

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Простые металлы при высоком давлении. Модель взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна

В.Ф. Дегтярева

Проведен анализ структурных превращений при высоком давлении для простых sp-элементов и некоторых бинарных сплавов. Устойчивость кристаллической структуры этих металлов определяется фактором взаимодействия поверхности Ферми и зоны Бриллюэна. Усиление этого фактора под давлением приводит к структурным переходам с понижением симметрии и плотности упаковки. Показано структурное подобие фаз высокого давления щелочных и щелочно-земельных металлов и поливалентных элементов IV и V групп. Рассмотрено соответствие в изменении структуры и электрофизических свойств (электросопротивления и сверхпроводимости) для этих металлов при сжатии с привлечением модели взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна.

PACS numbers: 61.50.Ks, 61.66.Bi, **62.50.+p**

Содержание

1. Введение (383).
2. Система Cu–Zn — прототип системы с фазами Юм–Розери (384).
3. Структурный переход ГЦК–ОЦК в сплавах на основе индия и олова (385).
 - 3.1. Почему индий тетрагональный? Тетрагональные фазы в сплавах индия при нормальном и высоком давлении.
 - 3.2. Тетрагональная объемноцентрированная фаза в олове и в сплавах на основе олова.
 - 3.3. Обобщенный график тетрагональных фаз для деформации ГЦК – ОЦК. Модель взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна и устойчивость тетрагональных фаз.
4. Щелочные металлы при высоком давлении – новые фазы Юм–Розери (392).
 - 4.1. Легкие щелочные металлы.
 - 4.2. Тяжелые щелочные металлы.
5. Щелочно-земельные металлы при высоком давлении (397).
 - 5.1. Простая кубическая структура в кальции и фаза β -Sn в стронции.
 - 5.2. Фаза host–guest в тяжелых щелочно-земельных металлах.
6. Заключение (400).

Список литературы (401).

1. Введение

Исследование структуры и свойств вещества при высоком давлении необходимо для понимания физических процессов в сильно сжатом состоянии, в котором находится значительная часть вещества во вселенной. За

В.Ф. Дегтярева. Институт физики твердого тела РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (496) 993-27-55. Факс (496) 524-97-01
E-mail: degtyar@issp.ac.ru

Статья поступила 17 февраля 2005 г.,
после доработки 25 октября 2005 г.

последнее десятилетие достигнут существенный прогресс в анализе структуры вещества под давлением благодаря совершенствованию методов исследования (синхротронное излучение, высокоразрешающий двухкоординатный детектор image plate, алмазные наковальни в мегабарном диапазоне и монокристаллические объекты). Этот прогресс привел к интересным и неожиданным результатам при установлении кристаллической структуры фаз высокого давления для ряда элементов. Среди наиболее ярких примеров отметим следующие:

- сложная орторомбическая структура $oC16$ -Стса для Cs-V и Si-VI [1, 2];
- низкосимметрическая кубическая структура $cI16$ для лития [3];
- сложные многоатомные структуры $oC84$ для Cs-III [4] и $oC52$ для Rb-III [5];
- несоразмерные структуры host–guest для элементов II группы Ba [6], Sr [7], для элементов V группы Bi, Sb, As [8, 9], для элемента I группы Rb [10, 11];
- несоразмерные модулированные структуры для элемента VII группы йода [12] и для элементов VI группы теллура, селена и серы [13, 14].

Эти открытия приводят к необходимости пересмотреть ранее считавшееся общепринятым мнение о том, что давление должно способствовать переходу вещества в более компактные, высокосимметрические структуры. Возникает вопрос о физических причинах образования сложных низкосимметрических и некомпактных структур в простых (sp) металлах при высоком давлении. В этой связи полезно сопоставить новые данные о кристаллической структуре элементов с полученными ранее данными по их электрофизическими свойствам (электропроводности, сверхпроводимости) в сжатом состоянии.

Особый интерес представляют щелочные и щелочно-земельные металлы, в которых обнаружен ряд фазовых превращений под давлением с разнообразными, непред-

сказуемыми структурами. Эти превращения связаны с немонотонным изменением электросопротивления, а также с возникновением сверхпроводимости. Особого внимания и обсуждения заслуживает наблюдаемая общность структурных типов под давлением для металлов I и II групп и поливалентных элементов IV и V групп, что позволяет сделать предположение о возможном подобии состояния валентных электронов для этих металлов. Поведение элементов при высоком давлении обсуждено в ряде недавно опубликованных обзорных статей [15–18]. Однако экспериментальные исследования в этой области приносят все новые данные, которые требуют обобщения и систематизации.

В данной работе структурные превращения под давлением в простых металлах рассматриваются с применением концепции взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна в рамках модели почти свободных электронов, которая справедлива для s- и sp-металлов. Известно, что устойчивость кристаллической структуры металлов определяется двумя основными энергетическими составляющими: электростатическим вкладом ионов $E_{\text{эл.ст.}}$ (энергия Маделунга) и зонным вкладом энергии валентных электронов $E_{\text{зон.}}$. Теоретическое описание энергии кристаллической структуры можно найти в соответствующих учебниках и монографиях [19–22]. Для качественного понимания структурных превращений под давлением важно отметить, что два основных вклада в энергию кристаллической структуры $E_{\text{эл.ст.}}$ и $E_{\text{зон.}}$ имеют разную зависимость от объема $V^{-1/3}$ и $V^{-2/3}$, соответственно. Это обстоятельство определяет изменение баланса энергетических вкладов при повышении давления в пользу усиления электронного вклада. При нормальных условиях преобладающим является электростатический вклад, стабилизирующий в металлах высокосимметричные плотноупакованные структуры, к которым относятся гранецентрированная кубическая (ГЦК), гексагональная плотноупакованная (ГПУ) и объемноцентрированная кубическая (ОЦК). В сжатом состоянии для металлов имеет место усиление зонного вклада валентных электронов, и решающим фактором для понижения энергии кристаллической структуры становится возникновение плоскостей зоны Бриллюэна вблизи уровня Ферми. Это приводит к образованию в металлах низкосимметричных, сложных структур с понижением компактности и координационного числа.

Определяющая роль валентных электронов для устойчивости структуры проявляется для бинарных сплавов sp-металлов при нормальных давлениях. В разделах 2 и 3 рассмотрены фазы в сплавах Cu–Zn и в сплавах на основе In и Sn. Выбранные для обсуждения бинарные сплавы образованы компонентами, которые расположены рядом в Периодической системе и имеют близкие атомные размеры, аналогичные электронные конфигурации и минимальную разницу в электроотрицательности, что предполагает образование широких областей твердых растворов. Такие бинарные сплавы можно рассматривать как "модельный элемент" с варируемым числом валентных электронов, задаваемым составом сплава. Анализ структуры фаз в подобных системах позволяет установить значение вклада валентных электронов для формирования структуры, при этом считается, что другие вклады являются незначительными. Исследование сплавов как металлов с переменной валентностью приобретает особое значение для понима-

ния фаз высокого давления чистых элементов в связи с происходящим при сильном сжатии перекрытием электронных уровней и изменением числа электронов в валентной зоне.

2. Система Cu–Zn — прототип системы с фазами Юм-Розери

Значение вклада валентных электронов для формирования кристаллической структуры металлов и сплавов проявляется наиболее ярко для бинарных фаз на основе благородных металлов, известных как фазы Юм-Розери. Система Cu–Zn является классическим примером системы с фазами Юм-Розери, в которой наблюдается последовательность фаз со структурами ГЦК–ОЦК – сложная кубическая–ГПУ, называемых соответственно α -, β -, γ - и ϵ -фазами. Юм-Розери первым обратил внимание [23], что такие же последовательности фаз существуют в ряде других бинарных систем, где один компонент — металл группы Cu, а другой — поливалентный элемент II–V групп (Zn, Cd, Al, In и др.). Области существования фаз определяются средним числом валентных электронов на атом металла — электронной концентрацией z , а валентность каждого компонента принимается равной номеру группы.

Объяснение стабильности фаз Юм-Розери было дано Моттом и Джонсом [24] на основании модели взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна (СФ–ЗБ). При движении электронов в периодическом поле кристалла возникает энергетическая щель вблизи плоскости зоны Бриллюэна $q = 2k_F$, что приводит к понижению энергии электронов. Более выгодной является структура, для которой достигается больший выигрыш в энергии электронов благодаря взаимодействию СФ и ЗБ. Уровень Ферми в модели свободных электронов определяется как радиус сферы $k_F = (3\pi^2 z/V)^{-1/3}$, где z — число валентных электронов на атом и V — атомный объем. Условие $k_F = q/2$ дает количественное определение границы устойчивости для фазы Юм-Розери от состава z , равное 1,36 для ГЦК и 1,48 для ОЦК.

Сложная кубическая структура гамма-латуни в сплавах Cu–Zn является примером такой фазы, в которой при нормальных условиях электростатический вклад проигрывает электронному вкладу и определяющим фактором для устойчивости структуры является взаимодействие СФ–ЗБ. Структура фазы Cu₅Zn₈ имеет пространственную группу $I\bar{4}3m$ и 52 атома на ячейку (символ Пирсона $c152$) [25]. Эта структура рассматривается как производная от ОЦК с устроением периода $3 \times 3 \times 3$ и удалением двух атомов. В новой ячейке атомы слегка смещаются из позиций ОЦК для выравнивания межатомных расстояний, и это приводит к возникновению нового структурного рефлекса (411), эквидистантного рефлексу (330). В результате для зоны Бриллюэна – Джонса гамма-латуни появляются 24 новые плоскости в дополнение к 12 плоскостям для зоны Бриллюэна ОЦК, как видно на рис. 1а. Здесь и далее для сложных структур рассматриваются большие зоны, или зоны Бриллюэна – Джонса, плоскости которых лежат вблизи поверхности Ферми, называемые далее для краткости зонами Бриллюэна (ЗБ). Степень заполнения зоны Бриллюэна электронными состояниями по оценке отношения $V_{\text{СФ}}/V_{\text{ЗБ}}$ в модели свободных электронов для гамма-латуни составляет $\sim 93\%$.

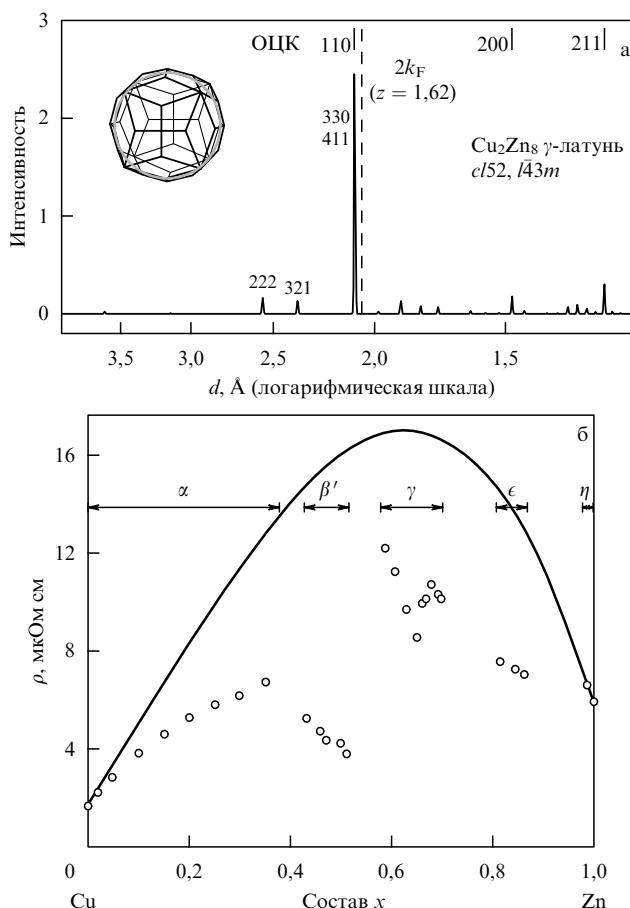


Рис. 1. (а) Дифракционная картина гамма-латуни Cu_5Zn_8 (структурата $cI52$) с сильным структурным максимумом $(330) + (411)$ вблизи $2k_F$; на вставке показана зона Бриллюэна с плоскостями (330) и (411) и сфера Ферми с радиусом $k_F = (3\pi^2 z/V)^{1/3}$ для $z = 1,62$ (шкала межплоскостных расстояний d дана в логарифмическом масштабе). (б) Электросопротивление сплавов $\text{Cu}-\text{Zn}$ в зависимости от состава. Сплошной линией показана концентрационная зависимость в модели виртуального кристалла (из работы [27]).

На примере структуры гамма-латуни можно определить основные составляющие эффектов Юм-Розери:

— зона Бриллюэна (или Бриллюэна — Джонса) образуется из плоскостей, возникающих вблизи сферы Ферми и имеющих сильный структурный фактор;

— ЗБ имеет форму симметричного полиздра со многими плоскостями, который хорошо аккомодирует СФ, при этом достигается высокая степень заполнения ЗБ электронными состояниями.

Как "работает" усиление эффектов Юм-Розери в щелочных металлах при сжатии, рассмотрено ниже в разделе 4. Здесь следует остановиться на поведении фаз латуней в системе $\text{Cu}-\text{Zn}$ при высоком давлении. Исследование структуры альфа-, бета- и гамма-латуни в системе $\text{Cu}-\text{Zn}$ было проведено недавно до давления 50 ГПа [26]. Фаза гамма-латуни оказалась устойчивой до этого давления, а для альфа- и бета-фаз обнаружено начало превращений в другие, более сложные фазы, при 20 и 37 ГПа, соответственно. Интересно, что устойчивость фаз латуней коррелирует со степенью заполнения ЗБ, равной 0,62, 0,75 и 0,93 для α -, β - и γ -фаз, соответственно. Превращение под давлением ГЦК и ОЦК фаз в сложные структуры и устойчивость гамма-латуни до

50 ГПа соответствуют тенденции усиления эффектов Юм-Розери при сжатии металлов.

Следует отметить, что электрофизические свойства фаз в системе $\text{Cu}-\text{Zn}$ при нормальном давлении изменяются немонотонно от состава [27]. Более высокие значения электросопротивления получены для гамма-латуни, как показано на рис. 1б. Такая зависимость электрофизических свойств от фазового состава объясняется качественно степенью заполнения ЗБ электронными состояниями, которая более значительна в гамма-фазе по сравнению с альфа- и бета-фазами. Степень заполнения ЗБ определяет конфигурацию поверхности Ферми и дает качественную оценку величины участков свободной поверхности Ферми, определяющих такие свойства, как проводимость. Эта качественная зависимость для фаз простых s-металлов, проявляющаяся для фаз Юм-Розери при нормальном давлении, привлекается далее для обсуждения электрофизических свойств щелочных и щелочно-земельных металлов под давлением.

3. Структурный переход ГЦК — ОЦК в сплавах на основе индия и олова

Пример определяющей роли валентных электронов в формировании структуры металлов дают сплавы на основе In и Sn с тетрагональными фазами, близкими к ГЦК и ОЦК. Кубические структуры ГЦК и ОЦК можно рассматривать на базе общей объемноцентрированной тетрагональной ячейки (ОЦТ) с 2 атомами. Переход от ГЦК к ОЦК можно осуществить сжатием ОЦТ вдоль оси c , при этом происходит изменение отношения c/a от $\sqrt{2}$ до 1. Такой переход ГЦК — ОЦК был рассмотрен Бейном [28] для анализа структуры мартенсита и получил название деформации Бейна (Bain path). Известно, что железо имеет при нормальных условиях ОЦК структуру, а при температуре выше 911 °C — ГЦК структуру. В низкоуглеродистых сталях при закалке из области аустенита (ГЦК) образуется мартенсит — фаза со структурой ОЦТ, представляющая собой твердый раствор углерода в железе.

Превращения ГЦК — ОЦК наблюдаются для ряда элементов при повышении температуры или давления [29, 30]. Тетрагональные фазы возникают в металлах при осаждении тонких пленок на подложку из-за размерного несоответствия атомов пленки и подложки — явление эпитаксиальной деформации Бейна [31].

В рассмотренных выше случаях превращения, связанные с переходом ГЦК — ОЦК, происходят при воздействии внешних факторов — температуры, давления или деформационных напряжений. В данном разделе обсуждаются тетрагональные фазы в ряду ГЦК — ОЦК, устойчивость которых связана с внутренним фактором — числом валентных электронов на атом в металле. Проводится анализ кристаллической структуры фаз в бинарных сплавах на основе индия и олова, существующих при нормальных условиях, а также образующихся при высоком давлении. Рассматривается общая зависимость степени тетрагонального искажения (отношения c/a) от состава сплава, характеризуемого электронной концентрацией (средним числом валентных электронов на атом металла) и обсуждаются причины этой зависимости в рамках модели взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна.

3.1. Почему индий тетрагональный?

Тетрагональные фазы в сплавах индия при нормальном и высоком давлении

В Периодической системе элементов граница между металлами и неметаллами проходит по элементам III–IV групп. В III группе самый легкий металл Al кристаллизуется в ГЦК структуре, а более тяжелый металл In имеет тетрагонально искаженную ГЦК структуру, слегка вытянутую по оси c . Кристаллическая структура индия описывается как ОЦТ с пространственной группой $I4/mmm$, символ Пирсона $tI2$, 2 атома в элементарной ячейке с позициями $(0, 0, 0)$ и $(1/2, 1/2, 1/2)$, $c/a = 1,521$. Поскольку структура In близка к ГЦК, ее удобно описывать как гранецентрированную тетрагональную (ГЦТ) с 4 атомами в ячейке, $c/a = 1,076$ [25].

Исследование In при высоком давлении показало, что осевое отношение c/a возрастает при повышении давления, достигая максимума $c/a = 1,088$ при $P = 7$ ГПа, и понижается при дальнейшем повышении давления [32]. Можно было ожидать, что при более высоком давлении c/a будет приближаться к 1 и структура In станет кубической. Однако исследования при давлениях до 93 ГПа показали, что такой переход не происходит, In остается тетрагональным до давлений ~ 45 ГПа, а затем структура In становится более сложной, предположительно орторомбической [33].

Для более легкого элемента III группы Ga структура при нормальных условиях — сложная орторомбическая; Ga становится подобным In при повышении давления, принимая ГЦТ структуру при $P > 12$ ГПа, а затем переходит в ГЦК структуру (при $P > 120$ ГПа) [34]. Теоретические расчеты для In и Ga [35] подтверждают наличие минимума энергии для тетрагональных структур при $c/a \sim 1,52$ в условиях сжатия. Интересно отметить, что эти расчеты показывают наличие второго, менее глубокого, минимума вблизи $c/a \sim 1,32$. Тетрагональная фаза с таким значением c/a не реализуется для чистых элементов In и Ga, но образуется при легировании In элементами Sn и Pb.

3.1.1. Изменение c/a для фаз в сплавах индия при нормальном давлении. Изменение степени тетрагональности индия происходит при легировании металлами, соседними с In в Периодической таблице, с которыми In образует широкие области твердых растворов [36]. Легирование индия двухвалентными металлами кадмием или ртутью вызывает понижение отношения c/a , и при добавлении 6 ат.% Cd или Hg структура становится кубической (ГЦК). Легирование индия четырехвалентными металлами оловом или свинцом приводит к повышению c/a тетрагональной структуры. Однако при составе сплавов более 13 ат.% Sn или Pb осевое отношение для ГЦТ структуры скачком уменьшается от $c/a > 1$ к $c/a < 1$.

Наблюдаемые изменения степени тетрагональности для фаз в сплавах на основе индия при изменении состава сплавов указывают на определенную корреляцию c/a и среднего числа валентных электронов в сплаве на атом металла — электронной концентрации z . На рисунке 2 представлены данные для тетрагональных фаз в сплавах на основе In, известные при нормальных условиях [37]. Показана зависимость c/a от электронной концентрации z , при расчете которой валентность металла принимается равной номеру группы в Периодической таблице.

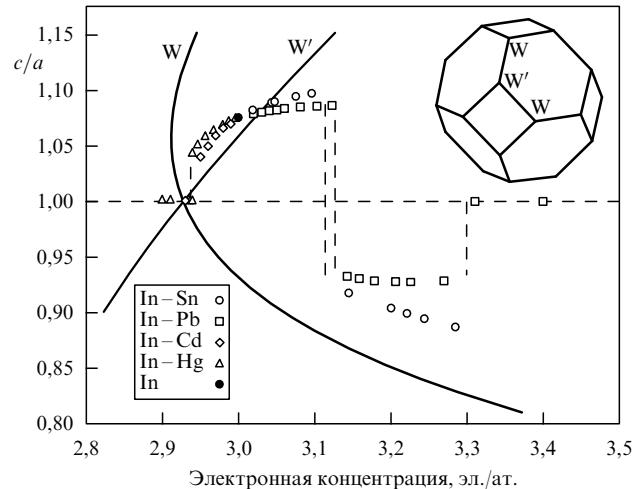


Рис. 2. Гранецентрированные тетрагональные (ГЦТ) фазы в сплавах на основе In при нормальном давлении (из справочника [37]). Показано отношение c/a фаз в зависимости от состава сплавов — электронной концентрации z . Сплошными линиями показано рассчитанное условие касания сферы Ферми с радиусом, отвечающим данному z , и зоны Бриллюэна для ГЦТ структуры в точках W или W' (из работы Свечкарева [38]). Зона Бриллюэна ГЦК структуры приведена вверху справа.

Объяснение зависимости тетрагонального искажения для фаз в сплавах In от состава было предложено Свечкаревым [38], который рассматривал условие касания сферы Ферми и зоны Бриллюэна в точках W или W', при котором энергия электронов минимизируется. Тетрагональное искажение кубической решетки происходит из-за расщепления векторов обратной решетки типа (200), которое связано с касанием сферы и уголков зоны типа W' ($c/a > 1$) или W ($c/a < 1$), как показано на рис. 2. Важное значение эффектов касания СФ и ЗБ для установления определенных осевых отношений в структурах на базе In отмечается Хейне [22].

Интерес к проблеме тетрагональных структур типа In в настоящее время усиливается и приобретает новое направление в связи с применением высоких давлений. Был проведен ряд исследований на сплавах In, которые показали, что эффекты СФ–ЗБ усиливаются с давлением и дают новые подтверждения для предположения Свечкарева.

Для sp-металлов и сплавов на основе In, Cd, Sn применима модель почти свободных электронов и взаимодействия СФ–ЗБ. Валентное состояние сохраняется при повышении давления, и структурные изменения при сжатии следует отнести только к усилению роли фактора электронного взаимодействия по сравнению с электростатическим вкладом. Это проявляется в тетрагональном искажении ГЦК решетки сплавов и усилении тетрагонального искажения при повышении давления, как показано в наших исследованиях сплавов под давлением, описываемых ниже.

С другой стороны, применение высокого давления позволяет получить новые структурные состояния элементов и сплавов, что расширяет экспериментальную базу для теоретических моделей. Например, элемент IV группы Sn переходит под давлением в ОЦТ структуру, близкую к ГЦК, с $c/a \sim 0,95$. Степень тетрагональности данной структуры изменяется при легировании олова

элементами более низкой валентности (In, Hg) в сплавах при высоком давлении. Это семейство тетрагональных фаз со структурой типа ОЦК-Sn рассмотрено в разделе 3.2.2.

Оба семейства ГЦТ-In и ОЦК-Sn обсуждаются в разделе 3.3, где дается обобщенная картина для тетрагональных фаз от ГЦК до ОЦК, отражающая зависимость c/a от электронной концентрации z . В заключительной части раздела рассматривается возможность применения модели СФ-ЗБ, хорошо работающей для sp-металлов и сплавов, для случаев тетрагональных фаз в элементах и соединениях с изменяющимся числом валентных электронов в условиях высокого давления.

3.1.2. Тетрагональные фазы в сплавах индия при высоком давлении. Одним из интересных вопросов по сплавам In был вопрос об устойчивости кубических фаз при высоком давлении. Для исследования были выбраны сплавы с ГЦК фазой в сплавах In-Cd и In-Pb. Неожиданным результатом оказался переход под давлением из кубической фазы в тетрагональную. Интересными оказались зависимости c/a для тетрагональных фаз от состава сплава — электронной концентрации z .

Переход ГЦК—ГЦТ в сплавах In. Фаза с ГЦК структурой образуется в сплавах In-Cd при составе ~ 6 ат. % Cd. Исходный сплав In-10 ат. % Cd содержал ГЦК фазу и небольшое количество ГПУ-Cd, в соответствии с известной фазовой диаграммой [36]. При повышении давления до 1,4 ГПа происходит превращение ГЦК—ГЦТ, по-видимому, без изменения состава в этих фазах, так как сохраняется дополнительная фаза ГПУ-Cd [39]. Тетрагональная структура In-6 ат. % Cd остается устойчивой до давления ~ 30 ГПа, при этом отношение c/a увеличивается от 1,04 до 1,07. При снижении давления происходит обратное превращение ГЦТ—ГЦК, и при нормальном давлении сплав возвращается в исходное состояние. Изменение осевого отношения для фазы In-6 ат. % Cd от 1 до 1,07 показано на рис. За для соответствующего значения $z = 2,94$. При этом значении z имеет место пересечение кривых W и W', рассчитанных из условия касания СФ-ЗБ. Под давлением становится устойчивой фаза, для которой c/a приближается к кривой W.

Фаза с ГЦК структурой существует в сплавах In-Pb в широкой области составов от 30 до 100 ат. % Pb, в соответствии с известной фазовой диаграммой [36]. Для исследований под давлением были выбраны сплавы с 40 и 60 ат. % Pb, имеющие ГЦК фазу с периодами решетки, равными 4,834 и 4,868 Å, соответственно. Исследование сплавов In с 40 и 60 ат. % Pb при высоком давлении показало превращение кубической фазы в ГЦТ фазу при давлениях выше 3 и 10 ГПа со скачком c/a от 1 до 0,94 и 0,92, соответственно [39]. Тетрагональное искажение возрастает с повышением давления и достигает при 36 ГПа значений 0,85 и 0,81 для фаз с 40 и 60 ат. % Pb, соответственно. Превращение ГЦК—ГЦТ в этих сплавах обратимо, и исходная ГЦК фаза восстанавливается при снятии давления. Наблюдаемые изменения c/a в фазах сплавов In-40 ат. % Pb и In-60 ат. % Pb показаны на рис. За для соответствующих значений z , равных 3,4 и 3,6. Очевидно, что с повышением давления c/a уменьшается от 1 до значений, приближающихся к графику Свечкарева, т.е. к кривой W для условия касания СФ-ЗБ.

Изменение c/a в тетрагональной фазе сплава $In_{90}Pb_{10}$ от $c/a > 1$ к $c/a < 1$. Наблюдаемая зависимость c/a от z

для тетрагональных фаз в сплавах In и установленные тенденции изменения c/a при воздействии давления позволили предположить возможность особого вида превращений вблизи критической концентрации $z = 3,12 - 3,15$ электрона на атом. При нормальном давлении в этой области составов происходит изменение типа тетрагонального искажения от $c/a > 1$ к $c/a < 1$. Было сделано предположение, что для сплавов с составом вблизи критической концентрации воздействие давления будет вызывать структурные изменения со скачком осевого отношения c/a . Для исследования были выбраны сплавы In-Pb с составом 10, 15 и 20 ат. % Pb. В результате структурных исследований под давлением [40] был установлен переход для сплава In-10 ат. % Pb из одной тетрагональной фазы в другую тетрагональную фазу с изменением осевого отношения от $c/a > 1$ к $c/a < 1$. На рисунке 3а этот переход показан скачкообразным изменением c/a при $z = 3,10$. В некоторой области давлений существуют две фазы с различным c/a , и двухфазная область сохраняется после длительного отжига сплава под давлением 11,3 ГПа при 150 °C в течение 18 часов. Это указывает, что превращение от ГЦТ структуры с $c/a > 1$ к ГЦТ структуре с $c/a < 1$ является переходом 1-го рода, а не следствием кинетических процессов. Превращения в сплаве In-10 ат. % Pb являются обратимыми и при понижении давления происходят в обратном порядке с некоторым гистерезисом по давлению.

В сплавах In с 15 и 20 ат. % Pb при нормальных давлениях существует ГЦТ фаза с $c/a < 1$. При повышении давления в этих фазах степень тетрагональности возрастает, т.е. c/a понижается. Значение c/a для этих фаз при $P \sim 30$ ГПа приближается к расчетной кривой для условия касания СФ-ЗБ, как показано на рис. За для значений z , равных 3,15 и 3,20, соответствующих сплавам In с 15 и 20 ат. % Pb.

Проведенные под давлением исследования сплавов In-Pb вблизи критической области составов, в которой при нормальном давлении происходит для ГЦТ фаз скачок от $c/a > 1$ к $c/a < 1$, показали, что давление повышает устойчивость тетрагональных фаз, для которых c/a приближается к расчетной кривой для касания точек W зоны Бриллюэна и сферы Ферми. Превращение в ГЦТ фазе со скачком от $c/a > 1$ к $c/a < 1$, было предсказано автором на основании анализа превращений тетрагональных фаз в сплавах In под давлением и подтверждено экспериментально. Структурные изменения тетрагональных фаз в сплавах In-Pb вблизи критической области подтверждают справедливость модели СФ-ЗБ.

3.2. Тетрагональная объемноцентрированная фаза в олове и в сплавах на основе олова

Деформация Бейна описывает механизм перестройки между ГЦК и ОЦК структурами. Выше были рассмотрены тетрагональные фазы, близкие к ГЦК, превращение ГЦК—ГЦТ и переход из ГЦТ фазы с $c/a > 1$ в ГЦТ фазу с $c/a < 1$. В данном разделе обсуждаются фазы с ОЦК структурой и тетрагональные фазы, близкие к ОЦК, образующиеся при высоком давлении в олове и сплавах на его основе. Высокое давление является в данном случае инструментом для получения металлических фаз, не существующих при нормальном давлении, что позволяет расширить общую картину структурных состояний

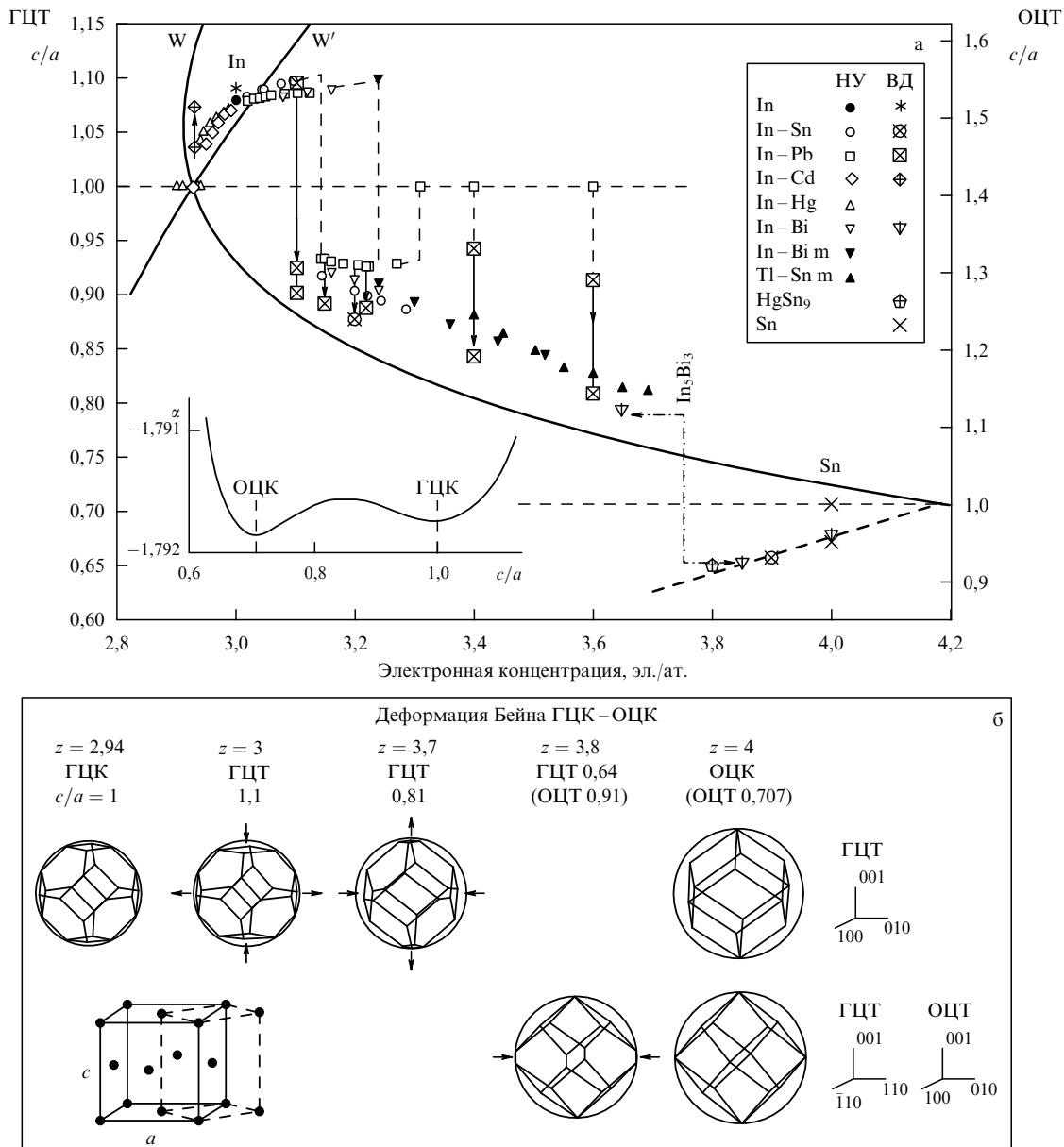


Рис. 3. (а) Обобщенный график зависимости c/a от z для тетрагональных фаз в сплавах In и Sn для деформации Бейна ГЦК – ОЦК; приведены данные из [37] для фаз, стабильных и метастабильных (m) при нормальных условиях (НУ), и данные для фаз при высоком давлении (ВД) из работ [39, 40, 43–46]. Сплошными линиями показано условие касания сферы Ферми и зоны Бриллюэна. На вставке слева показана константа Маделунга α в зависимости от c/a для тетрагональных фаз с двумя минимумами, отвечающими кубическим структурам ГЦК и ОЦК. (б) Деформация Бейна ГЦК – ОЦК и модель взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна. Показано изменение конфигурации зон Бриллюэна при увеличении радиуса сферы Ферми в соответствии с возрастанием z при сохранении условия касания СФ и ЗБ.

металлических фаз в области электронных концентраций от 3 до 4 и проследить полный цикл изменений ГЦК – ОЦК.

3.2.1. Фазы высокого давления ОЦТ и ОЦК для Sn и InBi. При нормальных условиях олово имеет тетрагональную структуру типа белого олова с 4 атомами в ячейке, $tI4$. Исследования Sn под давлением [41] показали, что Sn выше 10 ГПа принимает ОЦТ структуру с 2 атомами в ячейке, $tI2$, близкую к ОЦК с $c/a < 1$. Степень тетрагонального искажения уменьшается с давлением от 0,912 до 0,955, приближаясь к 1. Однако переход ОЦТ – ОЦК происходит скачкообразно при давлении выше 35 ГПа. В некотором диапазоне давлений (от 35 до 45 ГПа) две фазы ОЦТ и ОЦК сосуществуют, что указывает на

превращение ОЦТ – ОЦК как на превращение 1-го рода. На рисунке 3а фазы ОЦК и ОЦТ для Sn отмечены для координаты $z = 4$.

Долгое время структура ОЦТ-Sn оставалась уникальной, вызывая вопросы о причинах тетрагональной деформации ОЦК структуры. Теоретические расчеты дают довольно близкие значения энергии для олова в ОЦК и ОЦТ структурах, что не позволяет установить их очередность под давлением [42]. Применение модели СФ – ЗБ дает качественное понимание энергетических вкладов, приводящих к возникновению тетрагонального искажения кубической структуры, и позволяет количественно описать изменение c/a в зависимости от электронной концентрации z для ОЦТ фаз, полученных при высоком давлении для соединения InBi, изоэлект-

ронного Sn ($z = 4$) [43] и для сплавов Sn – 20 ат. % In и Sn – 10 ат. % Hg ($z = 3,8$) [44, 45].

Соединение InBi относится к полупроводниковым соединениям $A_{\text{III}}B_{\text{V}}$, но отличается по своей структуре от соединений с более легкими компонентами. Такие соединения, как InSb, GaSb, InAs и др., имеют алмазоподобную кубическую структуру типа ZnS с тетраэдрической координацией. Однако соединение InBi при нормальных условиях кристаллизуется в тетрагональной структуре типа PbO с 4 атомами в ячейке и осевым отношением $c/a = 0,95$. При давлении выше 7 ГПа происходит значительное сжатие вдоль оси c : c/a уменьшается скачком до 0,61. При дальнейшем повышении давления выше 20 ГПа тетрагональная структура сплава становится объемноцентрированной и неупорядоченной, т.е. позиции (0, 0, 0) и (1/2, 1/2, 1/2) с одинаковой вероятностью заняты атомами In и Bi. Такая фаза соответствует структуре $tI2$ с $c/a = 0,91$, идентичной структуре ОЦТ-Sn. В отличие от олова, фаза ОЦТ-InBi устойчива до более высоких давлений, и превращение ОЦТ – ОЦК начинается в InBi при давлении ~ 70 ГПа [43]. Значение c/a для ОЦТ-InBi при повышении давления вначале круто возрастает, но при $P > 40$ ГПа подъем c/a выполняется, достигая максимального значения $c/a = 0,96$, близкого к максимуму c/a для ОЦТ-Sn, что показано на рис. За для $z = 4$. Такое поведение ОЦТ-InBi и ОЦТ-Sn под давлением и скачкообразный переход в ОЦК фазу позволили предположить, что общей причиной тетрагональной деформации ОЦК структуры является изоэлектронное строение этих веществ (среднее число валентных электронов на ячейку $z = 4$). Подтверждение этого предположения получено при исследовании под давлением Sn, легированного In и Hg, когда средняя валентность атома металла в сплаве уменьшается.

3.2.2. Фаза ОЦТ в сплавах Sn–In и Sn–Hg. В бинарных системах Sn–In и Sn–Hg при нормальном давлении существует фаза с простой гексагональной структурой $hP1$ при составах 20 ат. % In и 10 ат. % Hg, в соответствии с известными фазовыми диаграммами [36], что отвечает значению $z = 3,8$. Структура $hP1$ состоит из плотноупакованных гексагональных слоев, уложенных в последовательности AAA..., с осевым отношением для гексагональной ячейки, близким к 1 ($c/a = 0,93$). Интерес к исследованию сплавов со структурой $hP1$ под давлением был вызван обнаружением подобной структуры в элементах IV группы Si и Ge при высоком давлении [30]. При дальнейшем повышении давления фаза $hP1$ в Si и Ge переходит в более плотноупакованные структуры (ГПУ или ДГПУ — двойная ГПУ) через сложную орторомбическую фазу $oC16\text{-}Cmca$. Представляло интерес исследовать цепочку превращений под давлением для фазы $hP1$ в сплавах на основе Sn.

Исследования показали, что фаза $hP1$ в сплавах Sn сохраняет устойчивость до давлений ~ 10 ГПа, а при более высоких давлениях эта фаза переходит в ОЦТ фазу, представляющую твердый раствор In или Hg на основе ОЦТ-Sn. Фаза ОЦТ существует в сплавах Sn–In и Sn–Hg до давлений 20 и 60 ГПа, соответственно, выше которых в сплавах данного состава появляется еще одна фаза с ГПУ структурой [44, 45]. Полученные результаты для ОЦТ-фазы в Sn, легированном Hg, позволяют проследить изменение c/a в широком диапазоне давлений от 13 до 60 ГПа. Фаза ОЦТ-Sn(Hg) возникает со

значением $c/a = 0,907$, которое повышается до $c/a = 0,919$ при $P = 40$ ГПа, оставаясь далее практически неизменным до давления 60 ГПа, выше которого начинает появляться в сплаве вторая фаза (ГПУ).

Сравнение предельных значений c/a для ОЦТ фазы в чистом олове и в InBi и ОЦТ фазы в Sn(Hg) показывает увеличение степени тетрагональности от $c/a = 0,96$ для $z = 4$ до $c/a = 0,92$ для $z = 3,8$. С этим выводом соглашаются данные, полученные в сплаве Sn – 20 ат. % In для ОЦТ фазы, которая существует при давлениях 16–21 ГПа и для которой c/a изменяется в пределах от 0,893 до 0,908. Объяснение устойчивости тетрагональной фазы по отношению к ОЦК фазе и полученных значений c/a для разных значений z было дано на основании модели СФ–ЗБ при рассмотрении контакта сферы Ферми и плоскости (200) зоны Бриллюэна:

$$\text{из условия } \frac{2\pi}{a} \leq k_F \text{ следует } \frac{c}{a} \leq \frac{3}{4\pi} z.$$

Такая оценка дает значения $c/a \leq 0,96$ для $z = 4$ (Sn, InBi) и $c/a \leq 0,92$ для $z = 3,8$, что было экспериментально получено в сплавах Sn – 10 ат. % Hg и Sn – 20 ат. % In [44, 45].

3.3. Обобщенный график тетрагональных фаз для деформации ГЦК – ОЦК.

Модель взаимодействия сферы Ферми

и зоны Бриллюэна и устойчивость тетрагональных фаз

На рисунке За приведена обобщенная картина для тетрагональных фаз в сплавах на основе In и Sn, отражающая изменение c/a от ГЦК до ОЦК в зависимости от z . Этот график объединяет тетрагональные ГЦТ фазы, близкие к ГЦК, и ОЦТ фазы, близкие к ОЦК.

Экспериментальное обоснование для создания обобщенного графика получено при исследовании соединения In_5Bi_3 при высоком давлении [46]. Стехиометрическое соединение в системе In–Bi, соответствующее электронной концентрации $z = 3,75$, становится нестабильным при давлении выше 15 ГПа и $T = 150$ °С. Это соединение распадается на две фазы разного состава, которые имеют одинаковую структуру ОЦТ, но различаются по значению c/a : фаза с $c/a = 1,126$ отвечает составу ~ 34 ат. % Bi ($z = 3,68$), а фаза с $c/a = 0,923$ — составу ~ 44 ат. % Bi ($z = 3,88$), как показано на рис. За. Результаты по распаду соединения In_5Bi_3 под давлением на две ОЦТ фазы с $c/a > 1$ и $c/a < 1$ показывают существование критической области составов вблизи $z = 3,75$, в которой для тетрагональных ОЦТ фаз, близких к ОЦК, происходит скачкообразное изменение от $c/a > 1$ к $c/a < 1$. Соединение In_5Bi_3 с $z = 3,75$ попадает в область разрыва c/a , и это объясняет распад соединения под давлением на две тетрагональные фазы с разными c/a , соответственно, с разными z .

Выше была рассмотрена область скачкообразного изменения c/a для ГЦТ фаз, близких к ГЦК, от $c/a > 1$ к $c/a < 1$ вблизи составов $z = 3,10$ – $3,15$. Таким образом, как показано на рис. За, для зависимости c/a от z можно выделить три области. В средней части графика для значений z от 3,15 до 3,75 наблюдается монотонное понижение c/a с увеличением z . Однако при приближении z к позициям ГЦК и ОЦК существуют критические области (вблизи $z = 3,15$ и 3,75), в которых c/a испытывает скачок с изменением знака соответствующей тетрагональной деформации.

3.3.1. Деформация ГЦК–ОЦК и модель СФ–ЗБ. Для объяснения наблюдаемой зависимости c/a от z следует рассмотреть баланс двух основных энергетических вкладов: электростатической энергии и энергии зонной структуры электронов. Электростатический вклад, выражаемый константой Маделунга α , имеет два минимума для кубических структур ГЦК и ОЦК, как показано на вставке к рис. 3а, с невысоким, пологим максимумом между этими минимумами [22]. При учете только электростатического вклада деформация ГЦК–ОЦК сопровождается монотонным изменением c/a , как это имеет место в промежуточной области $z = 3,15–3,75$. Резкое изменение c/a вне этой области, вблизи значений c/a для ГЦК и ОЦК фаз, следует отнести за счет другого вклада — энергии зонной структуры электронов, учитываемого моделью взаимодействия СФ–ЗБ.

При изменении состава сплавов с возрастанием z для структур, соответствующих фазам данного состава, происходит возрастание k_F , что вызывает деформацию зоны Бриллюэна, как показано на рис. 3б. В области $z = 3,15$ происходит изменение условий касания сферы Ферми и уголков зоны Бриллюэна: касание точек W' сменяется касанием точек W (рис. 3б, верхний ряд). В области $z > 3,75$ структура определяется близостью k_F к плоскостям зоны Бриллюэна типа (200) ОЦК структуры (рис. 3б, нижний ряд). "Притяжение" этих плоскостей к сфере Ферми и подтягивание уголков ЗБ внутрь сферы определяет степень тетрагонального искажения ОЦК структуры. Соответствие структур ГЦТ–ОЦТ показано на рис. 3б внизу слева.

Таким образом, структурное превращение ГЦК–ОЦК (деформация Бейна) осуществляется в сплавах на основе In и Sn при изменении состава — числа валентных электронов на атом металла в сплаве, т.е. при изменении внутреннего параметра z . Зависимость c/a от z в пределах этого превращения имеет немонотонный характер: в средней, промежуточной области c/a почти линейно зависит от z , но в областях, близких к ГЦК или ОЦК, c/a испытывает значительное отклонение от линейного поведения. Полученная зависимость объясняется балансом электростатического и электронного вкладов.

Рассмотрение структурной перестройки ГЦК–ОЦК проведено для сп-металлов и сплавов — элементов In и Sn и сплавов на их основе с соседними по Периодической системе элементами (Cd, Hg, Pb, Bi). Для этих элементов и их сплавов общепринятым является представление, что поведение валентных электронов в них близко к модели свободных электронов. В соответствии с этой моделью среднее число валентных электронов на атом (z) задает радиус сферы Ферми $k_F = (3\pi^2 z/V)^{1/3}$, величина которого определяет конфигурацию зоны Бриллюэна таким образом, чтобы взаимодействие СФ–ЗБ обеспечивало минимальное значение вклада энергии зонной структуры электронов в совокупности с электростатическим вкладом.

Выше отмечалось, что существует два минимальных значения электростатической энергии в ряду ОЦТ структур, соответствующих переходу от ГЦК к ОЦК структуре, т.е. для $c/a = \sqrt{2}$ и 1. Выходя за пределы этих значений, можно отметить другие значения c/a , для которых будут наблюдаться минимумы $E_{\text{эл.-ст}}$ (рис. 4а). Так, для ОЦТ структуры при $c/a = \sqrt{2}/3 \approx 0,816$ возникает атомная конфигурация с координационным числом $N = 10$. С другой стороны, для ОЦТ структур при

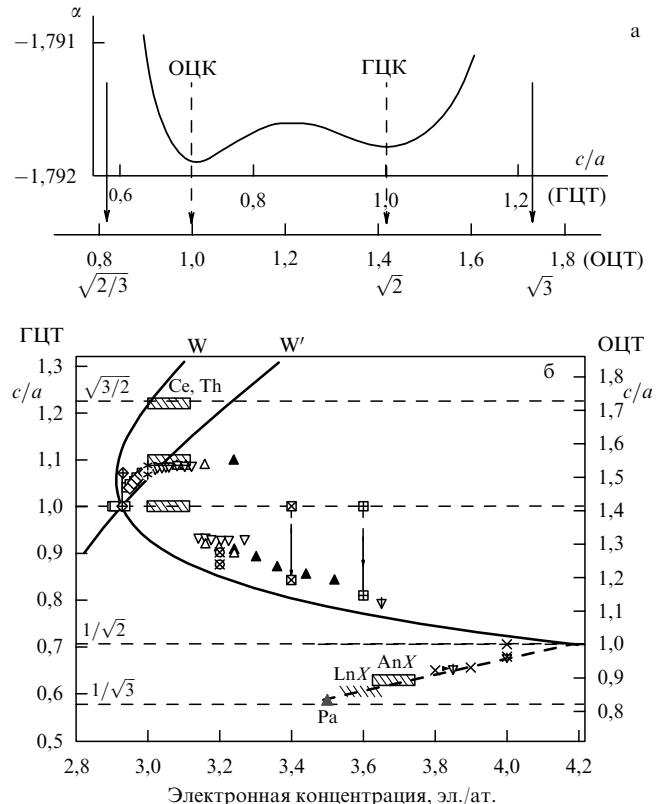


Рис. 4. Расширение модели деформации Бейна за пределы перехода ГЦК–ОЦК. (а) Сплошными стрелками показаны предполагаемые минимумы электростатической энергии в дополнение к ГЦК и ОЦК; шкала c/a приведена для установок ГЦТ и ОЦТ. (б) Предполагаемое положение на графике c/a от z для некоторых фаз лантанидов (Ce) и актинидов (Th, Pa) и тетрагональных фаз пинктидов (данные о структуре фаз и ссылки приведены в тексте). Горизонтальные линии соответствуют минимумам электростатической энергии, приведенным на рис. а.

$c/a = \sqrt{3}$ возникает особая симметрия в обратном пространстве с образованием правильных гексагональных сечений зоны Бриллюэна для случая $\mathbf{q}_{101} = \mathbf{q}_{002}$. Можно предположить особую устойчивость тетрагональных структур со значениями c/a , при которых энергия кристаллической структуры минимизируется благодаря двум вкладам — электростатическому и электронному.

3.3.2. Возможное применение модели СФ–ЗБ для анализа устойчивости тетрагональных фаз в редкоземельных металлах и актинидах и их соединениях. Представляет интерес провести на основании изложенной модели рассмотрение тетрагональных фаз в металлах со сложной конфигурацией валентных электронов, например, в лантанидах и актинидах, а также в некоторых соединениях этих металлов. Для этого класса материалов валентное состояние можно попытаться описать эффективным числом валентных электронов, дающих существенный вклад на уровне Ферми.

Наблюдаемые экспериментальные значения c/a для тетрагональных фаз некоторых лантанидов и актинидов позволяют определить их место на графике c/a от z и оценить соответствующее "эффективное" значение z . Так, ОЦТ структура протактиния с $c/a = 0,825$ ложится на график c/a для ОЦТ фаз типа Sn вблизи $z \sim 3,5$, что соответствует частичной делокализации f-электронов в Pa (рис. 4б). Из рисунка видно, что при $c/a = 0,816$

ОЦТ-Ра близок к электростатическому минимуму. Возможно, именно поэтому ОЦТ фаза Ра обладает особой устойчивостью при высоких давлениях, и ее осевое отношение сохраняется практически неизменным [47] вплоть до 70 ГПа.

Последовательность превращений под давлением с изменением степени тетрагонального искажения кубической структуры наблюдается в церии: ГЦК структура (или ОЦТ с $c/a = \sqrt{2}$) переходит в объемноцентрированную моноклинную, близкую к ОЦТ с $c/a = 1,52$ [48], и затем в ОЦТ с $c/a = 1,7$, устойчивую до 200 ГПа [49]. Фазы ОЦТ церия на общем графике c/a от z (рис. 4б) занимают положение для $z = 3$, соответствующее двум ветвям касания СФ-ЗБ в точках W' ($c/a = 1,52$) и W ($c/a = 1,7$). Фаза ГЦК, стабильная при более низком давлении, соответствует минимуму электростатической энергии при $c/a = \sqrt{2}$. Эффекты СФ-ЗБ стабилизируют тетрагональные фазы при более высоком давлении. Дополнительный вклад в стабильность ОЦТ фазы с $c/a = 1,7$, по-видимому, обусловлен близостью минимума электростатического вклада при $c/a = \sqrt{3}$.

Рассмотренной модели соответствует металлы группы актинидов торий, у которого конфигурация валентных электронов подобна церию. Для тория под давлением также происходит превращение ГЦК—ОЦТ с $c/a \sim 1,7$, и ОЦТ фаза сохраняет устойчивость до давлений ~ 300 ГПа [50]. Устойчивость тетрагональных фаз в Ce и Th при высоком давлении является проявлением значительной роли электронного вклада, а осевые отношения c/a для ОЦТ фаз описываются моделью СФ-ЗБ.

Рассмотренная модель позволяет объяснить тетрагональные фазы высокого давления для некоторых соединений лантанидов и актинидов, в частности, для монопниктидов — соединений Ln и An с элементами V группы (As, Sb и Bi). При нормальных условиях эти соединения имеют структуру типа NaCl и под давлением переходят в более компактную структуру — кубическую типа CsCl, или тетрагонально-искаженную, близкую к CsCl [51]. Интересно, что халькогениды Ln и An — соединения с элементами VI группы — не образуют под давлением тетрагональной структуры, а только кубическую структуру типа CsCl. Это позволяет предположить определяющую роль электронного фактора при формировании тетрагональных фаз, близких CsCl, принимая в этих фазах формальное значение $z \sim 3,5$, соответствующее на графике зависимости c/a от z (рис. 4б) значению $c/a \sim 0,82$, наблюдавшему экспериментально для LaSb и других соединений [51]. Таким образом, модель зависимости c/a от числа валентных электронов, развитая для простых sp-металлов и сплавов, может найти применение для понимания стабильности тетрагональных фаз в металлах со сложной конфигурацией внешних электронных оболочек, например, в лантанидах и актинидах, а также в некоторых соединениях на их основе.

В заключение этого раздела, в котором рассмотрена кристаллическая структура индия и его сплавов, следует остановиться на имеющихся данных по структуре и свойствам при высоком давлении для легких элементов III группы бора и галлия. Исследования тетрагональных фаз в сплавах In при высоком давлении и анализ зависимости c/a от давления позволяют оценить пределы изменения c/a для возможных тетрагональных фаз элементов III группы при сжатии. Кристаллическая структура металлического бора в настоящее время не

определенна, но можно предполагать образование сложных структур, известных для Ga при нормальном и высоком давлении, а также ОЦТ структуры типа In. Структура Ga-II, устойчивая при давлении от 2 до 10 ГПа, определена недавно как орторомбическая, имеющая 104 атома в ячейке, $oC104$ [52]. При более высоком давлении Ga переходит в ОЦТ фазу, подобную ОЦТ-In, и затем в ГЦК. В теоретических расчетах бора [53] при высоком давлении рассматриваются структуры ГЦК и ОЦТ со значением $c/a \sim 0,65-0,67$. Принимая во внимание хорошее соответствие данных для тетрагональных фаз в сплавах In модели взаимодействия СФ-ЗБ, можно предположить для бора ОЦТ фазу с c/a , близким к $\sqrt{2}$, как для In и Ga. Интерес к металлическому состоянию бора вызван обнаружением сверхпроводимости в этом элементе при $P \geq 160$ ГПа с $T_c = 4$ К и ростом T_c до 11 К при 250 ГПа [54]. Изменение сверхпроводимости с возрастанием T_c наблюдается и для Ga: орторомбическая фаза Ga при атмосферном давлении имеет $T_c = 1,09$ К, а для фазы Ga-II получено $T_c = 6,4$ К при 3,5 ГПа [55]. Следует отметить для Ga возрастание электросопротивления в сложной фазе $oC104$ по сравнению с фазой ОЦТ, тип In [56]. Можно предполагать, что скачок сопротивления при переходе в Ga- $oC104$ связан с

	7,5	39	42	55	60	67
Li	ОЦК → ГЦК → $hR1 \rightarrow cI16 \rightarrow OPT1 \rightarrow OPT2 \rightarrow OPT3 < 85$ ГПа					
	65	103				
Na	ОЦК → ГЦК → $cI16 \rightarrow (?) \rightarrow (?) < 165$ ГПа					
	11,6	20				
K	ОЦК → ГЦК → (host-guest) < 60 ГПа					
	7	13	17	20	48	
Rb	ОЦК → ГЦК → $oC52 \rightarrow$ (host-guest) $\rightarrow tI4 \rightarrow oC16 < 70$ ГПа					
	2,4	4,2	4,3	12	72	
Cs	ОЦК → ГЦК → $oC84 \rightarrow tI4 \rightarrow oC16 \rightarrow$ ДГПУ < 223 ГПа					
	20	32	113			
Ca	ГЦК → ОЦК → ПК → сложная (?) < 120 ГПа					
	3,5	27	35	49		
Sr	ГЦК → ОЦК → β -Sn, $tI4 \rightarrow mI12 \rightarrow$ (host-guest) < 117 ГПа					
	5,5	12	45			
Va	ОЦК → ГПУ → (host-guest) \rightarrow ГПУ < 105 ГПа					

	12	13	16	38	42	80
Si	$cF4 \rightarrow \beta$ -Sn, $tI4 \rightarrow Imma, oI4 \rightarrow \Pi\Gamma \rightarrow oC16 \rightarrow$ ГПУ \rightarrow ГЦК < 250 ГПа					
	11	75	85	102	160	
Ge	$cF4 \rightarrow \beta$ -Sn, $tI4 \rightarrow Imma, oI4 \rightarrow \Pi\Gamma \rightarrow oC16 \rightarrow$ ГПУ < 180 ГПа					
	0	8	45			
Sn	$cF4 \rightarrow \beta$ -Sn, $tI4 \rightarrow$ ОЦТ \rightarrow ОЦК < 120 ГПа					
	13	110				
Pb	ГЦК \rightarrow ГПУ \rightarrow ОЦК < 270 ГПа					
	5	10	103	137	260	
P	OPT $\rightarrow hR2 \rightarrow$ ПК \rightarrow сложная (?) $\rightarrow \Pi\Gamma \rightarrow$ ОЦК (?) < 280 ГПа					
	25	48	97			
As	$hR2 \rightarrow$ ПК \rightarrow (host-guest) \rightarrow ОЦК < 122 ГПа					
	8	28				
Sb	$hR2 \rightarrow$ (host-guest) \rightarrow ОЦК < 65 ГПа					
	2,5	2,7	7,7			
Bi	$hR2 \rightarrow mC4 \rightarrow$ (host-guest) \rightarrow ОЦК < 220 ГПа $\rightarrow oC16 (> 210^{\circ}\text{C})$					

Рис. 5. Последовательности структурных превращений при повышении давления для элементов I и II групп и для элементов IV и V групп. Над стрелками указаны давления переходов в ГПа.

эффектами Юм-Розери, стабилизирующими сложную низкосимметричную структуру под давлением. Подобное изменение электрофизических свойств при образовании сложных фаз высокого давления рассмотрено ниже для щелочных металлов.

4. Щелочные металлы при высоком давлении — новые фазы Юм-Розери

Последовательности структурных превращений для щелочных металлов (ЩМ) и щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) представлены на рис. 5. Данные приведены с использованием работ [30, 53, 57]. Полученные в последнее время результаты приведены по данным оригинальных работ, цитируемых и обсуждаемых в тексте. Для сравнения и необходимого обсуждения приведены также последовательности структур под давлением для элементов IV и V групп.

4.1. Легкие щелочные металлы

Для самого простого металла — щелочного элемента лития Ашкрофтом было предсказано [58] сложное поведение при сильном сжатии с возможностью "спаривания" валентных электронов и образования молекулярной фазы. Недавние структурные исследования Li под давле-

нием позволили установить образование сложной кубической фазы Li при давлении выше 40 ГПа [3]. Структура имеет 16 атомов в ячейке, пространственная группа $I\bar{4}3d$, символ Пирсона $cP16$ (рис. 6а). Эту структуру можно рассмотреть как сверхячейку к ОЦК $2 \times 2 \times 2$ с небольшим смещением позиций атомов вдоль пространственной диагонали. Именно это смещение атомов приводит к образованию новых структурных рефлексов, при этом важно отметить, что вектор обратной решетки для первого отражения (211) близок к $2k_F$, т.е. плоскости зоны Бриллюэна (211) лежат почти на сфере Ферми ($q_{211}/2 = k_F$). Общий вид зоны Бриллюэна — Джонса, построенный для граней (211), показан на рис. 6б по данным работ [59, 60]. Это высокосимметричный полиэдр (тетрагон-триоктаэдр) с 24 плоскостями, хорошо аккомодирующий сферу, с заполнением электронными состояниями $\sim 90\%$ (в модели свободных электронов), что соответствует условиям фаз Юм-Розери.

Рассмотрение структуры $Li-cP16$ в модели взаимодействия СФ-ЗБ позволяет предположить, что причиной стабилизации этой низкосимметричной структуры является проявление эффектов Юм-Розери, как и в случае структуры гамма-латуни, рассмотренной выше. Энергия кристаллической фазы понижается при образо-

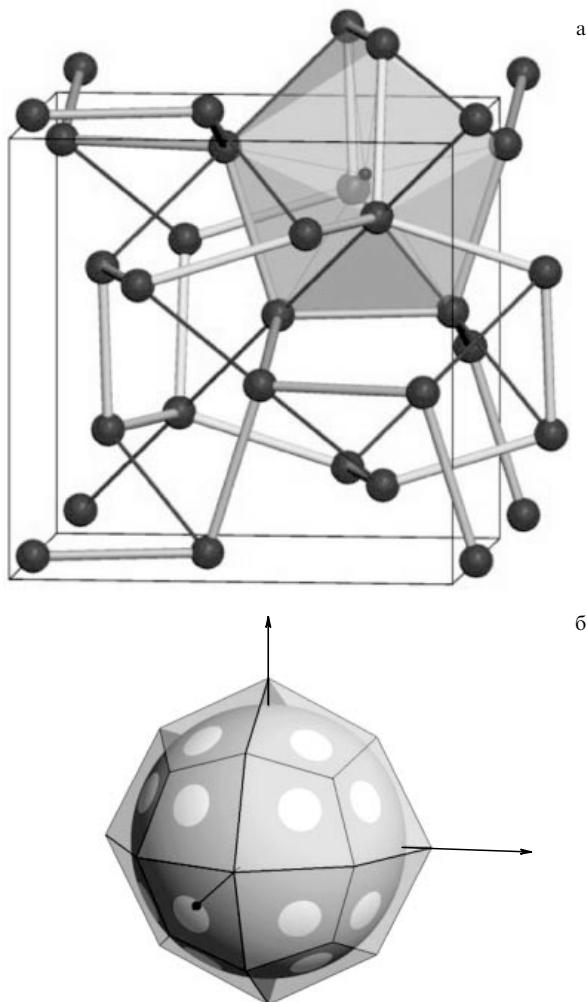


Рис. 6. Структура лития $cP16$ при 45 ГПа. (а) Положение атомов в кристаллической ячейке (из работы [3]). (б) Зона Бриллюэна с плоскостями (211) и сфера Ферми для $z = 1$ (по данным работы [59]).

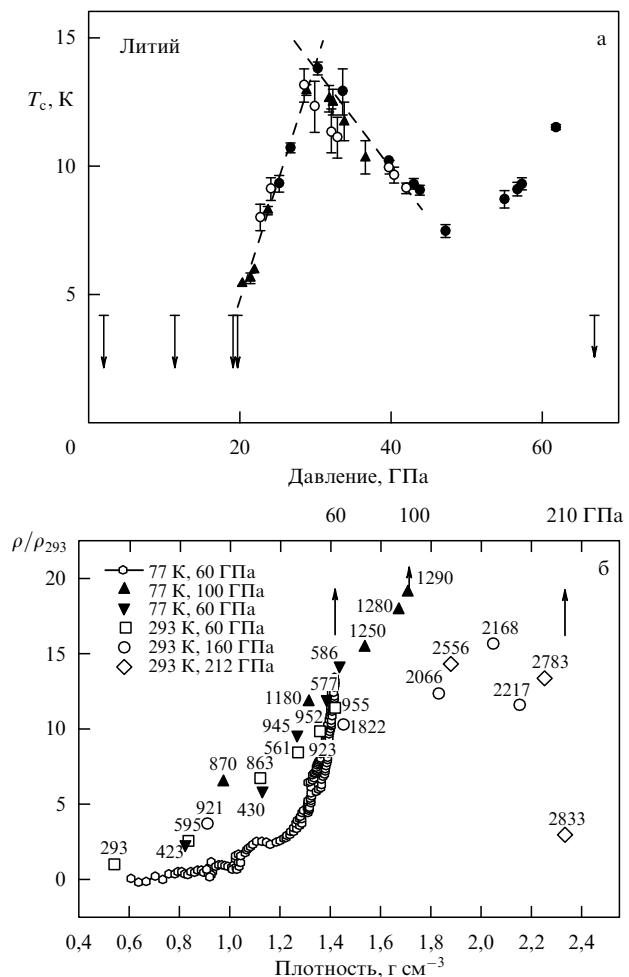


Рис. 7. (а) Сверхпроводимость лития под давлением (из работы [63]). (б) Зависимость удельного электросопротивления лития от плотности, измеренная в ударных экспериментах. Для каждой серии измерений указаны начальная температура и максимальное давление. Числа около точек — расчетные температуры (из работы [65]).

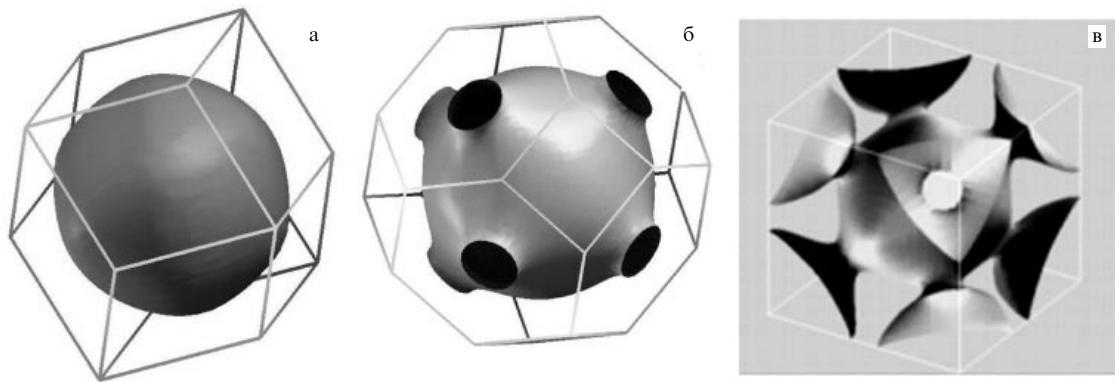


Рис. 8. Поверхность Ферми для лития в структуре ОЦК при нормальном давлении (а) и в структуре ГЦК при $P \sim 30$ ГПа (по данным расчетов [66]) (б, в).

вании плоскостей ЗБ вблизи уровня Ферми и возникновение энергетической щели на этих плоскостях. Эффекты взаимодействия СФ–ЗБ модифицируют распределение плотности электронных состояний со значительным повышением вблизи (ниже) k_F и понижением непосредственно на уровне k_F .

Сверхпроводимость в Li возникает при $P > 20$ ГПа — в диапазоне давлений, где стабильна ГЦК фаза, достигая максимальных значений 14–20 К с последующим спадом и немонотонным ходом [61–63] (рис. 7а). Электросопротивление Li возрастает под давлением. Это наблюдалось в исследованиях как при статическом [64], так и при динамическом нагружении [65] (рис. 7б). Изменение электрофизических свойств Li довольно значительно уже в ГЦК фазе и связано с усилением эффектов Юм–Розери, которые приводят к отклонению поверхности Ферми от сферической формы и образованию контакта с плоскостями ЗБ, как показано в теоретических расчетах [66] (рис. 8).

Структура *cI16* найдена также для натрия, но при более высоком давлении ~ 103 ГПа [16]. Между двумя легкими ЩМ Li и Na имеется общность в последовательности структурных превращений ОЦК–ГЦК–*cI16*. Для лития после ГЦК в небольшом диапазоне давлений (39–42 ГПа) существует дополнительная фаза — ромбоэдрически искаженная ГЦК. Имеются данные о новых сложных фазах Li и Na при более высоких давлениях [16, 67, 68]. Структура этих фаз в настоящее время не определена, но в качестве одной из тенденций можно ожидать дальнейшего усиления эффектов Юм–Розери — образования более сложных структур с тем, чтобы ЗБ имела большее число плоскостей вблизи уровня Ферми.

4.2. Тяжелые щелочные металлы

Тяжелые ЩМ K, Rb и Cs открывают длинные периоды в Периодической таблице, включающие переходные элементы. Электронные d-оболочки, заполняемые в переходных металлах, для ЩМ находятся выше валентного s-уровня. При сжатии металла происходит расширение энергетических уровней и их относительное смещение [69]. В соответствии с этим предположением d-уровень понижается относительно s-зоны, что приводит к частичному s–d переходу, как показано на рис. 9. Электронным s–d переходом объясняют обычно сложные фазы, возникающие для тяжелых ЩМ под давлением. Однако многочисленность структурных превращений под давле-

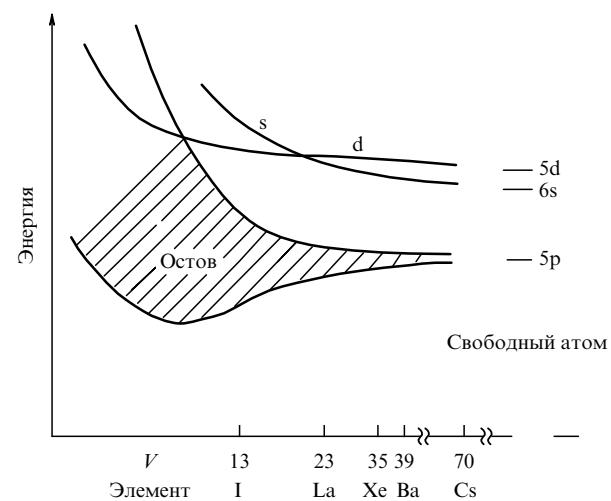


Рис. 9. Схематическое представление электронных энергетических уровней в зависимости от атомного объема V ($\text{см}^3 \text{ моль}^{-1}$) для элементов от йода до цезия (по данным работы [69]). При сжатии металла происходит понижение уровня 5d относительно уровня 6s, что приводит к электронному s–d переходу. При очень сильном сжатии возможно перекрытие уровней валентной зоны (5d–6s) и внутренних электронных орбиталей (5p).

нием (для Rb и Cs установлено по 6 фаз) и разнообразие структурных типов приводят к необходимости рассмотрения других факторов, сопровождающих сжатие тяжелых ЩМ, которые будут обсуждаться далее.

4.2.1. Родственные Li-*cI16* фазы Rb-III и Cs-III. Рассмотрим вначале первые сложные фазы в Rb и Cs, появляющиеся после перехода ОЦК–ГЦК. Долгое время считалось, что фаза Cs-III, образующаяся в узком интервале давлений 4,2–4,3 ГПа, имеет ГЦК структуру и в Cs происходит изоструктурный переход ГЦК–ГЦК, связанный с электронным переходом. Недавно структура Cs-III была установлена как орторомбическая (пространственная группа $C222_1$, 84 атома в элементарной ячейке, символ Пирсона $oC84$) [4]. Структура Rb-III имеет такую же пространственную группу, 52 атома в ячейке, символ Пирсона $oC52$ [5].

Фазы Cs-*oC84* и Rb-*oC52* имеют структурное родство с фазой Li-*cI16* и могут быть представлены как искаженные сверхструктуры на основе ОЦК [59, 60]. Кубическую структуру Li-*cI16* можно представить в виде орторомби-

ческой ячейки с осями $2 \times 2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ по отношению к ОЦК. Подобным образом можно представить Rb-*oC52* в виде сверхструктур ОЦК $2 \times 2\sqrt{2} \times 3\sqrt{2}$ и Cs-*oC84* в виде сверхструктур ОЦК $2 \times 2\sqrt{2} \times 5\sqrt{2}$. При таком рассмотрении структур Li-*cI16*, Rb-*oC52* и Cs-*oC84* очевидна общность их строения из блоков с 8 или 10 атомами, как показано на рис. 10а. Возникновение дополнительных атомов (10 вместо 8) в некоторых структурных блоках для Rb и Cs может быть вызвано уменьшением общего числа валентных электронов (*s*-типа) на элементарную ячейку из-за их перехода на *d*-уровни (электронный *s* – *d* переход). Это является причиной дополнительного искажения структур Rb-III и Cs-III по сравнению с Li-*cI16*. Общность рассмотренных структур видна из подобия их дифракционных картин (рис. 10б), различие которых состоит, прежде всего, в расщеплении рефлекса (211), наблюдаемого в Li-*cI16*, на группу близких рефлексов, положение которых близко к $2k_F$. Построенные ЗБ для Rb-III и Cs-III с плоскостями, отвечающими этим рефлексам, имеют вид, подобный ЗБ для Li-*cI16*, как показано на рис. 10в. Проведенное рассмотрение позволяет считать механизм Юм-Розери основной причиной образования сложных фаз Rb-*oC52* и Cs-*oC84* также, как и Li-*cI16*.

Интересно сопоставить образование сложных фаз Rb-III и Cs-III с изменением электросопротивления этих металлов [70]. В обоих случаях — при 4,2 ГПа для Cs-III и при 14 ГПа для Rb-III — наблюдается скачкообразное

возрастание электросопротивления (рис. 11а). Здесь нужно отметить структурное родство фаз Rb-*oC52* и Cs-*oC84* с фазой Ga-*oC104*, имеющей ту же пространственную группу $C222_1$ и сходный механизм образования сложной сверхячейки [52]. Выше отмечалось, что при переходе в фазу Ga-*oC104* сопротивление скачком возрастает по сравнению с фазой Ga-ГЦТ [56]. Можно предполагать, что при образовании фаз типа Юм-Розери происходит понижение плотности электронных состояний на уровне Ферми и сокращение участков поверхности Ферми, что приводит к уменьшению числа электронов, участвующих в проводимости. Возрастание электросопротивления при усилении эффектов Юм-Розери отмечалось выше для случая гамма-латуни.

4.2.2. Структуры *tI4* и *oC16* для Rb и Cs. Для рубидия и цезия после структурно-родственных фаз *oC52* и *oC84* при более сильном сжатии наблюдается образование фаз с одинаковой структурой *tI4* [71, 72]. Для рубидия между фазами Rb-III (*oC52*) и Rb-V (*tI4*) в интервале давлений 17–20 ГПа возникает еще одна фаза Rb-IV со структурой host-guest [10], которая будет обсуждаться ниже вместе с аналогичными структурами в ШЗМ.

Характерно, что образование фазы *tI4* в Rb и Cs связано с падением электросопротивления, как представлено на рис. 11а, в отличие от подъема сопротивления в фазах *oC52* и *oC84*. Это свидетельствует о существенном различии электронного состояния в этих фазах.

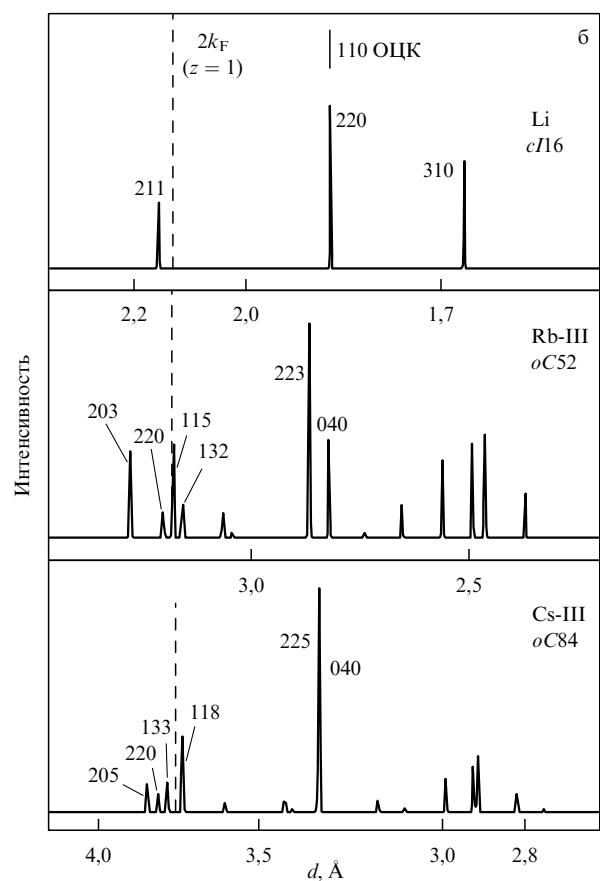
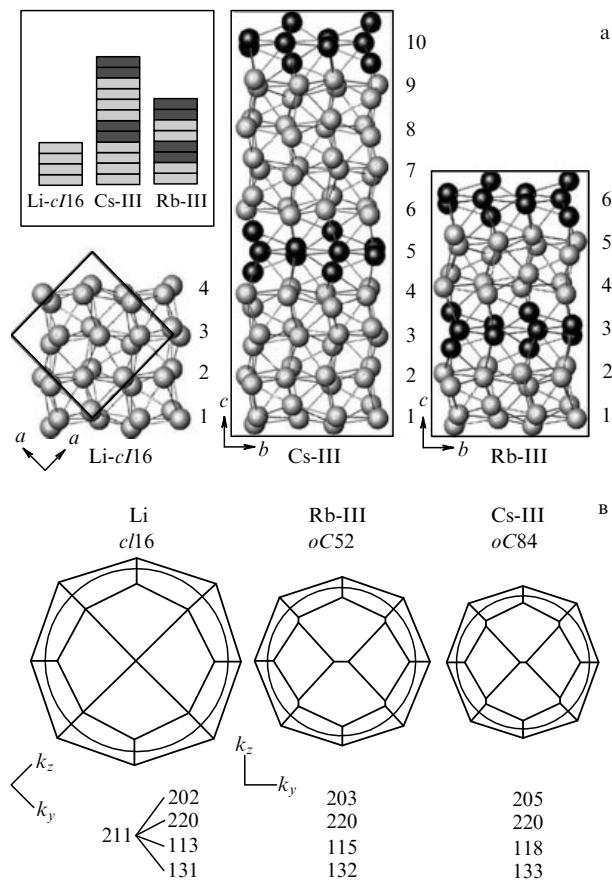


Рис. 10. Структуры Li-*cI16*, Cs-*oC84* и Rb-*oC52*. (а) Представление структур в виде сверхструктур к ОЦК. На вставке показаны упаковки одинаковых слоев из 8 атомов (серый цвет) и из 10 атомов (черный цвет). (б) Дифракционные картины фаз (шкала межплоскостных расстояний d дана в логарифмическом масштабе); показано положение $2k_F$ для $z = 1$. (в) Зоны Бриллюэна с плоскостями, отвечающими структурным рефлексам вблизи $2k_F$ (из работ [59, 60]).

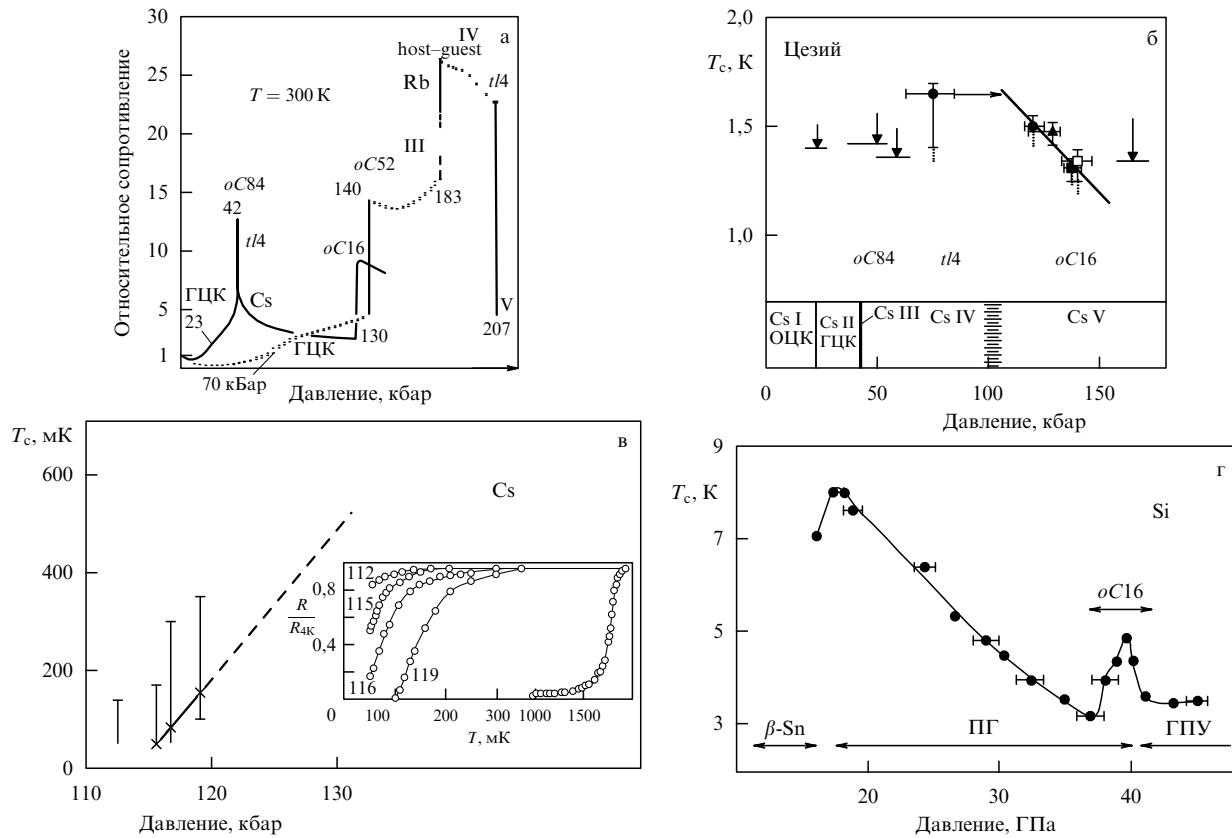


Рис. 11. (а) Электросопротивление Rb и Cs при высоком давлении (из работы [70]), цифрами указаны давления в кбар; возрастание сопротивления при переходе в сложные фазы Cs-*oC*84 и Rb-*oC*52, а также при переходе в Rb-IV (host-guest); падение сопротивления Cs и Rb при переходе в фазу *t*4. (б) Сверхпроводимость Cs при 12–14 ГПа: $T_c = 1,3\text{--}1,5$ К для фазы Cs-V-*oC*16, на разгрузке фаза сохраняется с $T_c = 1,65$ К при 7,5 ГПа (из работы [77]). (в) Сверхпроводимость Cs с $T_c = 0,1\text{--}0,3$ К в фазе Cs-IV-*t*4 при 11–12 ГПа; на вставке указаны давления в кбар (из работы [78]). (г) Зависимость T_c от давления для кремния (из работы [79]): после минимума $T_c = 3,3$ К при 37 ГПа наблюдается подъем до 4,9 К при 40 ГПа в фазе *oC*16 с последующим спадом в ГПУ фазе.

Тетрагональная фаза *t*4 имеет пространственную группу $I4_1/AMD$, как у β -Sn, но другое отношение $c/a = 3,73$ (вместо $\sim 0,54$ у β -Sn). Координационное число для фазы *t*4 равно 4 + 4 (т.е. происходит уменьшение КЧ по сравнению с КЧ = 12 в ГЦК структуре и КЧ $\approx 10\text{--}11$ в фазах *oC*52 и *oC*84). При таком уменьшении координационного числа понижается плотность упаковки структуры η (отношение объема атомов в ячейке к объему ячейки), что возможно при значительном уменьшении атомного радиуса при структурном превращении. Следует учесть также изменение атомного объема при переходе, которое составляет для цезия $\Delta V(\text{II} \rightarrow \text{III}) = 6,4\%$ и $\Delta V(\text{III} \rightarrow \text{IV}) = 6,1\%$ [4]. Принимая плотность упаковки для *t*4 равной $\eta = 0,56$ (при оценке радиуса атома из кратчайшего расстояния в структуре, равного периоду a) и учитывая $\Delta V(\text{II} \rightarrow \text{IV}) = 12\%$, можно оценить изменение атомного радиуса R в структуре *t*4 по сравнению с ГЦК ($\eta = 0,74$):

$$\frac{R_{\text{ГЦК}}}{R_{t4}} = \left(\frac{\eta_{\text{ГЦК}}}{0,88\eta_{t4}} \right)^{1/3} = 1,14.$$

Это соответствует уменьшению атомного радиуса для Cs при переходах II–III–IV на $\sim 14\%$. Некоторое уменьшение атомного радиуса при переходе II–III следует отнести за счет s–d перехода, однако превращение в фазу *t*4 со значительным понижением R , плотности упаковки и координационного числа тре-

бует рассмотрения другого механизма, обсуждаемого далее.

Следующей фазой для Cs и Rb в цепочке превращений под давлением является также общая фаза со структурой *oC*16-*Cmca* [1, 73]. Этот тип структуры был установлен впервые для Cs-V. Удивительным оказалось обнаружение подобной структуры в элементах IV группы Si и Ge [2, 74]. Предположение о возможности этой структуры в бинарных сплавах Bi–In и Bi–Pb позволило также расшифровать дифракционные данные для фаз высокого давления в них [75]. В эквиатомном сплаве BiSn получена под давлением фаза со структурой *oC*16-*Cmca*, для которой установлено упорядоченное расположение атомов Bi и Sn по позициям 8d и 8f, соответственно [76]. Для фазы Bi-IV (3,9 ГПа, 503 К) также получено решение на основе структуры *oC*16-*Cmca* [75].

Таким образом, структура *oC*16 является характерной для фаз высокого давления поливалентных металлов — элементов IV и V групп и сплавов на основе Bi. Применение концепции СФ–ЗБ и построение зоны Бриллюэна для сильных рефлексов вблизи $2k_F$ указывает на стабилизацию этой структуры по механизму Юм–Розери (рис. 12). Важно отметить, что зона Бриллюэна, построенная для первых сильных дифракционных пиков, имеет вид симметричного полиэдра с почти правильными гексагональными сечениями в нескольких направлениях. Это обстоятельство существенно для минимизации электростатического вклада и находит

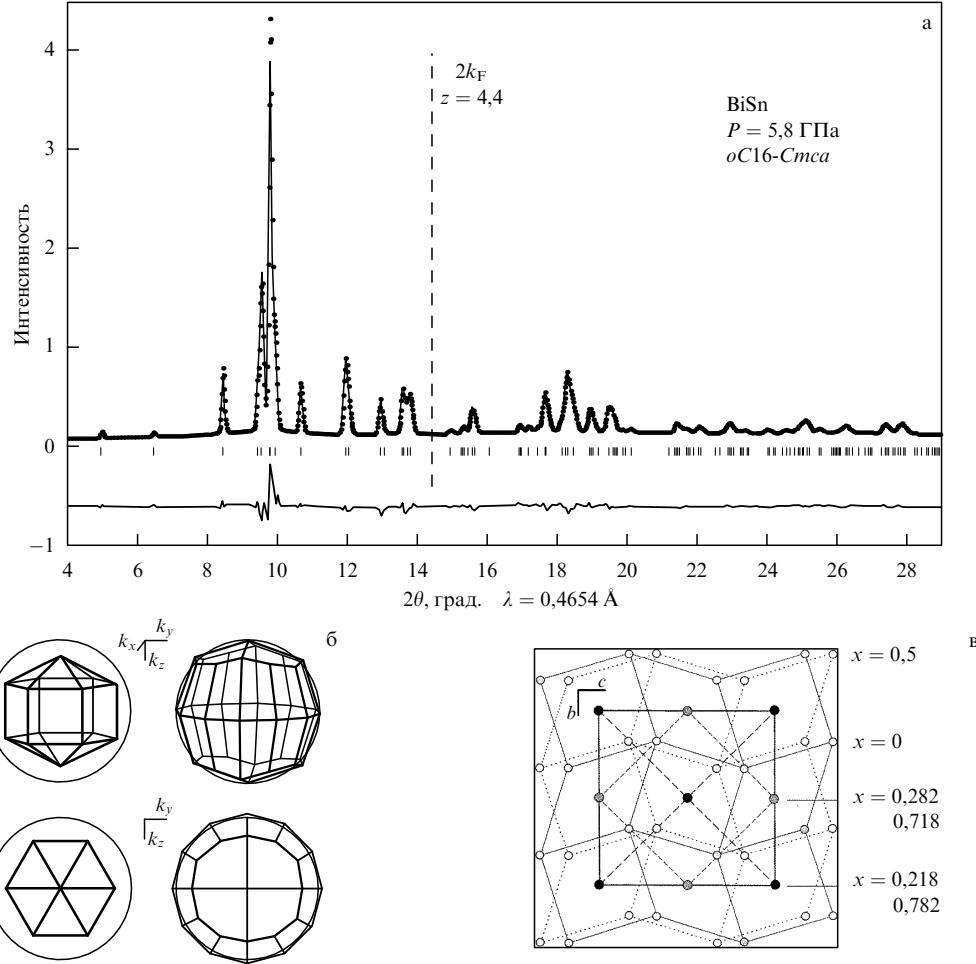


Рис. 12. Структура *oC16-Cmca* в сплаве BiSn (из работы [76]). (а) Дифракционная картина фазы BiSn *oC16* при давлении 5,8 ГПа; штриховой линией отмечено положение $2k_F$ для $z = 4,4$. (б) Зоны Бриллюэна: справа — для плоскостей, соответствующих первым сильным структурным рефлексам (112), (202), (220) и (400); слева — для плоскостей (113), (131), (421) и (511), лежащих вблизи $2k_F$; объем зоны Бриллюэна вмещает 4,3 электронных состояния. (в) Положение атомов в структуре *oC16*; показана проекция вдоль [100]; атомы в позиции 8f для $x = 0$ и 0,5 образуют сетки 3^2434 , атомы в позиции 8d образуют квадратные сетки для $x = 1/2 - x$ ($x = 0,218$). Для фазы BiSn получено упорядоченное положение атомов Sn в позициях 8f и Ві в позициях 8d.

свое отражение в специальном значении отношений $b \approx c \approx a/\sqrt{3}$ для всех обнаруженных к настоящему времени фаз со структурой *oC16-Cmca*.

Образование в щелочных металлах Cs и Rb фаз с типичной для поливалентных металлов структурой *oC16* может привести к постановке вопроса о числе свободных электронов в зоне проводимости в этих фазах ЩМ или, другими словами, о возможности перекрытия валентной зоны и электронных уровней остова. Объемное сжатие Rb и Cs при переходе в эти фазы составляет 0,2 и 0,25, соответственно. Можно предположить, что уже в фазе *tI4* в связи с обсуждаемым выше понижением компактности упаковки для этой структуры и уменьшением атомного радиуса начинается соответствующее перекрытие валентной зоны и уровней остова. Падение электросопротивления в фазе *tI4* для Cs и Rb при таком допущении может быть связано с увеличением числа электронов в зоне проводимости за счет притока электронов из внутренних орбиталей остова. Возможность гибридизации sp- и d-орбиталей при уменьшении объема вследствие понижения d-уровней и повышения внутренних p-уровней рассмотрена в работе [69] (рис. 9). Согласно теоретиче-

ским расчетам, подобное перекрытие электронов остова и валентной зоны осуществляется при гораздо более сильном сжатии.

Завершая обсуждение тяжелых ЩМ, следует отметить обнаружение сверхпроводимости в Cs под давлением [77, 78]. Cs становится сверхпроводящим в фазе *tI4* с $T_c = 0,1 - 0,3$ К при 11–12 ГПа. Скачкообразное повышение T_c до 1,3 К при 13–14 ГПа соответствует переходу в фазу *oC16*, а на разгрузке для этой фазы получено $T_c = 1,65$ К при 7,5 ГПа (рис. 11б). Для сравнения следует отметить значительное возрастание T_c для кремния в ходе повышения давления в области стабильности фазы *oC16* [79] (рис. 11г). Высокие значения T_c характерны для фаз *oC16* в сплавах висмута. В сплаве BiSn получено значение $T_c = 7,4$ К при 3 ГПа после отжига при 363 К [80]. В сплавах Ві с In и Pb промежуточные фазы высокого давления, структура которых определена недавно в работе [75] как *oC16*, также были получены высокие значения T_c от 7,5 до 8,7 К [81, 82]. Отметим для Cs и Si связь повышения T_c и усиления эффектов Юм-Розери в фазе *oC16*.

Здесь не обсуждаются превращения под давлением в калий, для которого установлены переходы ОЦК –

ГЦК – сложная фаза типа host – guest. Последняя подобна фазе Rb-IV [16], рассматриваемой ниже вместе с аналогичными фазами в щелочно-земельных металлах.

5. Щелочно-земельные металлы при высоком давлении

При нормальном давлении легкие ЩЗМ Ca и Sr имеют ГЦК структуру и переходят при сжатии в ОЦК, а тяжелый ЩЗМ Ba имеет структуру ОЦК уже при нормальном давлении. Превращение ГЦК – ОЦК связывается обычно с s – d переходом, который прогрессирует при следовании вдоль группы и происходит для более тяжелых ЩЗМ при более низком давлении, а для Ba осуществляется уже при атмосферном давлении.

Следующий переход для Ca и Sr происходит при сжатии до 0,43–0,44 от исходного объема V_0 в структуры с понижением плотности упаковки и координационного числа. Кальций переходит при $P = 32$ ГПа в простую кубическую (ПК) структуру с координационным числом 6 [83]. Эта фаза устойчива в широком диапазоне давлений до 113 ГПа и переходит в сложную структуру, которая еще не определена [84].

Для Sr следующая после ОЦК фаза имеет структуру β -Sn в интервале давлений 26–35 ГПа, а при $P = 35$ –49 ГПа в Sr наблюдается сложная моноклининная фаза, $mI12$, которая рассматривается как сверхструктура к ячейке β -Sn с утроенным объемом ячейки [85, 86]. При давлении выше 50 ГПа возникает фаза Sr-V с host – guest структурой, устойчивая до высоких давлений (< 117 ГПа) [7]. Эту структуру имеет фаза Ba-IV в интервале давлений 12–45 ГПа [6]. Установленные недавно структуры фаз ЩЗМ анализируются ниже подробно и сопоставляются с электрофизическими свойствами этих фаз.

5.1. Простая кубическая структура в кальции и фаза β -Sn в стронции

Плотность упаковки ПК структуры составляет 0,52 и является более низкой по сравнению с 0,62 для ОЦК. Переход ОЦК – ПК связан со значительным уменьшением атомного радиуса R , рассчитываемого из контакта атомов в структуре. Учитывая скачок объема $\Delta V(\text{ОЦК} - \text{ПК}) = -8\%$ при 32 ГПа, можно оценить отношение атомного радиуса для Ca в этих структурах:

$$\frac{R_{\text{ОЦК}}}{R_{\text{ПК}}} = \left(\frac{\eta_{\text{ОЦК}}}{0,92\eta_{\text{ПК}}} \right)^{1/3} = 1,12.$$

Уменьшение радиуса для Ca на 12% при переходе ОЦК – ПК соответствует по величине уменьшению радиуса для Cs при переходе ГЦК – $tI4$, как было рассмотрено выше.

Структура ПК реализуется под давлением в элементах V группы — фосфоре и мышьяке. Структура ПК в фосфоре существует при давлении 10–110 ГПа, в этой структуре фосфор является сверхпроводником с $T_c = 9,5$ К при 35 ГПа [87]. ПК мышьяк устойчив в интервале давлений 25–48 ГПа и проявляет сверхпроводящие свойства с T_c до 2,5 К [88]. Кальций также становится сверхпроводником в ПК фазе с $T_c = \sim 5$ –7 К (рис. 13). Критическая температура кальция растет до 15 К при 150 ГПа [89], но эти высокие значения T_c для Ca достигаются в фазе со сложной, еще неустановленной структурой.

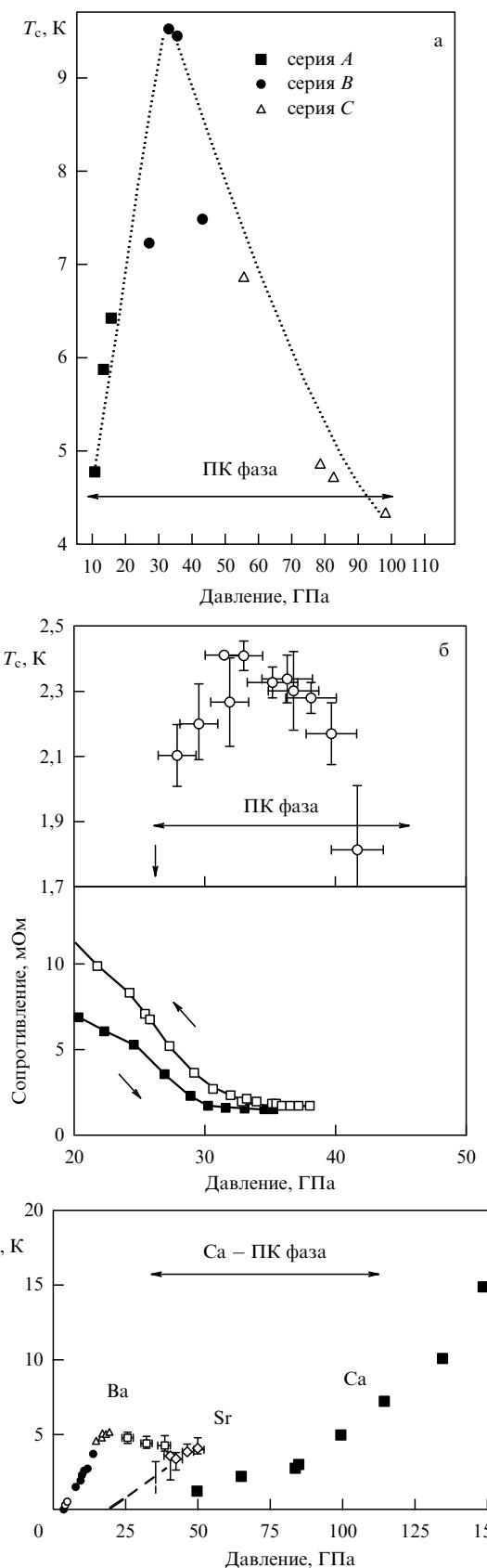


Рис. 13. Сверхпроводимость элементов в фазах с простой кубической (ПК) структурой (из работ [87–89]): (а) фосфор; (б) мышьяк; (в) кальций (в сравнении с Ba и Sr).

Применение модели СФ – ЗБ для ПК – Ca показывает, что эта структура невыгодна при $z = 2$. Можно было бы

попытаться объяснить стабильность ПК-фазы Ca в рамках этой модели в предположении, что z принимает значение между 3 и 4. Для такого значения z в связи с

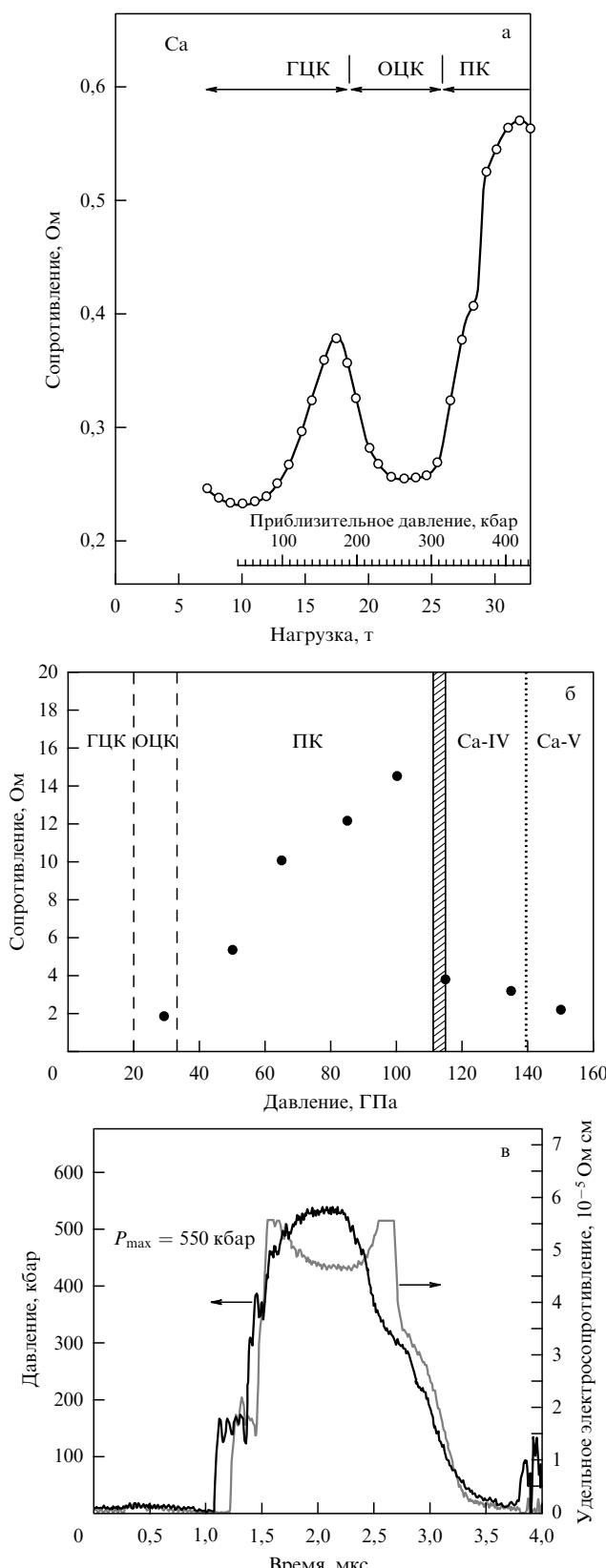


Рис. 14. Электросопротивление Ca при высоком давлении: (а, б) статическое нагружение (из работ [90]); (в) динамическое нагружение (из работы [91]).

эффектами Юм-Розери возможен рост электросопротивления, подобный тому, который наблюдался экспериментально при статическом сжатии [90] и при сжатии взрывом [91] (рис. 14). Обсуждать такую возможность, как и в случае ЦМ, можно лишь при учете перекрытия валентной зоны с электронными состояниями остова. Однако для Ca, как и для Cs, в теоретических работах показано, что перекрытие валентных и внутренних электронных орбиталей возникает при гораздо более высоких сжатиях, а особенности структуры и электрофизических свойств Ca под давлением, включая как упомянутый рост электросопротивления, так и последующее его падение [91] (рис. 14б), объясняются перекрытием внешних электронных уровней s-d- или sp-d-типа (см., например, [69, 18]).

В Sr сверхпроводимость появляется в фазе β -Sn и растет в следующей фазе — искаженной β -Sn — до 4 K [92]. Еще более высокое значение T_c до 7 K получено для Sr-V в фазе host-guest, обсуждаемой ниже.

5.2. Фаза host-guest

в тяжелых щелочно-земельных металлах

Это было непредсказуемое открытие — установление в Ba-IV несоразмерной фазы (host-guest) — первой несоразмерной фазы в элементе, о которой было представлено сообщение на XVIII Международном кристаллографическом конгрессе в Глазго в 1999 г. группой исследователей из Эдинбурга под руководством Р. Нельмса [6]. Подобная фаза найдена также для Sr-V [7]. Это стало возможным с развитием методики исследований монокристаллических объектов при высоких давлениях. При обсуждении этого результата автором статьи было высказано предположение о возможности подобной структуры в фазе Bi-III, для которой ранее была предложена моноклинная структура, но характер расположения атомов имел сходство с host-guest структурой Ba-IV. Действительно, при проведении монокристалльных исследований для Bi-III была установлена несоразмерная структура, близкая к Ba-IV, но с отличием для встроенной (guest) структуры [8]. В соответствии с правилом гомологии, подобная несоразмерная структура образуется и в других элементах V группы — Sb и As [8, 9].

Кристаллическая структура host-guest для Bi-III (рис. 15) состоит из квадратно-треугольных сеток в

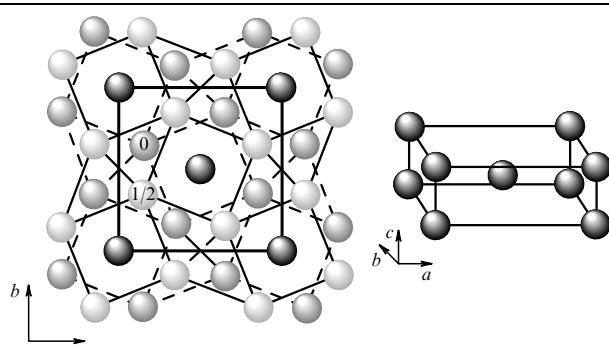


Рис. 15. Структура host-guest для Bi-III (по данным работы [8]). Слева — сетки 3²⁴³⁴ атомов host на уровнях $z = 0$ (темно-серые шары) и $z = 1/2$ (светло-серые шары) показаны сплошной и штриховой линиями, соответственно. Атомы guest показаны черным цветом. Справа — общий вид guest-подструктуры с тетрагональной объемноцентрированной ячейкой в том же масштабе.

плоскости ab , упакованных вдоль направления c таким образом, что в соседних слоях квадраты совмещены центрами, но развернуты сторонами и образуют каналы вдоль оси c , в которых размещены цепочки атомов guest. Расстояния между атомами в цепочках несоизмеримы с периодом c тетрагональной подструктуры host, и образуемая цепочками подструктура guest имеет тетрагональную ячейку с периодами a и b , как для host, но с другим периодом c . Периоды c несопоставимы: отношение c для host к c для guest равно $\sim 1,31$ для Bi-III. Цепочки guest образуют подрешетки разного типа в разных элементах, например, объемноцентрированную тетрагональную для Bi и Sb и базоцентрированную тетрагональную для Ba и Sr. Цепочки guest могут перестраиваться для одного элемента в пределах существования host-guest фазы, например, переходить из тетрагональной ячейки в моноклинную (Sb, Ba), образовывать сверхструктуры и даже "плавиться" — утрачивать взаимную корреляцию и дальний порядок в распо-

ложении, как это наблюдается для Rb-IV [11]. Это указывает на особый тип связи в цепочках guest, которая возможно имеет локализованный d-характер.

Образование близких по структуре фаз высокого давления для щелочных металлов и элементов V группы ставит вопрос о близком валентно-электронном строении элементов в этих фазах, особенностью которого является проявление d-связи в атомных цепочках. Электрофизические свойства для этих фаз также имеют общий характер поведения. Прежде всего, следует отметить характерный скачок с возрастанием сопротивления в висмуте при переходе II–III и почти равное ему по величине падение при переходе III–V из host–guest в ОЦК [93] (рис. 1а). Такой же рост сопротивления происходит у Ba при переходе из ГПУ в host–guest (рис. 1б). Можно отнести это возрастание сопротивления в несопоставимой фазе за счет образования цепочек, с участием d-связи, что приводит к уменьшению числа свободных электронов, участвующих в проводимости.

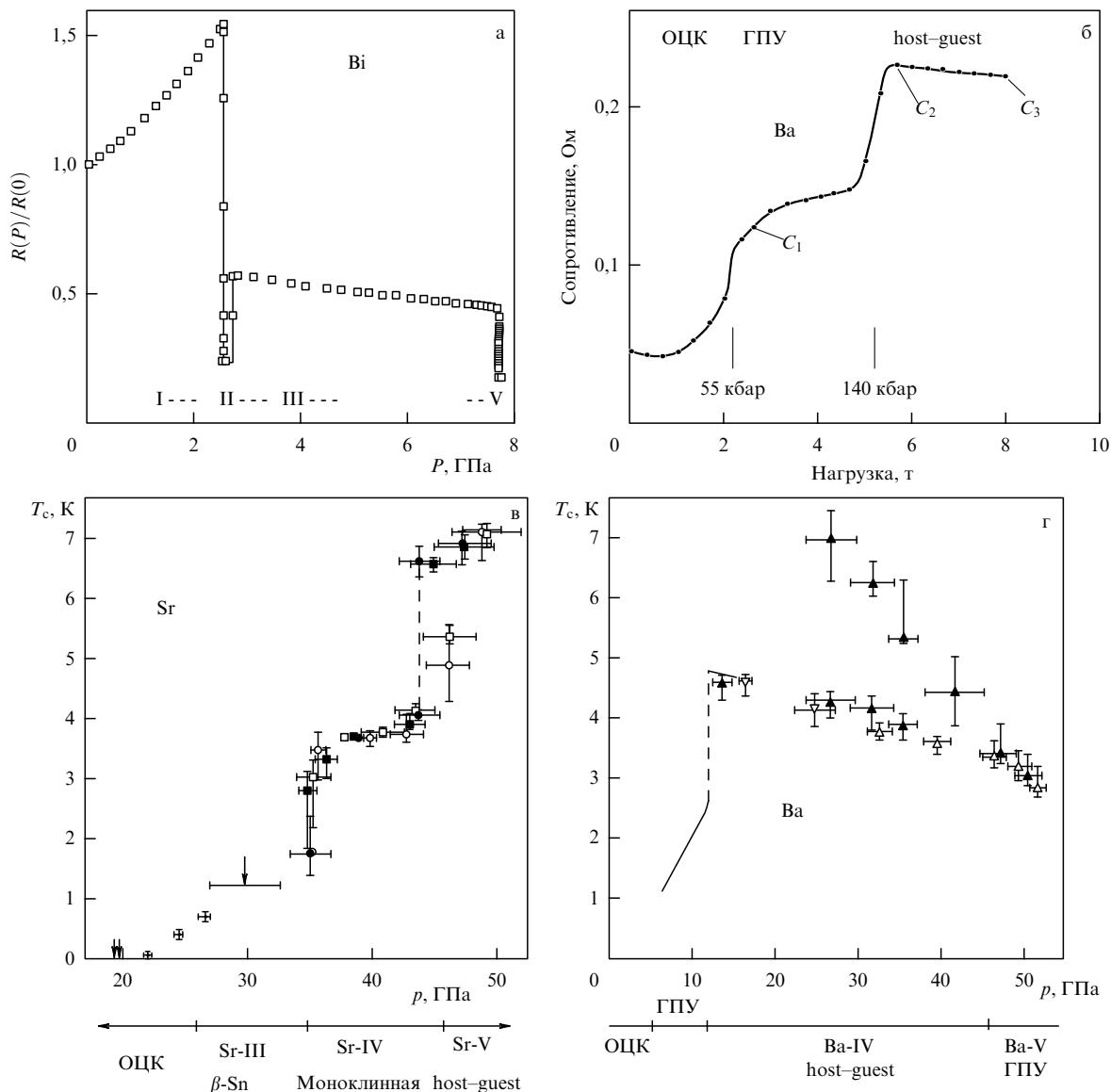


Рис. 16. (а, б) Зависимость электросопротивления от давления для Bi (из работы [93]) (а) и для Ba (из работы [96]) (б). Температура сверхпроводящего перехода для Ba в точке C_1 равна ~ 2 К, а в точке C_2 — 5 К. (в, г) Сверхпроводимость Sr (в) и Ba (г) под давлением (из работы [92]). Фаза host–guest имеет значение T_c , равное 7 К и 5 К для Sr и Ba, соответственно. Для ГПУ фазы Ba-V получено $T_c = 7$ К на разгрузке.

Несоразмерная фаза в ЩМ Rb при давлении 17–20 ГПа имеет также цепочки в подструктуре guest, хотя подструктура host имеет другую атомную конфигурацию [10], чем в Ba, Sr и элементах V группы. Именно за счет образования цепочек с d-связью следует отнести возрастание сопротивления при переходе Rb-III в Rb-IV (рис. 11а).

Образование несоразмерных фаз в Sb, Bi, Ba и Sr соответствуют относительно высокие значения T_c (для Bi-III $T_c = 7,2$ К при 2,8 ГПа [94], для Sb-II $T_c = 3,55$ К при 8,5 ГПа [95], для Ba-IV $T_c = 5$ К при 14 ГПа [96] и для Sr-V $T_c = 7$ К при 45 ГПа [92]) (рис. 16в, г).

6. Заключение

Проведенные обсуждения структурных превращений под давлением для отдельных элементов и сопоставление с изменением электрофизических свойств дают некоторую общую картину проявления различных факторов, определяющих структуру и свойства простых металлов при сжатии. Интересно проследить изменение сверхпроводящих свойств Ba в зависимости от его структурных превращений ОЦК — (5,5) ГПУ — (12) host-guest — (45) ГПУ (в скобках указано давление перехода, ГПа). Сверхпроводимость возникает уже в ОЦК фазе ($T_c = 0,06$ К при 3,7 ГПа) и растет в пределах этой фазы (0,5 К при 4,8 ГПа) [97]. Для ГПУ фазы $T_c = 1,3$ К при 5,5 ГПа, и с давлением T_c повышается до $\sim 2,7$ К. Образование фазы host-guest связано со значительным возрастанием T_c до 5 К при 14 ГПа [96]. С ростом давления T_c в этой фазе имеет пологое понижение и плавный переход до 4 К (46 ГПа), наблюдаемый для следующей фазы Ba-V (ГПУ). Последняя фаза сохраняет устойчивость при разгрузке до 25 ГПа с повышением T_c до 7 К (рис. 16г).

Анализ зависимости T_c от давления позволяет сделать некоторые выводы об изменении электронных свойств Ba в различных фазах. Можно предполагать, что в ОЦК фазе сверхпроводимость возникает и T_c возрастает вследствие усиления эффектов Юм-Розери под давлением, как это имеет место в ГЦК-литии. Более высокие значения T_c в ГПУ фазе следует отнести за счет s-d перехода и также усиления эффектов Юм-Розери. Резкое возрастание T_c при переходе в host-guest структуру, возможно, связано с дальнейшим перекрытием электронных уровней (сжатие при 12,8 ГПа составляет 0,48) и усилием d-связи. Понижение T_c с давлением является типичным для нормальных металлов. Различное поведение T_c для двух фаз Ba с одинаковой ГПУ структурой указывает на существенное различие в электронном строении этих фаз. Высокие значения T_c для Ca позволяют предположить, что сложная фаза Ca, которая образуется после ПК, может иметь характер host-guest [84]. Для этой фазы можно ожидать, в соответствии с проведенным обсуждением, перекрытия электронных валентных уровней остова и усиления d-связи.

Таким образом, характер изменения электрофизических свойств в металлах при сжатии коррелирует с кристаллической структурой и валентно-электронным состоянием образующихся фаз. Возрастание сопротивления связано с усилием эффектов Юм-Розери — повышением плотности состояний ниже уровня Ферми и понижением плотности состояний непосредственно на уровне Ферми (уменьшение свободной поверхности

Ферми). Другой эффект, приводящий к росту электросопротивления, — это уменьшение числа свободных носителей заряда за счет образования d-связи (цепочечной), т.е. за счет переходов s-d или sp-d (в элементах V группы). Эти причины обусловливают повышение плотности состояний вблизи уровня Ферми и относительно высокие T_c для фаз с host-guest структурой.

Систематика и анализ данных по структуре и свойствам ЩМ, ЩЗМ и элементов IV и V групп приводят к некоторым выводам.

1. Переход ЩМ при сжатии из ОЦК в ГЦК и затем в сложные фазы Li-*c*I16, Rb-*o*C52 и Cs-*o*C84 связан с механизмом Юм-Розери — образованием плоскостей зоны Бриллюэна вблизи поверхности Ферми, что понижает энергию электронов и, соответственно, энергию кристаллической структуры.

2. Относительная сложность фаз Rb-*o*C52 и Cs-*o*C84 по сравнению с Li-*c*I16 связана с частичным s-d переходом в тяжелых ЩМ.

3. Образование в ЩМ и ЩЗМ при значительном сжатии фаз с host-guest структурой следует отнести за счет усиления и локализации d-связей с образованием атомных цепочек.

4. Для элементов V группы возможна гибридизация валентных электронов sp-уровней и более высокого d-уровня, понижающегося с давлением, что приводит к образованию цепочечных несоразмерных структур, аналогичных структурам ЩЗМ.

Образование гибридных spd-связей при сжатии — общее явление для поливалентных элементов и проявляется под давлением в элементах VI и VII групп. Это показали совсем недавние открытия нового типа структур — несоразмерных модулированных — в элементе VII группы йоде [12] и в элементах VI группы Te, Se и S [13, 14]. Обнаруженные фазы возникают на пороге металлизации этих элементов. Модулированные структуры элементов VI группы состоят из атомных цепочек с кратчайшим межатомным расстоянием, упакованных параллельно с некоторым сдвигом в расположении цепочек, так что атомы в соседних цепочках образуют волну

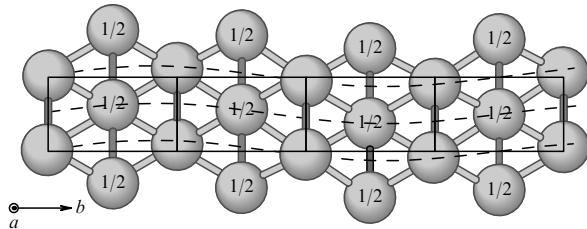


Рис. 17. Модулированная несоразмерная структура Te-III, стабильная при давлениях 4,5–29 ГПа (из работы [13]). Элементарная ячейка — моноклинная объемноцентрированная с параметрами $a = 3,918$ Å, $b = 4,733$ Å, $c = 3,061$ Å, $\beta = 113,5^\circ$ при 8,5 ГПа. На рисунке показаны 4 ячейки в проекции вдоль оси a . Атомы, центрирующие ячейки, отмечены символом "1/2". Показаны межатомные расстояния с фиксированным значением (темным цветом) и с переменной — модулированной — величиной (светлым цветом). Расстояния атомов вдоль оси c одинаковы — атомы образуют жесткие цепочки, имеющие относительное смещение вдоль оси b . Модуляционная волна показана штриховой линией. Вектор модуляции $(0, q, 0)$ имеет значение $q = 0,28$ и является несоразмерным с периодом b . Подобная структура установлена для других элементов VI группы: селена (при давлениях 28–80 ГПа) и серы (при давлениях 83–153 ГПа) (из работ [13, 14]).

модуляции, несоразмерную с периодом ячейки b , как показано на рис. 17. Можно предполагать одинаковый характер связи атомов в цепочках несоразмерных фаз элементов V и VI группы с участием d-электронов. Для элементов V группы в образовании цепочек участвует $\sim 1/4$ атомов, а для элементов VI группы в цепочки вовлечены все атомы, что указывает на большее число электронов, имеющих d-характер связи. С этим предположением согласуется обнаружение сверхпроводимости в модулированных фазах для йода и элементов VI группы с довольно высокими значениями T_c (1,2 К для йода, 4,2 К для Te, 5,8 К для Se и 10–14 К для S). Обсуждение сверхпроводящих свойств этих элементов под давлением дано в работах [14, 98].

История открытий новых структур в элементах под давлением еще продолжается и далеко не исчерпана. Элементы, расположенные в левой и правой частях Периодической таблицы и разделенные переходными металлами, обнаруживают значительное сходство между собой. Еще один пример сложного поведения под давлением — элемент Sc, расположенный в начале ряда переходных металлов. Его структура при нормальном давлении — ГПУ. Под давлением в диапазоне до 297 ГПа для Sc в настоящее время обнаружено 5 новых фаз [99], структура которых устанавливается. Можно ожидать образования структур типа host–guest с локализованной d-связью, а также структур с понижением плотности упаковки, аналогичных фазам ЩМ и ЩЗМ. Подтверждением этого является недавнее сообщение об установлении несоразмерной композитной структуры для Sc-II выше 20 ГПа [100], соответствующей обнаруженным ранее скачкообразному возрастанию сопротивления и появлению сверхпроводимости в этой фазе ($T_c = 0,35$ К при 21 ГПа) [101].

Обсуждаемые в данной работе основные факторы воздействия на структуру простых sp-металлов связаны с двумя основными вкладами в энергию кристаллического состояния — электростатическим и зонным вкладом валентных электронов. Баланс этих вкладов при сжатии металлов смещается с увеличением роли электронного вклада, что приводит к увеличению взаимодействия поверхности Ферми (близкой к сфере для простых металлов) и плоскостей зоны Бриллюэна. Фактор взаимодействия СФ–ЗБ является определяющим для структуры некоторых простых металлов и сплавов, например, для фаз Юм-Розери в сплавах Cu–Zn и для тетрагональных фаз сплавов In и Sn. Структура фаз в этих системах контролируется электронной концентрацией, и устойчивость фаз определяется взаимным соответствием СФ и ЗБ, или эффектами Юм-Розери. Экспериментальные исследования показывают, что воздействие давления для этих сплавов приводит к увеличению эффектов Юм-Розери. Сложное поведение простых металлов — ЩМ и ЩЗМ — при высоком давлении, состоящее в переходе из типично металлических, компактных и высокосимметричных структур (ГЦК, ОЦК, ГПУ) в структуры с понижением компактности упаковки и координационного числа, является проявлением изменений в электронной подсистеме и сопровождается немонотонным поведением электрофизических свойств. Структурные превращения при высоком давлении с тенденцией понижения симметрии и плотности упаковки связаны с увеличением эффектов Юм-Розери — взаимодействия сферы Ферми и зоны Бриллюэна.

Автор выражает благодарность Е.Г. Понятовскому, В.Е. Фортову и Е.Г. Максимову за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 04-02-17343.

Список литературы

1. Schwarz U et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 2711 (1998)
2. Hanfland M et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 1197 (1999)
3. Hanfland M et al. *Nature* **408** 174 (2000)
4. McMahon M I, Nelmes R J, Rekhi S *Phys. Rev. Lett.* **87** 255502 (2001)
5. Nelmes R J et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 155503 (2002)
6. Nelmes R J et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 4081 (1999)
7. McMahon M I et al. *Phys. Rev. B* **61** 3135 (2000)
8. McMahon M I, Degtyareva O, Nelmes R J *Phys. Rev. Lett.* **85** 4896 (2000)
9. Degtyareva O, McMahon M I, Nelmes R J *High Press. Res.* **24** 319 (2004)
10. McMahon M I, Rekhi S, Nelmes R J *Phys. Rev. Lett.* **87** 055501 (2001)
11. McMahon M I, Nelmes R J *Phys. Rev. Lett.* **93** 055501 (2004)
12. Takemura K et al. *Nature* **423** 971 (2003)
13. Hejny C, McMahon M I *Phys. Rev. Lett.* **91** 215502 (2003)
14. Degtyareva O et al. *Phys. Rev. B* **71** 214104 (2005)
15. Колобянина Т Н УФН **172** 1361 (2002)
16. Syassen K, "Simple metals at high pressure", in *High Pressure Phenomena, Varenna, Italy, July 3–13, 2001* (Proc. of the Intern. School of Physics "Enrico Fermi", Course 147, Eds R J Hemley et al.) (Amsterdam: IOS Press, 2002) p. 251
17. Schwarz U Z. *Kristallogr.* **219** 376 (2004)
18. Максимов Е Г, Магнитская М В, Фортов В Е УФН **175** 793 (2005)
19. Ашкрофт Н, Мермин Н *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1979)
20. Киттель Ч *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978)
21. Харрисон У *Псевдоволновые потенциалы в теории металлов* (М.: Мир, 1968)
22. Хейне В, Коэн М, Уэйр Д *Теория псевдоволновых потенциалов* (М.: Мир, 1973)]
23. Hume-Rothery W J. *Inst. Met.* **35** 319 (1926)
24. Mott N F, Jones H *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Oxford: The Clarendon Press, 1936)
25. Pearson W B *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals* Vol. 2 (New York: Pergamon Press, 1967)
26. Degtyareva V F et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 7955 (2005)
27. Mountford K R, Rayne J A *Phys. Rev. B* **27** 3263 (1983)
28. Bain E C *Trans. AIME* **70** 25 (1924)
29. Donohue J *The Structure of the Elements* (New York: Wiley, 1974)
30. Young D A *Phase Diagrams of the Elements* (Berkeley: Univ. of California Press, 1991)
31. Alippi P, Marcus P M, Scheffler M *Phys. Rev. Lett.* **78** 3892 (1997); Marcus P M, Alippi P *Phys. Rev. B* **57** 1971 (1998)
32. Верещагин Л Ф, Кабалкина С С, Троицкая З В ДАН СССР **158** 1061 (1964)
33. Takemura K *Phys. Rev. B* **44** 545 (1991); Takemura K, Fujihisa H *Phys. Rev. B* **47** 8465 (1993)
34. Takemura K, Kobayashi K, Arai M *Phys. Rev. B* **58** 2482 (1998)
35. Simak S I et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 142 (2000)
36. Хансен М, Андреко К *Структуры двойных сплавов* (М.: Металлургиздат, 1962)
37. Pearson W B *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals* Vol. 1 (New York: Pergamon Press, 1958)
38. Свечкарев И В ЖЭТФ **47** 960 (1964)
39. Degtyareva O et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 7295 (2001)
40. Degtyareva V F et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 1635 (2003)
41. Olijnyk H, Holzapfel W B J. *Phys. Colloq. (Paris)* **45** C8-153 (1984)
42. Cheong B H, Chang K J *Phys. Rev. B* **44** 4103 (1991)
43. Degtyareva V F, Winzenick M, Holzapfel W B *Phys. Rev. B* **57** 4975 (1998)
44. Degtyareva V F et al. *Phys. Rev. B* **59** 6058 (1999)
45. Degtyareva V F et al. *Phys. Rev. B* **61** 5823 (2000)
46. Degtyareva O, Degtyareva V F *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 407 (2002)

47. Benedict U et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **29** 287 (1982); Haire R G et al. *Phys. Rev. B* **67** 134101 (2003)
48. Endo S, Sasaki H, Mitsui T *J. Phys. Soc. Jpn.* **42** 882 (1977); Olsen J S et al. *Physica B+C* **133** 129 (1985); McMahon M I, Nelmes R J *Phys. Rev. Lett.* **78** 3884 (1997)
49. Vohra Y K et al. *J. Appl. Phys.* **85** 2451 (1999)
50. Vohra Y K, Akella J *Phys. Rev. Lett.* **67** 3563 (1991)
51. Benedict U *J. Alloys Comp.* **223** 216 (1995); Shirotani I et al. *Physica B* **334** 167 (2003)
52. Degtyareva O et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 205502 (2004)
53. Mailhiot C, Grant J B, McMahon A K *Phys. Rev. B* **42** 9033 (1990); Bose S K, Kato T, Jepsen O *Phys. Rev. B* **72** 184509 (2005)
54. Eremets M I et al. *Science* **293** 272 (2001)
55. Тонков Е Ю *Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении* (М.: Наука, 1979)
56. Jayaraman A et al. *J. Phys. Chem. Solids* **24** 7 (1963)
57. Tonkov E Yu, Ponyatovsky E G *Phase Transformations of Elements Under High Pressure* (Advances in Metallic Alloys, Vol. 4) (Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2005)
58. Neaton J B, Ashcroft N W *Nature* **400** 141 (1999)
59. Degtyareva V F *High Press. Res.* **23** 253 (2003)
60. Degtyareva V F, in *High-Pressure Crystallography* (NATO Sci. Series, Ser. II, Vol. 140, Eds A Katrusiak and P McMillan) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2004) p. 447
61. Shimizu K et al. *Nature* **419** 597 (2002)
62. Struzhkin V V et al. *Science* **298** 1213 (2002)
63. Deemyad S, Schilling J S *Phys. Rev. Lett.* **91** 167001 (2003)
64. Lin T H, Dunn K J *Phys. Rev. B* **33** 807 (1986)
65. Fortov V E et al. *Письма в ЖЭТФ* **74** 418 (2001)
66. Rodriguez-Prieto A, Bergara A, cond-mat/0505619; Profeta et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 047003 (2006); Kasinathan D et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 047004 (2006)
67. Hanfland M et al., ESRF Annual Report HS-1839 (2002)
68. Gregoryanz E et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 185502 (2005)
69. Ross M, McMahon A K *Phys. Rev. B* **26** 4088 (1982)
70. Wittig J, in *High Pressure in Science and Technology: Proc. of the IX AIRAPT Intern. Conf., Albany, New York, USA, July 24–29, 1983* (Materials Research Soc. Symp. Proc., Vol. 22, Eds C Homan, R K MacCrone, E Whalley) (New York: North-Holland, 1984) p. 17
71. Takemura K, Minomura S, Shimomura O *Phys. Rev. Lett.* **49** 1772 (1982)
72. Olijnyk H, Holzapfel W B *Phys. Lett. A* **99** 381 (1983)
73. Schwarz U et al. *Solid State Commun.* **112** 319 (1999)
74. Takemura K et al. *Phys. Rev. B* **62** R10603 (2000)
75. Degtyareva V F *Phys. Rev. B* **62** 9 (2000)
76. Degtyareva V F, Degtyareva O, Allan D R *Phys. Rev. B* **67** 212105 (2003)
77. Wittig J *Phys. Rev. Lett.* **24** 812 (1970)
78. Ullrich K, Berichte Kernforschungsanlage Jülich JUEL-1634 (1980) p. 1
79. Erskine D et al. *Phys. Rev. Lett.* **57** 2741 (1986)
80. Рабинькин А Г, Лаухин В Н *ЖЭТФ* **61** 642 (1971)
81. Лаухин В Н *ФТТ* **16** 2765 (1974)
82. Лаухин В Н, Матющенко В К, Рабинькин А Г *ФТТ* **16** 276 (1974)
83. Olijnyk H, Holzapfel W B *Phys. Lett. A* **100** 191 (1984)
84. McMahon M I et al., ESRF Annual Report HS-2303 (2003)
85. Allan D R et al. *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7** 236 (1998)
86. Bovornratanarak T et al. *Phys. Rev. B* (2006) (in press)
87. Karuzawa M, Ishizuka M, Endo S *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 10759 (2002)
88. Chen A L et al. *Phys. Rev. B* **46** 5523 (1992)
89. Okada S et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1924 (1996)
90. Dunn K J, Bundy F P *Phys. Rev. B* **24** 1643 (1981); Yabuchi T et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 2391 (2005)
91. Фортов В Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **79** 425 (2004)
92. Bireckoven B, Wittig J, in *High Pressure in Science and Technology: Proc. of the XI AIRAPT Intern. Conf., Kiev, USSR, 12–17 July 1987* (Kiev: Naukova Dumka, 1989) p. 14
93. Andersson G, Sundqvist B, Bäckström G *J. Appl. Phys.* **65** 3943 (1989)
94. Брандт Н В, Гинзбург Н И *ЖЭТФ* **39** 1554 (1960)
95. Wittig J *J. Phys. Chem. Solids* **30** 1407 (1969)
96. Wittig J, Matthias B T *Phys. Rev. Lett.* **22** 634 (1969)
97. Probst C, Wittig J *Phys. Rev. Lett.* **39** 1161 (1977)
98. Shimizu K, Amaya K, Suzuki N *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 1345 (2005)
99. Akahama Y, Fujihisa H, Kawamura H *Phys. Rev. Lett.* **94** 195503 (2005)
100. Fujihisa H et al. *Phys. Rev. B* **72** 132103 (2005)
101. Wittig J et al. *Phys. Rev. Lett.* **42** 469 (1979)

Simple metals at high pressures: the Fermi sphere – Brillouin zone interaction model

V.F. Degtyareva

*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (7-496) 993-2755. Fax (7-496) 524-9701
E-mail: degtyar@issp.ac.ru*

High-pressure structural transformations are analyzed for simple *sp*-elements and some binary alloys. The crystal structure stability of these metals depends on the Fermi surface – Brillouin zone interaction. An increase in this interaction with increasing pressure results in transitions to less symmetric, less densely packed structures. A structural similarity is shown between the high-pressure phases for alkali and alkali-earth metals and for polyvalent group IV and V elements. Correlation between the behavior under compression of the structure and physical properties (resistivity and superconductivity) of these metals is discussed in terms of the Fermi sphere – Brillouin zone interaction model.

PACS numbers: 61.50.Ks, 61.66.Bi, **62.50.+p**

Bibliography — 101 references

Received 17 February 2005, revised 25 October 2005

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **176** (4) 383–402 (2006)

Physics – Uspekhi **49** (4) (2006)