文章编号：1000-5773(2008)01-0025-05

高温高压下 β 相硼的电导率测量*

张东梅[1]，高春晓[1]，黄晓伟[1]，李 明[1]，贺春元[1]，
郝爱民[1]，于翠玲[1]，崔晓岩[1]，李延春[2]

（1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2. 中国科学院高能物理研究所，北京 100039）

摘要：硼在高压下具有复杂的结构和多样的物理性质，对其结构和性质的深入研究具有很重要的意义，一直引起理论和实验研究领域的关注。高压下进行电学性质测量是获得物质物理性质的有效手段，利用集成在金刚石对顶砧上的微电路，在高压下和两个不同温度范围内对 β 相硼进行了电导率测量，分析了导电机制随压力的变化规律。在 0～28.1 GPa 范围内，β 相硼的电导率随着压力的增大是逐渐增大的，卸压后样品的电导率不能回到最初的状态，是一个不可逆的变化过程；由室温到 423 K 的范围内，β 硼的电导率随着温度的不断增加有明显的上升趋势，并且随着压力的升高，电导率变化逐渐加快。此外，对样品在 14.5 GPa 和 18.6 GPa 压力下，用溅射到金刚石对顶砧上的氧化铝薄膜做绝热层，对样品进行了激光加热实验，最高温度达到 2 224 K，电导率随着温度的上升而增大，结果显示，β 相硼的电学特征仍然属于半导体的特征范围内。

关键词：高温高压；β 相硼；电导率
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

硼是元素周期表中第一个非金属固体元素，而且由于它结构的复杂性，在物理和化学界对于它的研究产生了浓厚的兴趣。在材料科学领域，硼和富硼化合物占有很重要的位置，因为富含硼的物质有很高的硬度[1]和高温超导等现象[2]。在常压下硼已经被广泛研究，但仍然是现在非常感兴趣的物质[3]。硼不同于其它半导体材料，它是以由 12 个硼原子构成的二十面体团簇为基础、形成像分子结构一样的物质，这种结构引起了非常复杂的硼的多种同素异形体的存在[4]。硼具有电子缺态的本质（每个硼原子有 4 个电子轨道，但却只有 3 个价电子），二十面体内部都是由 3 个价带组成的，而二十面体之间则是由 3 个价带和 2 个价带连接的[5]。硼十二的团簇自身是不稳定的，不是分子晶体。硼仅仅有 3 个价电子，却能实现 5 倍的带，所以在二十面体的内部和二十面体之间产生了不同寻常的共价键。硼的同素异形体已报道过许多种，但被确定的仅仅有 16 种，其中 α 斜方硼是最简单的晶体硼形式，β 斜方硼是最普遍、热力学更稳定的形式。本工作所研究的就是 β 斜方硼，每个晶胞里包含 $105(B_{84}+(B_{10}-B-B_{10}))$ 个硼原子，二十面体位于斜面体的每一个拐角处和每一个边的中心，对称性 $R\bar{3}m$，中间的团簇是沿着对角线排列的[6]。由于它具有很弱的衍射角，所以在高压下进行 X 射线衍射是很困难的。但是在最近的研究中，Ma 等人[7]通过 X 射线衍射，直到 30 GPa 压力下，在温度达到 3 500 K 时，发现 β 相硼转化成了四

* **收稿日期**：2007-02-02；**修回日期**：2007-05-28
基金项目：国家自然科学基金(40473034,40404007,10574055,50532020)；973 计划资助课题(2005CB724404)
作者简介：张东梅(1978—)，女，博士. E-mail:zhangdongmei1998@yahoo.com.cn
通讯作者：高春晓(1959—)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事高压电学、高压磁学、薄膜等研究. E-mail:cxgao599@yahoo.com.cn

方相 T-192。另外一个非常重要的特性就是固体硼在 160 GPa 时会发生金属化和超导现象[8]。最近的理论研究认为,硼的高压相具有镓类型的结构[9-10],但是超导转变后的晶体结构还不清楚。在高压下的电传导性是材料很重要的一个特性,电阻的测量也就成为了解高压下物质内部电子行为的重要手段之一。金刚石对顶砧是高压领域最普遍、最实用的设备。我们在此基础上进行了技术改进,引入电极测量物质的电学性质。压力能不同程度地改变原子和电子之间的相互作用,与电子结构密切相关的物质的电传输特性也将随之变化,这对认识物质的内部性质有着特殊的重要性。通过测量能够辨别物质是属于金属、半导体,还是属于绝缘体,甚至是超导体。近年来对 β 相硼的理论和实验的高压研究主要集中在结构分析和相转变上,对高温高压下精确的电阻率分析还没有被研究。

在高温高压下原位测电阻是非常困难的,在电学领域四探针电阻测量法成为人们最常用的方法。因为它可以排除接触电阻和引线电阻的影响。Mao 和 Bell 第一次用四探针法测量了金属丝的电阻[11],之后四点法测电阻得到了不断改进,并被广泛应用。Grzybowski 等人[12]用溅射的方法将金属膜镀在金刚石的砧面上做成电极;随后 Eremets 等人[13]利用溅射镀膜做电极的方法成功地测量了 CsI 的高压金属化和超导性质,压力达到了 216 GPa;之后 Weir 等人[14]在砧面上溅射钨膜做成电极,并在金刚石砧面上同质外延了一层金刚石膜,用于绝缘和保护电极,在压力高达 180 GPa 的范围内进行电学性质测量,但是这样做有一个很大的缺点,即对工艺的要求非常严格,使实验的难度增加了;2005 年 Han 等人[15]在砧面上镀金属钼膜做成电极,利用溅射方法镀氧化铝膜作为绝缘和保护层,研究了硫化锌的电学特性。随着对顶砧上激光加温技术的发展[16-17],小的样品腔内也可以获得非常高的压力和温度条件。但是如何在高温时使样品能够被更好地绝热,对于进行物质电学性质的测量是很重要的。

本实验选择氧化铝作为绝热和电极保护材料,钼作为电极材料。选择氧化铝做绝热材料是因为它具有较高的熔点,高温化学性能稳定,在 175 GPa 压强时才有相变,而且其热导率低;选择钼是因为它在 210 GPa 以下都保持结构的稳定性。另外钼和氧化铝都具有较大的体弹模量(Mo 约 230 GPa,Al_2O_3 约 240 GPa),高压下不容易被切断或发生形变。集成法在高压电学测量中的优点是,在金属薄膜电极上多加一层绝缘保护层,从而在高压下起到保护电极的作用。电极可以很精确地被制备在预设位置上,并且可以人为控制其形状,在高压下不会发生明显的形变和位置移动。集成方法使得在狭小空间的样品腔中精确测量电阻率成为可能。

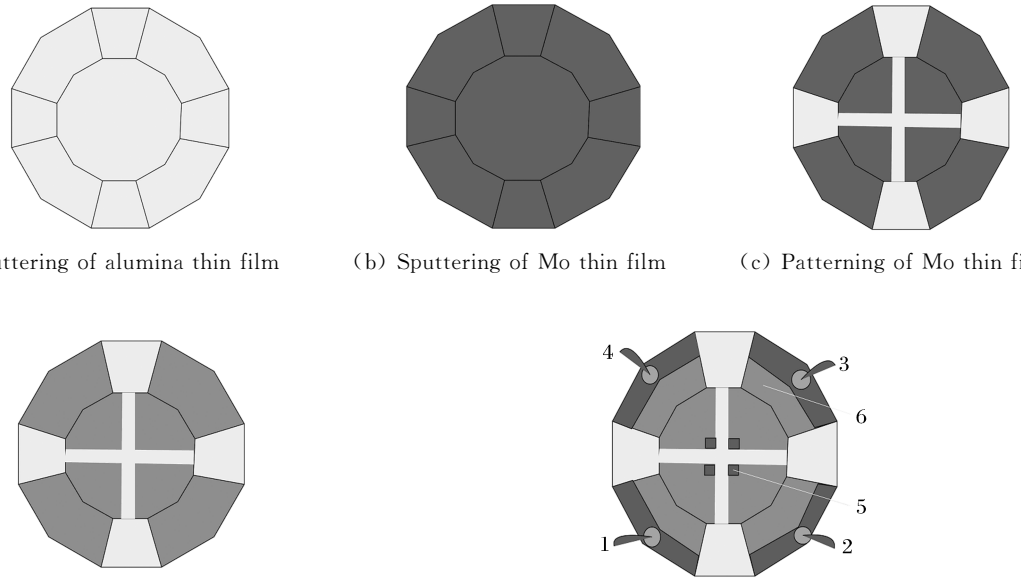
2 实 验

以前在高压高温下进行电学测量时用的绝热层是氧化铝粉、氧化镁粉末等,把样品放在中间形成三明治的形式,但是这种方法对于布置电极是很困难的,没办法进行原位电学测量。所以我们采用先在金刚石(所用的砧面直径是 400 μm)上利用磁控溅射方法镀一层氧化铝绝热层,如图 1(a)所示,它可以很好地对样品绝热,克服了以前的困难,有效地防止了热量的散失;再在上面镀一层钼(见图 1(b)),用光刻技术刻出 4 个相互不联通的部分(见图 1 (c)),电极之间的距离为 50 μm;再在上面镀一层氧化铝膜(见图 1(d)),这层膜的主要作用是在高压下保护钼电极不被损坏,因为电极的边缘在高压下很容易被切断;在镀好的氧化铝膜上光刻出一个小窗口,要适当露出 4 个小电极(见图 1(e)),光刻的氧化铝窗口是 110 μm。整个准备过程简单快捷,而且其操作又具有可重复性,对金刚石没有损伤,这就形成了准范德堡法的实验方法。电极的制作过程与 Han 的程序[15]是类似的,只是我们制作电极的方法是准范德堡法。侧面 4 个末端暴露出来的钼是用来外接导线的。实验中使用的垫片是 T-301 钢片,预压到 15 GPa左右,为使其和相互接触的物质更好地绝缘,在垫片上镀 2 μm 厚的氧化铝膜。样品腔大小为 130 μm,实验中使用红宝石颗粒作为标压物质,为了避免引入其它杂质对测量电阻率产生的影响,在测电学性质时要求样品与电极直接接触,所以没有放传压介质。实验所用的样品是纯度为 99.999 9%的 β 相硼。电阻率根据下面的范德堡公式计算

$$\exp(-\pi LR_{\mathrm{I}}/R_{\mathrm{s}})+\exp(-\pi LR_{\mathrm{II}}/R_{\mathrm{s}})=1 \tag{1}$$

式中:$R_{\mathrm{I}}=V_{\mathrm{A}}/I_{\mathrm{A}}$,$R_{\mathrm{II}}=V_{\mathrm{B}}/I_{\mathrm{B}}$,$R_{\mathrm{s}}$ 是样品的电阻率,L 为样品的厚度。图 1 中 1、2 两端通电流 I_{A},3、4 两端测得的电压为 U_{A},2、3 两端通电流 I_{B},1、4 两端测得电压 U_{B},这样就可以根据上面的公式算出电阻

率。范德堡法测电阻的误差主要来自于样品的形状和厚度。本实验预压的厚度在 70 μm 左右。实验中利用光刻技术把电极做成十分规则的形状,由于钼和氧化铝本身的硬度较高,使电极在高压下不会发生形变,而且与样品有很好地接触,同时样品厚度又得到了精确测量,这些都满足了范德堡法电学测量所需要的条件。



(a) Sputtering of alumina thin film　(b) Sputtering of Mo thin film　(c) Patterning of Mo thin film

(d) Sputtering of alumina thin film　(e) A sketch map of the microcircuit for resistivity measurement

图 1　范德堡法电极的制作过程(在金刚石上)

(1、2、3、4 是导线的连接端,5 表示光刻氧化铝露出来的 Mo 电极,6 表示氧化铝膜)

Fig. 1　Process of manufacturing and configuration of a microcircuit on a diamond anvil

(1,2,3,and 4 denote the four contact ends of the microcircuit,5 denotes the Mo electrodes,6 denotes the alumina layer)

3　结果和讨论

图 2 展示了 β 相硼电导率随压力的变化关系(0～28.1 GPa),随着压力的上升,在 28.1 GPa 压力下电导率增加了 3 个数量级。从图 2 中可以看到,在开始的 2 GPa 之内,电导率有一个拐点,出现了不规则的变化,我们认为这是由于在刚开始时样品比较松散而造成的;随着压力的增加没有发现电导率有不规则的变化,所以我们认为在所测量的这段压力范围内没有相变发生。卸压后电导率不能回到最初,是一个不可逆的变化。我们知道随着压力的升高,晶体的晶格间距减小,但是 a 轴比 c 轴有更小的压缩率,这是由于在 β 相的硼晶胞中沿着体对角线方向的是(B_{10}—B—B_{10})链,这个链的强度没有 B_{12} 团簇的强[6]。因此压力主要被消耗在改变团簇之间的化合键上了。我们推测这种各向异性的压缩率随压力的变化过程是一种不可逆的变化,所以造成了电导率随压力变化的不可逆性。而且 Sanz 等人[18]报道,即使是在 100 GPa 压力下,即当硼变为无序状态时,二十面体团簇还没有被打破,所以在相对较低的压力下,受压力影响最大的应该是团簇之间的共价键。同时从头算的方法也验证了团簇内部的带比团簇之间的带要强。我们认为在压力不是特别高的情况下,团簇之间的共价键随压力的增大会有相对较大的改变。

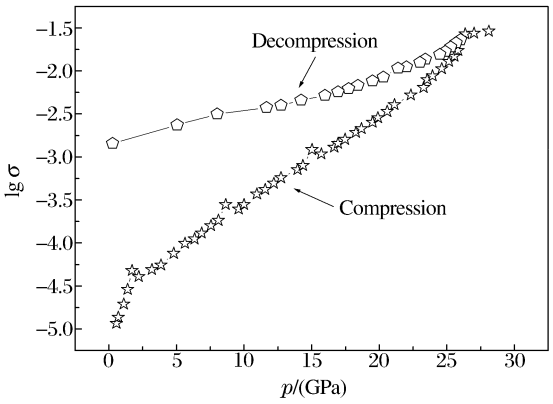


图 2　β 相硼的电导率随压力的变化(0～28.1 GPa)

Fig. 2　Electrical conductivity of β-boron up to 28.1 GPa

由图 3 可以看到,在室温到 423 K 温度范围内,在几个不同的压力下,β 硼的电导率都是升高的,而

且它们的电导率都增加一个数量级左右，也就是随着温度的增加样品内的载流子浓度将增大。同时发现在不同压力下，随着温度的增加电导率的变化趋势有些不同，这表达了压力对电子跃迁势垒层作用效果的不同。β相硼晶体内部的原子占位实际上并不是理想的，在它的团簇内部总是有许多的原子空位[19]，而且在文献[20]中对单晶硼霍尔效应的测量得出了空穴传导是主要的传导机制的结果。由于晶格缺陷的存在晶体内形成了许多孔隙，外来的杂质很容易占据这些位置，所以对样品加温时样品的局域状态将对硼的传导机制产生重要的影响。

图 4 展现了在 14.8 和 18.6 GPa 两个压力下进行的激光加热实验的结果，最高温度达到2 224 K。因为在实验中用到的金刚石两侧都镀有氧化铝薄膜，它们在金刚石的两个砧面上形成了一个保温腔，大大地减少了热量的散失，使原位高温高压电导率的测量得以顺利进行。实验结果显示，硼的导电性对温度具有很大的依赖性，也就是温度的升高激发了深层杂质能级，使硼的电导率随着温度的增加而快速上升，它仍然表现出半导体的传导特性。在β相硼晶体内部存在很多的捕获能级，所以我们推测在这个温度范围内空穴导电仍然是主要的传导机制。

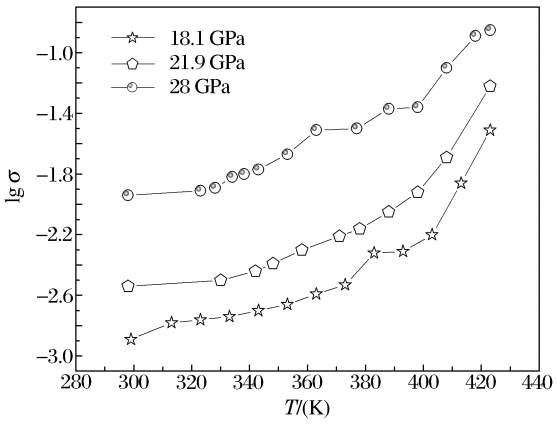


图 3 在 18.1、21.9 和 28 GPa 下及 300～434 K 温度范围内硼的电导率随温度的变化关系

Fig. 3 Electrical conductivity of boron under 18.1, 21.9 and 28 GPa, temperature ranging from 300 to 434 K

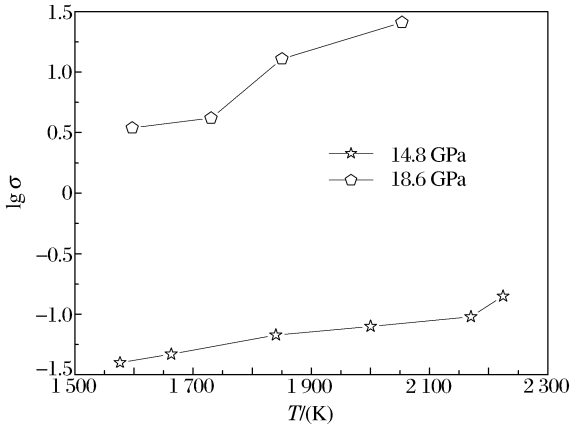


图 4 在 14.8 和 18.6 GPa 下激光加温β硼的电导率随温度的变化

Fig. 4 Electrical conductivity of β-boron at 14.8 and 18.6 GPa with laser heating

4 结 论

在金刚石上设计金属薄膜微电路，操作简单，可重复性好，对物质的电学性质测量快速准确。本工作在此基础上利用磁控溅射方法在金刚石上先镀一层氧化铝绝热层，在高温高压条件下成功地实现了物质电学性质的测量。通过在高压下和两个不同温度范围内对β相硼的电导率进行测量，获得了具有复杂结构的β相硼的电传导性的变化规律。并且在这两个温度范围内验证了它的半导体传导特性。

References:

[1] Brazhkin V V, Lyapin A G, Hemley R J. Harder than Diamond: Dreams and Reality [J]. Philos Mag A, 2002, 82: 231.

[2] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, et al. Superconductivity at 39 K in Magnesium Diboride [J]. Nature(London), 2001, 410: 63.

[3] Fujimori M, Nakata T, Nakayama T. Peculiar Covalent Bonds in a-Rhombohedral Boron [J]. Phys Rev Lett, 1999, 82: 4452-4455.

[4] Young D A. Phase Diagrams of the Elements [M]. Berkeley, CA: Univ of California Press, 1991: 88.

[5] Emin D. Icosahedral Boron-Rich Solids [J]. Phys Today, 1987, 40: 1-55.

[6] Shiraiphys K. High-Pressure Properties of Icosahedron-Based Solid Borons [J]. Stat Sol(b), 2004, 241: 3161-3167.

[7] Ma Y Z, Prewitt C T, Zou G T, et al. High-Pressure High-Temperature X-Ray Diffraction of β-Boron to 30 GPa [J]. Phys Rev B, 2003, 67: 174116.

[8] Eremets M I, Struzhkin V V, Mao H K, et al. Superconductivity in Boron [J]. Science, 2001, 293: 272.
[9] Segall D E, Arias T A. *Ab Initio* Approach for High-Pressure Systems with Application to High-Pressure Phases of Boron: Perturbative Momentum-Space Potentials [J]. Phys Rev B, 2003, 67: 064105.
[10] Häussermann U, Simak S I, Ahuja R, et al. Metal-Nonmetal Transition in the Boron Group Elements [J]. Phys Rev Lett, 2003, 90: 065701.
[11] The Ultrahigh-Pressure Diamond Cell: Design Applications for Electrical Measurements of Mineral Samples at 1.2 Mbar [J]. Canegie Inst Washington Yearb, 1976, 75: 824.
[12] Grzybowski T A, Ruoff A L. Band-Overlap Metallization of BaTe [J]. Phys Rev Lett, 1984, 53: 489.
[13] Eremets M I, Shimizu K, Kobayashi T C, et al. Metallic CsI at Pressures of up to 22 Gigapascals [J]. Science, 1998, 281: 1333.
[14] Weir S T, Akella J, Aracne-Ruddle C, et al. Epitaxial Diamond Encapsulation of Metal Microprobes for High Pressure Experiments [J]. Appl Phys Lett, 2000, 77: 3400.
[15] Han Y H, Gao C X, Ma Y Z. Integrated Microcircuit on a Diamond Anvil for High-Pressure Electrical Resistivity Measurement [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 064104.
[16] Hearne G, Bibik A, Zhao J. Equation of State and Pressure Induced Amorphization of β-Boron from X-Ray Measurements up to 100 GPa [J]. J Phys Condens Mater, 2002, 14: 11531-11535.
[17] Sanz D N, Loubeyre P, Mezouar M. Equation of State and Pressure Induced Amorphization of β-Boron from X-Ray Measurements up to 100 GPa [J]. Phys Rev Lett, 2002, 89: 245501.
[18] Masago A, Shirai K, Katayama-Yoshida H. Crystal Stability of α-and β-Boron [J]. Phys Rev B, 2006, 73: 104102.
[19] Sham W C, Hukson D E, Danielson G C. Eelectrical Properties of Boron Single Crystals [J]. Phys Rev, 1956, 107: 419.

Electrical Conductivity Measurement of β-Boron under High Temperature and High Pressure

ZHANG Dong-Mei[1], GAO Chun-Xiao[1], HUANG Xiao-Wei[1], LI Ming[1], HE Chun-Yuan[1], HAO Ai-Min[1], YU Cui-Ling[1], CUI Xiao-Yan[1], LI Yan-Chun[2]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
2. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: Boron possesses very complex structures and various physical characteristics under high pressure, which always attracts much attention in the field of theory and experiment. *In-situ* electrical conductivity measurement under variable pressure and temperature conditions is a very important research into exploring conductive property of substance. Electrical conductivity of β-B was measured with metallic microcircuit fabricated on the diamond anvil cell (DAC), and the conductive physical mechanism of β-boron at high pressure and high temperature was analyzed. When sample was not heated, electrical conductivity of boron was rising with increasing pressure to 28 GPa; furthermore, we found that it almost recovers original state upon decompression. When temperature is changed from room temperature to 423 K, electrical conductivity begins to rise with increasing temperature, and the change rate becomes gradually high and the change trend of electrical conductivity is similar to that under different pressures in the same temperature range. Subsequently, laser-heating was performed on β-B with designed DAC, Al_2O_3 thin film was deposited on the diamond anvil and used as heat resistant and electrical insulating layer. Electrical conductivity was separately measured at 14.5 GPa and 18.6 GPa. The highest temperature reached is 2 224 K. β-boron is confirmed semiconductor property based on electrical conductivity increasing with elevated temperature.

Key words: high temperature and high pressure; β-boron; electrical conductivity