锗在高压下固化过程中的电阻变化

贺端威 张富祥 张 明 刘日平 许应凡 王文魁
(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 原位观察了熔态锗在高压固化过程中的电阻变化。实验发现: 当压力大于 4 GPa 时, 熔态锗在固化的初始阶段电阻突然降低, 这表明熔态锗首先固化为金属锗。本文讨论了不同压力下锗在固化过程中的相演化行为及成因.

关键词 锗 电阻变化 高压固化

锗(Ge iv)在常温常压下是一种金刚石结构型的元素半导体材料, 高温熔化后, 其四面体共价键结构转变为六配位的金属键结构, 同时体积减少约 20%[1]. 在压力为 10 GPa 左右时, 锗将发生半导体-金属转变(Ge iv → Ge ⑦), 成为具有 β-Sn 结构的金属锗(Ge ⑦), 并与熔态锗的电子价键结构相同[2]. 金属锗在卸压过程中形成一系列复杂的亚稳相, 如: Ge ㈣, Ge ㈤, Ge (九)及非晶态锗[3]. 这些亚稳相的存在取决于卸压时的温度、卸压速率及材料的初始状态. 由于锗在高压下的相变过程进行缓慢, 加上所形成的相的不稳定性, 因此在 P-T 相图上各种高压相的存在区间及转变边界至今不能清楚地确定. 近年来, 通过对锗在高压下的固化行为进行原位差热观测(in situ DTA)时发现: 当压力较高时, 差热曲线上出现多个放热峰, 卸压后的 X 衍射分析表明, 样品中形成了高压相的 Ge ㈣和 Ge ㈤[4,5]. 于是猜测: 这可能是由于熔态锗在较高压力下首先固化成金属锗, 然后再转变成 Ge ㈣和 Ge ㈤等亚稳相. 由于锗在高压下的固化时间短(< 0.5 s), 温度较高(约 1 000 K), 这一假设无法用通常的原位 X 衍射加以证实, 因此我们希望通过原位观察熔态锗在高压下固化时的电阻变化来做进一步的研究.

1 实验过程

实验是在一台 Belt 型高压容器上完成的, 其组装如图 1 所示: 一支 NiCr_NiAl 热电偶穿过叶腊石管、石墨加热管和 BN 样品盒, 置于样品附近, 用来检测样品温度和进行程控加温. 实验过程中样品的温度及电阻变化用双笔记录仪记录. 样品锗的纯度为 99.999 9%, 每次用量约 10 mg. 用于测电阻的两金属薄片电极间夹有一中间开小孔(ϕ0.3 mm)的 Al_2O_3 陶瓷片(厚 2 mm). 这一方面可避免两金属薄片在锗熔化后短接, 另一方面可使样品的电阻值较大并减少由于锗熔体流动而造成的电阻波动. 紧靠热电偶处的一端放较多的样品, 以利于锗在熔化和凝固时温度曲线上有明显的吸热和放热峰. 样品压至预定压力后开始程控加温, 升温速率为 50~ 100 K/s. 加热到高于样品熔点 50~ 100 K 并保持 3~ 5 min, 然后以约 200 K/s 冷却速率降温. 样品在高压下的熔点 T_m

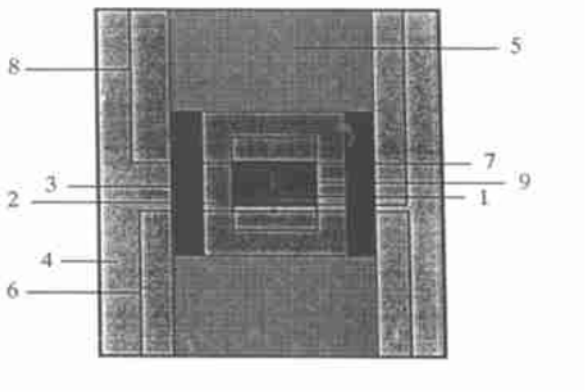

图 1 高压容器中的样品组装
1 为样品, 2 为 BN 样品盒, 3 为石墨加热管, 4 为传压介质, 5 为 WC 圆柱, 6 为热电偶, 7 为金属片电极(Ag 或 Mo), 8 为导线(Cu 或 Ni), 9 为带小孔(ϕ0.3 mm)的瓷片(高 2 mm)

和固化温度 T_s 可由温度曲线上的吸热及放热峰确定. 本实验中的测出的 T_m 和 T_s 值与以前的报道结果[4,6]符合较好. 采用不同的金属薄片电极(Ag 或 Mo)和导线(Cu 或 Ni)在相同压力下所测出的电阻曲线类同. 如不加样品并使两金属薄片短接, 在加热及冷却过程中均观察不到明显的电阻变化.

2 结果与分析

在我们的实验中, 如压力小于 4 GPa, 熔态锗固化时电阻首先增加, 紧接着突降, 然后逐渐恢复到正常值. 图 2 给出了压力小于 4 GPa 时的典型电阻变化曲线. 但是当压力高于 4 GPa 时, 熔态锗在固化的初始阶段电阻突然下降. 图 3 是锗在 5 GPa 压力下的加热和冷却过程中的电阻变化曲线.

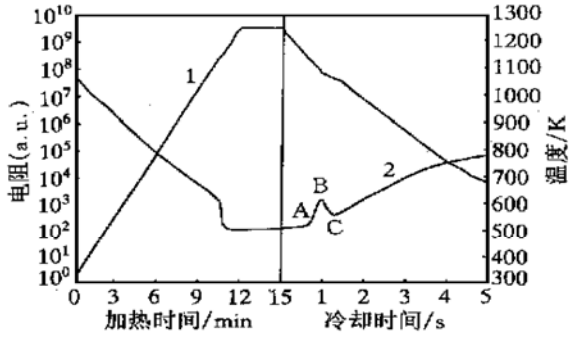

图 2　Ge 在 2 GPa 压力下加热熔化及快速凝固时的电阻和温度变化曲线
1——温度曲线, 2——电阻曲线. AB: 熔态 Ge → Ge iv (金属-半导体转变), BC: 再辉引起的电阻降低

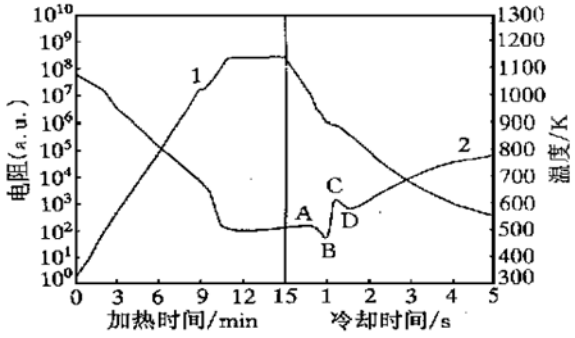

图 3　Ge 在 5 GPa 压力下加热熔化及快速凝固时的电阻和温度变化曲线
1——温度曲线, 2——电阻曲线. AB: 熔态锗 → 固态金属锗; BC: 固态金属锗 → Ge iv, Ge ㈣等; CD: 因再辉和相变放热而引起的电阻降低

如图 2 和图 3 所示, 加热过程中温度曲线上的放热台阶对应于电阻的急剧下降. 这是由于锗的熔化所造成的, 因为在熔点附近, 熔态锗的电阻约为固态锗(Ge iv)电阻的 1/20, 这是一种半导体_金属转变. 从图 2 中可以看出: 在冷却过程中电阻变化的峰值对应于温度曲线上的台阶. 我们认为电阻曲线 AB 段对应于熔态锗向固态 Ge iv的转变, 这是一种金属_半导体转变, 因而导致电阻突增. 电阻曲线剧减的 BC 段则是由于快速凝固的再辉热引起温度上升所造成的. 因为属于半导体的 Ge iv. 电阻随温度的上升而下降. 然而当压力大于 4 GPa 时. 锗在凝固时电阻会出现异常变化, 如图 3 所示: 我们认为固化初始阶段所出现的电阻突降(AB 段)应归因于熔态锗向固态金属锗(Ge ㈦)的转变. 根据金属的电学性质, 其凝固时会伴随着明显的电阻率下降[7], 如: 与 Ge 同属四族的金属锡在熔点附近其熔态的电阻率为固态电阻率的两倍. 另一方面, 高压下 Ge ㈦的电阻率约为 5×10^{-6} Ω•cm[8], 而熔态锗的电阻率为 7.3×10^{-5} Ω•cm[2]; 对 Ge ㈣的电阻测量表明, 其电学性质类似于半导体, 常温下电阻率约为 10^{2} Ω•cm[9]. 根据以前的报道[1,2]和我们的实验结果, 处于熔点附近的熔态锗, 凝固前温度的降低(~ 100 K)不会导致电阻率的明显减小, 因此只能将熔态锗在高压下固化的初始阶段所出现的电阻突降归因于固态金属锗的形成. 基于上述原因, 可以得出: 在我们的实验条件下, 当压

力大于4 GPa时,熔态锗将首先固化成金属锗(Ge ㈦). 由于金属锗在压力小于10 GPa时不稳定,并且固化时的温度较高(~ 1 000 K),它将快速转变为Ge iv, Ge ㈣或其他亚稳相,这种金属-半导体转变又会引起电阻的回升,对应于图3中电阻曲线上的BC段. 与图2的情况类似,图3中电阻曲线上的CD段,也是由于熔态锗凝固时的再辉热以及固态金属锗向Ge iv, Ge ㈣等转变时的相变放热导致样品温度升高而引起的电阻下降.

3 讨论

Ge ㈦和熔态锗同属于导体并有相同的六配位金属价键结构. Ge ㈦的密度比Ge iv大21%,Ge iv在熔化时体积亦减20%,因此熔态锗和金属锗均为锗的致密态. 文献[10]报道:对于初始状态为非晶态的锗,其半导体-金属转变压力仅6 GPa,比晶体Ge的半导体-金属转变压力低4 GPa,文中认为这是由于非晶态锗内的大量缺陷,如原子间键角和键长的畸、悬键等致使原来无序的四面体共价键结构在高压下更易向六配位的金属键态转变. 我们知道,相对于非晶态来说,其熔态原子更加无序,因而更易向Ge ㈦转变. 另外,熔态锗固化时会有较大的体积变化,由于受到周围高压环境的约束,可能导致局部的压力增加,从而有利于固态金属锗的形成.

非晶态半导体锗有许多特殊的性质与用途,但目前只能通过薄膜制备的方法得到. 要获得块状的非晶材料,最直接的方法是快速凝固. 然而对锗来说,常压下其液态与固态有着不同的价键结构,因此一般认为通过快速凝固"冻结"液态原子的方法不能得到非晶态半导体锗[3]. 根据我们的实验结果,熔态锗在压力大于4 GPa时将首先固化成金属锗,如果在高压下用快速凝固的方法先获得非晶态金属锗,则可由固相反应在常压下得到块状非晶态半导体锗. 这一点文献[4]中即有报道:在高压下快速凝固(~ 300 K/s)的锗,冷却卸压后发现已有部分转变为非晶态.

由上述讨论可得结论如下:

对锗在高压下快速固化过程中的原位电阻观察结果表明,当压力大于4 GPa时,熔态锗将首先转变为固态金属锗. 这一起始转变压力仅为常温下锗的半导体-金属转变压力的0.4倍.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:19674070)资助项目.

参 考 文 献

1 Keyes R W. The electrical conductivity of liquid germanium. Phys Rev, 1951, 84: 367~ 368
2 Domenical C A. Thermoelectrical power and resistivity of solid and liquid germanium in the vicinity of solid and liquid germanium in the vicinity of its melting point. J Appl Phys, 1957, 28(7): 749~ 753
3 Brazhkin V V, Lyapin A G, Popva S V, et al. Nonequilibrium phase transitions and amorphization in Si, Si/GaAs, Ge, and Ge/GaSb at the decompression of high_pressure phase. Phys Rev B, 1995, 51(12): 7 549~ 7 554
4 Zhang F X, Wang W K. Microstructure of germanium quenched from the undercooled melt at high pressure. Appl Phys Lett, 1995, 67(5): 617~ 619
5 Zhang F X, Wang W K. Crystal structure of germanium quenched from the melt under high pressure. Phys Rev B, 1995, 52(5): 3 113~ 3 116
6 Cannon J F. Behavior of the elements at high pressures. J Phys Chem Ref Data, 1974, 3(3): 781~ 824
7 饭田修等合编,张质贤等译. 物理学常用数表. 北京:科学出版社,1979. 134

8 Minomura S, Drickamer H G. Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some Ⅲ-Ⅴ compounds. J Phys Chem Solids, 1962, 23: 451~ 456
9 Bundy F P, Kapsaper J S. A new dence form of solid germanium. Science, 1963, 139: 340~ 341
10 Shimomura O, Minomura S, Sakai N, et al. Pressure_induced semiconductor_metal transitions in amorphous Si and Ge. Philos Mag, 1974, 29: 547~ 558

(1997-05-07 收稿)

高功率铜蒸汽激光器的研究

陈 林 陶永祥 尹宪华 王润文
(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 通过对铜蒸汽激光器的几个主要参数: 放电管尺寸、输入电功率、保温层厚度的计算、分析, 确定了百瓦级铜蒸汽激光器的设计参数, 并成功地研制成了最大输出功率达 112 W、效率达 1% 铜蒸汽激光器. 并对百瓦器件需改进的方面进行了讨论.

关键词 铜蒸汽激光器 定型陶瓷棉 闸流管 脉冲压缩器

铜蒸汽激光器作为新一代原子法激光分离铀同位素技术的关键元件而受到普遍关注, 国外几个发达国家美、英、法、日相继研制成了百瓦以上铜蒸汽激光器, 并应用于激光分离铀同位素系统[1~3]. 作为高技术跟踪, 我国也开展了这方面的研究, 并经“七五”、“八五”的攻关取得了较大的进展. 我们用多台 20 瓦器件进行振荡-放大输出功率逾百瓦来满足系统所需的激光功率. 随着研究的进一步深入, 系统所需总功率达几百瓦甚至上千瓦, 用 20 瓦器件振-放已不能满足系统需要, 需用几台单机输出功率在百瓦以上的器件来振-放才能满足需要. 因此百瓦以上的高功率铜蒸汽激光器成了国外几个发达国家竟相研究的课题. 另外高功率铜蒸汽激光器在材料处理方面也有其独特的优点. 来自欧洲共同体几个主要成员国英、德、法、意大利、瑞典等国 40 名代表于 1991 年 9 月底在伦敦召开会议[4], 专门为铜蒸汽激光器制定了用于原子能工业的工业标准, 并报道了高功率铜蒸汽激光器用来对大量不同的金属如铜、银进行切割钻孔的最新进展. 由于铜蒸汽激光器的高重复频率(5~ 20 kHz)、双波长(511 nm, 578 nm)、短脉冲(~ 30 ns)、高峰值功率(~ 200 kW), 使得铜蒸汽激光器在许多应用领域成为一理想工具. 正因为这些特点, 使得铜蒸汽激光器在加工时具有较小的热效应区, 非常适合于钻小直径的孔及对切割面要求较高的加工, 特别在半导体制造领域. 因此百瓦铜蒸汽激光器的研制成功, 对激光铀同位素分离及材料加工都具有重大意义.

1 百瓦级激光器参数的选择

放电管尺寸的选择: 首先确定放电管的直径及长度. 一般小功率器件放电管直径选择 Φ20~ 50 mm, 而百瓦级以上激光器选择 Φ60~ 80 mm[5]. 在放电激发状态选择较好及最佳工作频率的状态下, 激活体积每立方厘米每个脉冲输出能量大致为 4 μJ, 我们可推得输出功率 $P = L \cdot D$[6], 其中, L 为激活体积的长度, 单位为 m, d 为放电管直径, 单位为 mm. P 单位为 W. 最佳工作频率 $f(\mathrm{opt}) = 300/d$, f 为 kHz, d 单位为 mm. 根据我们现有的条件, d 选择