

54. Ильина М А, Ицкевич Е С, Дижур Е М *ЖЭТФ* **61** 2057 (1971) [Il'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 и 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 аморфизаций 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, Bi, соединениях $A^{III}B^{VI}$ (CdS, CdSe, CdTe), MF_2 ($M = Mn, Co, Ni, Zn$), Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) [1]. Следующим 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_2, ScH_2, ZrH_2)

[2–4], фазовые переходы в соединениях $A^{III}B^{VI}$ ($TiS, TiSe, InS, InTe$) [5, 6], а также превращения в трифтторидах металлов (LaF_3, CeF_3) [7]. Отдельного упоминания заслуживает обнаружение и исследование "коллапса" сжимаемости в соединениях UO_3, ReO_3 [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 AX_2 — 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_5Ge_3 и две — состава WGe_2 [12]. В системе Re–C 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 γ' -MoC), а при давлении выше 10 ГПа кристаллизуется сверхтвердая фаза ReC с кубической структурой типа $NaCl$ [13, 14]. Ряд интересных результатов был получен при исследовании полиморфизма гидроксилодержащих соединений на примере систем $M_2O_3–H_2O$ ($M = Fe, Al, Sc, La$) [15]. В зависимости от P, T -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 трифтторидах (тип $ReO_3 \rightarrow$ тип YF_3) сопровождается рекордным скачком удельного объема ($\sim 53\%$).

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

Это относится, например, к синтезированным под давлением новым сверхпроводникам. Так, в ИФВД РАН в 1970-е гг. с помощью синтеза под давлением было впервые получено в объемном виде соединение Nb_3Ge с рекордной в то время температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 22,3$ К [16]. Используя высокие давления, удалось синтезировать ряд новых сверхпроводящих полупорочных карбидов редкоземельных элементов [17]. Многие модификации высокого давления имеют не только достаточно высокие значения T_c , но и высокие значения критических магнитных полей и токов [17, 18]. Заслуживает упоминания синтез метастабильной сверхпроводящей ($T_c = 10$ К) фазы высокого давления TaN с кубической структурой типа $NaCl$ [18]. Необходимо отметить, что объемные однофазные образцы высокотемпературного сверхпроводника $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$ с рекордно высокой критической температурой ($T_c = 132$ К при нормальном давлении) также был синтезирован под давлением сотрудниками МГУ и ИФВД РАН [19]. Настоящим событием физики сверхпроводников и физики конденсированных сред в целом стал синтез при высоких давлениях сверхпроводящего алмаза, легированного бором [20]. Исключительные механические и тепловые свойства алмаза наряду с достаточно высокими значениями $T_c \sim 7$ К и верхнего критического поля ~ 5 Тл делают сверхпроводящий алмаз одним из наиболее перспективных материалов для электроники будущего.

Особое место занимает изучение углеродных материалов. В Институте на протяжении всех 50 лет его существования проводились всесторонние исследования перехода графит — алмаз. В последние годы в ИФВД РАН активно исследуются фазовые переходы под давлением в новых метастабильных углеродных модификациях — фуллеритах C_{60} и карбинах [21]. На пути трансформации в стабильные фазы углерода (графит и алмаз) эти углеродные состояния испытывают ряд превращений в промежуточные по энергии формы углерода. Так, фуллерит C_{60} испытывает одно-, двух- и трехмерную полимеризацию молекул C_{60} при высоких давлениях и температурах, а при дальнейшем росте давления и (или) температуры фуллериты трансформируются в объемные аморфные состояния [22]. Ряд углеродных модификаций, полученных из фуллеритов, обладают уникальными механическими свойствами [23]. P, T -обработка карбидов приводит к синтезу метастабильных аморфных фаз углерода с интересными электрон-транспортными свойствами [24].

Для поликристаллических образцов новых материалов, полученных с использованием высоких давлений, зачастую не удается провести расшифровку кристаллической структуры и детальное исследование физических свойств. В связи с этим особенно актуальным является выращивание крупных монокристаллов фаз высокого давления, метастабильных при нормальных условиях. В последние годы в ИФВД РАН в этой области получены заметные результаты. Выращены крупные (размером в несколько мм) монокристаллы фаз высокого давления кремнезема (коэсит и стишовит), фазы высокого давления TiO_2 , $FeO(OH)$ и др. [25, 26]. Необходимость выращивания монокристаллов для корректного определения кристаллической структуры ярко проявилась при исследовании фаз высокого давления Mg_2X ($X = Sn, Ge, Si$). Оказалось, что эти модификации кристаллизуются в

структуратах с несоизмеримыми кристаллическими решетками, что, конечно, не могло быть установлено по данным порошковой дифракции [27].

Традиционно термин "структурные превращения" принято относить к кристаллическим веществам. Однако при высоком давлении, как было показано в целом ряде экспериментальных работ, выполненных в ИФВД РАН, изменение структуры ближнего порядка в расплавах и стеклах может происходить не только постепенно, в широком диапазоне P, T -условий, но и достаточно резко. В этом случае изменение структуры ближнего порядка сопровождается "скачком" объема и физических свойств, подобно переходам первого рода в кристаллах. Такие переходы найдены как в элементарных расплавах (серы, селен, иод [28]), так и в расплавах бинарных соединений (например, As_4S_4 [29]).

Влияние высокого давления на структуру материала имеет и еще один аспект: сжатие может приводить к разупорядочению кристаллической структуры. Это явление, известное как твердофазная аморфизация, исследовано в цикле работ, выполненных в ИФВД РАН, совокупность которых позволила установить закономерности этого процесса. Исследование твердофазной аморфизации стишовита при нагревании позволило изучить кинетику данного процесса, в частности, было установлено, что энергия активации процесса аморфизации является низкой по сравнению с энергией активации процесса диффузии [30]. Эти результаты, наряду с обнаруженным смягчением сдвигового модуля при твердофазной аморфизации льдов H_2O и D_2O [31], позволили построить модель твердофазной аморфизации. Заметим, что твердофазная аморфизация фаз высокого давления является единственным процессом, позволяющим получить объемные образцы аморфных тетраэдрических полупроводников на основе Si , Ge и соединений $A^{III}B^V$ [32].

Исследование фазовых превращений в стеклах (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3) [33] позволило установить широкий интервал давлений и температур для данных превращений и необычную логарифмическую кинетику переходов [34]. В настоящее время в Институте активно продолжаются работы по изучению структуры ближнего порядка и физических свойств расплавов под давлением [35]. Обнаружение превращений в стеклах и расплавах еще раз демонстрирует общность явления структурных фазовых переходов в конденсированных средах при сжатии.

Авторы признательны С.М. Стишову за плодотворные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 08-02-00014, 07-02-01275) и Программы Президиума РАН.

Список литературы

1. Верещагин Л Ф, Кабалкина С С *Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении* (М: Наука, 1979) с. 79, 81, 86, 94, 89, 150
2. Дюжева Т И и др. *ФТТ* **33** 2763 (1991)
3. Башкин И О, Дюжева Т И, Литягина Л М, Малышев В Ю *ФТТ* **35** 3104 (1993) [Bashkin I O, Dyuzheva T I, Litaygina L M, Malyshev V Yu *Phys. Solid State* **35** 1528 (1993)]
4. Litaygina L M, Dyuzheva T I *J. Alloys Comp.* **179** 69 (1992)
5. Demishev G B, Kabalkina S S, Kolobyanina T N, Dyuzheva T I, Losev V G, in *High Pressure Sciences and Technology: Proc. XI AIRAPT Intern. Conf.* Vol. 1 (Ed. N V Novikov) (Kiev: Naukova Dumka, 1989) p. 137

6. Kabalkina S S, Losev V G, Gasanly N M *Solid State Commun.* **44** 1383 (1982)
7. Дюжева Т И и др. *Неорганические материалы* **39** 1384 (2003) [Dyuzheva T I et al. *Inorganic Mater.* **39** 1198 (2003)]
8. Dyuzheva T I, Bendeliani N A, Brazhkin V V, Kuznetsov L M *J. Alloys Comp.* **315** 59 (2001)
9. Дюжева Т И и др. *ДАН СССР* **298** 100 (1988) [Dyuzheva T I et al. *Sov. Phys. Dokl.* **33** 1 (1988)]
10. Стишов С М, Попова С В *Геохимия* (10) 837 (1961)
11. Ицкевич Е С, Попова С В *Вестн. АН СССР* **9** 59 (1980)
12. Popova S V *Phys. Scripta* **T1** 131 (1982)
13. Popova S V, Boiko L G *High Temp. High Press.* **3** 237 (1971)
14. Попова С В, Фомичева Л Н, Хвостанцев Л Г *Письма ЖЭТФ* **16** 609 (1972) [Popova S V, Fomicheva L N, Khvostantsev L G *JETP Lett.* **16** 429 (1972)]
15. Бенделiani Н А, Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук (М.: МГУ, Хим. фак., 1982)
16. Верещагин Л Ф и др. *Письма ЖЭТФ* **26** 536 (1977) [Vereshchagin L F et al. *JETP Lett.* **26** 394 (1977)]
17. Хлыбов Е П, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: МГУ, Физ. фак., 1985)
18. Казаков С М, Ицкевич Е С, Богачева Л Н *Письма ЖЭТФ* **58** 340 (1993) [Kazakov S M, Itskevich E S, Bogacheva L N *JETP Lett.* **58** 343 (1993)]; Бойко Л Г, Попова С В *Письма ЖЭТФ* **12** 101 (1970) [Boiko L G, Popova S V *JETP Lett.* **12** 70 (1970)]
19. Kuzemskaya I G et al. *J. Superconduct.* **11** 117 (1998)
20. Ekimov E A et al. *Nature* **428** 542 (2004)
21. Бражкин В В и др. *Письма в ЖЭТФ* **76** 805 (2002) [Brazhkin V V et al. *JETP Lett.* **76** 681 (2002)]
22. Brazhkin V V, Lyapin A G, Popova S V, Voloshin R N, Antonov Yu V, Lyapin S G, Kluev Yu A, Naletov A M, Mel'nik N N *Phys. Rev. B* **56** 11465 (1997)
23. Brazhkin V V, Lyapin A G, Popova S V, Klyuev Yu A, Naletov A M *J. Appl. Phys.* **84** 219 (1998)
24. Демишиев С В и др. *Письма в ЖЭТФ* **78** 984 (2003) [Demishev S V et al. *JETP Lett.* **78** 511 (2003)]
25. Dyuzheva T I, Litaygina L M, Bendeliani N A *J. Alloys Comp.* **377** 17 (2004)
26. Дюжева Т И и др. *Кристаллография* **51** 370 (2006) [Dyuzheva T I et al. *Crystallogr. Rep.* **51** 342 (2006)]
27. Bolotina N B et al. *J. Alloys Comp.* **278** 29 (1998)
28. Brazhkin V V, Popova S V, Voloshin R N *Physica B* **265** 64 (1999)
29. Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 145701 (2008)
30. Попова С В, Бражкин В В, Волошин Р Н, Гримсдич М УФН **122** 4486 (2002) [Popova S V, Brazhkin V V, Voloshin R N, Grimsditch M *Phys. Usp.* **45** 445 (2002)]
31. Стальгорова О В, Громницкая Е Л, Бражкин В В *Письма в ЖЭТФ* **62** 334 (1995) [Stal'gorova O V, Gromnitskaya E L, Brazhkin V V *JETP Lett.* **64** 356 (1995)]
32. Brazhkin V V, Lyapin A G, Popova S V, Voloshin R N *Phys. Rev. B* **51** 7549 (1995)
33. Brazhkin V V, Lyapin A G *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 6059 (2003)
34. Tsio O B, Brazhkin V V, Lyapin A G, Khvostantsev L G *Phys. Rev. Lett.* **80** 999 (1998)
35. Brazhkin V V et al. (Eds) *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances* (NATO Science Ser. II, Vol. 81) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002)

PACS numbers: 61.50.Ks, 62.50.+p, 74.70.-b
DOI: 10.3367/UFNr.0178.200810k.1106

Исследования термодинамических, упругих, сверхпроводящих и магнитных свойств веществ под давлением

Л.Н. Джавадов, Е.Л. Громницкая,
Г.Н. Степанов, Ю.А. Тимофеев

В работе приведено краткое описание методических разработок ИФВД РАН и некоторые результаты.

1. Метод импульсно-адиабатической модуляции давления

Первые измерения температурного отклика системы при адиабатическом изменении давления были выполнены, по-видимому, Джоулем [1]. Однако систематические исследования этим методом возобновились лишь спустя более 100 лет [2–9], что можно объяснить сложностью подобного эксперимента при использовании инерционной регистрирующей аппаратуры. Изэнтропическое сжатие может быть реализовано модернизированной аппаратурой высокого давления, предназначенный для создания статического давления. Однако реализация этого процесса для интервала давлений > 100 МПа затруднительна, поскольку предполагает приложение/снятие довольно большого усилия за время, на которое накладываются ограничения: безударность сжатия с одной стороны и отсутствие теплообмена с другой (гидростатичность и условие постоянства энтропии $S = \text{const}$). Кроме этого, необходимо также учитывать необходимую релаксацию напряжений в элементах аппаратуры высокого давления. Альтернативой является модуляционный метод — измерение производной $(\partial T / \partial P)_S$. В этом случае сравнительно легко обеспечить необходимые условия, хотя, в ущерб информативности, при наличии фазового перехода первого рода небольшая амплитуда модуляции давления может оказаться недостаточной для изменения концентрации фаз от 0 до 1. Среди разнообразных конструкций аппаратов высокого давления, по-видимому, только аппарат типа цилиндр — поршень позволяет управлять давлением, хотя и в этом случае остаются ограничения, обусловленные трением уплотнения поршня. В ИФВД РАН использован малоинерционный вариант управления усилием. Фронт импульса нагружения при низком давлении не превышает 10 мс. Статическое усилие передается на поршень через пружину, а дополнительное усилие для модуляции давления прикладывается непосредственно к поршню [5]. Установка позволяет регистрировать температурный отклик образца при резком изменении давления на величину до ± 50 МПа. Максимальное давление 3 ГПа, допустимый интервал температур 273–700 К. Среда, передающая давление, — жидкость. Критерием адиабатичности является наличие отсечки на кривой $\Delta T(t)$.

При расчете термодинамических функций по результатам адиабатических экспериментов предполагается, что система находится в равновесном состоянии и характерные времена релаксационных процессов, таких как диффузионный механизм образования точечных дефектов (вакансии, межузельные атомы), меньше, чем время измерения. Очевидно, в этом случае должно выполняться условие:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S, \Delta P > 0} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S, \Delta P < 0}.$$

Формально, задача сводится к решению дифференциального уравнения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = J_S(T, P),$$

в котором $J_S(T, P)$ — некоторая аналитическая функция, описывающая результаты измерения. Искомую адабату $T_S(T_0, P)$ для начальной (при $P = 0$) температуры $T = T_0$ находят в результате решения этого уравнения,

© Л.Н. Джавадов, Е.Л. Громницкая,
Г.Н. Степанов, Ю.А. Тимофеев 2008