物理所等在金属电性的金刚石研究中取得进展

硬质与超硬材料的探索一直是凝聚态物理领域一个重要的研究方向，同时在实际的工业生产中也具有巨大的应用前景。传统的超硬材料诸如金刚石、立方氮化硼等，通常由轻元素（B-C-N-O）以共价键的形式组成，这种强B-C-N-O共价键有着良好的方向性，既能够抵抗各向同性的压缩，也能够抵抗不同方向的剪切，因而表现出极高的力学强度。然而，传统的超硬材料的缺陷也非常突出：金刚石容易发生石墨化，而立方氮化硼的合成需要异常苛刻的温度和压力条件。另外，纯共价键合形式往往导致了其电绝性或宽带半导体，而工业应用上在许多条件下都要求材料在具有超硬力学特性的同时也要具有较好的导电特性（如超硬镀膜、线切割、压机锤头等）。因此，寻找超硬的低电阻甚至金属性的材料成为近年来一个重要的研究热点。

最近，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室（筹）极端条件实验室EX6组副研究员于晓辉与表面物理实验室SF10组副研究员李晖、EX5组研究员靳常青、吉林大学教授朱品文、北京航空航天大学教授张瑞丰合作，在探索“金属电性的金刚石”——ZrB12方面取得新进展。他们首先通过高温高压等手段成功制备了纯相ZrB12样品，通过晶体衍射谱图精修得到了晶体的精细结构。如图1所示：ZrB12主要由B网络组成，并且B-B之间的距离只有1.78 Å，对应极强的B-B键，同时晶体为面心立方结构，具有很高的对称性没有明显的滑移方向。如图2所示，晶体各个方向表现的维氏硬度几乎一致，力学特性具有很好的各向同性。在50g加载的情况下，ZrB12的硬度值高达40 GPa，达到了超硬材料的标准；在500g加载时，硬度依然高达27 GPa，这一数值是目前应用最为广泛的硬质WC材料的2.5倍。理论计算发现，如图3所示，ZrB12理想力学强度可达34.5 GPa，与纯共价键形成的传统超硬材料B6O接近，并且具有很好的各向同性，这与实验结果一致；这种高对称性的三维B-B网络是ZrB12表现高力学特性的内在结构起源。

通过对ZrB12单晶低温的电输运性质进行了研究，他们发现ZrB12具有非常优异的金属性。如图3所示，在室温条件下，其电阻率只有18 μΩ·cm，几乎与金属Pt相当；随着温度的降低，ZrB12的电阻率变化也表现出金属性的行为，并在5.5 K左右出现了超导。此外，ZrB12在室温条件下的seeback系数只有2.0 μV·K-1，也说明这种材料具有良好的金属性。根据晶体衍射精修得到的结构数据，他们发现ZrB12的结构主体由B-B三维笼型网络形成，而过渡金属Zr处于{B}28笼子的中心位置，与相邻的Zr之间的距离长达5.2 Å，也就意味着不会有直接的金属轨道重叠；而B-B网络体现出了异常出色的力学稳定性说明B-B键为局域的共价形式。要理解ZrB12超硬性质之外的优异的金属性，研究者采取了第一性原理计算模拟。他们发现，Zr原子在与B键合时，提供了大量的电子给B轨道，平均每个Zr原子转移2.6个电子到Zr-B杂化轨道。如图5所示，进一步解析ZrB12的能带结构发现，Zr-B的杂化轨道可以叠加在B-B三维轨道之上，形成了一种d-π-d的桥式结构，并在整个晶体结构形成贯通的离域导电通道，因而使得ZrB12整体体现出异常优越的金属性。可以说，B-B三维网络不但是ZrB12晶体结构的重要支撑，同时是电子快速传导的桥梁。

相关结果近期发表在《先进材料》（Advanced Materials，DOI: 10.1002/adma.201604003)上。该项研究工作得到了国家自然科学基金项目的资助。

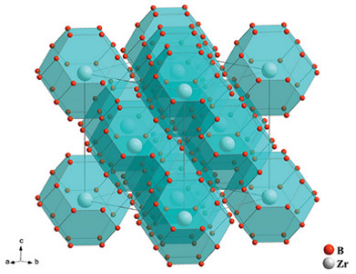

图1：精修得到的ZrB_{12}晶体结构

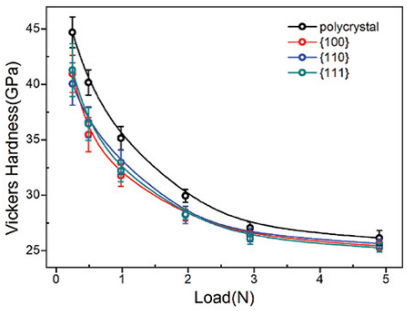

图2： ZrB_{12}多晶以及单晶的维氏硬度随加载力的变化，在小加载（25g，50g）的情况下，其硬度值超过了40 GPa，达到了超硬材料的标准。

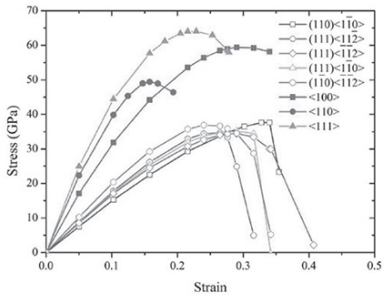

图3：ZrB_{12}的理论力学强度高达34.5 GPa，接近传统的超硬材料B_6O

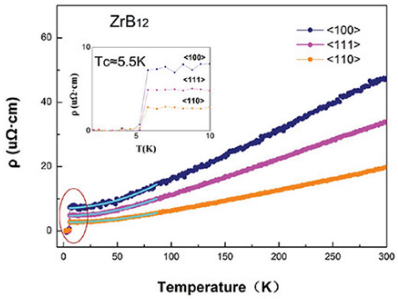

图4：ZrB_{12}电阻率随温度的变化，表现出非常优异的金属性。在室温条件下，其电阻率只有18 μΩ·cm，几乎与金属Pt相当。

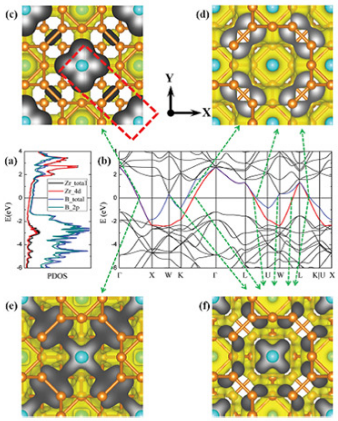

图5：ZrB_{12}能带结构解析：（a）PDOS；（b）费米面附近能带结构；(c)-(f)能带穿越费米面处能带解析。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/101668.html