

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Структурные превращения в металлах
при больших степенях сжатия

Ю.Х. Векилов, О.М. Красильников

Проведён анализ устойчивости кристаллической структуры простых и переходных металлов с объёмно- и гранецентрированной кубическими решётками под давлением по отношению к однородной деформации. Показано, что при больших степенях сжатия кристаллическая решётка может стать неустойчивой к сдвиговым деформациям, что приводит к появлению новых, менее симметричных, структур. Анализ этих структур проведён в рамках теории фазовых переходов Ландау, в которой параметром порядка являются компоненты тензора конечных деформаций. Проведено сравнение с экспериментальными данными по фазам высокого давления. Обсуждаются перспективы использования предлагаемого подхода для объяснения особенностей структурных превращений в твёрдых телах при высоких давлениях.

PACS numbers: 61.50.Ks, 61.66.Bi, 62.20.D-, 62.50.-p

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200908f.0883

Содержание

1. Введение (883).
 2. Устойчивость кристаллической решётки и деформационные фазовые переходы (884).
 3. Анализ результатов расчётов упругих постоянных и фазовых переходов под давлением (884).
 4. Заключение (886).
- Список литературы (886).

1. Введение

В настоящее время опубликован ряд обзоров [1–4], в которых представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований фаз высокого давления простых элементов, обладающих при нормальных условиях, как правило, кубической структурой. Экспериментальные исследования кристаллической структуры элементарных веществ при высоких давлениях с применением камер с алмазными наковальнями, мощных источников синхротронного излучения и тонких методов обработки рентгенограмм показали, что при больших степенях сжатия ($V/V_0 < 0,5$, где V и V_0 — атомные объёмы при давлении P и атмосферном давлении соответственно) эти вещества испытывают ряд структурных превращений. При этом фазы, возникающие под действием высокого давления (фазы высокого давления), часто являются менее симметричными и обладают менее компактной упаковкой, чем фазы, реализующиеся

при нормальных условиях. Некоторые фазы высокого давления можно отнести к композитным кристаллическим структурам, состоящим из двух взаимопроникающих субструктур с несоизмерными по одному из кристаллографических направлений периодами трансляций, что также нехарактерно для структур элементов при атмосферном давлении. Более того, соразмерные и несоизмерные структуры из нескольких подрешёток для фаз высокого давления элементарных веществ являются скорее правилом, чем исключением [5]. Эти результаты противоречат существующим кристаллохимическим представлениям о том, что при сжатии должны возникать структуры, в которых реализуются всё более плотные упаковки атомов с соответствующим увеличением координационного числа, хотя такая модель хорошо объясняет полиморфизм элементов и простых соединений при сравнительно малых степенях сжатия.

Современные первопринципные расчёты, основанные на теории функционала плотности [2], позволяют вычислить энергию любой кристаллической структуры при любом объёме элементарной ячейки. Сравнивая энергии различных решёток при заданном давлении, можно определить энергетически выгодный при выбранном давлении тип решётки. Проблема "предсказания" фаз высокого давления осложняется тем, что поиск стабильных фаз происходит путём перебора возможных кристаллических структур и сравнения их полных энергий. Однако, как следует из результатов экспериментов, даже простые элементы при больших степенях сжатия могут обладать такими сложными структурами, что заранее предположить их существование часто невозможно и, следовательно, необходимо вычислять полные энергии для очень большого числа различных кристаллических решёток. Положение осложняется ещё и тем, что различие в энергиях разных структур нередко сопоставимо с ошибкой расчётов.

Ю.Х. Векилов, О.М. Красильников. Государственный технологический университет "Московский институт стали и сплавов", Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация
E-mail: omkras@mail.ru

Статья поступила 27 марта 2009 г.

2. Устойчивость кристаллической решётки и деформационные фазовые переходы

Как следует из анализа экспериментальных данных, рассматриваемые структурные превращения происходят при давлениях, сравнимых с величинами упругих постоянных этих веществ. Это обстоятельство позволяет полагать, что причиной таких переходов является потеря устойчивости кристаллической решётки под давлением по отношению, в первую очередь, к однородным деформациям. В результате наряду с широко распространёнными структурными переходами, которые обусловлены равенством химических потенциалов различных кристаллических структур и которые, как правило, наблюдаются при небольших степенях сжатия, могут иметь место фазовые превращения, вызванные неустойчивостью кристаллической решётки. И если первые всегда происходят как переходы первого рода, то вторые могут быть переходами как первого рода, так и второго. Поэтому при обсуждении структурных превращений под давлением, наряду с сопоставлением изменения электрофизических свойств и фактора взаимодействия поверхности Ферми и зоны Бриллюэна [2, 3], полезно провести анализ устойчивости кристаллической решётки к однородным деформациям и вызванных потерей устойчивости фазовых переходов.

Для кубического кристалла при давлении P условия устойчивости решётки к однородной деформации, вытекающие из требования положительной определённости квадратичной части термодинамического потенциала и вещественности частот длинноволновых колебаний, имеют вид [6]:

$$C_{11} + 2C_{12} + P > 0, \quad (1)$$

$$C_{11} - C_{12} - 2P > 0, \quad (2)$$

$$C_{44} - P > 0, \quad (3)$$

где $C_{\alpha\beta}$ — браггеровские упругие постоянные второго порядка при заданном давлении в обозначениях Фойгта. При нарушении какого-либо из этих условий, вызванном изменением давления, температуры, произойдёт переход в спонтанно деформированное состояние, устойчивость которого обеспечивается ангармоническими членами в разложении потенциала. Такие переходы получили название деформационных фазовых переходов [7]. В работах [7, 8] рассмотрены различные случаи потери устойчивости и показано, что флуктуации в этих случаях сильно подавлены. Это позволяет использовать при рассмотрении таких структурных превращений теорию фазовых переходов Ландау [9], в которой параметром порядка служат компоненты тензора деформаций.

Расчёты упругих постоянных различных веществ под давлением выполнены в целом ряде работ с использованием различных методов: метод молекулярной динамики, метод функционала плотности, метод псевдопотенциала. При анализе этих данных следует учитывать, что в напряжённом кристалле различают три вида упругих постоянных, которые при $P = 0$ равны между собой [6]: коэффициенты разложения свободной энергии по компонентам тензора конечных деформаций Лагранжа (упругие постоянные типа Браггера), коэффициенты пропорциональности в законе Гука (модули Бирча) и коэффициенты распространения звука. Игнори-

рование этого обстоятельства приводит к путанице, так как в работах часто приводят численные значения одних модулей вместо других, а именно модули Бирча иногда называют модулями Браггера.

3. Анализ результатов расчётов упругих постоянных и фазовых переходов под давлением

Расчёты упругих постоянных золота [10], алюминия [11] и щелочных металлов (Na, K, Rb и Cs) [12] показали, что условие устойчивости (1) нарушается при отрицательных давлениях $V/V_0 > 1$, поэтому далее остановимся на анализе условий (2) и (3). В работе [13] методом функционала плотности рассчитаны упругие постоянные объёмноцентрированных кубических (ОЦК) решёток натрия и калия при больших степенях сжатия. Показано, что в обоих случаях сначала нарушается условие (2) ($V/V_0 \approx 0,25$, $P \approx 150$ ГПа и $V/V_0 \approx 0,40$, $P \approx 20$ ГПа соответственно), а затем условие (3) ($V/V_0 \approx 0,20$, $P \approx 200$ ГПа и $V/V_0 \approx 0,20$, $P \approx 60$ ГПа). Аналогичные результаты для Na получены в [14]. На рисунках 1 и 2 показаны зависимости величин $(C_{11} - C_{12})/2 - P$ и $C_{44} - P$ от степени сжатия V/V_0 , полученные в [14] для ОЦК-структуры и гранцентрированной кубической (ГЦК) структуры натрия методом псевдопотенциала. Видно также, что ГЦК-решётка натрия оказывается устойчивой по отношению к сдвиговой деформации, связанной с упругой постоянной $(C_{11} - C_{12})/2$, при любых сжатиях, но теряет устойчивость к деформации, соответствующей C_{44} .

Упругие постоянные ГЦК- и ОЦК-решёток алюминия определены в [15] методом функционала плотности в интервале $V/V_0 = 1 - 0,3$. Из анализа результатов расчёта с использованием критериев (2) и (3) следует, что ГЦК-решётка алюминия теряет устойчивость в соответствии с условием (2) при $V/V_0 \approx 0,39$, $P \approx 400$ ГПа; условие (3) выполняется во всём рассмотренном диапазоне V/V_0 . ОЦК-решётка оказывается неустойчивой согласно (2) в интервале $V/V_0 = 1 - 0,63$, что объясняет,

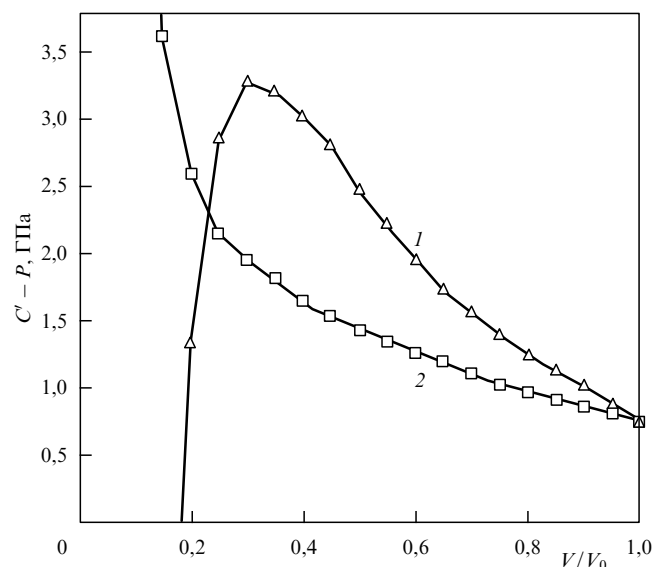


Рис. 1. Зависимость $C' - P$ от V/V_0 для натрия ($C' = (C_{11} - C_{12})/2$): 1 — ОЦК, 2 — ГЦК.

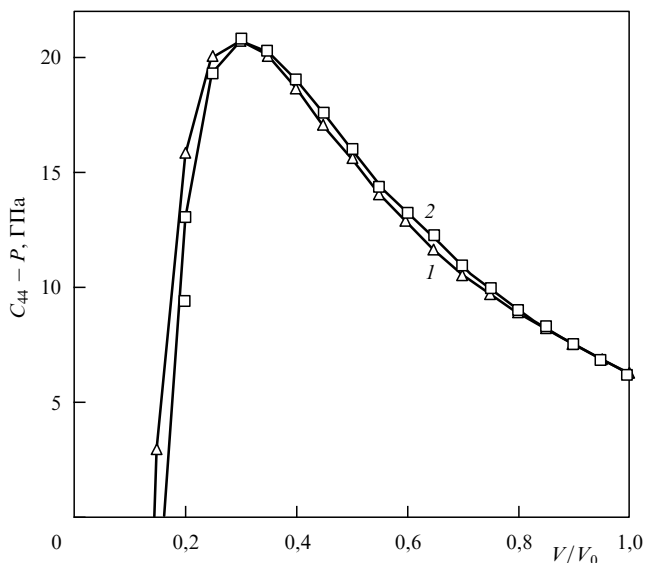


Рис. 2. Зависимость $C_{44} - P$ от V/V_0 для натрия: 1 — ОЦК, 2 — ГЦК.

почему алюминий при небольших сжатиях имеет ГЦК-решётку. Однако при $V/V_0 < 0,6$ величина $C_{11} - C_{12} - 2P$ становится положительной и монотонно возрастает при дальнейшем уменьшении V/V_0 . Условие (3) выполняется для ОЦК-решётки алюминия при всех значениях V/V_0 .

Для ОЦК-решётки тантала упругие постоянные при $V/V_0 = 1 - 0,5$ рассчитаны в [16]. Из полученных результатов следует, что соотношение (2) обращается в нуль при $V/V_0 \approx 0,6$, $P \approx 250$ ГПа. Кроме того, в интервале $V/V_0 = 0,68 - 0,60$, $P \approx 150 - 250$ ГПа величина $C_{44} - P$ становится меньше нуля, однако при $V/V_0 < 0,60$ снова оказывается положительной. Авторы [16] связывают такое поведение упругой постоянной C_{44} с электронным топологическим переходом, который был обнаружен ими при исследовании [17] из первых принципов уравнения состояния Та. При этом отмечено, что упругие постоянные более чувствительны к изменению ферми-поверхности, чем уравнение состояния. Аналогичные зависимости упругих постоянных тантала при давлениях до 400 ГПа получены в [18].

Упругие постоянные ОЦК-решёток V, Nb, Mo и W в зависимости от давления рассчитаны методом функционала плотности в [18, 19]. Результаты расчёта показывают, что для Nb, Mo и W условия устойчивости (2) и (3) выполняются при давлениях вплоть до $P \approx 400$ ГПа, т.е. ОЦК-решётка этих металлов остаётся устойчивой к сдвиговым деформациям во всём рассмотренном интервале давлений. В случае ванадия ситуация иная. ОЦК-решётка ванадия становится неустойчивой к деформации, связанной с упругой постоянной C_{44} . Нужно отметить, что результаты расчётов $C_{\alpha\beta}$ ванадия в работах [18, 19] существенно различаются между собой, в то время как для Nb, Mo и W различие незначительно. Кроме того, значения $C_{\alpha\beta}$ ванадия при атмосферном давлении плохо согласуются с экспериментальными результатами. Однако если взять за основу данные по зависимости постоянной C_{44} от давления, приведённые в [19], то ОЦК-решётка ванадия теряет устойчивость при давлениях $P \approx 60$ ГПа.

В недавних экспериментах по исследованию структур ванадия под давлением [20] с помощью дифракции

синхротронного рентгеновского излучения был обнаружен фазовый переход при $P \approx 69$ ГПа, обусловленный ромбоэдрической деформацией ОЦК-решётки (ромбоэдрическая деформация соответствует упругой постоянной C_{44}). При этом в области перехода на зависимости, отражающей уравнение состояния, отсутствует скачкообразное изменение атомного объёма, изменяется только наклон этой зависимости. Авторы [20] считают обнаруженный структурный переход фазовым переходом второго рода. В работе [21] возможность появления у ванадия под давлением ромбоэдрической фазы подтверждена результатами расчётов полной энергии методом функционала плотности. Показано, что при давлении около 84 ГПа ромбоэдрическая структура является более стабильной (обладает меньшей энергией), чем ОЦК-структура. Следует также отметить, что при давлениях, превышающих 280 ГПа, ОЦК-решётка снова становится энергетически более выгодной, чем ромбоэдрическая.

Особенности структурных превращений при больших степенях сжатия в элементарных металлах могут быть объяснены в рамках феноменологической теории фазовых переходов Ландау применительно к случаям потери устойчивости решётки под давлением. В таблице приведены возможные варианты структурных превращений кубической решётки при потере её устойчивости к сдвиговым деформациям, полученные при использовании результатов теоретико-группового анализа симметрии решёток Браве [22]. Эти результаты получены для модели четвёртого порядка: в разложении термодинамического потенциала по компонентам тензора конечных деформаций Лагранжа удержаны члены четвёртой степени. Условия стабильности новых низкосимметричных фаз выражаются через упругие постоянные третьего и четвёртого порядков. Рассмотрение следующей по сложности модели — модели шестого порядка — приводит к появлению менее симметричных и более сложных структур, в том числе модулированных [23].

Таблица. Деформационные фазовые переходы в кубических кристаллах

Условия перехода	Параметр порядка *	Изменение решётки Браве при переходе
$C_{11} - C_{12} - 2P = 0$	$\eta_1 = -\eta_2 = \eta$	$\Gamma_c \rightarrow \Gamma_o;$ $\Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_o^v, \Gamma_o^f$
	$\eta_3 = -2\eta_2 = -2\eta_1 = \eta$	$\Gamma_c \rightarrow \Gamma_q; \Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_q^v$
$C_{44} - P = 0$	$\eta_4 = \eta_5 = \eta_6 = \eta$	$\Gamma_c, \Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_{rh}$
	$\eta_4 = \eta$	$\Gamma_c \rightarrow \Gamma_o, \Gamma_o^b;$ $\Gamma_c^v, \Gamma_c^f \rightarrow \Gamma_m^b$

* Остальные компоненты тензора деформаций равны нулю.

Анализ экспериментальных данных по фазам высокого давления щелочных и щелочноземельных металлов [3] показывает, что при больших степенях сжатия ($V/V_0 = 0,2 - 0,4$) чаще всего наблюдаются такие фазы, как объёмноцентрированная тетрагональная (решётка Браве Γ_q^v) и орторомбическая ($\Gamma_o, \Gamma_o^v, \Gamma_o^f$) с различным числом атомов в элементарной ячейке. Именно эти структуры указаны в таблице как следствие потери устойчивости кристалла к сдвиговой деформации, связанной с упругой постоянной $(C_{11} - C_{12})/2$.

Напомним, что критерий устойчивости (2), связанный с упругой постоянной $(C_{11} - C_{12})/2$, в случае натрия нарушается, согласно оценкам, при степенях сжатия, близких к 0,2 (см. рис. 1). Структурный переход под давлением из кубической фазы в ромбоэдрическую (Γ_{rh}), обнаруженный в ванадии [20], отвечает потере устойчивости решётки к деформации, соответствующей упругой постоянной C_{44} (см. таблицу).

Таким образом, анализ устойчивости кристаллической решётки при больших степенях сжатия в рамках теории фазовых переходов Ландау позволяет предсказать набор возможных новых равновесных структур, что существенно облегчает поиск фаз высокого давления.

4. Заключение

Из проведённого анализа устойчивости кристаллической структуры и деформационных переходов ряда простых и переходных металлов при больших степенях сжатия следует, что появление низкосимметричных фаз высокого давления является следствием ангармонизма (нелинейной упругости) кристаллической решётки: структура и стабильность новой фазы определяются в простейшем случае упругими постоянными 2-го, 3-го и 4-го порядков. Учёт ангармонизма более высокого порядка открывает возможность получения новых, более сложных, структур. Изложенный выше подход хотя и не вскрывает микроскопических механизмов появления фаз высокого давления, тем не менее оказывается полезным для предсказания новых структур при больших степенях сжатия. Это обстоятельство имеет важное значение в связи с прогрессом в исследовании материалов при высоких давлениях в последние годы.

Список литературы

1. Колобянина Т Н *УФН* **172** 1361 (2002) [Kolobyanina T N *Phys. Usp.* **45** 1203 (2002)]

2. Максимов Е Г, Магницкая М В, Фортов В Е *УФН* **175** 793 (2005) [Maksimov E G, Magnitskaya M V, Fortov V E *Phys. Usp.* **48** 761 (2005)]
3. Дегтярева В Ф *УФН* **176** 383 (2006) [Degtyareva V F *Phys. Usp.* **49** 369 (2006)]
4. Попова С В, Бражкин В В, Дюжева Т И *УФН* **178** 1104 (2008) [Popova S V, Brazhkin V V, Dyuzheva T I *Phys. Usp.* **51** 1064 (2008)]
5. Гордоновская конф. по высоким давлениям, 2006, <http://www.hppi.troitsk.ru/meetings/gordon/gor-2006/gor-2006.htm>
6. Wallace D C, in *Solid State Physics* Vol. 25 (Eds H Ehrenreich, F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1970) p. 301
7. Хмельницкий Д Е *ФТТ* **16** 3188 (1974) [Khmel'nitskii D E *Sov. Phys. Solid State* **16** 2079 (1975)]
8. Cowley R A *Phys. Rev. B* **13** 4877 (1976)
9. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. I* (М.: Наука, 1976) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* Vol. 1 (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
10. Wang J et al. *Phys. Rev. B* **52** 12627 (1995)
11. Синько Г В, Смирнов Н А *Письма в ЖЭТФ* **75** 217 (2002) [Sin'ko G V, Smirnov N A *JETP Lett.* **75** 184 (2002)]
12. Красильников О М *ФММ* **103** 317 (2007) [Krasil'nikov O M *Phys. Met. Metallogr.* **103** 306 (2007)]
13. Katsnelson M I et al. *Phys. Rev. B* **61** 14420 (2000)
14. Красильников О М *Деформация и разрушение материалов* (8) 27 (2008)
15. Sin'ko G V, Smirnov N A *J. Phys. Condens. Matter* **14** 6989 (2002)
16. Gülsersen O, Cohen R E *Phys. Rev. B* **65** 064103 (2002)
17. Cohen R E, Gülsersen O *Phys. Rev. B* **63** 224101 (2001)
18. Koči L et al. *Phys. Rev. B* **77** 214101 (2008)
19. Landa A et al. *J. Phys. Chem. Solids* **67** 2056 (2006); *J. Phys. Condens. Matter* **18** 5079 (2006)
20. Ding Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 085502 (2007)
21. Lee B et al. *Phys. Rev. B* **75** 180101(R) (2007)
22. Бир Г Л, Пикус Г Е *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М.: Наука, 1972) [Bir G L, Pikus G E *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors* (New York: Wiley, 1974)]
23. Изюмов Ю А, Сыромятников В Н *Фазовые переходы и симметрия кристаллов* (М.: Наука, 1984) [Izyumov Yu A, Syromyatnikov V N *Phase Transitions and Crystal Symmetry* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1990)]

Structural transformations in metals at high compression

Yu.Kh. Vekilov, O.M. Krasilnikov

State Technological University "Moscow Institute of Steel and Alloys",
Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation
E-mail: omkras@mail.ru

The structural stability against homogeneous deformation is analyzed for simple and transition BCC and FCC metals under pressure. It is shown that at high compression a crystal lattice becomes instable against shear deformations, leading to new low-symmetry structures. To analyze these structures, the Landau theory of phase transitions with deformation tensor components as order parameters is used. A comparison is made with experimental data on high pressure phases. Prospects are discussed for using the suggested approach to explain structural transformations in solids at high pressure.

PACS numbers: 61.50.Ks, 61.66.Bi, 62.20.D-, **62.50.-p**

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200908f.0883

Bibliography — 23 references

Received 27 March 2009

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (8) 883–886 (2009)

Physics – Uspekhi **52** (8) (2009)