

**Рис.** 11. Изменение численного состава научных сотрудников и количества публикаций в ИФВД РАН.

помимо самой физики есть достаточно прозрачные перспективы для применения.

В настоящее время в тематике Института наметилась тенденция увеличения доли фундаментальных исследований. Хотя материаловедение при высоких давлениях и создание аппаратуры высокого давления остаются одними из основных научных направлений ИФВД РАН, акцент в проводимых в Институте исследованиях смещается в сторону фундаментальных проблем физики конденсированного состояния, включая фазовые переходы при высоких давлениях, квантовые критические явления и сильно коррелированные электронные системы, термодинамику и кинетику фазовых переходов в неупорядоченных системах, физику наноразмерных форм углерода.

К сожалению, Институт не свободен от общих для академических институтов проблем. За последние 15 лет численный состав Института сократился более чем в 3 раза. На рисунке 11 представлена динамика изменения численного состава научных сотрудников Института, общего числа публикаций, а также числа публикаций в год на одного сотрудника с течением времени. Определенный оптимизм вызывает тот факт, что, как видно из рисунка, число публикаций на одного сотрудника заметно возросло. Очень мало научной молодежи несмотря на наличие базовой кафедры Московского физико-технического института "Физика конденсированного состояния вещества в экстремальных условиях", академической аспирантуры, сотрудничества с Московским институтом стали и сплавов, физическим и химическим факультетами МГУ им. М.В. Ломоносова, приток научной молодежи оставляет желать лучшего.

> PACS numbers: 01.65. + g, 07.35. + k, 64.70.Kb DOI: 10.3367/UFNr.0178.200810i.1099

# Аппараты высокого давления большого объема для физических исследований

### Л.Г. Хвостанцев, В.Н. Слесарев

В докладе кратко описан отечественный путь развития техники высоких давлений (выше 5 ГПа) в больших объемах для физических исследований. Приведены технические характеристики созданных камер высоких давлений "тороид" и "чечевица" и показаны их экспериментальные возможности для изучения структуры и свойств вещества в конденсированном состоянии. Дан ряд примеров исследований твердых и жидких тел разными методами с применением этих камер. Отмечено эффективное использование камер "чечевица" и "тороид" в промышленности для синтеза сверхтвердых материалов.

Физика высоких давлений занимается изучением большой совокупности явлений в конденсированных средах в условиях сильного сжатия. С увеличением плотности твердых и жидких тел изменяются их физические свойства, кристаллическая и электронная структура, взаимное расположение атомов. Изучение этих явлений, в особенности в сочетании с низкими и высокими температурами, магнитными полями, дает ценные сведения для дальнейшего развития представлений о строении вещества в конденсированном состоянии. С другой стороны, они важны для решения главной проблемы материаловедения — получения новых материалов с уникальными свойствами. Последнее, в основном, связано с синтезом фаз высокого давления, образующихся в результате необратимых полиморфных превращений.

Круг изучаемых явлений определяется возможностями техники высоких давлений. Камеры высоких давлений характеризуются диапазоном рабочих давлений и температур, величиной рабочего объема. Большие объемы необходимы для получения более полной и достоверной информации, так как в большом объеме камеры могут быть созданы однородные поля давлений и температур, размещены исследуемые образцы необходимых размеров, различные датчики, в том числе давления и температуры, нагреватели, термоизоляция, катушки для магнитных полей.

Для достижения высоких давлений в тысячи и десятки тысяч атмосфер с начала XX века исследователи использовали два типа камер высокого давления: поршеньцилиндр и наковальни Бриджмена (рис. 1) [1, 2]. В обоих типах аппаратуры давление создается за счет уменьшения объема сжимаемого вещества. В камере поршень цилиндр сжатие вещества может быть сколь угодно большим. Получение максимальных давлений ограничивается прочностью конструкционных материалов. Аппараты такого типа позволяют проводить исследования в больших объемах  $\sim 1 - 100$  см<sup>3</sup> и более при давлениях, не превышающих, как правило, ~ 3-5 ГПа. В наковальнях Бриджмен использовал предложенный им принцип сжимаемого уплотнения, заключающийся в том, что тонкая прокладка, помещенная в зазор между сближающимися частями аппарата, может удерживать высокое давление в рабочем объеме. Поскольку прокладка (сжимаемое уплотнение) неизбежно имеет малую толщину, то в данной камере объем сжимаемого вещества незначителен. Наковальни, изготовленные из твердого сплава, позволяют легко достичь уровня давлений ~ 10 ГПа и выше, однако в очень малых объемах  $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$  см<sup>3</sup> при толщине образца  $\sim 0,1$  мм.

Проблемы физики, геофизики и материаловедения, из которых самой важной была задача синтеза искусственных алмазов, требовали разработки камер большого объема (0,1 см<sup>3</sup> и более), способных выдерживать в течение длительного времени высокие давления (> 5 ГПа) и высокие температуры (> 1500 °C). Эти



**Рис. 1.** Основные типы зарубежных камер высокого давления: (а) цилиндр – поршень, (б) наковальни Бриджмена, (в) белт, (г) многопуансонная камера.

задачи решались разными путями, что привело в итоге к появлению множества аппаратов различных конструкций, сочетающих в себе в разных соотношениях идеи, заложенные в исходных вариантах — наковальнях и аппарате цилиндр – поршень.

На Западе было создано два основных типа аппаратов: камера "белт" и многопуансонные аппараты (см. рис. 1) [1, 2]. Именно с использованием камеры "белт" в "Дженерал Электрик" были впервые синтезированы алмазы. Оба типа камер позволили достичь давлений свыше 6 ГПа (в настоящее время до 8-10 ГПа) и до сих пор в США, Европе и Японии они являются основными для синтеза сверхтвердых материалов, а также применяются для физических и геофизических исследований. В настоящее время многоступенчатые камеры, основанные на камерах "белт" и многопуансонных аппаратах с использованием элементов из алмаза или кубического нитрида бора в качестве последней ступени, позволяют достичь давлений в 20-30 ГПа в сравнительно больших объемах (~ 10 мм<sup>3</sup>). Камеры цилиндр-поршень и наковальни Бриджмена также активно совершенствовались. Так, цилиндр-поршень с использованием новых материалов и всесторонней поддержкой позволяет получить давления до 5–7 ГПа в объеме  $\sim 10$  см<sup>3</sup> [3]. Создание камер с наковальнями из алмаза и применение прокладок из прочных металлов и сплавов позволили достичь давлений 300 ГПа [4], причем исследования в диапазоне 100 ГПа в настоящее время являются рутинной задачей. Однако исследуемые объемы в камере с алмазными наковальнями очень малы (~  $10^{-6} - 10^{-9}$  см<sup>3</sup>).

В России вот уже свыше 30 лет и в промышленности, и в научных исследованиях успешно используются аппараты типа "тороид" и "чечевица", которые в силу необычности своей конструкции долгое время практически не использовались исследователями в других странах [4]. Отечественный путь конструирования камер большого объема для создания давлений выше 5 ГПа базировался на идее наковален Бриджмена.

В 1958 г. в ИФВД АН СССР начала проводиться работа по созданию аппаратуры высокого давления большого объема в связи с задачей синтеза алмаза и кубического нитрида бора, возложенной на Институт. При изучении методики "наковален" возникла идея, заключающаяся в том, что сжимаемое уплотнение может работать не только при сжатии параллельными плоскостями, но и расходящимися поверхностями. Это дает возможность сконструировать камеру высокого давления большого объема с применением принципа сжимаемого уплотнения. Необходимое сближение частей камеры для сжатия большого объема может быть обеспечено созданием в нем отрицательных градиентов давления от центра к периферии. Эти соображения легли в основу при конструировании камеры "чечевица", в которой кольцевое уплотнение с приближенно конической формой сечения надежно удерживает давление в чечевицеобразной полости высокого давления. После тшательного изучения механизма работы камеры была создана конструкция, позволяющая устойчиво получать давления не менее 8 ГПа при температуре до 2300 К. которые могли поддерживаться в течение длительного времени (рис. 2). Таким образом были достигнуты параметры, необходимые для синтеза алмаза и кубического нитрида бора [5, 6]. Создание камеры "чечевица" практически явилось прорывом в новую область давлений и температур в стране. В 1960 г. в ИФВД на "чечевице" впервые в СССР были синтезированы алмаз и кубический нитрид бора. Данная камера имеет рабочие параметры по давлению и температуре, близкие к камере



Рис. 2. Камеры высокого давления. Вверху "чечевица": 1) пуансоны из твердого сплава; 2) поддерживающие стальные кольца; 3) рабочий объем; 4) выступающая часть кольца; 5) сжимаемое уплотнение из литографского камня; справа — исходное положение, слева — рабочее положение. Внизу "тороид": детали и материалы аналогичные.

"белт", однако она была значительно дешевле западных камер и намного более проста в эксплуатации. Мощная алмазная промышленность, созданная в СССР и странах СЭВ, основывалась на использовании именно этой камеры высокого давления. "Чечевица" до настоящего времени применяется на производстве для синтеза абразивных порошков алмаза, кубического нитрида бора и композиционных сверхтвердых материалов.

На камере "чечевица" впервые в мире была получена комбинация давлений свыше 9 ГПа и температур 1500 °С в больших объемах, необходимая для синтеза плотной фазы кремнезема — стишовита [7]. Открытие стишовита позволяет получить непротиворечивую модель нижней мантии Земли. Экспериментально была показана роль фазовых переходов в формировании структуры Земли и планет. Это открытие является важнейшим вкладом в развитие наук о Земле.

Существует ряд конструкций "чечевицы" с разными объемами: с диаметрами углубления от 15 до 50 мм. В 1963 г. ИФВД совместно с промышленностью была сконструирована камера с рекордно большим объемом  $\sim 200 \text{ см}^3$  (диаметр углубления  $\sim 100 \text{ мм}$ ) и зоной высокой температуры  $\sim 60 \text{ см}^3$  на давление  $\sim 6 \Gamma \Pi a$  и температуру  $\sim 1900 \text{ K}$  (рис. 3) [8]. Синтез абразивных алмазов, проведенный на этой камере, дал выход  $\sim 24$  г за один цикл.

Следующим шагом в развитии аппаратуры высокого давления большого объема было изобретение в ИФВД АН СССР камеры типа "тороид" [9], являющейся логическим продолжением идеи "чечевицы" (см. рис. 2). Отличием камеры "тороид" от предшествующих конструкций является наличие тороидального углубления вокруг центральной части на рабочей поверхности пуансонов. Давление, генерирующееся в области тора, выполняет две функции. Во-первых, оно резко снижает экструзию центральной части прокладки. Даже при максимальных давлениях зазор между наковальнями остается достаточно большим, чтобы ввести большое количество измерительных проводов. С другой стороны, давление в торе снижает величину сдвиговых напряжений в теле пуансона, что приводит к увеличению предельных давлений и ресурса камеры. Предельное давление в "тороиде" (как и в "чечевице") зависит от рабочего объема. В таблице даны величины предельных давлений



**Рис. 3.** Внешний вид ячейки высокого давления камеры "чечевица" с объемом  $\sim 200 \text{ см}^3$ .

**Таблица.** Максимальное давление *P* (в ГПа) в камерах типа "тороид" разных размеров. *d* — диаметр центрального углубления в мм

d	10	15	25	35	50
Р	14	12	10	9	7

в "тороиде", изготовленном из твердого сплава высокого качества, в зависимости от диаметра центрального углубления.

Эти величины превышают соответствующие давления, достижимые в камерах "белт" и в многопуансонных аппаратах сравнимого рабочего объема. В последнее время разработана конструкция на основе "тороида-15" (диаметр углубления ~ 15 мм) с предельным давлением 15-16 ГПа в объеме 0,3 см<sup>3</sup>, что является рекордной комбинацией этих величин для одноступенчатых камер высокого давления из твердых сплавов [10]. Создан также ряд конструкций с применением не только твердых сплавов, но и других прочных материалов. Стальная камера "верх-низ тороид", на опорных поверхностях которой выполнены тороидальные углубления, позволяет получать давления до 7 ГПа в объемах  $\sim 10$  см<sup>3</sup> и более [11]. Использование сверхтвердых материалов дает возможность достичь давлений в десятки ГПа в небольших объемах. "Тороид" (как и "чечевица") с центральной частью из синтетического алмаза типа карбонадо развивает давления до 35 ГПа в объеме 0,1 мм<sup>3</sup> [12]. Давлений  $\sim 25~\Gamma\Pi a$  в объемах 10 мм³ удается достичь с использованием двухступенчатой камеры на базе камеры "тороид" со вставками из алмазных компактов [13]. Кроме давления и объема, важной характеристикой камеры является возможность получения максимальной информации в ходе эксперимента. В "тороиде" в зону высокого давления легко вводятся провода для электрических измерений. Электровводы сохраняются даже при многократных циклах подъема и сброса давления. Ввод в "тороид" десятка проводов для измерения физических свойств является вполне рутинной задачей (рис. 4).



**Рис. 4.** Камера "тороид" с диаметром центрального углубления 15 мм; ячейки высокого давления с электровводами.





Геометрия камер "чечевица" и "тороид" позволяет проводить структурные исследования при использовании прокладки, слабо поглощающей и рассеивающей падающее излучение (например, аморфный бор или бериллий — для рентгеновского излучения, сплавы Ti-Zr, Ti-Nb, алюминиевые сплавы, бронзы — для нейтронов). Созданная аппаратура позволяет изучать поведение твердых тел как при квазигидростатических давлениях, так и в условиях чисто гидростатического сжатия (рис. 5).

На протяжении более 40 лет в СССР, а затем в России, в Институте физики высоких давлений, в Институте физики твердого тела, Институте экспериментальной минералогии, Институте сверхтвердых материалов (Киев, Украина), Институте физики Дагестана и в ряде других научных центров проводятся исследования различных свойств и структуры веществ под давлением с использованием этих камер. Вследствие конструктивных особенностей камера "чечевица" применяется преимущественно для синтеза, в том числе в промышленности, в то время как большинство электрических измерений и структурных исследований выполнено на камере "тороид". "Тороид" также применяется для синтеза (при более высоких давлениях) новых фаз и сверхтвердых материалов (алмазы типа "карбонадо", композит ПТНБ).

В ИФВД РАН синтезировано много новых фаз высокого давления в различных системах [14–16]. Получены новые углеродные фазы из фуллеритов и карбинов с уникальными свойствами [17, 18], новые магнитные и сверхпроводящие материалы [19]. Синтезированы полупроводниковые и сверхпроводящие алмазы [20, 21, 37]. Выращен ряд крупных монокристаллов фаз высокого давления, таких как алмаз, фазы Mg<sub>2</sub>Sn, Mg<sub>2</sub>Ge, Mg<sub>2</sub>Si с несоизмеримой структурой [22], плотные фазы кремнезема, коэсит [23] и стишовит [24], фазы TiO<sub>2</sub> [25] (рис. 6).

За это время проведено множество физических исследований разными методами. Упругие свойства сотен веществ были исследованы ультразвуковым методом в широкой области температур и давлений [26, 27]. Систематические исследования упругих свойств веществ в окрестности фазовых переходов под давлением позволили прояснить механизмы полиморфных и изоморфных превращений. Измерение линейных размеров образца с помощью миниатюрных тензодатчиков позволило





**Рис. 6.** Монокристаллы фаз высокого давления, синтезированные в ИФВД РАН: (а) стишовит, кристалл размером около 3 мм; (б) полупроводниковые алмазы, кристалл в центре размером 1,2 мм.

провести уникальные исследования релаксационных явлений и превращений в порошковых системах из ультрадисперсных частиц [28, 29], в стеклах и аморфных твердых телах [30, 31] (см. рис. 4). В последние годы тензометрическая методика измерения сжимаемости веществ была усовершенствована и может использоваться для измерений при высоких температурах [32]. Применение термического анализа и дифференциального термического анализа позволило выполнить цикл исследований термодинамических аномалий при высоком давлении, включая фазовые переходы между кристаллическими фазами в различных классах материалов при высоких температурах (до 2000 К) и плавление веществ [33, 34]. Использование термобарического анализа (ТБА) и ДТА наряду с измерениями электросопротивления позволило впервые изучить превращения в расплавах простых веществ [35]. Камеры с центральными пуансонами из керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поддержанные кольцами из бериллиевой бронзы, использовались для исследования спектров ЭПР и магнитных измерений [36]. Выполнен широкий спектр электрофизических исследований материалов под давлением. Проводились измерения электросопротивления [40–42], в том числе методом ван дер Пау [43], термоэдс [44, 45], холловского сопротивления [46, 47], теплопроводности [48]. Проведены циклы исследований превращений под давлением в полупроводниках различных классов [49, 50], в том числе в соединениях с переменной валентностью [51, 52].

Специальные модификации миниатюрных камер "чечевица" и "тороид" активно использовались для рентгеноструктурных исследований [38, 39]. Были изучены структуры и фазовые превращения в десятках веществ при давлениях до 20 ГПа в широкой области температур. Миниатюрные камеры широко применялись для низкотемпературных исследований, в том числе для изучения сверхпроводимости под давлением [53, 54]. Активно проводятся исследования магнитной восприимчивости и магнитных превращений под давлением, а также теплоемкости (в том числе и при низких температурах) с использованием различных вариантов камер. Миниатюрные камеры "тороид" из немагнитных сплавов в настоящее время используются для комплексного изучения квантовых фазовых переходов при сверхнизких температурах [55, 56]. Начато активное использование "тороидов" с наковальнями из твердого сплава и алмазных композитов для нейтронных исследований с использованием нейтронного источника в Объединенном институте ядерных исследований [57, 58].

Как в ИФВД РАН, так и за рубежом продолжаются работы по использованию камер "чечевица" и "тороид" с центральными наковальнями из композитов на основе алмаза и кубического нитрида бора, что позволяет проводить исследования структуры и свойств веществ в относительно большом объеме (несколько кубических миллиметров) в мегабарном диапазоне давлений.

На Западе камеры, созданные в России, начали активно применяться лет 10–15 назад. Многочисленные исследования, проведенные в России на камерах "тороид" и "чечевица", продемонстрировали ряд их преимуществ над зарубежными камерами. В Великобритании, Франции, США, Японии на камере "тороид" проводятся нейтронографические, рентгенографические, ультразвуковые исследования. Камеры "тороид" и "конак" (модификация "чечевицы") используются для синтеза новых материалов.

Подводя итоги, можно заключить, что камеры "тороид" и "чечевица" дают возможность проводить структурные исследования, измерения разнообразных физических свойств веществ в конденсированном состоянии, синтезировать новые фазы высокого давления в широком диапазоне давлений и температур. Они также весьма эффективны в промышленном производстве сверхтвердых материалов.

#### Список литературы

- Swenson C A Physics at High Pressure (Solid State Phys., Vol. 11) (New York: Academic Press, 1960) [Свенсон К Физика высоких давлений (М.: ИЛ, 1963)
- Bradley C C High Pressure Methods in Solid State Research (New York: Plenum Press, 1969) [Брэдли К Применение техники высоких давлений при исследовании твердого тела (М.: Мир, 1972)]
- Джавадов Л Н ПТЭ (6) 94 (1996) [Dzhavadov L N Instrum. Exp. Tech. 39 861 (1996)]
- Khvostantsev L G, Slesarev V N, Brazhkin V V High Pressure Res. 24 371 (2004)

- Верещагин Л Ф, Слесарев В Н, Иванов В Е "Простая конструкция аппаратуры для создания давлений до 100000 кг/см<sup>2</sup>", в сб. Отчет ИФВД АН СССР (Троицк: ИФВД АН СССР, 1960)
- Слесарев В Н, Дисс. ... канд. физ.-мат наук (М.: ИФЗ АН СССР, 1963)
- 7. Стишов С М, Попова С В *Геохимия* (10) 837 (1961)
- 8. Верещагин Л Ф и др., Авт. свид. СССР № 29199 (1964)
- Khvostantsev L G, Vereshchagin L F, Novikov A P High Temp. High. Press. 9 637 (1977)
- 10. Циок О Б, Хвостанцев Л Г ЖЭТФ **120** 1438 (2001) [Tsiok O B, Khvostantsev L G *JETP* **93** 1245 (2001)]
- 11. Khvostantsev L G High Temp. High. Press. 16 165 (1984)
- 12. Evdokimova V V et al. High Temp. High. Press. 8 705 (1976)
- 13. Bilyalov Ya R, Kaurov A A, Tsvyashchenko A V Rev. Sci. Instrum.
- **63** 2311 (1992)
- 14. Popova S V Phys. Scripta T1 131 (1982)
- 15. Бенделиани Н А ДАН СССР **219** 851 (1974)
- Dyuzheva T I, Bendeliani N A, Kabalkina S S J. Less-Common Met. 133 313 (1987)
- 17. Бражкин В В и др. *Письма в ЖЭТФ* **76** 805 (2002) [Brazhkin V V et al. *JETP Lett.* **76** 681 (2002)]
- Демишев С В и др. Письма в ЖЭТФ 78 984 (2003) [Demishev S V et al. JETP Lett. 78 511 (2003)]
- Цвященко А В и др. Письма в ЖЭТФ 68 864 (1998) [Tsvyashchenko A V et al. JETP Lett. 68 908 (1998)]
- 20. Ревин О Г, Слесарев В Н Сверхтвердые материалы (2) 29 (1982)
- 21. Ekimov E A et al. *Nature* **428** 542 (2004)
- 22. Bolotina N B et al. J. Alloys Comp. 278 29 (1998)
- 23. Дюжева Т И н др. *Кристаллография* **43** 554 (1998) [Dyuzheva T I et al. *Crystallogr. Rep.* **43** 511 (1998)]
- 24. Lityagina L M et al. *J. Cryst. Growth* **222** 627 (2001)
- 25. Dyuzheva T I, Lityagina L M, Bendeliani N A J. Alloys Comp. 377 17 (2004)
- 26. Voronov F F Adv. Space Res. 1 147 (1981)
- 27. Voronov F F High Temp. High. Press. 9 657 (1977)
- 28. Bredikhin V V et al. Europhys. Lett. 18 111 (1992)
- 29. Tsiok O B et al. Phys. Rev. B 51 12127 (1995)
- 30. Tsiok O B, Brazhkin V V, Lyapin A G, Khvostantsev L G Phys. Rev. Lett. 80 999 (1998)
- 31. Brazhkin V V, Lyapin A G, Tsiok O B Rev. High Pressure Sci. Technol. 7 347 (1998)
- Елькин Φ С, Циок О Б, Хвостанцев Л Г ПТЭ (1) 112 (2003) [Yelkin F S, Tsiok O B, Khvostantsev L G Instrum. Exp. Tech. 46 101 (2003)]
- 33. Бенделиани Н А, Верещагин Л Ф Журн. физ. хим. 6 1631 (1969)
- 34. Sidorov V A Appl. Phys. Lett. 72 2174 (1998)
- 35. Brazhkin V V, Lyapin A G J. Phys.: Condens. Matter 15 6059 (2003)
- 36. Алаева Т И и др. *ПТЭ* (5) 206 (1972)
- 37. Ревин О Г, Слесарев В Н *ФТП* **16** 2219 (1982)
- Верещагин Л Ф, Кабалкина С С Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении (М.: Наука, 1979)
- Vereshchagin L F, Kabalkina S S High Temp. High. Press. 7 637 (1975)
- Верещагин Л Φ, Атабаева Э Я, Бенделиани Н А ΦΤΤ 13 2452 (1971)
- 41. Khvostantsev L G, Sidorov V A Phys. Status Solidi A 82 389 (1984)
- 42. Khvostantsev L G, Nikolaev N A Phys. Status Solidi A 77161 (1983)
- 43. Sidorov V A et al. Phys. Rev. Lett. 73 3262 (1994)
- 44. Khvostantsev L G, Sidorov V A Phys. Status Solidi A 46 305 (1978)
- Khvostantsev L G, Nikolaev N A Phys. Status Solidi A 51 K57 (1979)
- 46. Рахманина А В и др. ФТТ 20 3178 (1978)
- Моллаев А Ю и др. Физика и техника высоких давлений 13 29 (2003)
- Vereshchagin L F, Khvostantsev L G, Sidorov V A High Temp. High. Press. 9 628 (1977)
- 49. Khvostantsev L G, Sidorov V A Phys. Status Solidi A 64 379 (1981)
- 50. Khvostantsev L G et al. Phys. Status Solidi A 89 301 (1985)
- Гаврилюк А Г и др. *ΦTT* 28 2135 (1986) [Gavrilyuk A G et al. Sov. Phys. Solid State 28 1192 (1986)]
- 52. Сидоров В А и др. ФТТ **33** 1271 (1991)
- 53. Ильина М А, Ицкевич Е С ФТТ 21 2321 (1979)

- Ильина M A, Ицкевич E C, Дижур E M ЖЭТФ 61 2057 (1971) [II'ina M A, Itskevich E S, Dizhur E M Sov. Phys. JETP 34 1263 (1972)]
- 55. Sidorov V A et al. Phys. Rev. Lett. 89 157004 (2002)
- 56. Sidorov V A et al. *Phys. Rev. B* 67 224419 (2003)
- 57. Глазков В П и др. ЖЭТФ **121** 1321 (2002) [Glazkov V P et al. *JETP* **94** 1134 (2002)]
- 58. Глазков В П н др. *Письма в ЖЭТФ* **74** 455 (2001) [Glazkov V P et al. *JETP Lett.* **74** 415 (2001)]

PACS numbers: 01.65. + g, 61.50.Ks, 64.70.Kb DOI: 10.3367/UFNr.0178.200810j.1104

## Структурные фазовые переходы в сильно сжатом веществе и синтез фаз высокого давления

#### С.В. Попова, В.В. Бражкин, Т.И. Дюжева

Настоящий доклад посвящен исследованиям структурных фазовых превращений под давлением, проводимым в Институте физики высоких давлений РАН. Условно данную деятельность можно подразделить на изучение превращений под давлением в кристаллах *in situ* (главным образом, методом рентгеновской дифракции) и синтез новых фаз, метастабильных при нормальном давлении. Отдельного рассмотрения заслуживает изучение твердофазной аморфизации и превращений в неупорядоченных средах (жидкости, стекла) под давлением. По каждому из этих направлений опубликовано более сотни статей, и здесь мы кратко упомянем лишь несколько ярких, на наш взгляд, результатов таких исследований.

Пионерские работы по изучению влияния высокого давления на кристаллическую структуру веществ методом рентгеновской дифракции были выполнены в ИФВД РАН в 1950-1960-е гг. в группе С.С. Кабалкиной с использованием камеры цилиндр-поршень с бериллиевыми окнами. Максимальные давления в такой камере составляли 2 ГПа, что недостаточно для исследований фазовых переходов в большинстве простых неорганических веществ. Однако для органических молекулярных соединений данный диапазон давлений является весьма значительным. В ИФВД РАН были изучены сжимаемость и полиморфизм в парафинах, мочевине и изоморфных углеводородах группы линейных полифенилов [1]. Заметным прорывом в области рентгеновских исследований при высоких давлениях стало создание в 1960-е гг. рентгеновских камер высокого давления типа "чечевица" с наковальнями из твердого сплава и использованием аморфного бора в качестве передающей давление среды, прозрачной для рентгена. Данные камеры позволяли проводить исследования при давлениях до 16-18 ГПа. В этом диапазоне давлений обнаружены структурные фазовые переходы во многих элементарных веществах и простых соединениях. Заслуживает внимания обнаружение и изучение структурных превращений в Ga, Si, Ge, Sb, Ві, соединениях  $A^{III}B^{VI}$  (CdS, CdSe, CdTe),  $MF_2$  $(M = Mn, Co, Ni, Zn), Mg_2 X (X = Si, Ge, Sn) [1]. Следую$ щим этапом в развитии рентгеновских исследований под давлением является создание камеры высокого давления с алмазными наковальнями с рабочим диапазоном до 50 ГПа. С помощью таких камер был изучен полиморфизм гидридов переходных металлов (TiH<sub>2</sub>, ScH<sub>2</sub>, ZrH<sub>2</sub>) [2–4], фазовые переходы в соединениях  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$  (TIS, TISe, InS, InTe) [5, 6], а также превращения в трифторидах металлов (LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>) [7]. Отдельного упоминания заслуживает обнаружение и исследование "коллапса" сжимаемости в соединениях UO<sub>3</sub>, ReO<sub>3</sub> [8, 9].

Другой подход к исследованию фазовых переходов и полиморфизма под давлением ex situ — это метод закалки фаз высокого давления, в том числе и новых соединений, метастабильных в нормальных условиях. Одной из первых метастабильных фаз, полученных в ИФВД РАН, был стишовит — сверхплотная фаза кремнезема со структурой типа рутила [10]. Возможность существования структур с шестерной координацией атомов кремния по отношению к атомам кислорода имеет огромное значение для понимания внутреннего строения Земли и планет. В последующие годы в Институте был проведен большой цикл работ по исследованию полиморфизма соединений АХ<sub>2</sub> — фторидов, сульфидов, селенидов и теллуридов простых и переходных металлов [11]. Полученные данные подтверждают кристаллохимические соображения о том, что при сжатии должны возникать структуры, в которых реализуются все более плотные упаковки атомов и молекул с соответствующим увеличением координационного числа. При анализе влияния давления на синтез новых соединений в бинарных системах сравнение координационных чисел исходных компонентов и их соединений не слишком целесообразно. В этом случае более адекватно использовать "объемный" фактор — давление способствует реакциям соединения, происходящим с уменьшением удельного объема. Заметим, что эффекты так называемого "химического сжатия" в соединениях могут быть очень значительными. Так, экстраполированный объем, приходящийся на атомы Si и Ge в бинарных соединениях, соответствует сверхплотным модификациям Si и Ge, стабильным лишь при мегабарных давлениях. В качестве интересных примеров новых соединений, синтезированных под давлением, упомянем германиды вольфрама и карбиды рения. В системе W-Ge при атмосферном давлении нет промежуточных фаз, в то время как под давлением до 8 ГПа из смеси элементов были синтезированы 4 метастабильные фазы: две — состава W<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> и две — состава WGe<sub>2</sub> [12]. В системе Re-С при нормальном давлении также отсутствуют промежуточные фазы, в то время как при 4 ГПа из смеси элементов при нагревании образуется фаза ReC с гексагональной структурой (типа у'-МоС), а при давлениях свыше 10 ГПа кристаллизуется сверхтвердая фаза ReC с кубической структурой типа NaCl [13, 14]. Ряд интересных результатов был получен при исследовании полиморфизма гидроксилсодержащих соединений на примере систем  $M_2O_3 - H_2O$  (M = Fe, Al, Sc, La) [15]. В зависимости от Р, Т-условий синтеза были получены соединения MO(OH) и  $M(OH)_3$  с различными структурами [15]. Данные результаты чрезвычайно важны для решения проблемы существования воды в связанном состоянии в мантии Земли. Для соединений  $MF_3$  (M = Sc, La, Y) установлена последовательность структурных превращений (тип  $ReO_3 \rightarrow тип YF_3 \rightarrow тип LaF_3$ ) [15]. При этом первый тип превращений в трифторидах (тип  $ReO_3 \rightarrow \tau un \ YF_3$ ) сопровождается рекордным скачком удельного объема ( $\sim 53 \%$ ).

Некоторые группы веществ, синтезированных при высоких давлениях, имеет смысл рассмотреть отдельно.