

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ

Том 55

(Отдельный оттиск)

7

МОСКВА • 1968

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СУРЬМЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Т. Н. Колобянина, С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Л. В. Федина

Измерены линейные и объемная сжимаемости ромбоэдрической фазы сурьмы в области давлений 0—80 кбар. Показано, что фазовый переход к структуре примитивного куба является переходом первого рода. Установлено, что при $p \approx 90$ кбар имеет место фазовое превращение из структуры примитивного куба в искаженную гексагональную плотноупакованную структуру.

Рентгенографическое исследование Sb при высоком давлении [1, 2] показало существование двух фазовых переходов: из ромбоэдрической структуры A7 (тип As) в структуру примитивного куба при $p \approx 70$ кбар и затем в плотноупакованную гексагональную при $p = 85 \div 90$ кбар. Зависимость параметров ромбоэдрической ячейки от давления была измерена до 46 кбар; было показано, что в этом интервале давлений ромбоэдрический угол α_r непрерывно растет. Давление перехода в примитивный куб определялось путем линейной экстраполяции зависимости $\alpha_r(p)$ к величине 60° (в гексагональных осях к $c/a = \sqrt{6}$).

Изменение α_r под воздействием давления совпало с зависимостью $\alpha_r(p)$, полученной путем пересчета линейных сжимаемостей Sb, измеренных Бриджменом [3] до ~ 30 кбар на монокристалле. Однако сами линейные сжимаемости, полученные этими двумя методами, существенно различались между собой. В [2] расхождение объяснялось наличием систематической ошибки в определении давления в рентгенографических опытах¹⁾. Недоказанным оставалось также предположение о возможности непрерывного перехода из ромбоэдрической структуры типа A7 к структуре примитивного куба. В связи с этим для проверки и уточнения ранее полученных данных было предпринято повторное рентгенографическое исследование Sb при высоком давлении в той же камере, что и в [1, 2].

В опытах была использована та же Sb, что и в работах [1, 2]. Уменьшение диаметра образца до 0,16 ÷ 0,18 мм и разбавление порошка Sb аморфным В для уменьшения поглощения в весовом отношении 2 : 1 улучшили дифракционную картину и повысили разрешение линий на рентгенограммах под давлением. Подмешивание порошка NaCl в смесь Sb и В дало возможность измерять давление в каждом конкретном опыте до 60 кбар с точностью ± 1 кбар, а при $p > 60$ кбар с точностью ± 2 кбар. Определение

¹⁾ Как было показано в [2], в предположении линейного изменения сжимаемостей с давлением и при наличии систематических отклонений в самих линейных сжимаемостях $(c/a)_{\text{рентг}} = (c/a)_{\text{Бр}}$, если эти отклонения одинаковы для обоих параметров:

$$(\Delta a/a_0)_{\text{рентг}} - (\Delta a/a_0)_{\text{Бр}} = (\Delta c/c_0)_{\text{рентг}} - (\Delta c/c_0)_{\text{Бр}} = K(p)$$

и при условии, что

$$\left| \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right) + \left(\frac{\Delta c}{c_0} \right) \right| \gg \left| \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right) \left(\frac{\Delta c}{c_0} \right) \right|.$$

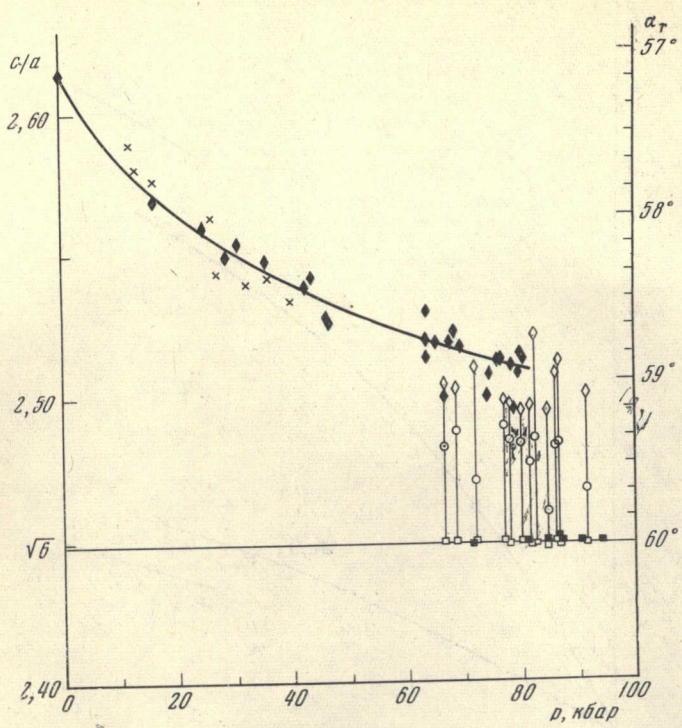


Рис. 1. Изменение угла ромбоэдра α_r (c/a в гексагональных осях) с давлением: \blacklozenge — для ромбоэдрической фазы, \blacksquare — для кубической фазы, \diamond — \circ — \square — для смеси ромбоэдрической и кубической фаз, \times — данные из работы [2]

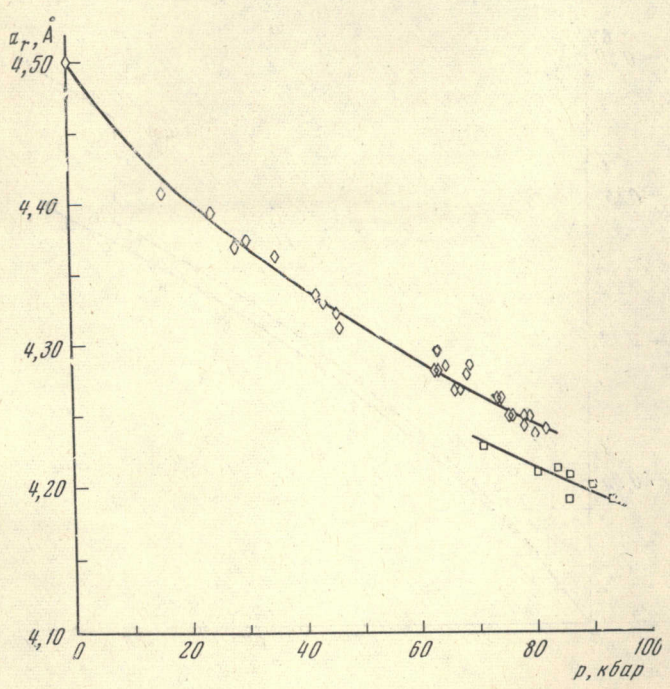


Рис. 2. Изменение длины ребра ромбоэдра с давлением: \diamond — ромбоэдрическая фаза, \square — кубическая фаза

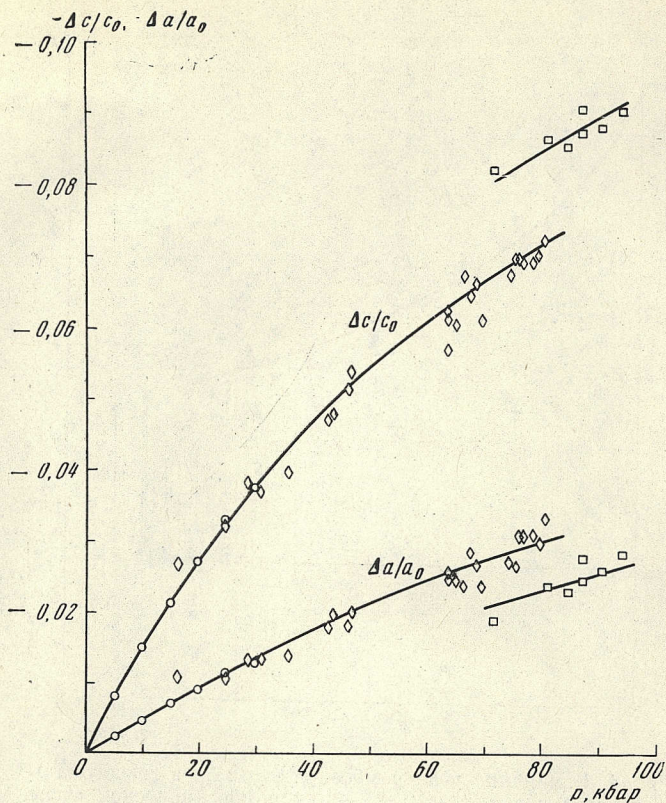


Рис. 3. Изменение линейных сжимаемостей с давлением: \diamond — ромбоэдрическая фаза, \square — кубическая фаза; \circ — данные Бриджмена [3]

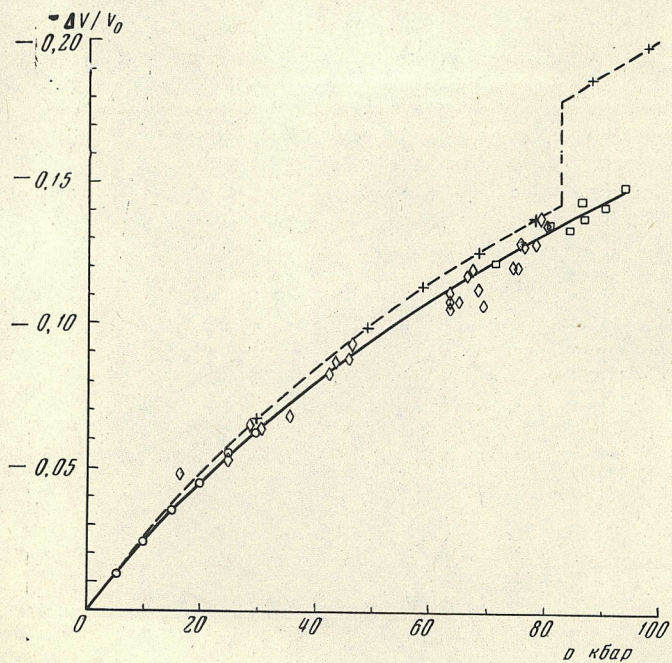


Рис. 4. Изменение объемной сжимаемости с давлением: \diamond — для ромбоэдрической фазы, \square — кубической фазы; \circ — данные Бриджмена по [3], + — по [9]

величины давления проводилось рентгенографически на основе данных Бриджмена [4] по объемной сжимаемости NaCl.

Нами получено примерно 50 рентгенограмм Sb в интервале давлений $0 \div 120$ кбар. Расчет параметров ромбоэдрической структуры проводился на «Урал-2» методом наименьших квадратов в трех последовательных приближениях с заданием веса отражений:

$$P_{hkl} \sim \frac{(\sin^2 \vartheta_{hkl})_{\text{расч}}}{|(\sin^2 \vartheta_{hkl})_{\text{изм}} - (\sin^2 \vartheta_{hkl})_{\text{расч}}|}$$

Основное внимание было уделено изучению перехода из ромбоэдрической структуры в структуру примитивного куба в интервале давлений $60 \div 100$ кбар. На рис. 1—4 представлены зависимости от давления ромбоэдрического угла α_r (отношения c/a в гексагональных осях), изменения длины ребра ромбоэдра a_r , а также линейных и объемной сжимаемостей. Обнаруженное совершенно явное отклонение зависимости $\alpha_r(p)$ (рис. 1) от линейной приводит к тому, что в большинстве случаев ромбоэдрическая фаза продолжает существовать вплоть до давления ~ 80 кбар. При этом $\alpha_r \approx 59^\circ$ ($c/a \approx 2,51$). Переход к $\alpha_r = 60^\circ$ ($c/a = \sqrt{6}$) происходит скачком; наименьшее зафиксированное давление перехода — 73 кбар. Всего получено семь точек с ромбоэдрическим углом, соответствующим примитивному кубу.

Кроме того, около десяти опытов в интервале $70 \div 90$ кбар дали значения $59^\circ < \alpha_r < 60^\circ$. Во всех этих случаях при задании веса несколько отражений выпали из расчета, как имеющие неразумно большое отклонение от величин, подсчитанных по совокупности всех линий. Тщательное рассмотрение соответствующих рентгенограмм показало, что особенностью дифракционной картины в этих опытах является слияние дублетов отражений (014) и (110), (006) и (022), (116) и (212), (108) и (124)²⁾ с одной стороны от прямого пучка рентгеновских лучей, говорящее о переходе в кубическую структуру, и сохранение этих дублетов с другой стороны от пучка. Учитывая практически полное поглощение излучения в толще образца, такую дифракционную картину можно объяснить тем, что в кубическую фазу переходит лишь часть объема образца (см. рис. 5). Присутствие на рентгенограммах отражений от NaCl позволило рассчитать каждую сторону дифракционной картины независимо от другой и получить параметры кубической ($\alpha_r = 60^\circ$) и ромбоэдрической ($\alpha_r \approx 59^\circ$) фаз в области их сосуществования. Частичное превращение, скорее всего, объясняется кинетическими особенностями данного фазового перехода. Зависимость $\alpha_r(p)$ (рис. 2) также обнаруживает скачкообразное изменение при переходе к кубу.

Изменение параметров скачком и наличие двухфазной области говорят о том, что наблюдаемый переход является переходом первого рода.

Искажение интенсивностей дифракционных отражений в условиях квазигидростатики не позволяет определить величину параметра смещения u , который в Sb при нормальном давлении составляет 0,233, а в случае примитивного куба должен быть равен 0,25.

Согласно представлениям Фаликова [5], Sb, кристаллизующаяся в ромбоэдрической структуре с параметрами $\alpha_r = 60^\circ$ и $u \neq 0,25$, должна обладать диэлектрическими свойствами, а при $\alpha_r = 60^\circ$ и $u = 0,25$, т. е. в структуре примитивного куба, имеет свойства хорошего металла. Было бы интересно исследовать электронный спектр Sb при $70\text{--}85$ кбар, но пока эта область недоступна для подобных экспериментов. Имеющиеся к на-

²⁾ Индексы отражений соответствуют выбору элементарной ячейки в гексагональных осях.

стоящему времени сведения об изменении электропроводности Sb при высоком давлении и комнатной температуре [6, 7] указывают на наличие быстрого спада электросопротивления в области 60—85 кбар и резкого подъема при переходе в «гексагональную» фазу.

На рис. 3 представлены зависимости линейных сжимаемостей сурьмы от давления. Использование NaCl в качестве внутреннего манометра по-

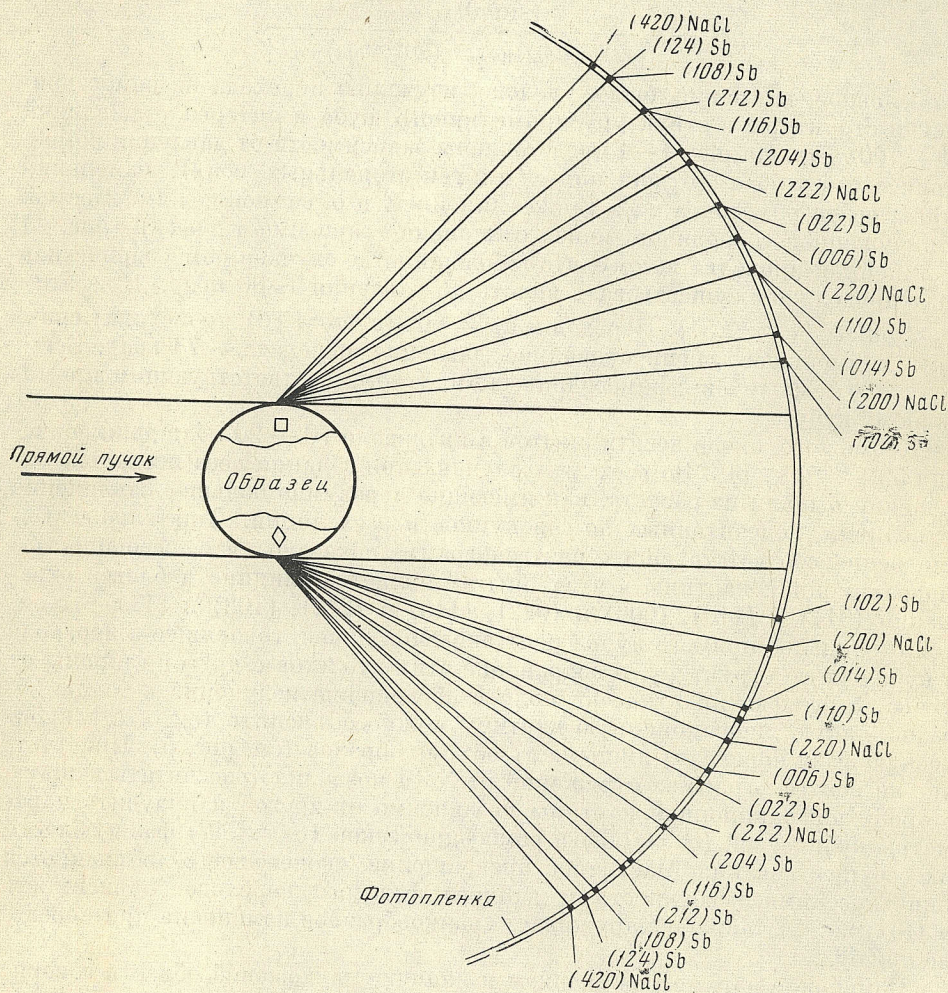


Рис. 5. Схема дифракционной картины Sb при частичном фазовом переходе к кубической структуре: □ — кубическая фаза, — ромбоэдрическая фаза

зволило устранить имевшееся ранее [2] расхождение с данными Бриджмена [3]. При переходе к кубической структуре наблюдается изменение параметров элементарной ячейки скачком, при этом параметр c уменьшается, а параметр a увеличивается. Скачок в зависимости $\Delta a / a_0$ от давления менее отчетлив, чем в случае $\Delta c / c_0$. Однако систематическое отклонение точек, соответствующих кубической фазе, от усредненной кривой для точек ромбоэдрической фазы позволяет сделать вывод о его наличии. Разброс точек вблизи перехода не дает возможности достаточно точно определить величины скачков параметров, но можно считать, что относительное увеличение параметра a примерно в два раза меньше относительного уменьшения

параметра c . Отсюда ясно, что скачок объема при переходе весьма мал, поскольку $\Delta V/V = 2\Delta a/a + \Delta c/c$. По нашим оценкам, $\Delta V/V$ не превышает 0,5% и лежит целиком в пределах ошибки измерений.

Полученная нами зависимость $\Delta V/V_0$ от давления (рис. 4) хорошо согласуется с измерениями Бриджмена [3], проведенными на монокристалле. Данные Бриджмена [8] по объемной сжимаемости Sb до 100 кбар несколько превышают наши и его собственные для монокристалла [3]. Такое расхождение не является, по-видимому, случайным, а есть следствие влияния макропустот поликристаллического образца на результаты измерений сжимаемости объемным методом. На это явление впервые указал Джекобс [9].

Фазовый переход в Sb, обнаруженный Бриджменом [8] при $p = 83,6$ кбар, а также зафиксированный по электросопротивлению в [7], был интерпретирован в [2] как переход из структуры примитивного куба в гексагональную плотноупакованную структуру. Однако в настоящее время совершенно ясно, что в дифракционной картине присутствуют «лишние» отражения, не соответствующие гексагональной плотноупакованной структуре. На наличие искажений в этой фазе впервые было указано в [10].

Следует отметить, что в полном соответствии с расхождением с данными Бриджмена по объемной сжимаемости давление перехода в искаженную гексагональную плотноупакованную структуру также сдвинулось в сторону больших давлений. По нашим данным, переход в эту фазу происходит при ~ 90 кбар, причем часто наблюдается смесь «гексагональной» и кубической фаз. Измерения электросопротивления [7] под давлением соединенных параллельно проволочек Sb и Bi также говорят о том, что переход в «гексагональную» фазу в Sb происходит при давлении, приблизительно на 5 кбар больше, чем переход BiVI — BiVII.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Р. Г. Архипова за полезные обсуждения работы, а также С. А. Машкова за составление программы и проведение расчетов на ЭВМ.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
28 февраля 1967 г.

Литература

- [1] С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, В. П. Мылов. ДАН СССР, 152, 588, 1963.
- [2] Л. Ф. Верещагин, С. С. Кабалкина. ЖЭТФ, 47, 414, 1964.
- [3] P. W. Bridgman. Proc. Am. Acad. Arts Sci., 77, 187, 1949.
- [4] P. W. Bridgman. Proc. Am. Acad. Arts Sci., 76, 1, 1945.
- [5] L. M. Falikov. Physics of Solids at High Pressures, N. Y.—London, 1965.
- [6] P. W. Bridgman. Proc. Am. Acad. Arts Sci., 81, 156, 1952.
- [7] Л. Ф. Верещагин, А. А. Семерчан, Н. Н. Кузин, С. В. Попова. ДАН СССР, 136, 320, 1961.
- [8] P. W. Bridgman. Proc. Am. Acad. Arts Sci., 56, 211, 1939.
- [9] R. B. Jacobs. Phys. Rev., 74, 425, 1942.
- [10] T. R. R. McDonald, E. Gregory, G. S. Barberich, D. B. McWhan, T. H. Geballe, G. W. Hull. Phys. Lett., 14, 16, 1965.

INVESTIGATION OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF ANTIMONY AT HIGH PRESSURES

T. N. Kolobyanina, S. S. Kabalkina, L. F. Vereschchagin, L. V. Fedina

The linear and volume compressibilities of the rhombohedral phase of antimony are measured in the pressure range from 0 to 80 kbars. It is shown that the phase transition to the structure of a primitive cube is a transition of the first kind. At $p \approx 90$ kbars a phase transformation from a primitive cube structure to a distorted hexagonal close-packed structure occurs.