

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Деформационные фазовые переходы в металлах
при высоких давлениях

Ю.Х. Векилов, О.М. Красильников, М.П. Белов, А.В. Луговской

При больших степенях сжатия кристаллическая решётка может стать неустойчивой к однородным сдвиговым деформациям, что приводит к появлению менее симметричных структур. Такие переходы получили название деформационных. Рассмотрены деформационные фазовые переходы в металлах, имеющих кубическую и гексагональную структуру. Показано, при каком соотношении между упругими постоянными второго, третьего и четвёртого порядка деформационный переход будет фазовым переходом первого рода. В качестве примера проанализирован структурный переход в ванадии, наблюдаемый при давлении $P = 69$ ГПа, а также возможность структурных превращений в молибдене при P выше 700 ГПа.

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

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201409d.0967

Содержание

1. Введение (967).
 2. Устойчивость кристаллической решётки и деформационные фазовые переходы (968).
 3. Эффективные упругие постоянные (970).
 4. Структурное превращение в ванадии при высоких давлениях (971).
 5. Смягчение эффективной упругой постоянной \tilde{C}' в молибдене при высоких давлениях (971).
 6. Заключение (972).
- Список литературы (972).

1. Введение

Структурные фазовые переходы в металлах при больших степенях сжатия (когда давление сравнимо с величиной объёмного модуля упругости) становятся объектом интенсивных исследований [1–3], поскольку использование ячеек с алмазными наковальнями уже позволяет достичь давлений 500–600 ГПа [4], а методы определения структуры, основанные на дифракции синхротронного рентгеновского излучения, дают возможность исследовать структуры фаз высокого давления в режиме реального времени. Особенность таких структурных изменений состоит в том, что если при небольших давлениях переход происходит в структуру более плот-

ноупакованную и высокосимметричную [5], то при сверхвысоких давлениях, как следует из экспериментальных данных, фазы высокого давления часто оказываются менее симметричными, с меньшей плотностью упаковки [1, 2]. Эти структурные превращения можно объяснить тем, что по мере увеличения давления кристаллическая решётка становится неустойчивой к малым однородным деформациям. Так, в работе [6] методом функционала плотности показано, что при больших степенях сжатия сдвиговые упругие постоянные Na и K испытывают сильное смягчение. В результате происходит переход в спонтанно деформированное состояние, симметрия которого оказывается ниже симметрии исходной фазы.

Упругие деформации сопровождают почти все фазовые переходы в твёрдом теле. Однако в большинстве случаев деформация не является параметром порядка, а лишь связана с ним стрикционным взаимодействием. В рассматриваемых структурных превращениях деформация является параметром порядка. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, такие переходы были названы Д. Хмельницким [7] деформационными фазовыми переходами (в англоязычной литературе — elastic phase transitions [8]). При этих переходах число атомов в элементарной ячейке остаётся неизменным, точечная группа симметрии новой фазы является подгруппой точечной группы исходной структуры, трансляционная симметрия сохраняется [9]. Показано [7, 10], что критические явления при деформационных переходах сильно подавлены, и это позволяет использовать при их анализе теорию фазовых переходов Ландау [11], где параметрами порядка являются компоненты тензора конечных деформаций. Деформационные фазовые переходы возможны также и при изменении температуры (мартенситные превращения). Деформационным фазовым переходам при изменении температуры (давление атмосферное) посвящён целый ряд работ [8, 12]. В настоящей

Ю.Х. Векилов, О.М. Красильников, М.П. Белов, А.В. Луговской.
Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",

Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация
E-mail: omkras@mail.ru; andrey.lugovskoy@gmail.com

Статья поступила 3 декабря 2013 г.,
после доработки 19 декабря 2013 г.

статье рассматриваются особенности деформационных фазовых переходов под давлением.

2. Устойчивость кристаллической решётки и деформационные фазовые переходы

В теории фазовых переходов Ландау предполагается, что вблизи точки перехода термодинамический потенциал можно разложить в степенной ряд по компонентам параметра порядка. При температуре T и давлении P термодинамическим потенциалом является свободная энергия Гиббса G . Структурные превращения сопровождаются хотя и малыми, но конечными деформациями кристаллической решётки, поэтому, для того чтобы включить в рассмотрение все нелинейные эффекты, удобно выбрать в качестве параметров порядка компоненты тензора конечных деформаций Лагранжа η_{ij} [13]. Разложим G вблизи равновесного состояния при заданных P и T по компонентам η_{ij} . Будем полагать, что спонтанные деформации η_{ij} являются изотермическими. Тогда изменение $\Delta G = G(P, T, \eta) - G(P, T, 0)$, отнесённое к единице объёма в исходном состоянии (V_0), имеет вид

$$\frac{\Delta G}{V_0} = \frac{1}{2} \tilde{C}_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \frac{1}{6} \tilde{C}_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \frac{1}{24} \tilde{C}_{ijklmnpq} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots \quad (1)$$

Здесь и в дальнейшем идёт суммирование по повторяющимся индексам от 1 до 3. В разложении (1) удержаны слагаемые до четвёртого порядка включительно. Линейный член отсутствует, так как система находится в равновесии. Здесь

$$\tilde{C}_{ijkl\dots} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n G}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right)_0 \quad (2)$$

— изотермические эффективные упругие постоянные n -го порядка ($n = 2, 3, 4$) при заданной нагрузке и температуре T , характеризующие упругие свойства нагруженного кристалла [14]. Упругие постоянные $\tilde{C}_{ijkl\dots}$ в отсутствие нагрузки совпадают с обычными упругими постоянными $C_{ijkl\dots}$. При использовании $\tilde{C}_{ijkl\dots}$ все соотношения теории упругости имеют одинаковый вид для кристалла как под нагрузкой, так и без неё. В частности, условия устойчивости при однородных деформациях для нагруженного кристалла совпадают с известными борновскими условиями.

При заданных P и T состояние системы будет устойчивым, если квадратичная форма в (1) будет положительно определённой. В результате для наиболее распространённых металлических структур: объёмноцентрированной кубической (ОЦК), гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) — получаем следующие условия устойчивости относительно однородных деформаций всестороннего сжатия и сдвига. Для кубического кристалла имеем

$$\tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0, \quad (3a)$$

$$\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12} > 0, \quad (3б)$$

$$\tilde{C}_{44} > 0. \quad (3в)$$

Аналогичным образом для кристалла с гексагональной решёткой

$$\tilde{C}_{33}(\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{12}) - 2\tilde{C}_{13}^2 > 0, \quad (4a)$$

$$\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12} > 0, \quad (4б)$$

$$\tilde{C}_{44} > 0, \quad (4в)$$

$$\tilde{C}_{66} = \frac{\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12}}{2} > 0. \quad (4г)$$

Здесь $\tilde{C}_{\alpha\beta}$ — эффективные упругие постоянные второго порядка в обозначениях Фойгта: α, β принимают значения от 1 до 6 в соответствии с правилом 11 → 1, 22 → 2, 33 → 3, 23 → 4, 13 → 5, 12 → 6. Отметим, что условия (4) справедливы и для тетрагональной решётки, за исключением соотношения (4г), которое будет иметь вид $\tilde{C}_{66} > 0$, поскольку в этом случае $\tilde{C}_{66} \neq (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2$.

При изменении давления и температуры условия (3) и (4) могут нарушаться, вследствие чего произойдёт структурный переход в спонтанно деформированное состояние, устойчивость которого определяется нелинейной упругостью материала — ангармоническими членами разложения (третьего, четвёртого и т.д. порядков). Таким образом, величина спонтанной деформации, характеризующая новую равновесную структуру, определяется нелинейным вкладом высшего порядка в энергию Гиббса. Условия (3а) и (4а), соответствующие всестороннему расширению–сжатию, могут нарушаться, как показывают расчёты, только при отрицательных давлениях [15]. Спинодальная неустойчивость при $P < 0$, т.е. при однородном расширении решётки, может быть реализована либо в экспериментах с ударными волнами [16], либо при введении в решётку атомов большего размера [17]. Поэтому далее мы обсуждаем условия (3б, в) и (4б–г), определяющие устойчивость кристаллической решётки к сдвиговым деформациям.

Разложение (1) для кубической и гексагональной решёток можно построить, используя результаты работ [18, 19], где приведены все отличные от нуля упругие постоянные второго–четвёртого порядка для каждой из 32 точечных групп симметрии.

В таблице 1 указаны различные варианты спонтанной деформации, соответствующие потере устойчивости кристаллов с кубической и гексагональной структурами при нарушении этих условий. В рассматриваемых случаях разложение термодинамического потенциала (1) имеет вид

$$\frac{\Delta G(P, \eta, T)}{V_0} = \frac{1}{2} q \eta^2 + \frac{1}{3} v \eta^3 + \frac{1}{4} w \eta^4 + \dots \quad (5)$$

Значения коэффициентов q, v и w для каждого случая даны в табл. 1, где $\tilde{C}_{\alpha\beta}$ — изотермические эффективные упругие постоянные соответствующего порядка при давлении P в обозначениях Фойгта. Там же приведены возможные варианты структурных превращений ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-решёток при потере устойчивости к сдвиговым деформациям, полученные при использовании результатов теоретико-группового анализа симметрии решёток Браве [20]. Если в выражении (5) слагаемое третьей степени равно нулю (случаи 2, 5 и 6 в табл. 1), то при нарушении соответствующего условия устойчивости может иметь место фазовый переход второго рода.

Проанализируем уравнение (5), когда слагаемое третьей степени в нуль не обращается (случаи 1, 3 и 4).

Таблица 1. Деформационные фазовые переходы под давлением в кристаллах с кубической (1–3) и гексагональной (4–6) структурами

№№	Спонтанная деформация	q	v	w	Изменение симметрии при переходе
1	$-\eta_{11} = -\eta_{22} = 0,5\eta_{33} = \eta$	$6(\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})$	$3(\tilde{C}_{111} - 3\tilde{C}_{112} + 2\tilde{C}_{123})$	$3(\tilde{C}_{1111} - 4\tilde{C}_{1112} + 3\tilde{C}_{1122})$	$\Gamma_c \rightarrow \Gamma_q$ $\Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_q^v$
2	$\eta_{11} = -\eta_{22} = \eta$	$2(\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})$	0*	$(\tilde{C}_{1111} - 4\tilde{C}_{1112} + 3\tilde{C}_{1122})/3$	$\Gamma_c \rightarrow \Gamma_0$ $\Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_0^v$
3	$\eta_{12} = \eta_{13} = \eta_{23} = \eta/2$	$3\tilde{C}_{44}$	$3\tilde{C}_{456}$	$(\tilde{C}_{4444} + 6\tilde{C}_{4455})/2$	$\Gamma_c, \Gamma_c^f, \Gamma_c^v \rightarrow \Gamma_{rh}$
4	$\eta_{11} = -\eta_{22} = \eta$	$\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12}$	$2(\tilde{C}_{111} - \tilde{C}_{222})/3$	$2\tilde{C}_{6666}/3$	$\Gamma_h \rightarrow \Gamma_o^b$
5	$\eta_{23}(\eta_{13}) = \eta$	\tilde{C}_{44}	0	$2\tilde{C}_{4444}/3$	$\Gamma_h \rightarrow \Gamma_m$
6	$\eta_{12} = \eta$	$\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12}$	0	$2\tilde{C}_{6666}/3$	$\Gamma_h \rightarrow \Gamma_o^b$

* Вследствие симметрии деформации.

Расчёты упругих постоянных подтверждают, что обычно вдали от точки потери устойчивости q и w положительны, а v меньше нуля. Уравнение (5) содержит три параметра, каждый из которых зависит от P и T , что затрудняет его анализ. Однако, поделив обе части уравнения на величину $G_0 = v^4/w^3$, его можно привести к безразмерному виду с одним коэффициентом [21]:

$$f(a, x) = a \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} + \frac{x^4}{4}, \quad (6)$$

где

$$f(a, x) = \frac{\Delta G}{V_0 G_0}, \quad x = \frac{w}{|v|} \eta, \quad a = \frac{qw}{v^2}. \quad (7)$$

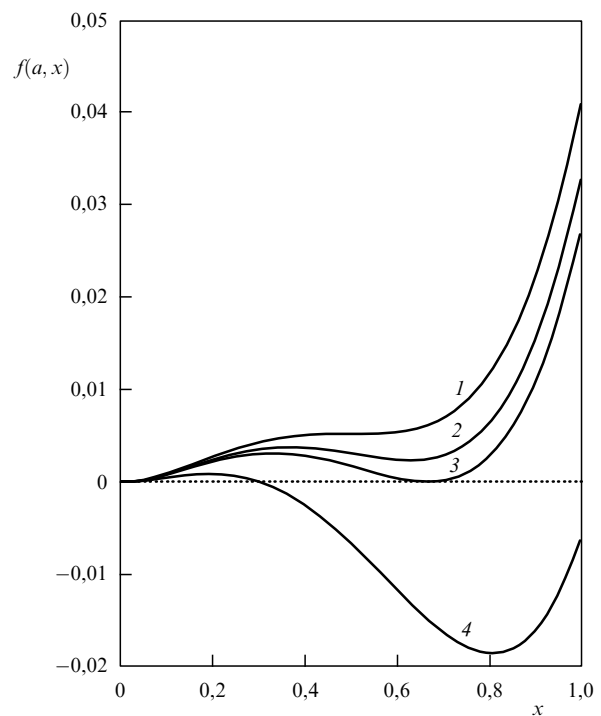
Коэффициент a учитывает изменение упругих постоянных 2-го, 3-го и 4-го порядка при изменении давления и температуры. В зависимости от его величины уравнение (6) имеет различные максимумы и минимумы (рис. 1). Их положение определяется из условия $\partial f/\partial x = 0$. В результате получаем уравнение $ax - x^2 + x^3 = 0$, корни которого $x = 0$ и $x = (1 \pm \sqrt{1 - 4a})/2$. Отсюда следует, что при $a > 1/4$ функция $f(a, x)$ имеет только один минимум при $x = 0$, соответствующий исходной фазе. Если $a = 1/4$, то имеется один минимум при $x = 0$ и точка перегиба при $x = 1/2$ (рис. 1, кривая 1). При $2/9 < a < 2/8$ ($1/4$) кривая $f(a, x)$ имеет два минимума: один стабильный при $x = 0$, другой — метастабильный при $x = (1 + \sqrt{1 - 4a})/2$ и относительный максимум при $x = (1 - \sqrt{1 - 4a})/2$ (рис. 1, кривая 2).

Величину коэффициента a , соответствующую фазовому переходу первого рода, найдём из решения системы уравнений $f(a, x) = 0$ и $\partial f/\partial x = 0$. В результате получаем $a = 2/9$. При этом значении коэффициента a зависимость (6) имеет два минимума, соответствующих $f(a, x) = 0$ при $x = 0$ и $x = 2/3$, и максимум при $x = 1/3$ (см. рис. 1, кривая 3). Величину потенциального барьера и скачок параметра порядка при этом переходе можно оценить из соотношений (6) и (7). В результате

$$\frac{\Delta G}{V_0} = \frac{1}{324} \frac{v^4}{w^3}, \quad \eta = \frac{2|v|}{3w}. \quad (8)$$

Найдём изменение энтропии

$$\Delta S = - \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

**Рис. 1.** Безразмерный потенциал Гиббса (6) при различных значениях коэффициента a : (1) $a = 1/4$; (2) $a = 2,1/9$; (3) $a = 2/9$; (4) $a = 1,4/9$.

при деформационном переходе между двумя состояниями, связанными деформацией $\eta = 2|v|/(3w)$. Подставив величину η в выражение для потенциала Гиббса (5) и взяв производную по температуре, получим с точностью до слагаемых четвёртой степени по параметру порядка

$$\Delta S = - \frac{2}{9} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{qv^2}{w^2} \right)_P + \frac{4}{81} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v^4}{w^3} \right)_P.$$

Выражения, необходимые для расчёта q , v и w для всех рассмотренных случаев, приведены в табл. 1. Зная величину изменения энтропии ΔS , легко найти скрытую теплоту перехода $\Delta Q = T\Delta S$. Таким образом, высота потенциального барьера, скачок параметра порядка, изменение энтропии и скрытая теплота перехода определяются соотношениями между упругими постоянными третьего и четвёртого порядка, т.е. нелинейной упругостью кристаллической решётки. Из выражения для

параметра a (см. выражение (7)) видно, что если величина v близка к w (сопоставим вклад ангармонизма третьего порядка с вкладом четвёртого), то фазовый переход первого рода может произойти при достаточно больших значениях q (соответствующей упругой постоянной второго порядка). Объём элементарной ячейки при переходе изменяется во втором порядке по η , так как [15] $\Delta V/V_0 = -2(\eta_{12}^2 + \eta_{13}^2 + \eta_{23}^2) + 8\eta_{12}\eta_{13}\eta_{23}$. Таким образом, искажение структуры происходит с малым (второй порядок по деформации), но отрицательным изменением объёма.

Если $0 < a < 2/9$, то $f(a, x)$ помимо метастабильного минимума при $x = 0$ имеет стабильный минимум при $x > 2/3$ с максимумом $f(a, x) > 0$ для x , лежащего в промежутке между этими минимумами (рис. 1, кривая 4). Имеет место фазовый переход первого рода, близкий ко второму, поскольку высота потенциального барьера с уменьшением a понижается.

Интервал значений a , при которых возможен фазовый переход первого рода, составляет $0 < a \leq 2/9$ или для упругих постоянных $0 < qw \leq (2/9)v^2$.

Таким образом, для анализа деформационных фазовых переходов необходимо иметь данные по упругим постоянным второго – четвёртого порядка при различных давлениях. Экспериментальные результаты по упругим постоянным различного порядка для кристаллов при высоких давлениях практически отсутствуют, что связано с большими трудностями в измерении в мегабарном диапазоне давлений скорости звука в различных кристаллографических направлениях, генерации второй гармоники или комбинационного (рамановского) рассеяния света, которые обычно используются для определения упругих постоянных. В настоящее время упругие постоянные второго и более высокого порядка при различных давлениях можно с достаточно высокой точностью рассчитать из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности. В разделе 3 кратко рассмотрена методика такого расчёта, подробно изложенная нами в работе [14].

3. Эффективные упругие постоянные

Метод функционала плотности позволяет вычислить полную энергию кристалла при любом атомном объёме (т.е. при любом давлении). Поэтому выразим величину $\Delta G/V_0$ через изменение свободной энергии Гельмгольца ΔF . При гидростатическом сжатии P получаем

$$\frac{\Delta G}{V_0} = \frac{\Delta F}{V_0} + P \frac{\Delta V}{V_0}, \tag{9}$$

где $\Delta V = V - V_0$ — изменение атомного объёма в результате деформации, заданной компонентами тензора η_{ij} . Величину $\Delta F/V_0$ можно представить в

виде [13]

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{V_0} = & -P\eta_{ii} + \frac{1}{2} C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \frac{1}{6} C_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \\ & + \frac{1}{24} C_{ijklmpq} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq}. \end{aligned} \tag{10}$$

Здесь

$$C_{ijkl\dots} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots} \right)_0. \tag{11}$$

Постоянные $C_{ijkl\dots}$ являются обобщением упругих постоянных n -го порядка, введённых Браггером [22], на случай нагруженного состояния. Они не в полной мере определяют упругие свойства кристалла под нагрузкой [23], но для них, в отличие от $\tilde{C}_{ijkl\dots}$, могут выполняться соотношения Коши.

Выразим эффективные упругие постоянные n -го порядка $\tilde{C}_{ijkl\dots}$ при гидростатическом нагружении через соответствующие упругие постоянные типа Браггера $C_{ijkl\dots}$ и давление P . Учтём, что $\Delta V/V_0 = J - 1$, где $J = \det |\alpha_{ij}|$ [13]. Здесь $\alpha_{ki} = \partial r_k / \partial R_i$ — градиент деформации, r_k и R_i — декартовы координаты выбранной точки кристалла в деформированном и исходном состояниях соответственно. Для получения искомым соотношений между $\tilde{C}_{ijkl\dots}$ и $C_{ijkl\dots}$ выразим α_{ij} через η_{ij} . Компоненты η_{ij} связаны с α_{ij} соотношением [13]

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} (\alpha_{ki} \alpha_{kj} - \delta_{ij}), \tag{12}$$

где δ_{ij} — символ Кронекера. В свою очередь α_{ij} можно записать через градиент перемещения $u_{ij} = \partial u_i / \partial R_j$ ($u_i = r_i - R_i$):

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + u_{ij}. \tag{13}$$

В результате $\eta_{ij} = (u_{ij} + u_{ji} + u_{ki} u_{kj})/2$. Так как в дальнейшем мы рассматриваем "чистые" деформации (вращение кристалла отсутствует, $u_{ij} = u_{ji}$), то

$$\eta_{ij} = u_{ij} + \frac{1}{2} u_{ki} u_{kj}. \tag{14}$$

Инверсия соотношения (12) с помощью (13) и (14) даёт (удерживаются слагаемые до четвёртого порядка по η_{ij}):

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + \eta_{ij} - \frac{1}{2} \eta_{ki} \eta_{kj} + \frac{1}{2} \eta_{rk} \eta_{ri} \eta_{kj} - \frac{5}{8} \eta_{kj} \eta_{mk} \eta_{mn} \eta_{ni}. \tag{15}$$

Используя выражения (2), (9), (11) и (15), найдём соотношения между $\tilde{C}_{ijkl\dots}$ и $C_{ijkl\dots}$. Полученные результаты для упругих постоянных из табл. 1 приведены в табл. 2 (упругие постоянные 2-го, 3-го и 4-го порядков записаны в обозначениях Фойгта).

В результате для расчёта $\tilde{C}_{\alpha\beta\dots}$ любого порядка можно использовать разложение (10). Линейный член разложе-

Таблица 2. Соотношения между $\tilde{C}_{\alpha\beta\dots}$ и $C_{\alpha\beta\dots}$.

$\tilde{C}_{\alpha\beta}$	$\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma}$	$\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma\delta}$	
$\tilde{C}_{11} = C_{11} - P$	$\tilde{C}_{111} = C_{111} + 3P$	$\tilde{C}_{1111} = C_{1111} - 15P$	$\tilde{C}_{4444} = C_{4444} - 3P$
$\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$	$\tilde{C}_{112} = C_{112} - P$	$\tilde{C}_{1112} = C_{1112} + 3P$	$\tilde{C}_{4455} = C_{4455} - P$
$\tilde{C}_{44} = C_{44} - P$	$\tilde{C}_{123} = C_{123} + P$	$\tilde{C}_{1122} = C_{1122} + P$	$\tilde{C}_{6666} = C_{6666} - 3P$
	$\tilde{C}_{222} = C_{222} + 3P$		

ния определяет величину давления, члены более высокого порядка — соответствующие упругие постоянные $C_{\alpha\beta\dots}$ (упругие постоянные типа Браггера). Затем с помощью соотношений, приведённых в табл. 2, находятся эффективные упругие постоянные нужного порядка.

4. Структурное превращение в ванадии при высоких давлениях

В экспериментах по исследованию структуры ванадия под давлением [24] обнаружен фазовый переход из ОЦК-фазы в ромбоэдрическую при $P = 69$ ГПа (температура комнатная). Его причину авторы [24] связывают со смягчением упругой постоянной \tilde{C}_{44} , а отсутствие скачкообразного изменения объёма свидетельствует, по их мнению, о том, что фазовый переход является переходом второго рода. Смягчение \tilde{C}_{44} (упругая постоянная становится отрицательной) в рассматриваемом интервале давлений было обнаружено в рамках первопринципных расчётов в целом ряде работ [25–27]. Используем результаты расчёта упругих постоянных второго – четвертого порядка ванадия при различных давлениях ($T = 0$ К) из работы [27] для анализа структурного перехода ОЦК – ромбоэдрическая фаза. Необходимые для этого упругие постоянные приведены в табл. 1, строка 3. Зная их значения, мы можем определить величину коэффициента a (см. выражения (6) и (7)) при различных давлениях в окрестности точки фазового перехода (50–70 ГПа). В результате получаем: $P = 55$ ГПа, $a = 3,9$; $P = 63$ ГПа, $a = 1,4$; $P = 68$ ГПа, $a = 0,21$. Таким образом, при $P \approx 68$ ГПа величина коэффициента a становится равной критическому значению $a = 2/9$, и ОЦК-структура (Γ_c^v) может испытать переход в ромбоэдрическую фазу (Γ_{rh}) (см. табл. 1, строка 3). Из соотношения (8) найдём скачок параметра порядка при таком переходе, $\eta_{12} = \eta_{13} = \eta_{23} = \eta/2 = (1/3)|v|/w = 0,0075$. Малая величина скачка параметра порядка указывает на то, что хотя фазовый переход в ванадии и первого рода, но он близок к переходу второго рода. Результаты анализа согласуются с экспериментальными данными [24].

В работах [27, 28] приведены результаты расчёта законов дисперсии фононов в ванадии при различных давлениях в рамках теории функционала плотности. Из полученных данных следует, что обе ветви поперечных мод (направления $\Gamma-N$ и $\Gamma-N$), связанные с упругой постоянной \tilde{C}_{44} , испытывают сильное смягчение вблизи центра зоны Бриллюэна (точки Γ) при давлениях 70–75 ГПа. При дальнейшем увеличении давления наклон обеих ветвей вблизи этой точки продолжает уменьшаться. В то же время другая поперечная ветвь в направлении $\Gamma-N$, связанная с упругой постоянной $\tilde{C}' = (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2$, остаётся практически без изменений в этом интервале давлений. Таким образом, изменение кривых дисперсии под давлением согласуется с данными по упругим постоянным.

5. Смягчение эффективной упругой постоянной \tilde{C}' в молибдене при высоких давлениях

Эффективные упругие постоянные и законы дисперсии фононов в ОЦК-молибдене в интервале давлений 0–1400 ГПа ($T = 0$ К) получены в нашей работе [29] и

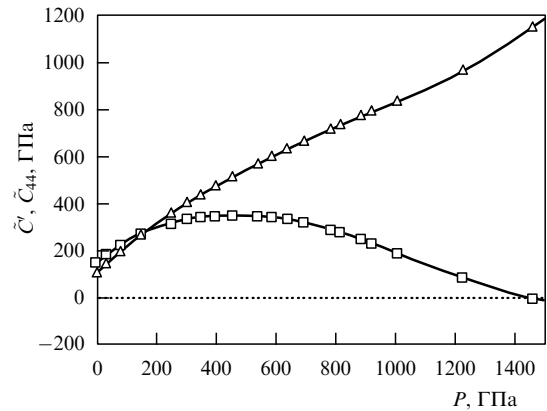


Рис. 2. Зависимость от давления сдвиговых упругих постоянных ОЦК-Мо: $\tilde{C}' = (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2$ (квадраты) и \tilde{C}_{44} (треугольники).

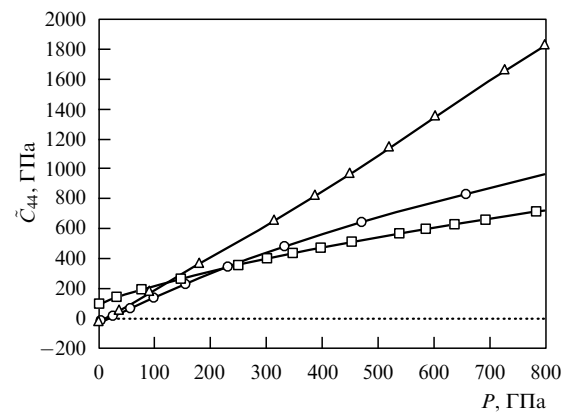


Рис. 3. Изменение упругой постоянной \tilde{C}_{44} под давлением для ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-молибдена. Квадраты — ОЦК, кружки — ГЦК, треугольники — ГПУ.

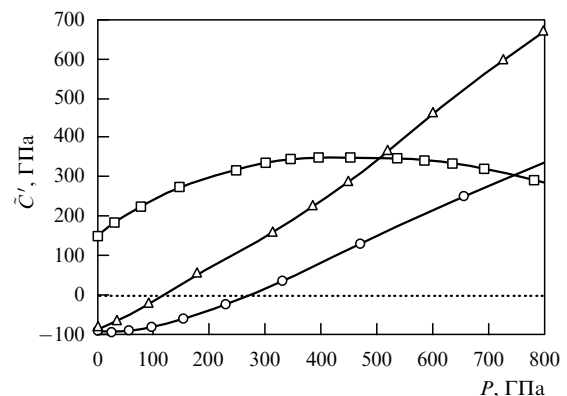


Рис. 4. Изменение упругой постоянной \tilde{C}' под давлением для ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-молибдена. Квадраты — ОЦК, кружки — ГЦК, треугольники — ГПУ.

приведены на рис. 2–5. На рисунке 2 видно, что \tilde{C}' при $P > 500$ ГПа испытывает сильное смягчение (что является предвестником фазового перехода) и проходит через нуль при $P \approx 1400$ ГПа ($V/V_0 \approx 0,42$). При этих давлениях ОЦК-решётка может испытать деформационный фазовый переход в тетрагональную или орторомбическую структуру (нарушается условие устойчивости (36)). Однако, согласно [30–33], ОЦК-структура молиб-

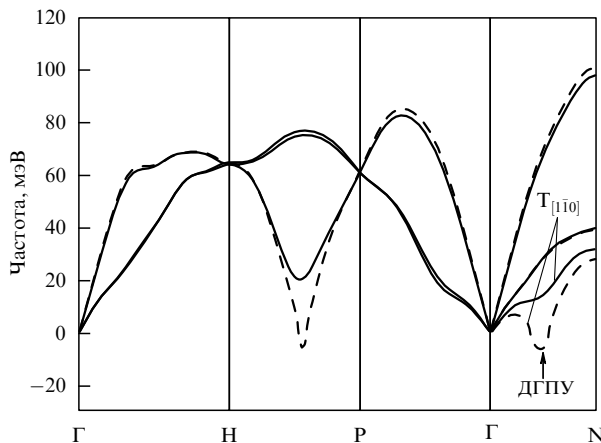


Рис. 5. Кривые дисперсии фононов ОЦК-Мо при давлениях 900 ГПа (сплошная линия) и 1050 ГПа (штриховая линия). Отрицательные значения соответствуют минимам частотам.

дена уже при $P \approx 700$ ГПа ($T = 0$ К) становится термодинамически нестабильной и должна перейти в гранцентрированную или гексагональную фазу. Оценки коэффициента a (формула (6)) показывают, что при этих давлениях его величина намного превышает критическое значение $2/9$, при котором может произойти деформационный фазовый переход первого рода. Результаты расчёта критериев устойчивости (3б, в) и (4б, в) ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-структур молибдена приведены на рис. 3 и 4. Видно, что при атмосферном давлении и ГЦК-, и ГПУ-структуры молибдена неустойчивы к сдвиговым деформациям ($\tilde{C}_{44} < 0$ и $\tilde{C}' < 0$). Устойчивыми они становятся только при высоких давлениях: ГПУ при $P \geq 150$ ГПа, ГЦК при $P \geq 300$ ГПа. Как следует из рис. 3 и 4, с точки зрения устойчивости к однородным деформациям гексагональная структура при фазовом переходе более предпочтительна.

Результаты расчёта законов дисперсии фононов ОЦК-молибдена в интервале давлений 900–1050 ГПа приведены на рис. 5. Видно, что ветвь поперечных мод в направлении $\Gamma-N$ $T_{[110]}[\zeta \zeta 0]$ (отмечена на рис. 5), связанная с упругой постоянной \tilde{C}' , вблизи точки Γ испытывает при 900 ГПа сильное смягчение. Кроме того, сильное смягчение частот наблюдается и для продольной ветви $L[\zeta \zeta \zeta]$ в направлении $N-P$. При дальнейшем увеличении давления ($P = 1050$ ГПа) частоты этих ветвей вблизи колебательных мод

$$T_{[110]} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 4 & 4 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad L \begin{bmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{bmatrix}$$

становятся мнимыми. В работе [17] показано, что неустойчивость ОЦК-решётки относительно колебательной моды $T_{[110]}[1/4 \ 1/4 \ 0]$ (на рис. 5 указана стрелкой) вместе со смягчением сдвиговой упругой постоянной \tilde{C}' может привести к переходу между структурами ОЦК и двойная ГПУ (ДГПУ).

Малая величина \tilde{C}' обеспечивает небольшой энергетический барьер для такого структурного превращения. Сам же переход будет первого рода и происходит до того, как фононная мода в исходной решётке становится нестабильной. Таким образом, структурный переход в Мо в двойную ГПУ-фазу должен произойти раньше, чем постоянная \tilde{C}' обратится в нуль.

6. Заключение

Проанализированы устойчивость кристаллической решётки к однородным сдвиговым деформациям и деформационные фазовые переходы при больших степенях сжатия. Критерии устойчивости к сдвиговым деформациям кубической и гексагональной структур под давлением выражены через эффективные упругие постоянные второго порядка. Рассмотрены различные случаи потери устойчивости этих структур при гидростатическом давлении, указаны решётки Браве фаз высокого давления, появляющихся в результате деформационных переходов. Устойчивость этих фаз определяется нелинейной упругостью решётки. Приведён критерий, определяющий, при каком соотношении между упругими постоянными второго, третьего и четвёртого порядка возможен деформационный фазовый переход первого рода. Скачок параметра порядка и величина потенциального барьера при переходе определяются упругими постоянными третьего и четвёртого порядка. В качестве примера проанализирован экспериментально наблюдаемый деформационный фазовый переход в ванадии при $P \approx 69$ ГПа из ОЦК- в ромбоэдрическую фазу и рассмотрены возможные структурные превращения в молибдене при $P \geq 700$ ГПа. Заметим, что подобный анализ может быть проведён и для деформационных фазовых переходов с изменением температуры (мартенситные превращения); для этого требуется информация об упругих постоянных второго–четвёртого порядка при температурах, близких к температуре перехода. Вообще говоря, исследование упругой неустойчивости является важным для объяснения структурных фазовых переходов в твёрдых телах. Типичным примером служит переход под давлением стишовита из тетрагональной структуры в орторомбическую типа CaCl_2 [34].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение 14.А18.21.0893) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 13-02-00338 и 13-02-00844).

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. Katzke H, Tolédano P *Phys. Rev. B* **71** 184101 (2005)
4. Dubrovinsky L et al. *Nature Commun.* **3** 1163 (2012)
5. Бушман А В, Фортов В Е *УФН* **140** 177 (1983); Bushman A V, Fortov V E *Sov. Phys. Usp.* **26** 465 (1983)
6. Katsnelson M I et al. *Phys. Rev. B* **61** 14420 (2000)
7. Хмельницкий Д Е *ФТТ* **16** 3188 (1974); Khmel'nitskii D E *Sov. Phys. Solid State* **16** 2079 (1975)
8. Liakos J K, Saunders G A *Philos. Mag. A* **50** 569 (1984)
9. Инденбом В Л *Кристаллография* **5** (1) 115 (1960); Indenbom V L *Sov. Phys. Crystallogr.* **5** 106 (1960)
10. Cowley R A *Phys. Rev. B* **13** 4877 (1976)
11. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976); Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* Vol. 1 (Oxford: Pergamon Press, 1980)
12. Сахненко В П, Таланов В М *ФТТ* **21** 2435 (1979); Sakhnenko V P, Talanov V M *Sov. Phys. Solid State* **21** 1401 (1979); Сахненко В П, Таланов В М *ФТТ* **22** 785 (1980)
13. Wallace D C, in *Solid State Physics* Vol. 25 (Eds H Ehrenreich, F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1970) p. 301

14. Красильников О М, Векилов Ю Х, Мосягин И Ю *ЖЭТФ* **142** 266 (2012); Krasil'nikov O M, Vekilov Yu Kh, Mosyagin I Yu *JETP* **115** 237 (2012)
15. Красильников О М и др. *ЖЭТФ* **139** 281 (2011); Krasil'nikov O M et al. *JETP* **112** 240 (2011)
16. Синько Г В, Смирнов Н А *Письма в ЖЭТФ* **75** 217 (2002); Sin'ko G V, Smirnov N A *JETP Lett.* **75** 184 (2002)
17. Grimvall G et al. *Rev. Mod. Phys.* **84** 945 (2012)
18. Huntington H B *Solid State Phys.* **7** 213 (1958); Хантингтон Г УФН **74** 303 (1961)
19. Chung D Y, Li Y *Acta Cryst. A* **30** 1 (1974)
20. 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)
21. Krumhansl J A, Gooding R J *Phys. Rev. B* **39** 3047 (1989)
22. Brugger K *Phys. Rev.* **133** A1611 (1964)
23. Martin J W J. *Phys. C Solid State Phys.* **8** 2837 (1975)
24. Ding Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 085502 (2007)
25. Landa A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **18** 5079 (2006)
26. Koči L et al. *Phys. Rev. B* **77** 214101 (2008)
27. Krasilnikov O M et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 195402 (2012)
28. Luo W et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 16428 (2007)
29. Krasilnikov O M et al. *Comput. Mater. Sci.* **81** 313 (2014)
30. Belonoshko A B et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 195701 (2004)
31. Belonoshko A B et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 135701 (2008)
32. Mikhaylushkin A S et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 049602 (2008)
33. Wang B, Zhang G B, Wang Y X J. *Alloys Compounds* **556** 116 (2013)
34. Shieh S R, Duffy T S, Li B *Phys. Rev. Lett.* **89** 255507 (2002)

Elastic phase transitions in metals at high pressures

Yu.Kh. Vekilov, O.M. Krasilnikov, M.P. Belov, A.V. Lugovskoy
*National Research Technological University "MISIS",
 Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation
 E-mail: omkras@mail.ru; andrey.lugovskoy@gmail.com*

Crystalline lattice can become unstable to the uniform shear strains which may lead to a structural transformation to less symmetric structures. The transitions of these types were called the elastic phase transitions. In the present paper the elastic phase transitions in metals with cubic and hexagonal structures are considered. The relation between the elastic constants of second, third and fourth order corresponding to the case of the first order elastic phase transition are given. As an example the structural transformation in vanadium which is experimentally observed at $P \approx 69$ GPa, and a possibility of the structural transformation in molybdenum at P higher than 700 GPa are analyzed.

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

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201409d.0967

Bibliography — 34 references

Received 3 December 2013, revised 19 December 2013

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **184** (9) 967–973 (2014)

Physics – Uspekhi **57** (9) (2014)