

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

"Странные" кристаллические структуры элементов при высоком давлении

Т.Н. Колобянина

Описаны новые кристаллические структуры, обнаруженные в фазах высокого давления элементов I, II, IV и V групп периодической системы, в том числе относящиеся к несоразмерным композитным кристаллам. Приведены структурные аналоги новых структур, найденные среди интерметаллических и других двойных соединений.

PACS numbers: 61.50.Ah, 61.50.Ks, 61.66.Bi

Содержание

1. Введение (1361).
 2. Новые структуры щелочных металлов и изоструктуры с ними фазы кремния, висмута и висмутовых сплавов (1362).
2.1. Структура cI16. 2.2. Структура oC16. 2.3. Структура tI20 или tI19?
 3. Несоразмерные структуры тяжелых щелочноземельных элементов и элементов V группы (1366).
 4. Заключение (1368).
- Список литературы (1368).

1. Введение

Давление оказывает сильное воздействие на свойства твердого тела. Сжатие вещества существенно меняет расстояния между атомами и приводит к изменению его физических свойств, характера взаимодействий в кристалле и самой кристаллической структуры. Взаимосвязь этих явлений составляет предмет исследований при высоком давлении.

Знание кристаллической структуры фаз высокого давления существенно облегчает теоретический анализ их физических свойств и устойчивости, поскольку даже при современных методах расчета свободных энергий конкурирующих фаз их отличие сопоставимо с ошибкой расчета.

Долгое время в анализе закономерностей перестройки кристаллической структуры под влиянием давления было популярно представление о кристалле как об образовании из шаров, более или менее плотно упакованных¹.

Плотность каждой последующей по давлению фазы должна быть больше плотности предыдущей. Считалось, что по мере сжатия вещества превращения должны приводить к повышению симметрии и одновременному увеличению числа соседних атомов (координационного числа, КЧ) до 12, т.е. к плотнейшим упаковкам трехслойной гранецентрированной кубической и идеальной двухслойной гексагональной структур. Модель хорошо объясняла полиморфизм элементов и простых соединений при сравнительно малых степенях сжатия. Достаточно полная картина фазовых превращений в элементах может быть получена из справочников [1, 2]. Однако по мере расширения диапазона давлений, доступного для исследований, были обнаружены отступления от установленных правил. Рентгеновская дифракция от фаз высокого давления элементов I, II, IV и V групп показала явное снижение симметрии и плотности упаковки в рядах полиморфных превращений. Некоторые дифракционные картины долгое время не поддавались расшифровке из-за их сложности и недостаточности экспериментальных данных.

В современных рентгеноструктурных экспериментах при высоком давлении поликристаллический образец находится между двумя алмазными наковальнями, сравнительно прозрачными для рентгеновского излучения. Объем облучаемого вещества равен $10^{-3} - 10^{-5}$ мм³. Продвижение в области решения сложных структур стало возможным после существенного увеличения интенсивности излучения и применения высокоточных методов регистрации дифракции [3]. Полученные при этом разрешающая способность и точность измерения интенсивности отражений позволили применить при решении структурных задач методы полнопрофильного анализа дифракционной картины, в основу которых положен метод, предложенный М. Ритвельдом [4]. После

Т.Н. Колобянина. Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (095) 334-07-33. Факс (095) 334-00-12
E-mail: tnk@hppi.troitsk.ru

Статья поступила 24 января 2002 г.

¹ Плотность упаковки, или коэффициент заполнения пространства, определяется как отношение объема шаров, заполняющих некоторый объем (например, элементарную ячейку), к величине этого объема.

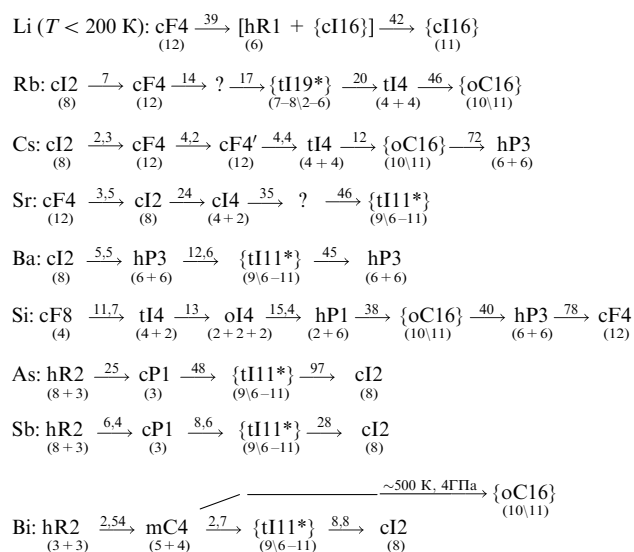


Рис. 1. Ряды полиморфных превращений в элементах под давлением. Новые структурные типы взяты в фигурные скобки, несоразмерные композитные фазы отмечены звездочкой. Цифры в скобках под обозначением структурного типа соответствуют числу ближайших соседних атомов в первой координационной сфере, цифры над стрелками — давлению перехода в ГПа. Схема составлена по данным следующих работ: Li — [10, 11], Rb — [12–18], Cs — [19–22], Sr — [23–25], Ba — [23, 26–28], Si — [29–33], As — [34–36], Sb — [37–39], Bi — [39–41].

получения дополнительных или новых данных были решены структуры ряда фаз высокого давления щелочных и щелочноземельных элементов и изоструктурных с ними фаз элементов IV и V групп.

Оказалось, что новые сложные структуры фаз высокого давления не встречаются среди структур элементов в нормальных условиях. Их аналоги часто находят среди интерметаллических соединений, а некоторые фазы высокого давления можно отнести к композитным кристаллическим структурам, состоящим из двух взаимопроникающих субструктур с несоразмерными по одному из кристаллографических направлений периодами трансляций, что также совершенно нехарактерно для структур элементов при нормальном давлении.

Ряды полиморфных превращений элементов, при сжатии которых образуются фазы с необычной кристаллической структурой, представлены на рис. 1 (данные взяты из статей [10–41]). Формулы структурных типов соответствуют рекомендации Международного союза чистой и прикладной химии [5] пользоваться для их записи правилами, предложенными У. Пирсоном² [6]. Так в Rb и Cs после превращения объемноцентрированной кубической структуры cI2 в кубическую гранецентрированную cF4 с повышением координационного числа от 8 до 12 при дальнейшем повышении давления были обнаружены фазы с объемноцентрированной тетраго-

нальной структурой tI4 и КЧ = 8; в Sr высокосимметричная плотноупакованная гранецентрированная кубическая структура cF4 с КЧ = 12 при сжатии превращается в более рыхлую объемноцентрированную кубическую структуру cI2 с КЧ = 8; в Si высокосимметричная кубическая структура алмаза cF8 превращается в менее симметричную, хотя и более плотноупакованную, тетрагональную структуру белого олова tI2; в Bi происходит переход с понижением симметрии из ромбоэдрической структуры hR2 в моноклинную mC4.

Понижение симметрии и плотности упаковки и появление сложных структур в фазах высокого давления элементов I и II групп связывают с переходом валентных s-электронов в d- или p-зону при сильном сжатии. Электроны частично занимают направленные в пространство между атомами орбитали, что приводит к уменьшению плотности заряда на ядре и потере сферической симметрии атомов и, в конечном итоге, к появлению сложных структур.

Следует отметить, что возможность существования сложных структур с низкой симметрией в монокристаллах была предсказана теоретически в работах группы Ю. Кагана еще в начале семидесятых годов [7, 8]. При изучении гипотетической металлической фазы водорода с помощью теории возмущений до 4-го порядка по электрон-протонному взаимодействию было показано, что простые кубические и гексагональные структуры динамически неустойчивы вплоть до очень высоких давлений порядка 2000 ГПа, т.е. для тех областей сжатия, где водород, по всем оценкам, заведомо является металлическим. Недавно эти результаты были подтверждены в рамках первопринципных расчетов [9], основанных на методе функционала плотности.

2. Новые структуры щелочных металлов и изоструктурные с ними фазы кремния, висмута и висмутовых сплавов

Щелочные металлы долгое время рассматривались как "простые металлы" с ненаправленными металлическими связями. При нормальных условиях эти элементы от Li до Cs кристаллизуются в объемноцентрированной кубической структуре cI2, характерной для металлов с почти свободными электронами. При повышении давления все элементы, кроме натрия, испытывают полиморфный переход в гранецентрированную кубическую структуру cF4 с увеличением числа ближайших соседей от 8 до 12 и, соответственно, плотности упаковки до максимально возможной с точки зрения упаковки шаров. При сжатии Rb до 0,3, а Cs до 0,4 от величины первоначального объема появляются фазы более низкой симметрии.

2.1. Структура cI16

Рентгеновские исследования [11] показали, что при давлениях выше 39,8 ГПа и температурах ниже 200 К³ гранецентрированный кубический Li (структура cF4), пройдя через промежуточную ромбоэдрическую фазу hR1, кристаллизуется в кубической объемноцентрированной решетке cI16 с пространственной группой $I4\bar{3}d$.

² В формуле структурного типа первая буква означает сингонию (m — моноклинная, o — орторомбическая, t — тетрагональная, c — кубическая, h — гексагональная), вторая — тип решетки (P — примитивная, R — ромбоэдрическая, F — гранецентрированная, I — объемноцентрированная, C — базоцентрированная; фактически, это первая буква в обозначении пространственной группы), цифра — число атомов в элементарной ячейке.

³ Эксперименты проводились при низкой температуре, чтобы избежать коррозирующего воздействия лития на алмазные наковальни при давлениях выше 20 ГПа [10, 11].

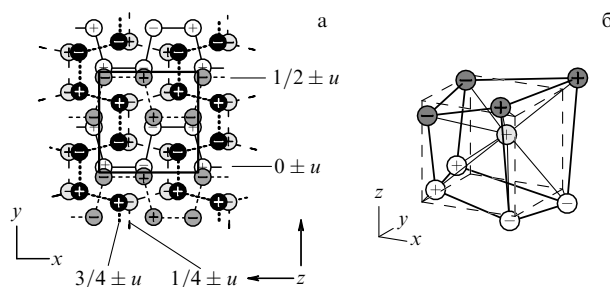


Рис. 2. Структурный тип cI16: (а) проекция вдоль [001], + и – в кружках означают смещение атомов на величину u из частных положений 0, 1/4, 1/2, 3/4; (б) 1/8 элементарной ячейки, штриховой линией обозначен правильный куб.

При 39,8 ГПа $a = 5,272 \text{ \AA}$, относительное сжатие $V/V_0 = 0,423$. Атомы занимают позиции 16с на осях третьего порядка, параметр положения u растет от 0,045 при 37 ГПа и 100 К⁴ до 0,06 при 50 ГПа. Проекция структуры на плоскость (001) представлена на рис. 2а. Атомы объединены в цепочки в виде меандра, тянущиеся вдоль координатных осей. Поперечные звенья меандра поочередно приспущены и приподняты на величину u по отношению к плоскостям с $z = 0, 1/4, 1/2, 3/4$.

Ячейка cI16 может быть представлена как составленная из 8 деформированных ячеек объемноцентрированной структуры cI2 (рис. 2б). Каждый атом имеет в собственных цепочках три ближайших соседа на расстояниях 2,174 Å, а в соседних цепочках два следующих соседа на расстояниях 2,28 Å и шесть на расстояниях 2,40 Å. Таким образом, КЧ = 3 + 2 + 6 = 11, т.е. структура является довольно плотно упакованной.

Расчет плотности состояний электронов [11] для сжатия $V/V_0 = 0,4$ (теоретическое давление 48,8 ГПа) показывает, что при понижении симметрии структуры до cI16 происходит существенное снижение плотности состояний на уровне Ферми и рост максимума плотности состояний непосредственно ниже уровня Ферми за счет заполнения 2р-зоны. При этом полная энергия электронов понижается по сравнению с энергиями в сверхрешетке cI16 при $u = 0$, а также в решетках hR1 и cF4 (рис. 3). Расчеты электронной плотности обнаружили значительные максимумы плотности заряда в межатомных пространствах внутри цепочек и между ними.

2.2. Структура oC16

Исторически первой была решена структура фазы Cs V [21], существующей в интервале давлений от 12 до 72 ГПа [22]. Cs V кристаллизуется в пространственной группе *Cmca* с 16-ю атомами в ячейке, структурный тип oC16. Впоследствии было показано, что эту же структуру имеют фазы Rb VI выше 48 ГПа [18], Si VI в интервале 38–49 ГПа [33], высокотемпературная фаза Bi IV в районе 40 ГПа и 500 К и сплавы $\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}$ и $\text{Bi}_{0,7}\text{In}_{0,3}$, получаемые сжатием до 2 ГПа и нагревом при 100 °С с последующим охлаждением до температуры жидкого азота и снятием давления (рентгеновская съемка проводится также при низкой температуре) [41]. Данные о структуре этих фаз приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание практически полное подобие структур

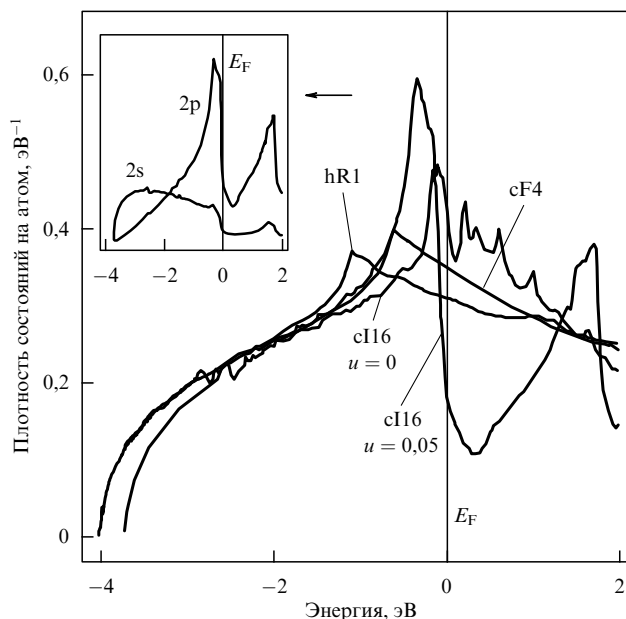


Рис. 3. Электронная плотность состояний в Li при относительном сжатии $V/V_0 = 0,4$, рассчитанная для структур cF4, hR1 и cI16 ($u = 0$ и $u = 0,05$). (Из работы [11].)

разных представителей: осевые отношения и параметры положения атомов одинаковы. Эти величины почти не меняются и при изменении давления.

В пространственной группе *Cmca* атомы структуры oC16 занимают две независимых позиции: положения 8f на плоскостях симметрии (a1) и положения 8d на осях 2-го порядка (a2). Атомы a1 образуют две сетки⁵ 3^2434 , сдвинутые по отношению друг к другу на $a/2 + b/2$; эти сетки перемежаются гофрированными сетками $\sim 4^4$ из атомов a2 (рис. 4а). Строго говоря, следуя правилам У. Пирсона, этот слой следовало бы изобразить двумя скрещенными плоскими сетками⁴. Однако величина гофрировки $\pm 0,032a$ невелика, а изображение слоя

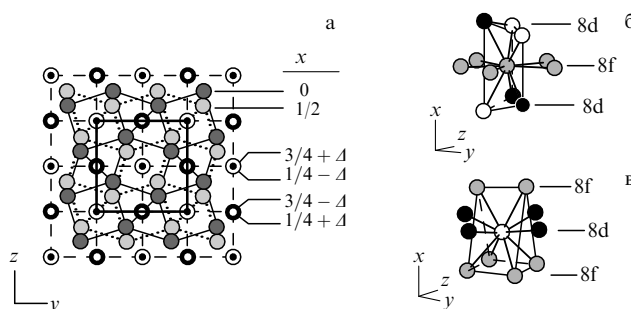


Рис. 4. Структурный тип oC16: (а) сетки 3^2434 из атомов 8f и $\sim 4^4$ из атомов 8d в проекции вдоль [100], $\Delta = 0,032$; (б) координация атомов 8f, КЧ = 11; (в) координация атомов 8d, КЧ = 10.

⁵ Использовано предложенное У. Пирсоном [6] представление структур в виде накладывающихся сеток, образуемых при соединении ближайших атомов плоского слоя отрезками прямых линий. Формула сетки получается при круговом обходе какого-либо узла; цифры означают: 3 — треугольник, 3^2 — 2 треугольника подряд, 4 — квадрат, 5 — пятиугольник и т.д.; например, гексагональный плотноупакованный слой характеризуется сеткой 3^6 , а графитовый — 6^3 .

⁴ Точка получена в цикле снижения давления [11].

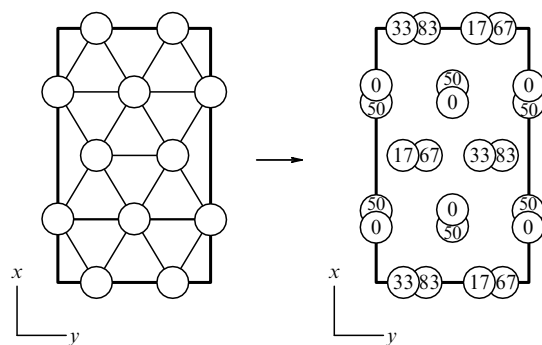
Таблица 1. Параметры структуры оС16 для фаз высокого давления Rb VI, Cs V, Si VI, Bi IV и сплавов $\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}$ и $\text{Bi}_{0,7}\text{In}_{0,3}$

Фаза	Rb VI 48,1 ГПа	Cs V 25,8 ГПа	Si VI 42,5 ГПа	Bi IV 3,96 ГПа 503 К	$\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}$ –190 °C	$\text{Bi}_{0,7}\text{In}_{0,3}$ –190 °C
a , Å	9,372	10,641	7,968	11,121	11,109	11,236
b , Å	5,550	6,278	4,776	6,580	6,672	6,555
c , Å	5,528	6,249	4,755	6,580	6,658	6,531
V_{at} , Å ³	17,970	26,090	11,308	30,090	31,12	30,07
y (8f)	0,170	0,188	0,172	0,173	0,172	0,170
z (8f)	0,318	0,328	0,328	0,327	0,328	0,330
x (8d)	0,211	0,217	0,219	0,216	0,214	0,212
V/V_0	0,194	0,226	0,566	0,850		
a/c	1,689	1,699	1,672	1,690	1,684	1,721
b/c	1,004	1,005	1,005	~ 1	1,002	1,004
Литература	[18]	[21]	[33]	[41]	[41]	[41]

одной сеткой облегчает восприятие взаимного расположения атомов. Атомы a1 (8f), как видно из формулы 3^2434 , имеют 5 ближайших соседей в своем слое, причем одно расстояние является самым коротким в структуре. Каждый атом a1 находится в деформированной тригональной призме из атомов a2, имея четыре соседа на равных расстояниях и еще два на немного больших (рис. 4б). Координация атомов a1 составляет $5(a1) + 6(a2)$. Атомы a2 (8d) окружены четырьмя ближайшими соседями на примерно равных расстояниях в своем слое; каждый из них находится в искаженной тригональной призме из атомов a1 (рис. 4в). Цепочки из призм, образованных атомами a1, соединенных почти квадратными гранями и ребрами, представляющими собой кратчайшие расстояния в сетке 3^2434 , распространяются вдоль оси a , заполняя все пространство. Координационное число для атомов a2 равно $4(a2) + 6(a1)$. Таким образом, в структуре оС16 атомы, занимающие разные кристаллографические позиции, имеют разную координацию: 11 для атомов 8f и 10 для атомов 8d.

Структура оС16 может быть получена из объемноцентрированной тетрагональной tI2 или гранецентрированной кубической cF4 путем поворота квадратов из атомов a1 вокруг цепочек из атомов a2 [21]. Однако предшествующие по давлению фазе оС16 фазы Rb V и Cs IV имеют тетрагональную объемноцентрированную структуру tI4 (пространственная группа $I4_1/amd$) с осевым отношением $c/a = 3,73$ и КЧ = 8 [16, 20]. Структура tI4 получается при сложении двух структур tI2 со смещением на $a/2 + c/4$ относительно друг друга. Эту структуру можно представить в виде четырех сеток 4^4 , расположенных на расстояниях $c/4$ и смещенных соответственно на $a/2$, $a/2 + b/2$, $b/2$ по отношению к сетке с $z = 0$. Переход от tI4 к tI2 может быть осуществлен путем встречного сдвига сеток с $z = 0$ и $z = 1/2$ вдоль $[110]$ на $1/4$ трансляции вдоль этого направления, а сеток с $z = 1/4$ и $z = 3/4$ на такую же величину навстречу друг другу вдоль направления $[1\bar{1}0]$. Таким образом, структуры cF4, tI2, tI4 и оС16 могут быть получены друг из друга путем небольших деформаций, сдвигов и поворотов. Последняя известная фаза Cs VI кристаллизуется в плотнейшей гексагональной или двойной гексагональной структуре [22] с КЧ = 6 + 6.

В кремнии предшествующая по давлению фаза Si V имеет простую гексагональную структуру hP1 с $c/a = 0,944$, КЧ = 2 + 6, а следующая за оС16 фаза Si VII — плотноупакованную гексагональную hP2 с $c/a = 1,699$, КЧ = 6 + 6 [29], которая при дальнейшем сжатии переходит в гранецентрированную кубическую cF4 с КЧ = 12 [30]. Структура hP1 может быть представлена в установке $Cmca$, если атомы 8f и 8d займут определенные частные положения (рис. 5), а параметры решетки будут удовлетворять условию $b_0/a_0 = 1/\sqrt{3}$; тогда $c_h = c_0/2$ и $a_h = a_0/4 = b_0/2$ [33].

**Рис. 5.** Переход от структуры hP1 к структуре оС16 в установке $Cmca$, проекция вдоль $[001]$; цифры в кружках обозначают сотые доли параметра z .

Структуру hP2 можно получить, продолжая тенденцию изменения координат в установке $Cmca$:

	hP1	оС16	hP2
8f: $y =$	0,25	0,173	0,125
$z =$	0,5	0,328	0,25
8d: $x =$	0,25	0,224	0,25

Далее атомы 8d подстраиваются под плотнейшую упаковку слоя атомов 8f путем небольших сдвигов $\Delta y = 1/8$ в цепочках с $z = 0$ и $\Delta y = -1/8$ с $z = 1/2$; само z меняется на величину $\Delta z = -1/12$ (рис. 6). Тогда $c_h = a_0/2$, $a_h = b_0/2$ при условии $c_0/b_0 = \sqrt{3}/2 = 0,866$.

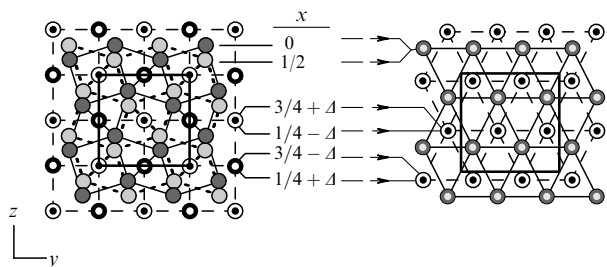


Рис. 6. Переход от структуры оС16 к структуре hP2 в установке $Cmca$, проекция вдоль [001].

Ведущая роль сетки атомов 8f в перестройке оС16 → hP2 подчеркивается тем, что среднее расстояние между ближайшими атомами в сетке 3^2434 практически равно a_h в hP2.

Таким образом, как в Cs и Rb, так и в Si структура оС16 может быть получена из структур соседствующих фаз путем понижения симметрии при небольших изменениях координат атомов и является промежуточной между структурами с $KЧ = 8$ и $KЧ = 12$.

Устойчивость структуры оС16 в Cs и Si по отношению к структурам соседних фаз показана теоретическими расчетами [42, 43]. В Si при сближении атомов под действием давления валентные sp -электроны приобретают характер почти свободных уже в фазе hP1 [44]. В Cs структурная устойчивость зависит от степени заполнения d -зоны. Изменения зонной структуры, плотности состояний и электронной плотности цезия в зависимости от объема были проанализированы в рамках структуры cF4 [45]. Результаты расчета показали, что по мере увеличения сжатия происходит понижение энергии d -зоны, плотность d -состояний ниже уровня Ферми растет за счет уменьшения плотности s -состояний, электронная плотность теряет сферическую симметрию относительно точки расположения атома Cs, заряд как бы стекает с атома в пространство между ближайшими атомами, образуя там локальные максимумы; Cs становится d -переходным металлом. Рассчитано, что $s \rightarrow d$ переход в Cs заканчивается по достижении относительного изменения объема $V/V_0 = 0,235$ [46], что примерно соответствует давлению 22 ГПа [21], т.е. задолго до следующего перехода из оС16 к гексагональной структуре при 72 ГПа. Детальный расчет зонной структуры, плотности состояний и электронной плотности Si и Cs в структуре оС16 [47] обнаружил полную противоположность характера взаимодействий в них. В Si структура зон и плотность состояний соответствуют поведению почти свободных электронов; плотность заряда валентных электронов имеет заметные максимумы между ближайшими соседями в слоях 3^2434 и $\sim 4^4$, характерные для ковалентного взаимодействия. В Cs, напротив, накопление заряда, обусловленное вкладом d -орбиталей различной симметрии всех соседних атомов, происходит преимущественно в центрах квадратов сеток; энергетические зоны, соответствующие такому взаимодействию, являются самыми глубокими; плотность состояний ниже уровня Ферми имеет два отчетливых d -максимума, что подтверждает сделанный в более ранних расчетах вывод о том, что под давлением Cs становится d -переходным металлом.

2.3. Структура tI20 или tI19?

Существование фазы Rb IV в интервале давлений 17–20 ГПа установлено несколькими методами, в том числе дифракцией рентгеновского излучения [13]. Новые рентгеновские эксперименты привели к обнаружению неожиданно сложной структуры с большой тетрагональной ячейкой [14]. При 16,9 ГПа параметры ячейки таковы: $a = 10,357 \text{ \AA}$, $c = 5,184 \text{ \AA}$, $c/a = 0,5005$ и увеличивается с ростом давления. Экстраполируя барические зависимости атомных объемов в фазах Rb II (cF4) и Rb V (tI4) в область существования фазы Rb IV, авторы получили число атомов в ячейке Z от 18,5 до 20. Применение прямых методов решения структуры в пространственной группе $I4/mcm$ показало, что часть атомов Rb1 занимает положение 16k на плоскостях зеркального отражения с координатами $x = 0,792$, $y = 0,084$, образуя две сетки 48^2 , повернутые на 90° по отношению друг к другу (рис. 7а). Структура представляет собой параллельные оси c колонки из квадратных антипризм, расположенные по углам и в центре элементарной ячейки (рис. 7б). Кратчайшее в структуре расстояние 3,04 Å связывает по две колонки между собой. В результате вдоль граней ячейки, параллельных оси c , образуются довольно широкие каналы из скрещенных вытянутых восьмиугольников, в которых должны разместиться еще ~ 4 атома Rb2. Рассчитанная из интенсивностей электронная плотность предлагает два возможных варианта расположения атомов Rb2 в линейных цепочках на осях 2-го порядка: в положении 4b или 8g с половинной заселенностью (рис. 7в). Это означает, что атомы Rb2 располагаются на гранях ячейки, параллельных оси c , на высотах либо $z = 1/4$ и $z = 3/4$ (4b), либо $z = 1/4 \pm \Delta$ и $z = 3/4 \pm \Delta$ (8g), где $\Delta = 0,11$. Среднее расстояние между атомами в цепочках при этом равно 2,59 Å, что на 15 % меньше диаметра иона рубидия. По мнению авторов, половинная заселенность позиций 8g дает оптимальное описание среднего расположения атомов Rb2. Координация атомов в рамках этого подхода составляет для Rb1: в слое $1 \times 3,04 \text{ \AA} + 2 \times 3,31 \text{ \AA}$, между слоями $4 \times 3,15 \text{ \AA}$, с Rb2 — $1 \times 3,46 \text{ \AA}$, в общей сложности $KЧ = 7(Rb1) + 1(Rb2) = 8$; для Rb2: в цепочках $2 \times 2,59 \text{ \AA}$, с Rb1 — $8 \times 3,46 \text{ \AA}$, $KЧ = 2(Rb2) + 8(Rb1) = 10$. Авторы рассмотрели также вариант одновременной заселенности позиций 4b с вероятностью 0,17 и позиций 8g с вероятностью 0,35, что привело к более приемлемому среднему расстоянию в цепочках 2,97 Å и числу атомов в ячейке $Z = 19,48$, но сочли, что этот результат не оправдывается точностью эксперимента.

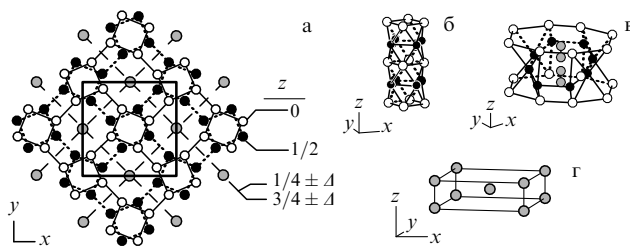


Рис. 7. Структурные типы tI20 и tI19: (а) проекция структуры вдоль [001], $\Delta = 0,11$; (б) колонка квадратных антипризм из атомов 16k; (в) расположение атомов 8g в каналах из атомов 16k в структуре tI20; (г) несоразмерная объемноцентрированная тетрагональная субструктура в структуре tI19.

Однако если обратиться к принятому за оптимальный варианту заселенности позиций 8g с вероятностью 0,5, то можно заметить, что с вероятностью 0,25 атомы Rb2 должны занимать позиции типа $z = 1/4 + \Delta$ и $z = 3/4 - \Delta$ с расстоянием между ними 1,45 Å, что практически невозможно, и потому образование вакансий, а с ними и снижение числа атомов в ячейке, кажется неизбежным.

Действительно, другая группа исследователей на основе вновь полученных экспериментальных данных пришла к выводу, что атомы в каналах первой основной структуры образуют свою субструктуру с несоразмерной трансляцией в направлении c [15]. Им удалось получить монофазу RbIV в интервале 17–16,5 ГПа при снижении давления. При этом в дифракционной картине отчетливо проявились отражения, не индицируемые в рамках основной решетки $I4/mcm$. Они проиндицированы на основе объемноцентрированной тетрагональной ячейки с пространственной группой $I4/mmm$ с тем же, что в первой параметром a , но в 1,627 раза меньшим параметром c (рис. 7г). При 16,8 ГПа параметры $a_I = a_{II} = 10,3503$ Å, $c_I = 5,1865$ Å, $c_{II} = 3,1797$ Å, число атомов в ячейке основной субструктуры $Z = 19,262$. Координация атомов Rb1: с Rb1 — $1 \times 3,04$ Å + $2 \times 3,31$ Å + $4 \times 3,15$ Å, с Rb2 — $1 \times 3,147$ Å, если Rb1 и Rb2 находятся в одной плоскости; атомов Rb2: $2 \times 3,18$ Å в цепочках Rb2 и $4 \times 3,147$ Å с Rb1, если атомы в одной плоскости. Величина c_I/c_{II} растет с увеличением давления, т.е. в направлении [001] каркасная структура жестче встроенной. Таким образом, устраняется изъян предыдущего решения структуры — слишком короткое расстояние между атомами в цепочках. Здесь оно равно 3,18 Å, что больше кратчайшего расстояния 3,04 Å в основной субструктуре. Число атомов в ячейке действительно уменьшается.

3. Несоразмерные структуры тяжелых щелочноземельных элементов и элементов V группы

При нормальных условиях стронций кристаллизуется в структуре cF4, при 3,5 ГПа переходит в структуру cI2, затем следует ряд фазовых переходов с понижением симметрии; переход в фазу Sr V происходит при 46 ГПа [23–25]. Уточнение фазовой диаграммы бария показало, что после перехода Ba I (cI2) → Ba II (hP2) при 12 ГПа происходит переход в фазу Ba IV со структурой пониженной симметрии, а затем при 42 ГПа в фазу Ba V со структурой hP2; сопоставление температурных изменений барической зависимости осевого отношения c/a в Ba II с величиной c/a в Ba V дает основания полагать, что это единая фаза, окаймляющая фазу Ba IV со стороны высоких температур [26]. Фазы Sr V и Ba IV изоструктурны [23]. Структуры Sr V [25] и Ba IV [28] решены на основе новых дифракционных данных, полученных как от поликристаллических образцов, так и от монокристаллитов, выращенных в камере высокого давления. Понижение симметрии при фазовых переходах под давлением в тяжелых щелочноземельных элементах, подобно щелочным, рассматривается как проявление электронного $s \rightarrow d$ перехода в кристаллической структуре.

Сложная дифракционная картина в Ba IV [28] состоит из отражений от нескольких подрешеток с несоразмерными периодами трансляций вдоль оси 4-го порядка

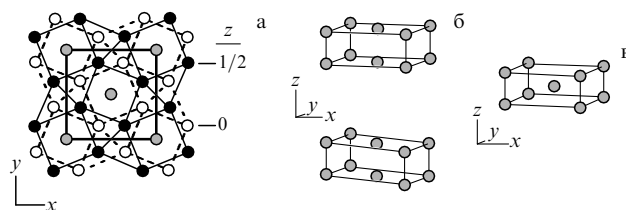


Рис. 8. Несоразмерные структуры tI11: (а) наложение сеток $3^2 434$ основной субструктуры и расположение атомов других субструктур в каналах из квадратных антипризм основной; (б) тетрагональная и моноклинные базоцентрированные субструктуры; (в) тетрагональная объемноцентрированная субструктура.

первой основной ("host" в определении авторов) объемноцентрированной тетрагональной субструктуры. Субструктура I имеет пространственную группу $I4/mcm$, атомы занимают кристаллографические позиции 8h с $x \cong 0,15$ и образуют 2 сетки $3^2 434$ с $z = 0$ и $z = 1/2$ (рис. 8а). Сетки наложены таким образом, что в углах и в центре элементарной ячейки образуются каналы из квадратных антипризм, параллельные оси c . В каналах размещаются линейные цепочки атомов двух других субструктур ("guest") с несоразмерными с I величинами периодов трансляции c . Субструктура II, описанная как базоцентрированная тетрагональная (рис. 8б), образует плоские сетки 4^4 , параллельные плоскости (001) первой. Цепочки атомов разупорядочены вдоль оси c , что порождает сильное диффузное рассеяние от ряда плоскостей в дифракционной картине монокристаллита. Эта субструктура несколько жестче, чем главная, поскольку отношение c_I/c_{II} уменьшается с ростом давления. Часть слабых рефлексов проиндицированы на основе четырех идентичных C-центрированных моноклинных решеток, связанных поворотами на 90° вокруг оси 4-го порядка и представляющих третью субструктуру. Она является моноклинным искажением субструктуры II (рис. 8б) и образует такие же сетки, но расположенные наклонно к плоскости (001) субструктуры I. Авторы полагают, что моноклинное искажение снижает локальные напряжения, возникающие при слишком близком расположении атомов субструктур I и II. При 12,5 ГПа моноклинные субструктуры испытывают фазовое превращение в орторомбическую субструктуру при неизменных параметрах субструктур I и II. Дифракционная картина субструктуры III меняется еще раз при 18 ГПа. Таким образом, фаза Ba IV подразделяется на IVa, IVb и IVc. Структурные характеристики кристалла приведены в табл. 2.

Новые дифракционные данные для Sr V получены при давлениях от 49 ГПа до 74 ГПа [25]. Структура Sr V полностью повторяет структуру Ba IV за исключением того, что в Sr V отсутствуют моноклинные или орторомбические субструктуры. Диффузное рассеяние от разупорядоченных вдоль оси c цепочек атомов субструктуры II проявляется только с ростом давления, однако авторы затрудняются определить причину его усиления: возрастание беспорядка или увеличение размеров кристаллита. Авторы приводят значения параметров кристаллической структуры только для давления 56 ГПа, что не позволяет судить об относительной жесткости субструктур I и II в Sr V (см. табл. 2).

Аналогичное кристаллическое строение было обнаружено в фазах высокого давления Bi III (2,7 ГПа –

Таблица 2. Несоразмерные структуры tI11 фаз высокого давления в Ba, Sr, Bi и Sb

	Ba IVa	Ba IVb	Sr V	Bi III	Sb III	
p , ГПа	12,0	12,9	56	6,8	9,5	12
I субструктура, пространственная группа $I4/mcm$						
a , Å	8,4207	8,3460	6,958	8,5182	8,032	7,965
c , Å	4,7369	4,6966	3,959	4,1642	3,899	3,858
c/a	0,5625	0,5627	0,569	0,4889	0,485	0,484
x (8h)	0,1486		0,146	0,1536		
II субструктура						
Симметрия	Тетрагональная базоцентрированная			$I4/mmm$		
a , Å	8,4207	8,3460	6,961	8,5182	8,032	7,965
c , Å	3,4117	3,4095	2,820	3,1800	2,988	2,945
c/a	0,4051	0,4085	0,405	0,3733	0,372	0,370
III субструктура						
Симметрия	Моноклинная базоцентрированная	Орторомбическая				
a , Å	8,4623					
b , Å	8,4207					
c , Å	3,4269	3,4070				
β , °	96,151					
c_I/c_{II}	1,3884	1,3775	1,404	1,3095	1,305	1,310
c_I/c_{III}	1,3823	1,3875				
Z	10,777	10,755	10,808	10,619	10,610	10,620
V/V_0	0,491		0,315	0,83	0,78	
Литература	[28]	[28]	[25]	[39]	[39]	[39]

7,7 ГПа) и Sb III⁶ (выше 8,6 ГПа) [39]. Новые дифракционные измерения Bi III проведены при 4,5 ГПа на монокристаллите и при 6,8 ГПа на поликристалле. Для решения структуры Sb III привлечены данные, полученные при давлениях 9,5 ГПа и 12 ГПа другими исследователями [48, 49]. Субструктура I построена из сеток $3^2 434$ так же, как в Ba IV и Sr V. Однако субструктура II формирует объемноцентрированную тетрагональную решетку с пространственной группой $I4/mmm$ (см. рис. 8в и табл. 2). В дифракционной картине монокристаллита Bi III также присутствуют линии диффузного рассеяния, свидетельствующие о разупорядочении цепочек атомов внутри каналов, образованных антипризмами субструктуры I.

При решении структуры кристаллов с несоразмерными подрешетками при высоком давлении специальной проблемой является определение числа атомов в элементарной ячейке, поскольку существует сильная корреляционная связь между варьируемыми величинами: параметрами модели преимущественной ориентации и заселенностью позиций подрешеток [39]. В структуре Ba IV при заселенности 100 % положений 8h в

основной подрешетке уточнение структуры дает заселенность 100(1) % во всех остальных, что хорошо совпадает с барическими зависимостями объемов $V(p)$ в фазах Ba II и Ba V [27]. В Sr V сильная текстура образца препятствует прямому определению заселенности, и ее величина принимается равной 100 %, исходя из практического равенства относительных параметров соответствующих субструктур в Sr V и Ba IV [25]. В Bi III та же величина заселенности хорошо согласуется со сжимаемостью и скачками объемов при переходах $II \rightarrow III$ и $III \rightarrow V$, измеренных объемным методом [50]. Объем Sb III показывает значительное несовпадение с величиной скачка объема при переходе, полученной в [50], однако, по мнению авторов, новые дифракционные исследования позволяют улучшить ситуацию.

В последнее время было обнаружено, что фаза As III имеет такую же основную субструктуру, как Sb III и Bi III, однако цепочки атомов в каналах образуют несоразмерную объемноцентрированную моноклинную решетку с отношением $c_I/c_{II} = 1,309$ [36].

Фазы Sr V, Ba IV, Bi III и Sb III с полным основанием могут быть отнесены к композитным кристаллам, которые характеризуются существованием двух или более взаимопроникающих субструктур с несоразмерными периодами трансляции вдоль некоторых направлений. Соответственно, дифракционная картина такого кристалла состоит из двух или более групп главных отражений от трехмерных подрешеток и слабых сателлитных

⁶ Авторы [39] обозначили фазу сурьмы, существующую при давлениях выше 8,6 ГПа, как Sb II. Однако существование Sb II в структуре примитивного куба в интервале 6,4–8,4 ГПа при квазигидростатическом сжатии установлено рентгенографическими экспериментами, фотометодом и дифрактометрическими измерениями [37, 38].

рефлексов, указывающих на существование модуляций каждой подрешетки, вызванных взаимодействием между субструктурами. Интенсивность отражения определяется дифракционным вкладом не только собственной подрешетки, но и второй подрешетки, а также вкладом модуляций. Поэтому аккуратное определение структуры из главных рефлексов затруднительно. Трудности устраняются, если кристалл рассматривается в $(3 + d)$ -мерном пространстве. Необходимый математический аппарат разработан как для дифракции от монокристалла, так и от поликристаллического образца [51]. Так, сравнительно недавно, методами рентгеноструктурного анализа в формализме $(3 + 1)$ -мерного суперпространства исследована композитная кристаллическая структура модулированной фазы $Mg_2Sn_{1,1}$, синтезированной из расплава Mg_2Sn при давлении 5,8 ГПа [52]. Возможно, моноклинная и орторомбическая субструктуры в $Ba IV$ есть проявление модуляций, возникающих при взаимодействии несоразмерных тетрагональных субструктур. Известно, что в модулированных структурах индексы спутанных отражений зависят от температуры [53]. Очевидно, что при разной жесткости субструктур, это явление может иметь место и при изменении давления. Тогда "фазовые переходы" в $Ba IV$ на самом деле могут оказаться изменениями модуляции субструктур при сжатии.

4. Заключение

Фазы высокого давления элементов, приведенных на рис. 1, демонстрируют многообразие проявлений электронных переходов в кристаллической структуре вещества: изоструктурный переход в $Cs\ cF4 \rightarrow cF4'$; понижение симметрии и образование менее плотно упакованных структур $hR1$, $cI16$, $tI4$, $oI4$, $mC4$; образование несоразмерных структур $tI19$, $tI11$ и структур, где атомы занимают разное кристаллографическое положение, — $oC16$. Разделение атомов на группы в трех последних типах структур указывает на то, что состояние одних и тех же атомов в соответствующих фазах высокого давления неодинаково. Структурные аналоги новых структур также находятся только среди двойных соединений, часто интерметаллических.

Структура $Li-cI16$ полностью соответствует структуре $CoU-cI16$ [54], представляющей собой сильно искаженную структуру типа $CsCl$ с элементарной ячейкой, соответствующей блоку из 8 ячеек типа $CsCl$. Плутониевая подрешетка кристалла Pu_2C_3-cI40 [55] также точно отражает структуру $Li-cI16$. Теоретические расчеты [56] показали возможность объединения двух атомов Li в молекулы в виде гантелей при сжатиях, несколько больших, чем в $cI16$. В этой фазе Li должен стать полупроводником с узкой запрещенной зоной [56], т.е. при достаточно высоком давлении может иметь место переход металл — диэлектрик. Эта возможность вызвала большой интерес теоретиков и экспериментаторов [11]. Аналогом гипотетической структуры является структура металлического йода I_2-oC8 [57], в которой кристаллизуется йод при нормальных условиях. В структуре $oC8$ легко угадывается мотив цепочек атомов в виде меандра, характерного для $cI16$.

Наиболее близким аналогом несоразмерной структуры $Rb-tI19$ является вольфрамовая подрешетка кристаллов соединения W_5Si_3-tI32 [58]. В элементарной

ячейке W_5Si_3 16 атомов W образуют 2 антисимметричные по отношению друг к другу сетки 48^2 из вытянутых восьмиугольников и квадратов в плоскостях $z = 0$ и $1/2$, а 4 атома W — сетки 4^4 в плоскостях $z = 1/4$ и $3/4$, центрирующие колонки из скрещенных восьмиугольников. Отличие $tI32$, лишенной двенадцати атомов Si , от $tI19$ состоит лишь в том, что в последней вместо сеток 4^4 встроена несоразмерная с каркасом из сеток 48^2 тетрагональная объемноцентрированная субструктура.

Сетки 3^2434 , формирующие основу структур $oC16$ и несоразмерной $tI11$, характерны для соединений AB_2 .

В $CoGe_2-oC23$ [59] семь атомов Co статистически распределены по восьми позициям. Атомы $Ge1$ образуют сетки 3^2434 , сдвинутые относительно друг друга также, как в $oC16$. Между ними расположены сетки 4^4 из атомов $Ge2$. Германиевые сетки 3^2434 и 4^4 перемежаются сетками 4^4 из атомов Co . Если из структуры $CoGe_2$ вынуть сетки 4^4 из атомов $Ge2$, а на освободившееся место сдвинуть сетки из Co так, чтобы они образовали слегка гофрированные сетки $\sim 4^4$, то структура станет полностью подобна $oC16$. К этому структурному типу можно привести и структуру $PdSn_2-tI48$ [60].

Аналог несоразмерных структур $tI11$ — структурный тип $CuAl_2-tI12$ [61], в котором атомы Al образуют две антисимметричные сетки 3^2434 , формирующие в углах и в центре базиса тетрагональной ячейки колонки из квадратных антипризм. Атомы Cu образуют плоские сетки 4^4 , расположенные посередине между алюминиевыми сетками таким образом, что атомы цепочек Cu центрируют антипризмы. Таким образом, структуры $tI11$ отличаются от структурного типа $CuAl_2$ лишь тем, что медные сетки замещены несоразмерными тетрагональными субструктурами разного типа.

Последовательности полиморфных превращений (см. рис. 1) показывают, что, испытав ряд фазовых переходов с понижением симметрии и плотности упаковки, кристаллические структуры при достаточно высоком давлении снова становятся симметричными и плотноупакованными: $cI2$ в As , Sb и Bi , $hP3$ в Cs , $hP3$ и $cF4$ в Si . Можно полагать, что в этих фазах все атомы опять становятся одинаковыми, а щелочные элементы — d -переходными металлами.

Список литературы

1. Тонков Е Ю *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*. Справочник. Кн. 1, 2 (М.: Металлургия, 1988)
2. Young D A *Phase Diagrams of the Elements* (Berkeley: Univ. of California Press, 1991)
3. Nelmes R J, McMahon M I J. *Synchrotron Radiat.* **1** 69 (1994)
4. Rietveld H M J. *Appl. Crystallogr.* **2** 65 (1969)
5. *International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature of Inorganic Chemistry. Recommendations 1990* (Ed. G J Leigh) (Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1990)
6. Пирсон У *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов* Ч. 1 (М.: Мир, 1977)
7. Бровман Е Г, Каган Ю, Холас А *ЖЭТФ* **61** 2429 (1971)
8. Бровман Е Г, Каган Ю, Холас А *ЖЭТФ* **62** 1492 (1972)
9. Maksimov E G, Savrasov D Yu *Solid State Commun.* **119** 569 (2001)
10. Hanfland M et al. *Solid State Commun.* **112** 123 (1999)
11. Hanfland M et al. *Nature* **408** 174 (2000)
12. Takemura K, Syassen K *Solid State Commun.* **44** 1161 (1988)
13. Tups H, Takemura K, Syassen K *Phys. Rev. Lett.* **49** 1776 (1982)
14. Schwarz U et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 4085 (1999)
15. McMahon M I, Rekhi S, Nelmes R J *Phys. Rev. Lett.* **87** 055501 (2001)
16. Olijnyk H, Holzapfel W B *Phys. Lett. A* **99** 381 (1983)

17. Winzenick M, Vijayakumar V, Holzapfel W B *Phys. Rev. B* **50** 12381 (1994)
18. Schwarz U et al. *Solid State Commun.* **112** 319 (1999)
19. Hall H T, Merrill L, Barnett J D *Science* **146** 1297 (1964)
20. Takemura K, Minomura S, Shimomura O *Phys. Rev. Lett.* **49** 1772 (1982)
21. Schwarz U et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 2711 (1998)
22. Takemura K, Shimomura O, Fujihisa H *Phys. Rev. Lett.* **66** 2014 (1991)
23. Olijnyk H, Holzapfel W B *Phys. Lett. A* **100** 191 (1984)
24. Allan D R et al. *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7** 236 (1998)
25. McMahon M I et al. *Phys. Rev. B* **61** 3135 (2000)
26. Winzenick M, Holzapfel W B *Phys. Rev. B* **55** 101 (1997)
27. Takemura K *Phys. Rev. B* **50** 16238 (1994)
28. Nelmes R J et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 4081 (1999)
29. Hu J Z et al. *Phys. Rev. B* **34** 4679 (1986)
30. Duclos S J, Vohra Y K, Ruoff A L *Phys. Rev. Lett.* **58** 775 (1987)
31. Duclos S J, Vohra Y K, Ruoff A L *Phys. Rev. B* **41** 12021 (1990)
32. McMahon M I et al. *Phys. Rev. B* **50** 739 (1994)
33. Hanfland M et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 1197 (1999)
34. Beister H J, Strössner K, Syassen K *Phys. Rev. B* **41** 5535 (1990)
35. Greene R G, Luo H, Ruoff A L *Phys. Rev. B* **51** 597 (1995)
36. Degtyareva O, McMahon M I, Nelmes R J, in *Theses Intern. Workshop on Crystallography at High Pressure, Orsay, France, Sept. 4–8, 2001*
37. Колобянина Т Н и др. *ЖЭТФ* **59** 1146 (1970)
38. Верещагин Л Ф, Кабалкина С С *Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении* (М.: Наука, 1979) с. 98
39. McMahon M I, Degtyareva O, Nelmes R J *Phys. Rev. Lett.* **85** 4896 (2000)
40. Bragger R M, Bennion R B, Worlton T G *Phys. Lett. A* **24** 714 (1967)
41. Degtyareva V F *Phys. Rev. B* **62** 9 (2000)
42. Ahuja R, Eriksson O, Johansson B *Phys. Rev. B* **63** 14102 (2001)
43. Ahuja R, Eriksson O, Johansson B *Phys. Rev. B* **60** 14475 (1999)
44. Chang K J, Cohen M L *Phys. Rev. B* **31** 7819 (1985)
45. Louie S G, Cohen M L *Phys. Rev. B* **10** 3237 (1974)
46. McMahan A K *Phys. Rev. B* **29** 5982 (1984)
47. Schwarz U, Jepsen O, Syassen K *Solid State Commun.* **113** 643 (2000)
48. Aoki K, Fujiwara S, Kusakabe M *Solid State Commun.* **45** 161 (1983)
49. Iwasaki H, Kikegawa T *High Press. Res.* **6** 121 (1990)
50. Bridgman P W *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **74** 425 (1942)
51. Yamamoto A *Acta Crystallogr. A* **49** 831 (1993)
52. Болотина Н Б и др. *Кристаллография* **42** 972 (1997)
53. Brouns E, Visser J W *Acta Crystallogr.* **17** 614 (1974)
54. Пирсон У *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов* Ч. 2 (М.: Мир, 1977) с. 223
55. Пирсон У *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов* Ч. 2 (М.: Мир, 1977) с. 215
56. Neaton J B, Ashcroft N W *Nature* **400** 141 (1999)
57. Swanson H E, Fuyat R K *NBS Circular* **539** 3 (1953)
58. Пирсон У *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов* Ч. 2 (М.: Мир, 1977) с. 386
59. Пирсон У *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов* Ч. 2 (М.: Мир, 1977) с. 264
60. Пирсон У *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов* Ч. 2 (М.: Мир, 1977) с. 266
61. Пирсон У *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов* Ч. 2 (М.: Мир, 1977) с. 258

‘Weird’ crystal structures of elements at high pressure

T.N. Kolobyanina

L.F. Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,
142190 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (7-095) 334-07 33. Fax (7-095) 334-00 12
E-mail: tnk@hppi.troitsk.ru

New crystal structures, in particular incommensurate composite crystals, discovered in the high-pressure phases of Group I, II, IV, and V elements are described, and their intermetallic and other binary structural analogues are discussed.

PACS numbers: 61.50.Ah, 61.50.Ks, 61.66.Bi

Bibliography — 61 references

Received 24 January 2002