

11,19

## Электропроводность и уравнения состояния $\beta$ -ромбоэдрического бора в мегабарном диапазоне динамических давлений

© А.М. Молодец, А.А. Голышев, Д.В. Шахрай, В.В. Ким

Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Россия

E-mail: molodets@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 9 января 2017 г.)

Целью исследования являлось определение барической зависимости удельной электропроводности бора в условиях ступенчатого ударного сжатия мегабарного диапазона. Для достижения этой цели решены следующие задачи. Измерена электропроводность образцов бора в области динамических давлений, где существуют различные фазы высокого давления этого элемента. Построены уравнения состояния  $\beta$ -ромбоэдрического бора и аморфного бора в мегабарном диапазоне давлений. Рассчитаны термодинамические состояния бора в условиях выполненных экспериментов, что в комплексе с результатами измерений позволило определить изменение удельной электропроводности бора при сильном ступенчатом ударном сжатии в области динамических давлений до 110 ГПа. Увеличение электропроводности поликристаллического бора в области мегабарных давлений истолковано как следствие перехода неметалл–металл.

Работа выполнена при поддержке Госкорпорации „Росатом“ в рамках контракта № Н.4х.44.9Б.16.1012 от 01.03.2016 г.

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44603.001

### 1. Введение

Изучению теплофизических свойств конденсированных фаз бора в условиях штатного функционирования объектов атомной энергетики посвящена обширная научная литература. Наряду с этим необходимы сведения и о теплофизических свойствах бора в экстремальных условиях высоких динамических давлений, которые возникают при авариях или в импульсных ядерных энергетических установках в течение коротких, микросекундных времен. Поэтому анализ функционирования объектов ядерной энергетики в экстремальных условиях должен опираться на данные о физических свойствах материалов, в том числе бора, в этих условиях. Наряду с этим исследования физики бора при высоких давлениях не теряют своей актуальности и интенсивно ведутся на протяжении многих лет (см. работы [1–8] и ссылки в них). Таким образом, современные прикладные исследования теплофизических свойств бора в экстремальных условиях тесно сопрягаются с задачами фундаментальных исследований физики бора и его структурных превращений в диапазоне высоких динамических давлений.

В настоящее время экспериментально исследован ряд модификаций элементарного бора при высоких давлениях. Главной структурной единицей всех кристаллических решеток полиморфных модификаций бора является икосаэдр с двенадцатью атомами бора в вершинах и двадцатью треугольными гранями. При этом электрофизические и теплофизические свойства различных модификаций бора при высоких давлениях зачастую оказываются неожиданными. Например, орторомбическая модификация  $\gamma$ -B<sub>28</sub> представляет собой необычное

ионное соединение, состоящее из одинаковых атомов [2]. В этой фазе бора возникает локализация электронов, что обуславливает ее низкую электропроводность.

Фазовая диаграмма бора содержит также область гипотетической металлической фазы высокого давления бора  $\alpha$ -B(Ga). Металлизация бора в области мегабарных давлений обусловлена разрушением двенадцатиатомных икосаэдров. Переход неметалл–металл был рассмотрен в работе [3], где обозначена граница области  $\alpha$ -B(Ga) при давлении выше 74 ГПа. Однако в [2] отмечается, что, согласно расчетам, фаза  $\gamma$ -B<sub>28</sub> оказывается устойчивой до более высоких давлений и соответственно граница металлизации бора из-за перехода  $\gamma$ -B<sub>28</sub> →  $\alpha$ -B(Ga) прогнозируется при 89 ГПа.

Ранее в [4] было показано, что при комнатной температуре кристаллический  $\beta$ -ромбоэдрический бор переходит в аморфное состояние при давлении около 100 ГПа, т.е.  $\beta$ -ромбоэдрический бор, оставаясь в метастабильном состоянии при высоких давлениях, в области существования фазы  $\gamma$ -B<sub>28</sub> становится нестабильным, но не переходит ни в фазу  $\gamma$ -B<sub>28</sub>, ни в фазу  $\alpha$ -B(Ga). В то же время нагрев образца  $\beta$ -бора в процессе сжатия до 2000 К приводит к превращению этой фазы в фазу  $T$ -B<sub>192</sub> при 10 ГПа [5]. Таким образом, низкотемпературная аморфизация  $\beta$ -ромбоэдрического бора обусловлена кинетическими ограничениями и поэтому не исключает его переход в одну из кристаллических фаз ( $\gamma$ -B<sub>28</sub> или  $\alpha$ -B(Ga)) в области тысячеградусных температур и мегабарных давлений, когда будет преодолен энергетический барьер, разделяющий кристаллические фазы.

Некоторые модификации бора, в частности  $\beta$ -ромбоэдрический бор, оказываются метастабильными, что поз-

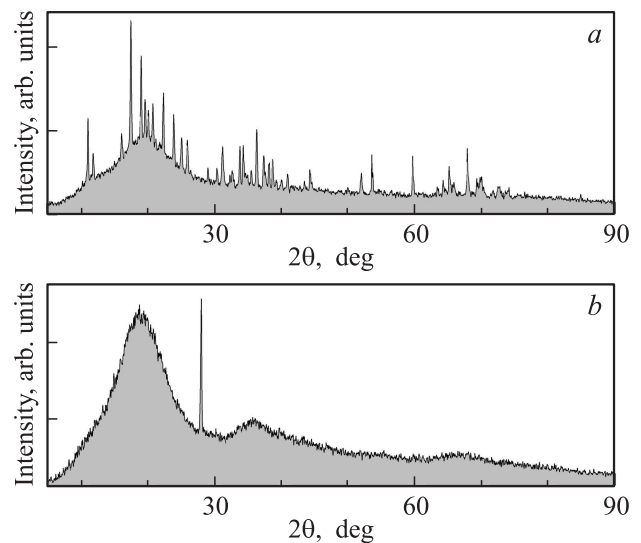
воляет исследовать такие их свойства, как плотность, теплоемкость, продольную и поперечную скорость звука, модуль объемного сжатия, комнатную изотерму высокого давления, электропроводность и др. При нормальных условиях кристаллический и аморфный бор представляют собой полупроводники (см. работы [6–8] и ссылки в них). Изменение электропроводности бора с увеличением температуры подчиняется экспоненциальной зависимости. Экспоненциальная зависимость для  $\beta$ -ромбоэдрического бора сохраняется и при повышении давления до 10–30 GPa [8].

Следует отметить, что экспериментальные исследования электропроводности бора выполнены либо в области высоких температур и сравнительно низких давлений (см. [8]), либо в области высоких давлений и низких температур [9]. Во втором случае была обнаружена сверхпроводимость поликристаллического  $\beta$ -ромбоэдрического бора [9]. Температура сверхпроводящего перехода бора составила 6 K при давлении 160 GPa и увеличивалась с давлением до 11.2 K при 175 GPa. Таким образом, область одновременно высоких давлений и высоких температур остается малоисследованной. В связи с этим цель настоящей работы заключается в измерении электропроводности поликристаллического  $\beta$ -ромбоэдрического бора в области прогнозируемой металлизации бора при динамических давлениях до 110 GPa, при которых одновременно с повышением давления увеличивается и температура материала.

## 2. Образцы

Измерения электропроводности проведены для образцов поликристаллического и аморфного бора. Кристаллический бор (производитель Alfa Aesar) чистой 99.4% содержал следующие примеси: Al — 0.017%, Fe — 0.05%, Mn — 0.01%, Si — 0.05%, C — 0.292%, N — 0.001%, O — 0.076%. Образцы для измерений изготавливались из цельного куска поликристаллического бора путем шлифования на алмазном инструменте и представляли собой пластинки шириной  $a_0 \sim 3$  mm и толщиной  $b_0 \sim 1$  mm. На широкой стороне пластинки размещались полоски (тоководы) из медной фольги (0.03 mm) на расстоянии  $L_0 \sim 4$  mm друг от друга. Начальная плотность образцов кристаллического бора была равна  $2.235(5)$  g/cm<sup>3</sup>. Начальная удельная электропроводность образцов составляла  $\sigma_0 \sim 10^{-5}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>.

Аморфный бор отечественной марки Б-99В имел чистоту 99% и первоначально представлял собой порошок с размером частиц 20–50  $\mu\text{m}$ . Из порошка изготавливались образцы диаметром 10.0 mm и толщиной  $b_0 \sim 1.0$  mm. Начальная плотность образцов аморфного бора составляла величину  $\sim 1.0$  g/cm<sup>3</sup>. На одну из плоскостей диска накладывались полоски (тоководы) из медной фольги (0.03 mm) на расстоянии  $L_0 \sim 4$  mm друг от друга.

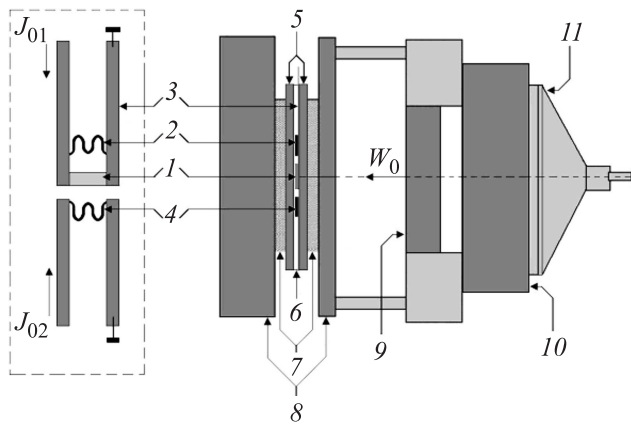


**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов поликристаллического  $\beta$ -ромбоэдрического бора (а) и аморфного бора (б) в начальном состоянии.

На рис. 1,а показана дифрактограмма поликристаллического бора в исходном состоянии с применением кюветы из плавленого кварца, которая не содержит узких пиков, характерных для кристалла. Поэтому все интенсивные пики этой дифрактограммы относятся к исследуемому образцу. Местоположение и относительная интенсивность этих пиков свидетельствуют о том, что материал образца представлял собой  $\beta$ -ромбоэдрический бор. На рис. 1,б показана дифрактограмма аморфного бора, которая содержит три гало и пик в области 30°. Этот пик аналогично [6] обусловлен примесью В(ОН)<sub>3</sub>.

## 3. Схема измерения электропроводности образцов бора в течение микросекундных времен ступенчатого ударного сжатия

На рис. 2 показана схема экспериментов по измерению электросопротивления образцов бора при ступенчатом ударном нагружении. На рис. 2 изображен образец 1, фронтальная плоскость которого располагается перпендикулярно оси симметрии экспериментальной сборки. В этой же плоскости располагается манганиновый датчик давления 2 с начальной проводимостью  $\sigma_{0m} \sim 0.6$   $\Omega^{-1}$ . Датчик 2 подсоединен параллельно образцу с помощью медных тоководов 3. При измерении электропроводности образца  $S$  во время  $t$  ступенчатого ударного сжатия (профилей электропроводности  $S(t)$ ) согласно [10] датчик 2 играет роль шунта, а электропроводность образца находится как разность между электропроводностью параллельного соединения образец 1–шунт 2 и электропроводностью шунта-датчика 2. При этом шунт 2 располагался на



**Рис. 2.** Экспериментальная схема регистрации электросопротивления образцов бора при ступенчатом ударном сжатии. 1–4 — измерительная ячейка, 5, 6 — тефлоновые пленки, 7, 8 — ударные наковальни, 9 — металлический (алюминий или сталь 12Х18Н10Т) ударник, 10 — заряд взрывчатого материала, 11 — генератор плоской детонационной волны.

минимальном ( $\sim 1$  mm) расстоянии от образца. Согласно [10], такая схема регистрации позволяет свести к минимуму связанные с индуктивностью паразитные сигналы.

В качестве профилей электропроводности шунта использовалась электропроводность марганцевого датчика 4, расположенного симметрично тождественному датчику 2. Показания датчика 4 использовались также для фиксации времени прихода на образец волн сжатия при реверберации ударных волн в измерительной ячейке. Образец 1 и датчики 2, 4 находились в одной и той же изолирующей среде. Эта среда представляла собой пленки 5 толщиной 0.5 mm и 6 толщиной 1.0 mm из фторопласта Ф-4 между которыми находился слой вакуумной смазки толщиной  $\sim 0.1$  mm. Электрические свойства изолирующей среды при высоких динамических давлениях представлены в [11].

Слои 5 и 6 из материала с малой акустической жесткостью, содержащие образец и датчики, располагались между двумя жесткими (вольфрамовыми) пластинами 7, к каждой из которых примыкала стальная (сталь 12Х18Н10Т) пластина промежуточной жесткости 8. Сочетание динамических жесткостей материалов пластин 5–8 обеспечивало режим ступенчатого ударного нагружения исследуемого образца 1 и датчиков 2 и 4.

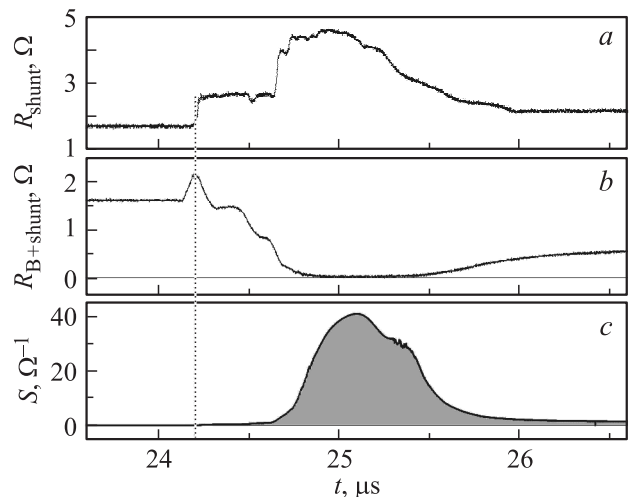
Во время эксперимента по токовым цепям 3 из медной фольги толщиной 25  $\mu$ m пропускались постоянные токи величиной  $J_{01} = J_{02} = 10$  А от двух независимых импульсных источников. С помощью высокоскоростного осциллографа регистрировались профили падения напряжения на зашунтированном образце 1–2 и на датчике 4 в зависимости от времени. Поскольку напряжение обратно пропорционально проводимости, оказывается возможным определить проводимость образца 1 как разность проводимостей параллельного соединения

$1/R_{B+shunt}$  и датчика  $1/R_{shunt}$ . При этом возможное паразитное шунтирование образца изолирующей средой, будучи в обоих случаях одинаковым, оказывается исключенным.

Таким образом, измерительная ячейка на схеме, показанной на рис. 2, позволяет регистрировать изменения электропроводности от первоначально непроводящего состояния до значений электропроводности, сравнимой с электропроводностью шунта 2. С помощью величин электросопротивления  $R_{B+shunt}$  и  $R_{shunt}$  в одни и те же моменты времени рассчитываются экспериментальные значения электропроводности  $S$  образца бора в эти моменты времени как

$$S = \frac{1}{R_{B+shunt}} - \frac{1}{R_{shunt}}. \quad (1)$$

Было проведено две серии экспериментов: первая — с максимальным давлением ступенчатого ударного сжатия 110 GPa при скоростях стального ударника 2.6(1) km/s, вторая — с максимальным давлением 45 GPa при скоростях алюминиевого ударника 2.2(1) km/s. На рис. 3 показаны типичные осциллограммы единичного эксперимента первой серии с записью профиля электросопротивления шунта (a), профиля электросопротивления зашунтированного образца бора (b) и профиля электропроводности образца бора (c), вычисленного по формуле (1). При этом каждый эксперимент моделировался в рамках одномерного гидрочода, опирающегося на разработанные уравнения состояния. Техника построения уравнений состояния и их параметры для поликристаллического и аморфного бора представлены в следующем разделе.



**Рис. 3.** Первичные экспериментальные осциллограммы, полученные при измерении профиля электропроводности  $S(t)$  поликристаллического бора в течение времени  $t$  ступенчатого ударного сжатия до 110 GPa. a — изменение электросопротивления шунта, b — изменение электросопротивления параллельного соединения шунта и образца бора, c — электропроводность образца поликристаллического бора. Пунктирной вертикальной линией отмечен общий момент времени.

Параметры для свободной энергии (2)  $\beta$ -ромбоэдрического бора и аморфного бора

Материал	$M$ , g/mol	$V_0$ , cm <sup>3</sup> /mol	$\nu_0$ , cm <sup>3</sup> /mol	$\Theta_0$ , К	$\nu_x$ , cm <sup>3</sup> /mol	$C_1$ , GPa	$C_2$ , GPa	$C_3$ , kJ/g	$\beta_0$ , mJ/mol · K <sup>2</sup>
$\beta$ -бор	10.81	4.6336	74.136	937.5	27.801	-20.505	357.903	-589.953	1.38
Аморфный бор	10.81	4.6659	74.655	937.5	14.086	-96.659	1984.032	-1326.922	1.38

#### 4. Уравнения состояния бора и моделирование термодинамического состояния образца во время эксперимента

4.1. Свободная энергия твердого тела. Уравнения состояния для поликристаллического и аморфного бора рассчитывались на основе полуэмпирического выражения для свободной энергии всесторонне сжатого изотропного твердого тела  $\Phi = \Phi(V, T)$  в виде суммы фоновой  $F = F(V, T)$  и электронной  $F_e = F_e(V, T)$  составляющих

$$\Phi = F(V, T) + F_e(V, T). \quad (2)$$

Фоновая составляющая свободной энергии всесторонне сжатого изотропного твердого тела, базирующаяся на модели эйнштейновских осцилляторов, представлялась в виде

$$F = 3R \left[ \frac{\Theta}{2} + T \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\Theta}{T} \right) \right) \right] + E_x, \quad (3)$$

где  $R$  — удельная газовая постоянная,  $V$  — удельный объем материала,  $T$  — его температура,  $\Theta = \Theta(V)$  — объемная зависимость характеристической температуры, определяемая, согласно [12,13], как

$$\Theta = \Theta_0 \left( \frac{\nu_0 - V}{\nu_0 - V_0} \right)^2 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3}. \quad (4)$$

$$\nu_0 = V_0 \left( 1 + \frac{2}{\gamma_0 - 2/3} \right). \quad (5)$$

В (2)–(5)  $\Theta_0 = \Theta(V_0)$  — начальная характеристическая температура,  $\gamma_0 = \gamma(V_0)$  — термодинамический коэффициент Грюнайзена,  $V_0$  — начальный удельный объем. Под начальными условиями ( $V_0, T_0, P_0$ ) подразумеваются нормальные условия с начальной температурой  $T_0$  и начальным давлением  $P_0$ .

Объемная зависимость потенциальной энергии  $E_x = E_x(V)$  также взята из [12,13]

$$E_x = -\nu_x(C_1 H_x + C_2 x) + C_3, \quad (6)$$

$$H_x = 9 \left( \frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right), \quad (7)$$

$$x = \frac{V}{\nu_x}. \quad (8)$$

В (6)–(8)  $\nu_x$  — подгоночный параметр, первое приближение которого есть  $\nu_0$ . Параметры  $C_1, C_2, C_3$  — константы, выражающиеся через справочные свойства материала (плотность, модуль объемного сжатия, характеристическая температура, коэффициент Грюнайзена при нормальных условиях) и подгоночный параметр  $\nu_x$ .

Электронная составляющая  $F_e$  записывалась согласно литературным данным [14]

$$F_e = -\frac{1}{2} \beta_0 T^2 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\gamma_e}, \quad (9)$$

где  $\gamma_e$  — электронный коэффициент Грюнайзена,  $\gamma_e = 1/2$ ,  $V_0$  — начальный удельный объем,  $\beta_0$  — коэффициент электронной теплоемкости, рассматриваемый здесь как второй подгоночный коэффициент в (2).

4.2. Термическое и калорическое уравнения состояния бора. Термическое и калорическое уравнения состояния находились с помощью частных производных (2) согласно общим термодинамическим соотношениям. Калорическое уравнение состояния (зависимость внутренней энергии  $E$  от объема и температуры  $T$ ) определяется частной производной свободной энергии по температуре

$$E = \Phi - T(\partial\Phi/\partial T). \quad (10)$$

Аналогично термическое уравнение состояния (зависимость давления  $P$  от объема и температуры  $T$ )  $P = P(V, T)$  определяется как

$$P = -\partial\Phi/\partial V. \quad (11)$$

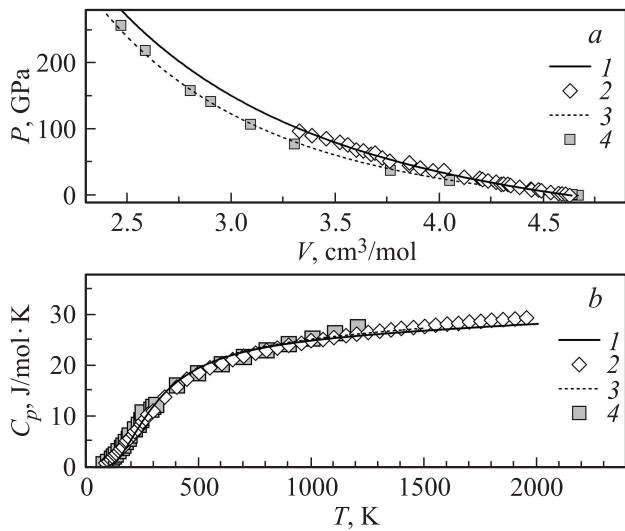
Теплоемкость материала при постоянном давлении  $C_p$  рассчитывалась как

$$C_p = -T \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} + \frac{(\partial P/\partial T)^2}{\partial P/\partial V} \right). \quad (12)$$

Значения коэффициентов в (2) и, следовательно, в (10)–(12) для  $\beta$ -ромбоэдрического бора и аморфного бора вместе с молярной массой  $M$  приведены в таблице.

Рис. 4, а демонстрирует согласие расчетной  $P = P(V, T_0)$  и экспериментальной комнатных изотерм высокого давления поликристаллического бора в диапазоне до  $\sim 100$  ГПа. Как видно, различие между расчетной и экспериментальной изотермами не превышает разброса экспериментальных данных, который находится на уровне 2%.

Рис. 4, б демонстрирует согласие расчетных и экспериментальных свойств поликристаллического бора на



**Рис. 4.** Комнатная изотерма (зависимость давления  $P$  от объема  $V$  при температуре 300 К) высокого давления (а) и зависимость теплоемкости при постоянном (атмосферном) давлении  $C_p$  от температуры  $T$  (б) для  $\beta$ -ромбоэдрического бора и аморфного бора. а) 1 — расчет  $P = P(V, T_0)$  для поликристаллического бора с помощью (11), 2 — эксперимент [4], 3 — расчет  $P = P(V, T_0)$  для аморфного бора с помощью (11), 4 — теоретические данные [15] для аморфного бора. б) 1 — расчет для поликристаллического бора с помощью (12), 2 — эксперимент [16] для поликристаллического бора, 3 — расчет для аморфного бора, 4 — эксперимент для аморфного бора, представленный в [17].

примере температурной зависимости теплоемкости. Как видно, различие между экспериментальными данными и расчетными значениями теплоемкости не превышает 5% в диапазоне температур 300–1800 К.

На рис. 4 представлены также данные для аморфного бора. Так, на рис. 4, а показано согласие расчета комнатной изотермы  $P = P(V, T_0)$  аморфного бора с помощью (11) и теоретической изотермы [15] аморфного бора до 220 ГПа. Видно, что, как и в случае кристаллического бора, здесь различие между полуэмпирическим расчетом и теоретическими результатами также не превышает разброса опорных данных, который находится на уровне 2%. Из рис. 4, б видно согласие рассчитанных и измеренных свойств аморфного бора на примере температурной зависимости теплоемкости. Здесь различие между экспериментальными данными и расчетными значениями теплоемкости также невелико и не превышает 5% в диапазоне температур 200–1200 К.

4.3. Термодинамическое состояние и электропроводность бора во время эксперимента. Математическое моделирование эксперимента по измерению электропроводности осуществлялось в рамках гидрокода [18]. Этот гидрокод позволяет рассчитывать профили термодинамических переменных одномерного ступенчатого сжатия для заданной лагранжовой частицы с учетом ревербераций волн сжатия

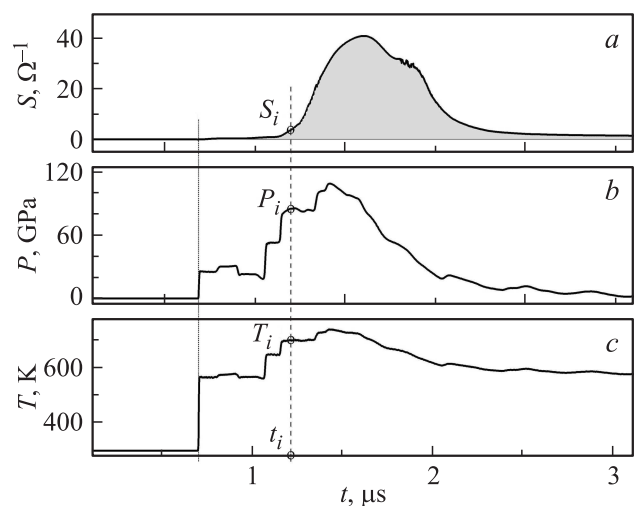
и разгрузки во всех пластинах сборки (рис. 2) при условии, что уравнения состояния бора и всех сопутствующих материалов этой сборки определены в форме (10) и (11). Для нержавеющей стали и алюминия использовались уравнения состояния из работ [13] и [19] соответственно. Для бора использовались уравнения состояния, построенные в предыдущем подразделе. Затем расчетные профили давления, температуры и объема соотносились с экспериментальным профилем электропроводности образца, что позволяло рассчитать удельную электропроводность бора вдоль фазовой траектории динамического нагружения.

На рис. 5 представлен способ соотнесения экспериментального профиля электропроводности с расчетными профилями давления и температуры. Здесь значения  $S_i, P_i, T_i$  в точках  $i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ) определяют  $n$  значений электропроводности образца бора  $S_i = S(P_i, T_i)$ .

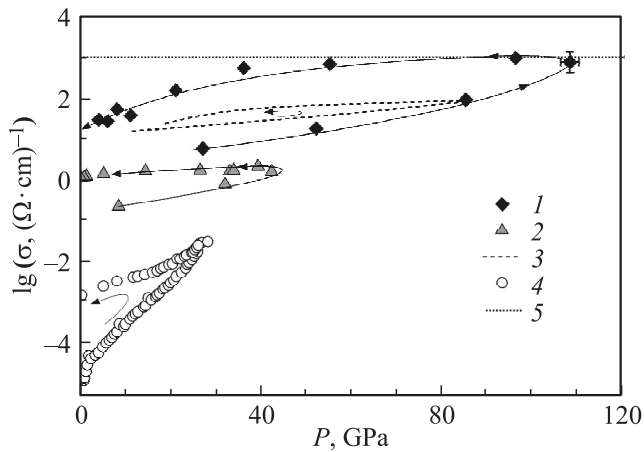
Дополняя полученную экспериментально-расчетную информацию расчетными значениями объема  $V_i$  в эти же моменты времени, можно найти зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  бора вдоль фазовой траектории ступенчатого ударного сжатия и последующей разгрузки в виде  $\sigma_i = \sigma(P_i, T_i, V_i)$ . Действительно, предполагая, что при плоском одномерном ступенчатом ударном сжатии объем образца изменяется только за счет изменения толщины образца  $b_0$ , можно записать

$$\lg \sigma_i = \lg S_i + \lg \frac{L_0}{a_0 b_0} + \lg \frac{V_0}{V_i}. \quad (13)$$

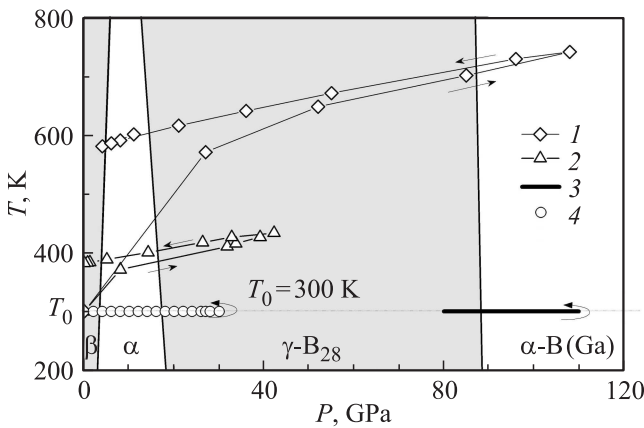
Вычисления по формуле (13) для двух серий опытов представлены на рис. 6. Для каждой серии наблюдалась воспроизводимая форма профилей осциллограмм электросопротивления зашунтированного образца бора.



**Рис. 5.** Соотнесение измеренной электропроводности образца бора с его давлением и температурой при ступенчатом ударном сжатии до 110 ГПа. а — экспериментальный профиль (см. рис. 3, с) электропроводности образца поликристаллического бора, б — расчетный профиль давления в образце, с — расчетный профиль температуры образца.



**Рис. 6.** Зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  от давления  $P$  в цикле сжатия-разгрузка вдоль фазовых траекторий ступенчатого ударного сжатия и последующей разгрузки. 1, 2 — поликристаллический бор при сжатии до 110 и 45 ГПа соответственно, 3 — аморфный бор, 4 — поликристаллический бор в условиях высоких статических давлений из работы [8], 5 — минимальная металлическая проводимость Иоффе–Регеля  $\sigma_m = 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Стрелки указывают направление изменения давления.



**Рис. 7.** Зависимость температуры  $T$  от давления  $P$  вдоль фазовых траекторий сжатия поликристаллического бора на фазовой диаграмме бора из работы [2]. 1, 2 — фазовые траектории ступенчатого ударного сжатия до 110 и 45 ГПа соответственно, 3 и 4 — фазовые траектории изотермического сжатия из работ [8] и [4] соответственно. Стрелки указывают направление изменения давления.

Связь между давлением и температурой вдоль фазовой траектории ступенчатого ударного сжатия и последующей разгрузки представлена на рис. 7.

Обсудим точность определения удельной электропроводности, проведенного в настоящей работе. Для этого оценим погрешность слагаемых (13) с помощью трех коэффициентов  $p, q, m$ , отражающих максимальную погрешность каждого из этих слагаемых

$$\lg \sigma_{i \max} = \lg(pS_i) + \lg\left(q \frac{L_0}{a_0 b_0}\right) + \lg\left(\frac{V_0}{V_i}\right)^m. \quad (14)$$

Коэффициент  $p$  отражает погрешность измерения электросопротивления шунта и параллельного соединения шунт–образец, которая составляет  $\sim 20\%$ . Поэтому его максимальное значение равно 1.2. Величина коэффициента  $q$  определяется отклонением реальной геометрии образца от параллелепипеда и искривлением линий тока между тоководами в реальном образце. Наибольшее значение этого коэффициента составляет  $q = 1 + \frac{2b_0}{L_0}$ , где  $b_0$  — толщина образца,  $L_0$  — расстояние между тоководами. Величина коэффициента  $m$  отражает отличие гидростатического сжатия образца от одномерного сжатия в направлении его толщины. В первом случае величина  $m$  составит  $m = 1/3$ , во втором  $m = 1$ . Таким образом, оценка максимальной погрешности  $\lg \sigma_i$  составит

$$\lg \sigma_{i \max} = \lg(S_i) + \lg\left(\frac{L_0}{a_0 b_0}\right) + m \lg\left(\frac{V_0}{V_i}\right) + \lg(pq). \quad (15)$$

Оценка погрешности в величине логарифма удельной электропроводности по формуле (15) составляет 10% и совпадает с величиной максимального разброса данных тождественных экспериментов. Как отмечалось выше, точность расчета давления и температуры находится в пределах 2% по давлению и 5% по температуре. Кроме того, в погрешность расчетов входит неопределенность скорости ударника, которая известна с точностью 3%. Суммарная оценка точности полученных результатов по удельной электропроводности бора показана крестиком на рис. 6.

### 5. Обсуждение результатов

Как видно из рис. 6, электропроводность поликристаллического и аморфного бора при ступенчатом ударном сжатии изменяется от практически нулевых начальных значений до величин порядка  $10\text{--}100 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . При этом кривые изменения удельной электропроводности 1 и 2 поликристаллического бора при ступенчатом ударном сжатии в обеих сериях (до 110 и 45 ГПа), а также кривая 3 для аморфного бора обладают гистерезисом. В этом отношении полученный результат согласуется с гистерезисом электропроводности поликристаллического бора в условиях высоких статических давлений из работы [8] (см. кривую 4).

Отметим, что при качественном подобии кривых 1 и 2 электропроводность ударно-сжатых образцов поликристаллического бора в первой серии экспериментов оказывается на два-три порядка больше, чем во второй. Из рис. 7 видно, что температуры в первой серии экспериментов были примерно в 2 раза больше, чем в серии экспериментов с максимальным давлением 45 ГПа. Если различие электропроводностей на два порядка обусловлено главным образом температурой, то можно предполагать характерную для полупроводников экспоненциальную температурную зависимость проводимо-

сти ударно-сжатого изначально поликристаллического  $\beta$ -ромбоэдрического бора.

Обсудим подробнее результаты второй серии экспериментов. Как видно, траектория 2 на рис. 7 пересекает две линии равновесия  $\beta \leftrightarrow \alpha$  и  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -В<sub>28</sub>. Поэтому можно было ожидать скачки электропроводности в точках пересечения траекторий с линиями равновесия фаз. Однако в пределах точности измерения скачкообразных изменений удельной электропроводности не зафиксировано. Отметим также, что траектория 2 на рис. 7 лежит вблизи траектории 3 из работы [8], вдоль которой также не замечено скачков электропроводности. При этом траектория 3 расположена вдали от области аморфизации бора 4 из работы [4]. Поэтому можно полагать, что и при ступенчатом ударном сжатии до 45 GPa начальная фаза  $\beta$ -ромбоэдрического бора остается в кристаллическом метастабильном состоянии как при сжатии, так и при разгрузке.

Обсудим эксперименты с образцами поликристаллического и аморфного бора при высоких давлениях. Заметим, что траектория 1 на рис. 7 проходит через область давлений 4, где в [4] экспериментально обнаружена аморфизация кристаллических фаз бора. В связи с этим можно было ожидать, что по аналогии с [4] аморфизация бора будет иметь место и в наших экспериментах. Поэтому если электропроводность ударно-сжатого изначально аморфного бора окажется близкой к электропроводности ударно-сжатого, но изначально кристаллического бора, то этот результат будет свидетельствовать в пользу предположения об аморфизации кристаллического бора при ударном сжатии. Эти эксперименты были проведены, соответствующие экспериментально-расчетные значения удельной электропроводности представлены на рис. 6 кривой 3. Как видно, при давлениях 90 GPa удельные электропроводности изначально поликристаллического (1) и аморфного (3) бора близки. Этот факт может быть истолкован в логике сделанного выше предположения: при ступенчатом ударном сжатии поликристаллического бора в области 90–110 GPa происходит его по крайней мере частичная аморфизация. В связи с этим оправдано сопоставление максимальных значений удельной электропроводности бора при ступенчатом ударном сжатии вблизи 110 GPa с величиной минимальной металлической проводимости в неупорядоченных средах.

Действительно, как известно (см. [20]), для неупорядоченных сред минимальная металлическая проводимость Иоффе–Регеля  $\sigma_m$  оценивается величиной  $\sigma_m = 1000\text{--}5000 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Значение  $\sigma_m = 1000 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  отмечено пунктирной линией 5 на рис. 6. Из этого же рисунка видно, что величина электропроводности ударно-сжимаемого бора вдоль фазовой траектории 1 при увеличении давления до 110 GPa повышается и оказывается на уровне  $\sigma_m$ . Кроме того, линии 1 и 5 пересекаются и при разгрузке в области давлений  $\sim 60\text{--}80$  GPa. Такое взаимное расположение линий 1

и 5 на рис. 6 позволяет дать следующую интерпретацию полученных экспериментальных данных. При ступенчатом ударном сжатии бора в области давлений  $\sim 100$  GPa происходит переход неметалл(полупроводник)  $\rightarrow$  металл, а при последующей разгрузке в области давлений  $\sim 60\text{--}80$  GPa имеет место обратный переход металл  $\rightarrow$  неметалл(полупроводник).

## 6. Заключение

Проведены эксперименты по исследованию электрофизических свойств  $\beta$ -ромбоэдрического бора и аморфного бора при высоких давлениях в условиях ступенчатого ударного сжатия.

Разработаны уравнения состояния исследуемых материалов, позволяющие рассчитывать их теплофизические свойства в экстремальных условиях сильного ударного сжатия, и выполнено математическое моделирование проведенных экспериментов.

Получены экспериментально-расчетные данные об удельной электропроводности  $\beta$ -ромбоэдрического бора в диапазоне давлений до 110 GPa, температур до 800 K и сжатий до 1.4.

Показано, что при сильном ступенчатом ударном сжатии удельная электропроводность  $\beta$ -ромбоэдрического бора увеличивается от  $10^{-5}$  до  $10^{+3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Увеличение электропроводности поликристаллического бора в области 100 GPa истолковано как следствие перехода неметалл–металл.

Показано, что удельная электропроводность  $\beta$ -ромбоэдрического бора в цикле ступенчатое ударное сжатие–разгрузка обладает гистерезисом.

Обосновано предположение об аморфизации поликристаллического  $\beta$ -ромбоэдрического бора при ударном сжатии.

## Список литературы

- [1] R.H. Wentorf, Jr. Science **147**, 3653, 49 (1965).
- [2] A.R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y.Z. Ma, Y.M. Ma, C.W. Glass, Z.X. Liu, T. Yu, O.O. Kurakevych, V.L. Solozhenko. Nature **457**, 863 (2009).
- [3] U. Häussermann, S.I. Simak, R. Ahuja, B. Johansson. Phys. Rev. Lett. **90**, 6, 065701 (2003).
- [4] D.N. Sanz, P. Loubeyre, M. Mezouar. Phys. Rev. Lett. **89**, 24, 245501 (2002).
- [5] Y. Ma, C.T. Prewitt, G. Zou, H.K. Mao, R. J. Hemley. Phys. Rev. B **67**, 174116 (2003).
- [6] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, R.A. Sadykov, E.L. Gromnitskaya, N.F. Borovikov. High Press. Res. **27**, 1, 179 (2007).
- [7] O.A. Гудаев, В.К. Малиновский. ФТТ **44**, 5, 805 (2002).
- [8] D. Zhang, Ch. Gao, Y. Ma, Ch. He, X. Huang, A. Hao, C. Yu, Y. Li, J. Liu, G. Peng, D. Li, H. Liu, G. Zou. J. Phys.: Condens. Matter **19**, 425216 (2007).
- [9] M.I. Eremets, V.V. Struzhkin, H.K. Mao, R.J. Hemley. Science **293**, 5528, 272 (2001).
- [10] С.С. Набагов, А.Н. Дрёмин, В.И. Постнов, В.В. Якушев. Письма в ЖЭТФ **29**, 7, 407 (1978).

- [11] А.А. Голышев, А.М. Молодец. *Физика горения и взрыва* **49**, 2, 106 (2013).
- [12] А.М. Молодец. *ЖЭТФ* **107**, 3, 824 (1995).
- [13] А.М. Молодец. *ФТТ* **57**, 10, 1992 (2015).
- [14] Л.В. Альтшулер, С.Б. Кормер, А.А. Баканова, Р.Ф. Трунин. *ЖЭТФ* **38**, 3, 790 (1960).
- [15] B. Siberchicot, J. Cl  rouin. *Solid State Phenom.* **172–174**, 1220 (2011).
- [16] V.L. Solozhenko, O.O. Kurakevych. *Sci. Rep.* **3**, 2351 (2013).
- [17] A. Masago, K. Shirai, H. Katayama-Yoshida. *Phys. Rev. B* **73**, 104102 (2006).
- [18] В.В. Ким, А.А. Голышев, Д.В. Шахрай, А.М. Молодец. В сб.: Тр. XI Междунар. конф. „Забабихинские научные чтения“. Снежинск (2012); <http://www.vniitf.ru/images/zst/2012/s6/6-24.pdf>
- [19] А.М. Молодец. *ФТТ* **56**, 11, 2162 (2014).
- [20] В.Ф. Гантмахер. *Электроны в неупорядоченных средах.* ФИЗМАТЛИТ, М. (2005). 232 с.