有效途径。以上结果可直接用于以铁为主要成分的地球外核的磁流体动力学模拟,以及地磁发电机模型研究。

附录 A

当 $T > \Theta/2$ 时,金属的电导率 σ 可以用 Bloch-Grüneisen 公式简单地表述^[17]

$$\sigma = 4A\Theta^2/(BT) \quad (\text{A1})$$

式中: Θ 是德拜温度, T 是绝对温度, A 是原子量, B 是材料参数。结合 Grüneisen 系数 γ 的定义

$$\gamma(v) = -\text{dln}\Theta/\text{dln}v \quad (\text{A2})$$

即可得到

$$\sigma/\sigma_{01} = (T_{01}/T) \exp \left[-2 \int_{v_{01}}^v (\gamma/v) \text{d}v \right] \quad (\text{A3})$$

其中下标 01 表示为某个参考状态。(A3)式只适用于单相区的计算。

对于 Fe 来说,研究表明,沿 Hugoniot 线,当 $p_H = 13$ GPa 时,开始 $\alpha - \epsilon$ 相变,到 $p_H = 40$ GPa 时才完全进入 ϵ 相区^[18]。其后,直到冲击熔化之前一直保持为稳定的 ϵ 相。为了选好参考状态,我们选择 Keeler 和 Mitchell^[7,8] 在 $p_H = 44.375$ GPa 时的一个 σ 数据点作为计算的参考状态,以保证用(A3)式的计算都在 ϵ 相区。这样选择的另一个原因是,当冲击压力在 50 GPa 以下时,他们用作样品周围充填层的环氧树脂还有较好的电绝缘性,其电导率 σ 的测量值应该是可靠的。该参考点的具体参数见表 A1。

对于 ϵ -Fe,若取 $\gamma_\epsilon = 1.7(v/v_0)^{0.7}$, $v_0 = (1/8.28)\text{cm}^3/\text{g}$ ^[16] 直接带入(A3)式得到

$$\sigma = \sigma_{01} \frac{T_{01}}{T} \exp[21.33(v_{01}^{0.7} - v^{0.7})] \quad (\text{A3-1})$$

$$\sigma = [1.589 \exp(-21.33v^{0.7}) \times 10^{11}]/T \quad (\text{A3-2})$$

其中, σ 的单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, T 的单位为 K, v 的单位为 cm^3/g 。对于冲击压缩下的每一个终态平衡比容 v ,平衡温度 T 由沿卸载等熵线从冲击温度 T_H 计算而得。至于冲击温度 T_H 的大小,本文中取 Anderson^[16] 对纯铁的计算结果,其中考虑了电子比热的贡献。

表 A1 计算实验电导率数据所选取的参考点 01 的状态参数值

Table A1 State parameters of the reference point

$p_{H,01}/(\text{GPa})$	$p_{01}^{(1)}/(\text{GPa})$	$T_{01}^{(1)}/(\text{K})$	$\gamma_{01}^{(2)}$	$\sigma_{01}/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$v_{01}^{(1)}/(\text{cm}^3/\text{g})$
47.3	44.4	728	1.53	2.75×10^6	0.104

Note: 1) p_{01} , v_{01} and T_{01} are pressure, specific volume and temperature at final equilibrium condition respectively.

2) γ_{01} is calculated from $\gamma_\epsilon = 1.7(\rho_0/\rho)^{0.7}$, where $\rho_0 = 8.28 \text{ g/cm}^3$.

感谢冯宗明、方茂林、傅秋卫、王为等同志在实验中给予的热情帮助。

References:

- [1] Tang W H, Zhang R Q, Jing F Q, et al. Theoretical Investigation of the Apparent Spectral Radiance from the Metal/Window Interface in Shock Temperature Experiments [J]. J Appl Phys, 1998, 83(5): 2469—2472.
- [2] Tan H, Ahrens T J. Shock Temperature Measurements for Metals [J]. High Pressure Research, 1990, 2: 159—182.
- [3] Weir S T, Mitchell A C, Nellis W J. Metallization of Fluid Molecular at 140 GPa (1.4 Mbar) [J]. Phys Rev Lett, 1996, 76(11): 1860—1863.
- [4] Glatzmaier G A, Roberts P H. A Three-Dimensional Self-Consistent Computer Simulation of Geomagnetic Field Reversal [J]. Nature, 1995, 337: 203.
- [5] Braginsky S I, Roberts P H. Equations Governing Convection in Earth's Core and the Geodynamo [J]. Geophys Astrophys Fluid Dynamics, 1995, 77: 1—97.
- [6] Fuller P J A, Price J H. Electrical Conductivity of Manganin and Iron at High Pressures [J]. Nature, 1962, 193: 262.
- [7] Keeler R N, Mitchell A C. Electrical Conductivity, Demagnetization, and the High Pressure Phase Transition in

- Shock Compressed Iron [J]. Solid State Commun, 1969, 7: 271.
- [8] Keeler R N, Royce E B. Electrical Conductivity of Condensed Media at High Pressures [A]. Caldirola P, Knoepfel H. Physics of High Energy Density, Proc Inter School of Physics “Enrico Fermi”, Course XLVII [C]. New York: Academic Press, 1971. 106.
- [9] Matassov G. The Electrical Conductivity of Iron-Silicon Alloys at High Pressures and the Earth’s Core [R]. UCRL-52322, 1977.
- [10] Weir S T, Mitchell A C, Nellis W J. Electrical Resistivity of Single-Crystal Al_2O_3 Shock Compressed in the Pressure Range 91~220 GPa (0.91~2.20 Mbar) [J]. J Appl Phys, 1996, 80(3): 1522—1525.
- [11] Meyers M A. Dynamic Behavior of Materials [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 157—201.
- [12] Ahrens T J, Johnson M L. Shock Wave Data for Minerals [A]. Ahrens T J. AGU Reference Shelf 2: Mineral Physics & Crystallography, a Handbook of Physical Constants [C]. USA: American Geophysical Union, 1995. 143—184.
- [13] Anderson O L, Issak D G. Calculated Melting Curves for Phases of Iron [J]. Am Mineral, 2000, 85: 376.
- [14] Anderson O L, Schreiber E. Some Elastic Constant Data on Minerals Relevant to Geophysics [J]. Review of Geophysics, 1968, 6: 491.
- [15] McQueen R G, Marsh S P, Taylor J W, et al. The Equation of State of Solids from Shock Wave Studies [A]. Kinslow R. High-Velocity Impact Phenomena [C]. Calif: Academic Press, 1970.
- [16] Anderson O L. The Grüneisen Parameter for Iron at Outer Core Conditions and the Resulting Conductive Heat and Power in the Core [J]. Phys Earth Planet Inter, 1998, 109: 179.
- [17] Gerritsen A N. Metallic Conductivity, Handbuch der Physik [M]. Berlin: Springer, 1956.
- [18] Andrews D J. Equation of State of Alpha and Epsilon Phases of Iron [J]. J Phys Chem Solids, 1973, 34: 825.

Electrical Conductivity Measurements for Metals under Shock Compression

BI Yan¹, TAN Hua¹, JING Fu-Qian^{1, 2}, ZHAO Min-Guang³

(1. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research ,
Institute of Fluid Physics ,CAEP,Mianyang 621900,China ;*

2. Institute of Physics ,Southwest Jiaotong University ,Chengdu 610031,China ;

3. Institute of Solid Physics , Sichuan Normal University ,Chengdu 610068,China)

Abstract: A novel method using four electrodes perpendicular to shock front was proposed to measure the electrical conductivity of metals under shock compression up to megabar pressures. Using the drilled sapphire disk as insulator can eliminate the shunting effect, which will result in a higher conductivity data. The electrical conductivities of iron under shock compression in the final equilibrium pressures ranging from 101 to 208 GPa were obtained by using the two-stage light gas gun techniques. The measured conductivity of iron varies from 1.45×10^6 S/m at 101 GPa and 2010 K, to 7.65×10^5 S/m at 208 GPa and 5220 K, which first extend the electrical conductivity measurements of iron to pressures beyond 200 GPa. The experimental results indicate that the Bloch-Grüneisen equation describing the high-pressure electrical conductivity of metals still holds true up to 200 GPa for ϵ -Fe (hcp structure).

Key words: shock compression; iron; electrical conductivity; Bloch-Grüneisen formula