

УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО ГАЛЛИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А. Г. Ляпин, Е. Л. Громницкая, О. Ф. Ягафаров*, О. В. Стальгорова, В. В. Бражкин

Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 25 июня 2008 г.

Исследованы упругие свойства — модуль всестороннего сжатия B , модуль сдвига G и коэффициент Пуассона σ , а также определено относительное изменение объема галлия в областях стабильности фаз Ga I, Ga II и жидкого состояния до давлений 1.7 ГПа. Наблюдаемые линия фазового перехода Ga I–Ga II и кривые плавления фаз Ga I и Ga II хорошо согласуются с известной фазовой диаграммой галлия, при этом координаты тройной точки Ga I–Ga II–расплав в данной работе установлены как 1.24 ± 0.4 ГПа и 277 ± 2 К. Показано, что фазовый переход Ga I–Ga II сопровождается заметным падением модулей B (на 30 %) и G (на 55 %) при увеличении плотности на 5.7 %. При этом коэффициент Пуассона претерпевает скачок от типично ковалентных значений, равных примерно 0.22–0.25, до величин около 0.32–0.33, характерных для металлов. Наблюдаемая картина изменений упругих характеристик описывается в терминах фазового перехода «квазимолекулярный» (частично ковалентный) металл–«нормальный» металл. Если рост коэффициента Пуассона с давлением в фазе Ga I от 0.22 до 0.25 можно интерпретировать как уменьшение степени ковалентности, т. е. степени пространственной анизотропии электронной плотности вдоль связей, то сохранение высокого значения барической производной объемного модуля около 8 непосредственно вплоть до фазового перехода в Ga II или расплав связывается не только с квазиковалентной природой Ga I, но и с особенностями структуры. Наличие у каждого атома Ga I семи соседей позволяет рассматривать решетку галлия как промежуточную между типичными рыхлыми и плотно упакованными структурами. Вблизи кривой плавления обнаружены эффекты предплавления, такие как выполаживание изотермической зависимости модуля сдвига $G(p)$ с ростом давления и ускорение падения изобарических зависимостей $G(T)$ с ростом температуры. Объемный модуль жидкого галлия вблизи кривой плавления оказался довольно близким к соответствующим значениям для нормального металла Ga II.

PACS: 62.50.-p, 62.20.-x, 62.10.+s, 64.70.-p

1. ВВЕДЕНИЕ

Галлий — один из трех элементов, предсказанных Менделеевым до их экспериментального обнаружения. Известно, что данное вещество обладает рядом необычных и уникальных свойств. Низкая температура плавления и высокая температура кипения галлия обуславливают рекордный для элементарных веществ интервал стабильности его жидкого состояния при нормальном давлении от 303 К до 2478 К [1], что позволяет использовать галлий в высокотемпературных термометрах. При нормальном давлении расплав галлия легко переохладить и он может месяцами находиться в жидком метастабиль-

ном состоянии, что не присуще ни одному металлу. Галлий — редкий пример металла, который плавится с уменьшением удельного объема (примерно на 3.2 %) [2]. Еще одно необычное свойство галлия связано с тем, что стабильная кристаллическая фаза Ga I обладает максимальным среди элементарных металлов значением анизотропии электро- и теплопроводности. В зависимости от выбора направления вдоль разных кристаллографических осей электропроводность различается в 3.1 и 6.7 раз, а теплопроводность — в 2.5 и 5.5 раз [3]. Все эти аномальные свойства, по-видимому, обусловлены сосуществованием ковалентного и металлического типов связи в фазе Ga I [4–8]. Фактически галлий является редким примером квазимолекулярного металла.

*E-mail: oscar.yagafarov@gmail.com

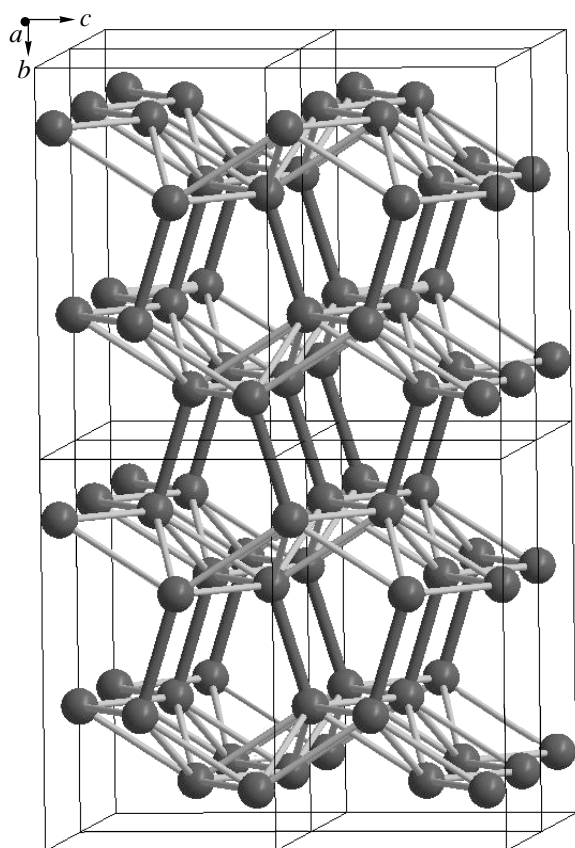


Рис. 1. Структура фазы Ga I. Показано восемь элементарных ячеек (тонкие линии — их границы). Толстые темные связи соответствуют квазимолекулам Ga₂, связывающим гофрированные слои

При нормальных условиях элементарная ячейка Ga I (пространственная группа $Cmca$, $a = 4.5192 \text{ \AA}$, $b = 7.6586 \text{ \AA}$ и $c = 4.5258 \text{ \AA}$) образована восемью атомами галлия [9]. В рамках базоцентрированной орторомбической структуры можно условно выделить молекулы Ga₂ с самым коротким расстоянием между соседними атомами равным 2.46 \AA , что сравнительно мало для обычной металлической связи. В свою очередь, каждый атом Ga имеет еще шесть ближайших соседей, расположенных попарно в трех координационных сферах на расстояниях 2.70 , 2.73 и 2.79 \AA . Эти шесть атомов лежат в слое толщиной 1.49 \AA . С этой точки зрения, структура фазы Ga I может быть представлена как набор параллельных гофрированных слоев (buckled plane), которые соединены друг с другом через квазимолекулы Ga₂ (рис. 1) [4], при этом атомы в квазимолекулах образуют первую координационную сферу друг для друга.

Существование квазимолекул Ga₂ связывается с электронными свойствами галлия. На сильно неоднородное распределение электронной плотности в Ga I указывают теоретические расчеты [4, 8]. Согласно [4] соответствующие силовые константы взаимодействия между ближайшими соседями в квазимолекуле в два раза больше средних по структуре. Именно эти особенности структуры и распределения валентных электронов объясняют необычные свойства вещества. Электро- и теплопроводность в плоскостях (010) оказывается намного больше, чем вдоль направления [010], близко к которому ориентированы димеры Ga₂.

Экспериментально существование квазимолекул Ga₂ в твердом галлии было подтверждено электронно-оптическими и структурными методами. Резкий пик поглощения в спектрах оптического отражения на энергии фотонов 2.3 эВ [10] и широкий пик в кривых электронной плотности состояний, полученных из фотоэмиссионных экспериментов [11], приписываются ковалентной связи в металлическом галлии. Эти эксперименты естественным образом связываются с особенностями зонной структуры и электронной плотности состояний Ga I, полученных из расчетов из первых принципов [4, 8]. В частности, в зонной структуре примерно симметрично относительно поверхности Ферми наблюдаются протяженные почти параллельные участки связывающих и антисвязывающих парных зон, которые разделены щелью около 2.3 эВ и обуславливают оптические переходы в спектрах отражения. В то же время сильная анизотропия поверхности Ферми указывает на преимущественную проводимость вдоль плоскости (010) [8]. Прямые доказательства существования пространственных димеров Ga₂ были получены из исследований методами сканирующей электронной микроскопии [7] и рентгеновской дифракции [6].

Под воздействием высоких давлений в галлии происходит ряд фазовых превращений (см. ниже вставку на рис. 3). Стабильный при обычных условиях Ga I может перейти в зависимости от внешних условий либо в жидкую фазу, либо в Ga II (bcc) и далее в Ga III (bct), Ga IV (fcc) и Ga V ($hR6$) [12–17]. Кроме того, известны метастабильные состояния галлия [13]. В то время как структуры фаз высокого давления типичны для нормальных металлов, структура фазы Ga II достаточно сложна и существуют ее различные интерпретации. Ранее предполагалось, что 12 атомов элементарной ячейки фазы Ga II образуют базоцентрированную кубическую структуру [13]. Недавние исследования [17] показали, что элементарная ячейка образована 104

атомами, расположенными вдоль оси z слоями xu по 8 и 10 атомов на слое. Современная интерпретация структуры Ga II дана в работе [18]. Согласно этой работе, 104 атома элементарной ячейки фазы Ga II расположены в четырех xz -слоях (по 26 атомов), лежащих на плоскостях $y = 0, 1/4, 1/2, 3/4$.

При повышении давления при комнатной температуре Ga I переходит в жидкую фазу при давлении около 1 ГПа с увеличением плотности более чем на 3%. Наклон линии плавления Ga I–жидкость составляет $\delta T/\delta p \approx -15$ К/ГПа. Жидкий галлий исследовался как теоретически [19, 20], так и экспериментальными методами, такими как дифракция нейтронов [21–23], дифракция рентгеновских лучей [24] и EXAFS-спектроскопия [16]. Расплав галлия имеет сложную структуру, так как главный пик структурного фактора $S(Q)$ имеет справа (при больших Q) ярко выраженное плечо [21, 22]. В определенной степени, это может свидетельствовать о наличии двух характерных расстояний до ближайших соседей, причем одно из этих расстояний соответствует «молекулярным» кластерам в жидкости [22]. В теоретической работе [25] авторы исследовали модель жидкого галлия при высокой температуре (1000 К) и обнаружили сосуществование металлических и ковалентных типов взаимодействия. Ковалентное взаимодействие проявлялось в появлении короткоживущих связей Ga–Ga. Тем не менее моделирование экспериментальных структурных факторов методом, обратным Монте-Карло [22], не подтверждает существования «молекулярных пар» или какой-либо молекулярной кластеризации в жидком галлии, структура которого достаточно близка к структуре метастабильного β -галлия [21, 22].

Рассматривая фазовую p – T -диаграмму галлия в областях стабильности фаз Ga I, Ga II и расплава, необходимо отметить актуальность сравнения широкого спектра их физико-химических свойств. Так, потеря псевдоковалентности и перестройка квазимолекулярной структуры вещества при переходах из Ga I в типичные металлические твердую (Ga II) и жидкую фазы должны сопровождаться существенным изменением различных свойств. Исследование упругих характеристик можно рассматривать как одну из ключевых экспериментальных методик, необходимых для решения сформулированной выше проблемы. Действительно, упругие свойства, будучи макроскопическими характеристиками, определяются в значительной степени не только структурой, но и межатомными взаимодействиями и типом химической связи. В частности, модуль всестороннего сжатия B определяется главным

образом электронной валентной плотностью, а также степенью ее пространственной анизотропии [26]. Как правило, при переходе в более плотную фазу значение модуля B возрастает, хотя имеются редкие примеры его уменьшения (например, при переходах в ковалентных сетчатых структурах D_2O [27]). В отличие от B , модуль сдвига G в большей степени определяется анизотропией электронной плотности, как правило, также возрастает при переходах в фазы высокого давления, хотя при превращениях с уменьшением ковалентности возможно уменьшение значения G [28–30]. Анизотропия электронной валентной плотности непосредственным образом связана со степенью ковалентности, при этом в качестве индикатора степени ковалентности можно рассматривать отношение G/B или коэффициент Пуассона $\sigma = (3B - 2G)/(6B + 2G)$. Для центрального парного взаимодействия $\sigma = 0.25$; для большинства металлов σ находится в диапазоне 0.3–0.45 (исключение составляет Be), для ковалентных веществ $\sigma \approx 0.05$ –0.3 [26].

Рассматривая упругие характеристики и динамику решетки Ga I, необходимо отметить высокие значения энергий фононов для верхней оптической моды вдоль направления [010] (ось, близко к которой ориентированы димеры Ga_2) [31], причем эти значения заметно выше максимальной энергии оптических фононов в метастабильном β -галлии [32], который можно рассматривать как обычный металл. Известна также существенная анизотропия диагональных компонент тензора упругих констант Ga I, полученного как методом измерения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей [33], так и прямыми ультразвуковыми методами [34–36]. В экспериментах по неупругому рассеянию медленных нейтронов наблюдалось исчезновение высокоэнергетического пика (связываемого с квазимолекулами Ga_2) в спектрах плотности состояния фононов при плавлении Ga I [37]. Под давлением упругие свойства галлия не изучались. Более того, противоречивы даже данные о величине барической производной модуля всестороннего сжатия, полученные из расчетов и объемных измерений [8, 12, 38, 39].

Целью настоящей работы было детальное изучение упругих свойств и изменения объема в области существования фаз Ga I, Ga II и расплава. При этом представляло интерес сравнить упругие свойства различных фаз галлия, характер их изменения в области фазовых переходов, особенно при переходах из квазимолекулярной фазы Ga I, а также определить барические и температурные производные упругих характеристик галлия.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проводились на ультразвуковом пьезометре в диапазоне давлений 0–2 ГПа и температур 240–360 К с использованием оригинальной установки «Акустомер-1», разработанной в ИФВД РАН согласно методике, описанной в работах [40, 41].

Для ультразвукового эксперимента важно, чтобы вещество было изотропно, и входящие в его состав кристаллиты были достаточно малы и не образовывали текстуру. Для получения изотропного поликристаллического образца жидкий галлий (чистотой 99.99 %) заливался в тонкостенные капсулы из дюралюминия, которые быстро охлаждались в жидком азоте и затем помещались в ячейку высокого давления. Полученные образцы представляли собой цилиндрические таблетки высотой 7–10 мм, диаметром 16 мм.

В результате экспериментов, проводившихся в указанном p – T -диапазоне, были получены серии барических и температурных зависимостей скоростей продольных $v_l(p, T)$ и поперечных $v_t(p, T)$ ультразвуковых волн в галлии, а также относительного изменения объема. Из экспериментальных данных были определены зависимости упругих характеристик вещества от давления и температуры. Температура определялась на основании показаний четырех медь-константановых термопар, установленных на поршнях пьезометра и на «матрице», образующей цилиндр камеры высокого давления [40]; при этом точность измерения составляла 1–2 К. Погрешность определения давления достигала максимальных значений 0.03 ГПа в точках резких фазовых переходов. Эта величина связана главным образом с трением в системе цилиндр–поршень и может быть определена по гистерезису смещения поршня в циклах загрузка–разгрузка на однофазном образце [40]. При этом при регулярном изменении всех свойств (без скачков) погрешность по давлению была меньше, так как вводилась поправка на гистерезис [40].

Время пробега ультразвуковой волны через образец измерялось *in situ* на установке «Акустомер-1». Точность измерения времени была не хуже 1 нс. Возбуждение и прием акустических волн осуществлялись при помощи пьезопреобразователей — кварцевых пластин срезов «X» и «Y» с несущей частотой 5 МГц. С помощью индикаторов часового типа измерялось изменение высоты образца с точностью 5 мкм.

В случае изотропного твердого тела его упругие свойства описываются набором соответствующих модулей: сжатия B , сдвига G , Юнга E и коэф-

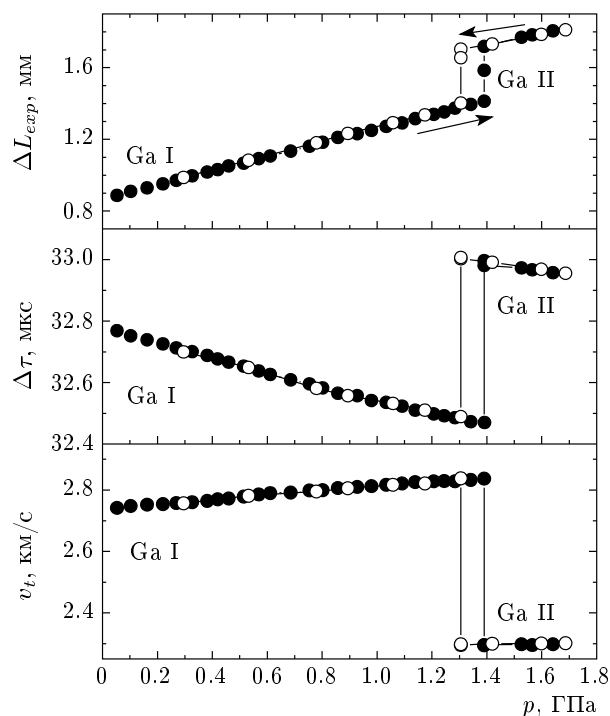


Рис. 2. Типичные зависимости изменения длины образца ΔL_{exp} , времени прохождения ультразвуковой волны через образец $\Delta \tau$ и скорости ультразвуковой поперечной волны в образце v_t от давления при сжатии (●) и последующей разгрузке (○) при $T = 260$ К

фициентом Пуассона σ . Взаимосвязь между упругими характеристиками и скоростями продольной и поперечной ультразвуковых волн для изотропной среды задается соотношениями

$$G = \rho v_t^2, \quad B = \rho v_l^2 - \frac{4}{3} \rho v_t^2,$$

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}, \quad E = \frac{9BG}{3B + G}.$$

Ввиду невозможности контроля степени изотропности образца внутри ячейки высокого давления критерием однородности образца являлись высокая степень повторяемости количественных результатов, полученных в разных экспериментах; обратимость измеряемых зависимостей после прохождения прямых и обратных фазовых переходов, а также количественное совпадение упругих характеристик в конкретных p – T -точках, когда данное состояние достигалось разными p – T -путями, что предполагает разную кинетику фазовых переходов. На рис. 2 приведен пример непосредственных экспериментальных данных, а именно, зависимостей изменения высоты образца ΔL_{exp} и времени прохождения

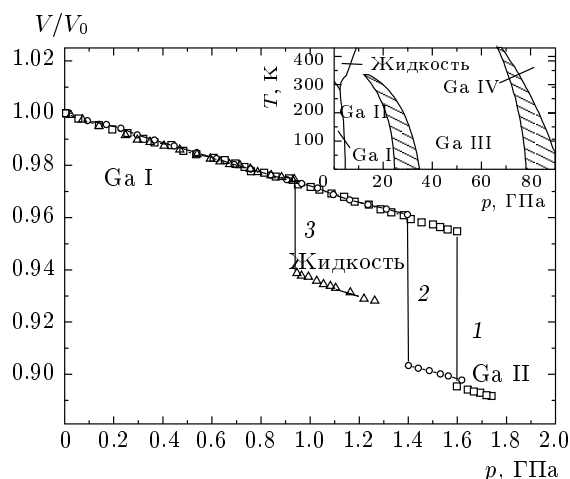


Рис. 3. Зависимость относительного объема образца галлия (V/V_0) от давления при различных температурах: 1 — $T = 247$ К (\square), 2 — 260 К (\circ), 3 — 285 К (\triangle). На вставке: известная фазовая диаграмма галлия [12]

поперечных ультразвуковых волн $\Delta\tau$ от давления, полученных при изотермическом сжатии Ga I, фазовом переходе Ga I–Ga II с последующей разгрузкой давления и обратным фазовым переходом. Рисунок иллюстрирует обратимость результатов измерения и достаточно малый гистерезис (около 0.1 ГПа) для прямого и обратного переходов Ga I–Ga II. Величины ΔL_{exp} и $\Delta\tau$ позволяют определить скорость продольной ультразвуковой волны (рис. 2).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Изотермические и изобарические зависимости

Типичные зависимости относительного объема при изотермическом сжатии галлия представлены на рис. 3. В зависимости от температуры эксперимента наблюдаются фазовый переход Ga I–Ga II со скачком объема, равным примерно 5.7%, или плавление с падением объема около 3.5%. Величина наблюдаемых скачков хорошо согласуется с данными предыдущих исследований [42–44]. Заметим, что оба указанных выше перехода имеют резкий характер и быструю кинетику (время перехода $\tau \approx 1$ с).

Зависимости от давления модуля объемной упругости $B(p)$ и модуля сдвига $G(p)$, рассчитанные для различных температур из зависимостей упругих скоростей, представлены на рис. 4. При этом в слу-

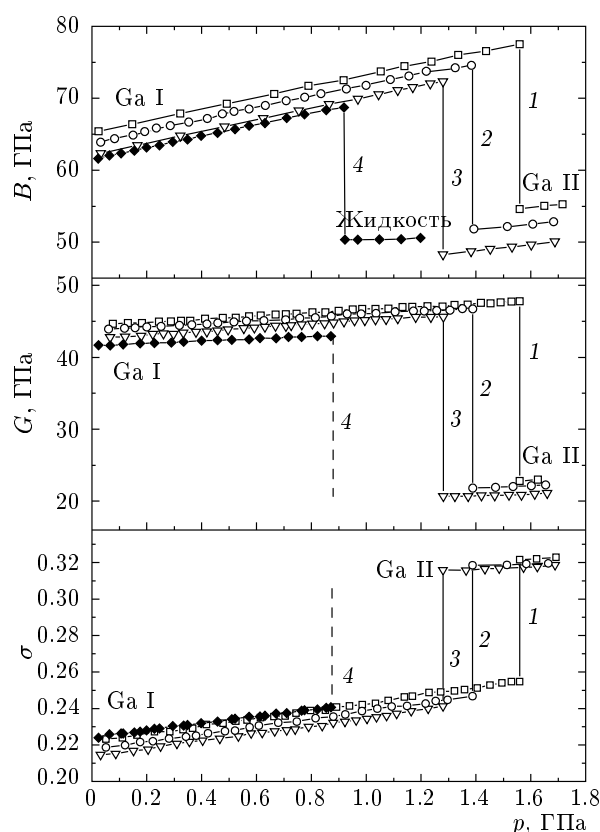


Рис. 4. Зависимость модуля объемной упругости B , модуля сдвига G и коэффициента Пуассона σ от давления при различных температурах: 1 — $T = 247$ К (\square), 2 — 260 К (\circ), 3 — 268 К (∇), 4 — 285 К (\blacklozenge)

чае плавления, независимо определяемого по скачку объема, амплитуда сигнала поперечной ультразвуковой волны падала до нуля в точке фазового перехода, что соответствует соотношению $G = 0$ для жидкостей в статическом случае и на типичных ультразвуковых частотах. Для жидкости, рассматриваемой естественным образом как изотропной, уравнение для объемного модуля упрощается до $B = \rho v_l^2$ и требуется только знание скорости продольной ультразвуковой волны. Следует отметить линейность изменения с давлением зависимостей $B(p)$ и $G(p)$ для фазы Ga I и обратить внимание на необычно высокий рост модуля объемной упругости (рис. 4). К моменту фазового перехода Ga I–Ga II модуль объемной упругости увеличивается примерно на 17%. Расчеты дают величину производной $\partial B/\partial p$ для разных температур в интервале 7.8–8.0, что совпадает с одной из оценок в работе [12] и существенно отличается от табличных экс-

Таблица 1. Сравнение модулей упругости и их производных по давлению с литературными данными

		Источники					
		Данная работа, $T = 268$ К	[34] $T = 273$ К	[38], теория	[12]	[39]	[8]
Ga I	B , ГПа	61.63	48.1 ^a	58.2	56	67.4	66.9
	$(\partial B/\partial p)_{p=0}$	7.8–8.0	–	3.6 (оценка)	5.1 или $> 8^b$	5.27	4.683
	G , ГПа	42.38	38.4 ^a	37.8	–	–	–
	$(\partial G/\partial p)_{p=0}$	2.3	–	2.3	–	–	–
	σ	0.21	0.23	–	–	–	–
	$(\partial \sigma/\partial p)_{p=0}$	0.023	–	–	–	–	–
Ga II	B , ГПа	48.39	–	–	–	66.8	67.6
	$(\partial B/\partial p)_{p=0}$	4.8	–	–	–	4.86	5.034
	G , ГПа	20.68	–	–	–	–	–
	$(\partial G/\partial p)_{p=0}$	≈ 1	–	–	–	–	–
	σ	0.32	–	–	–	–	–
	$(\partial \sigma/\partial p)_{p=0}$	0.01	–	–	–	–	–

Примечание. а) Величины рассчитаны из тензора упругих констант из оригинальной работы в приближении Хилла, т. е. как среднее арифметическое приближений Ройса и Фогта [38, 45]. Для двух последних приближений значения объемного модуля Ga I составляют соответственно 38.1 и 58.2 ГПа, модуля сдвига — 37.4 и 39.5 ГПа.

б) Оба значения производной $\partial B/\partial p$ приведены в [12], причем второе, скорее, как завышенная оценка.

периментальных данных [38] и теоретических расчетов [8, 39] (см. табл. 1). Статистика наших измерений с высокой повторяемостью результатов свидетельствует о хорошей точности полученных нами значений $(\partial B/\partial p)$. Значение производной $\partial G/\partial p \approx 2.3$ для Ga I вблизи $T = 270$ К из наших экспериментов совпадает с табличными данными [38] (табл. 1). Однако для температуры $T = 285$ К с ростом давления перед плавлением наблюдается некоторое выполаживание зависимости $G(p)$. Аномалии в барических зависимостях упругих модулей непосредственно перед фазовым переходом Ga I–Ga II в экспериментах не наблюдались. При этом в некоторых экспериментах было отмечено кратковременное сильное затухание амплитуды ультразвукового сигнала сдвиговых волн вплоть до исчезновения сигнала. При фазовом превращении Ga I–Ga II происходит сильное уменьшение как модуля объемной упругости (примерно на 30%), так и модуля сдвига (около 55%), что является достаточно необычным при переходе в более плотную модификацию. Далее, в фазе Ga II изменения с давлением модуля объемной упругости и модуля сдвига имеют типичный для металлов характер: $(\partial B/\partial p) \approx 4.6$ – 4.8 , $(\partial G/\partial p) \approx 1$. На рис. 4 пред-

ставлены также зависимости коэффициента Пуассона $\sigma(p)$, которые будут обсуждаться в п. 3.2.

Таблица 1 позволяет сравнить упругие характеристики Ga I и Ga II с известными экспериментальными [12, 34, 38] данными и результатами теоретических работ [8, 39]. В целом наблюдается количественное согласие с имеющимися литературными данными. Для результатов работы [34] приведены оценки поликристаллических модулей из оригинальных данных тензора упругих констант, полученных в приближении Хилла, хотя оценка по методу Фогта для модуля B дает значительно более близкие к эксперименту значения (см. примечание а) к табл. 1). Заметим, что в целом наблюдается хорошее согласие между ультразвуковыми измерениями тензора упругих констант, полученных в различных работах [34–36], т. е. оценки упругих модулей поликристалла практически одинаковы в перечисленных работах. Определение тензора упругих констант галлия при обычных условиях методом измерения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей [33], по-видимому, менее точно.

Плавление кристаллических фаз галлия исследовалось не только при сжатии (рис. 3 и 4 для

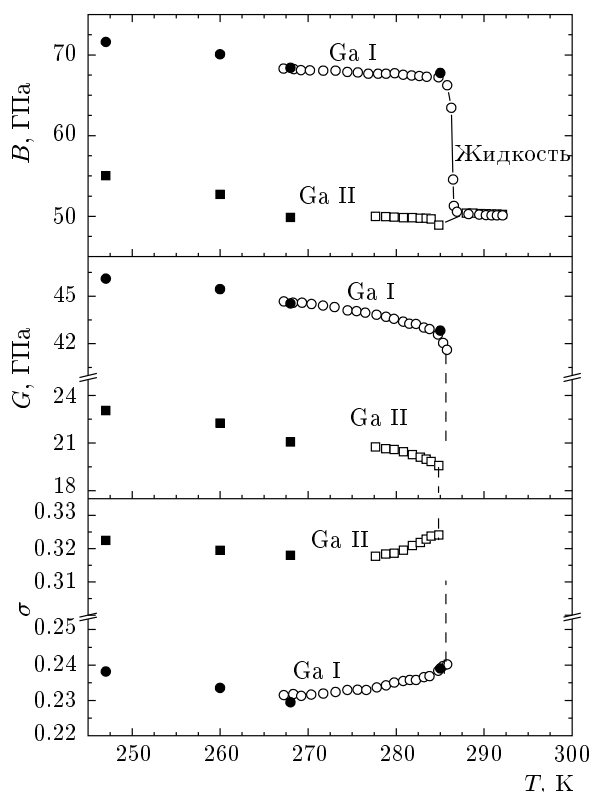


Рис. 5. Зависимость модуля объемной упругости B , модуля сдвига G и коэффициента Пуассона σ от температуры для значений давления $p = 1.65$ ГПа (\circ) и $p = 0.77$ ГПа (\square). Для сравнения с данными изотермических экспериментов приведены интерполированные значения соответствующих величин при указанных выше давлениях (\bullet , \blacksquare)

Ga I), но и при изобарических отогревах фаз Ga I и Ga II (рис. 5). Как и в изотермическом эксперименте, плавление надежно детектировалось по скачкам объема, при этом происходило быстрое затухание амплитуды поперечной ультразвуковой волны. В некоторых измерениях в области плавления сигнал продольной ультразвуковой волны также практически пропадал. Именно с этим связан разрыв в зависимости $B(p)$ для плавления фазы Ga II (рис. 5). Обратим внимание на то, что при плавлении Ga II объемный модуль несколько увеличивается, при этом плотность жидкой фазы примерно на 2% ниже (см., например, рис. 3). Во всех случаях при плавлении галлия сигнал поперечного ультразвука пропадал. На рис. 5 наряду с изобарическими зависимостями приведены точки, полученные интерполяционным сечением, соответствующими давлениями изотермических зависимостей (рис. 4). Отметим хорошее совпадение результатов двух типов

экспериментов, если учесть также и экстраполяцию имеющихся участков температурных зависимостей в область более низких температур. Здесь необходимо подчеркнуть, что в соответствии с используемой методикой [40] во всех экспериментах привязка расчетных зависимостей проводилась к табличным данным галлия при нормальных условиях. И если точность измерения абсолютных значений упругих характеристик может быть оценена в несколько процентов, то определение относительных изменений в одном эксперименте и сопоставление результатов в разных экспериментах значительно точнее и соответствует размеру символов на рис. 5.

Отдельно следует рассмотреть эффект уменьшения упругих модулей перед плавлением. Учитывая точность определения температуры (1–2 К), задаваемую градиентами в рабочем объеме, участки резкого убывания B и G перед плавлением в пределах примерно 2 К можно связывать с началом собственно фазового перехода в жидкость в части образца (с другой стороны, см. текст ниже). Однако усиление падения модуля сдвига в интервале около 10 К перед плавлением, очевидно, нужно относить к эффектам предплавления, связанным с активизацией формирования точечных дефектов, возможного формирования зародышей жидкой фазы на межзеренных границах и т.п. Отмеченные эффекты предплавления проявляются и на изотермических зависимостях как выполаживание зависимости $G(p)$ (рис. 4б, кривая 4). При этом интервал давлений выполаживания оказывается вполне сопоставимым с отмеченным выше температурным интервалом для эффектов предплавления, если учесть наклон кривой плавления фазы Ga I. Ранее эффекты предплавления в Ga наблюдались при атмосферном давлении [45] как замедление падения плотности примерно за 2 К до плавления, что связывалось с образованием междоузлий и дефектов Френкеля. Эти данные вполне коррелируют с ускорением падения модуля сдвига (рис. 5) в том же температурном интервале перед плавлением фазы Ga I, т.е. вполне вероятно, что такого рода эффект не есть результат начала плавления. Взаимосвязи структуры и упругих свойств в эффекте предплавления мы коснемся в конце следующего подраздела.

3.2. Фазовый переход из квазимолекулярного в нормальный металл

Наиболее ярким наблюдаемым эффектом является резкое падение упругих модулей при фазовом переходе Ga I в более плотную модификацию Ga II

(рис. 3). Подобное поведение упругих характеристик, как отмечалось во Введении, достаточно редко и ранее наблюдалось, например, при фазовых переходах в более плотные модификации в Bi [28] и InSb [29], кроме того, согласно расчетам, такой же эффект следует ожидать при фазовом переходе α -Sn– β -Sn [30].

Фазовый переход Ga I–Ga II сопровождается заметным возрастанием коэффициента Пуассона σ (рис. 3), что формально соответствует большему относительному уменьшению модуля сдвига. При этом значение $\sigma \approx 0.22$ для Ga I при атмосферном давлении типично для ковалентных веществ, тогда как значение $\sigma \approx 0.32$ для фазы Ga II характерно для металлов [46]. Заметим, что с ростом давления коэффициент Пуассона обеих фаз возрастает, что типично для большинства металлов [46] и соответствует возрастанию степени металличности с давлением.

Наблюдаемая картина фазового перехода Ga I–Ga II естественным образом вписывается в картину перехода квазимолекулярного металла с высокой степенью ковалентности (высокой степенью неоднородности электронной плотности) в обычный металл. Более быстрый рост коэффициента σ в Ga I по сравнению с Ga II можно интерпретировать как понижение степени ковалентности с ростом давления, связанное с более сильным размазыванием электронной плотности, сконцентрированной вдоль связей [4, 8]. При этом важно, что вдали от плавления упругие характеристики фазы Ga I (рис. 3) изменяются линейно с давлением вплоть до самого фазового перехода. Быстрый рост объемного модуля с давлением $\partial V/\partial p \approx 7.8$ –8 в этой фазе указывает на то, что Ga I вплоть до самого фазового перехода сохраняет высокую степень анизотропии электронной плотности с концентрацией вдоль связей.

В целом картина изменений упругих свойств Ga I вполне может быть интерпретирована на основании известных данных о его электронной структуре и строении решетки. Действительно, хотя гофрированные плоскости (010) в Ga I считаются металлическими, электронная плотность вдоль межатомных связей внутри плоскостей (010) по-прежнему существенно сконцентрирована вдоль связей, а максимальные значения электронной плотности для этих связей уступают соответствующей величине для квазидимеров Ga₂ всего лишь примерно в полтора раза [4, 8]. Таким образом, вклад (квази)ковалентного взаимодействия в Ga I имеет трехмерную природу, распространяясь на всю решетку вещества. Соответственно, взаимодействие между электронами, распо-

ложенными вдоль связей, приводит к значительным межатомным силам, сопротивляющимся взаимному изгибу связей (bond bending forces) и, как следствие, к более высоким значениям и модуля сдвига, и объемного модуля (в случае всестороннего сжатия роль играет не только меньшая сжимаемость самих связей, но и устойчивость к сдвиговым релаксациям в рамках элементарной ячейки). При этом существенно, что в решетке галлия суммарное первое координационное число для каждого атома (включая первые четыре сферы близких атомов, см. Введение) составляет $n = 7$. Таким образом, решетка Ga I является промежуточной между рыхло-упакованными решетками с $n \leq 6$ и плотноупакованными структурами с $n \geq 8$. Решетки первого типа стабилизируются, как правило, ковалентными или ион-ионными взаимодействиями. Однако для таких решеток существует явная тенденция коллапсировать под давлением в более плотноупакованные структуры, а вещества с рыхлой структурой часто демонстрируют отрицательные барические производные определенных сдвиговых упругих констант как предвестников фазовых переходов. (Более сильное утверждение заключается в том, что вещества с $n \leq 6$ в области высоких давлений, будучи метастабильными, должны испытывать сдвиговую механическую неустойчивость, сопряженную с падением определенных сдвиговых констант и связанную с более быстрым нарастанием центральных сил межатомного отталкивания по отношению к стабилизирующим ковалентным и ион-ионным взаимодействиям [47].) Таким образом, решетка Ga I более плотно упакована по отношению к обычным рыхлым структурам, что, по-видимому, объясняет равномерное нарастание упругих модулей Ga I с давлением вплоть до самого фазового перехода, а с другой стороны, для Ga I сохраняется возможность перехода в более плотноупакованные структуры. Так, в структуре Ga II каждый атом имеет восемь ближайших соседей на расстоянии 2.78 Å, а в Ga III каждый атом имеет четыре соседа на расстоянии 2.81 Å и восемь соседей на расстоянии 2.99 Å [13].

В пользу описанной выше картины поведения упругих свойств Ga I свидетельствует и известная анизотропия диагональных компонент тензора упругих констант Ga I [34–36]. Если проиндексировать компоненты тензора в соответствии с современным кристаллографическим описанием структуры Ga I (см. рис. 1), когда $b > a$ и $b > c$, то в соответствии со всеми указанными ультразвуковыми измерениями будем иметь $c_{22} > c_{11}$ и $c_{22} > c_{33}$, т. е. сжимаемость вдоль оси b , близкой по направлению к ори-

ентации квазимолекул Ga_2 , наименьшая. При этом показательно, что если бы мы рассмотрели систему сжимаемых шарниров (со свободой вращения шарнира во всем телесном угле) со структурой Ga I (рис. 1), то наименьшую сжимаемость следовало бы ожидать как раз вдоль a или c , так как большинство шарниров (а именно, шесть на атом) сосредоточено в гофрированных плоскостях, параллельных a и c , и они образуют жесткую систему. В то же время связь между гофрированными плоскостями осуществляется одним шарниром на атом и такая система неустойчива к схлопыванию вдоль b (см., например, [47]). Это еще раз подчеркивает существенный вклад электронной плотности, сосредоточенной вдоль связей, препятствующей взаимному изгибу связей при упругих деформациях.

Взаимосвязь кристаллической и электронной структур Ga I с упругими свойствами естественным образом объясняет и возможные причины эффектов предплавления, отмеченных в предыдущем подразделе. Если формирование вакансий, очевидно, приводит к упругому смягчению решетки в абсолютном большинстве веществ, то активное появление междоузлий (в том числе и для дефектов Френкеля), предложенное в работе [45] как причина эффектов предплавления, также является фактором упругого смягчения в случае квазиковалентной фазы Ga I. Действительно, междоузельный атом фактически приводит к увеличению первого координационного числа для группы атомов, и как следствие к возмущению электронной плотности в сторону большей изотропии и меньшего значения модулей упругости по аналогии с фазовым переходом Ga I–Ga II.

3.3. Особенности упругих свойств жидкого галлия

Рассматривая модуль объемной упругости жидкого галлия (рис. 4 и 5) в исследованной области, т. е. вблизи кривой плавления, необходимо отметить его близость к соответствующей величине для фазы Ga II. Сравнение по литературным данным (табл. 2) структурных характеристик этих двух фаз для ключевой первой координационной сферы указывает на структурную аналогию жидкого Ga и Ga II (в случае Ga II каждый атом имеет восемь равноудаленных соседей [13]), т. е. расплав Ga может рассматриваться как вполне «нормальная» металлическая жидкость с этой точки зрения. По-видимому, еще более близкими упругими свойствами могут обладать жидкий Ga и метастабильная β -фаза, которая по-

лучается при специфической закалке из расплава и имеет структуру очень близкую к структуре жидкости [22].

В полученных данных наиболее интересным является то, что объемный модуль жидкого Ga несколько выше модуля B для фазы Ga II при близких p – T -условиях (качественно это видно на рис. 4 и однозначно на рис. 5), тогда как плотность расплава меньше примерно на 2% (рис. 3). Данный факт вполне может быть интерпретирован из имеющихся литературных данных для структуры жидкого Ga [20–24]. Уже отмечалось, что формирование квазимолекул Ga_2 в жидкости экспериментально не наблюдалось. В частности, радиус первой координационной сферы в жидкости соответствует 2.7–2.8 Å, а на расстоянии 2.46 Å, характерном для квазимолекулы Ga_2 в Ga I, в функции радиального распределения наблюдается лишь равномерно убывающая с понижением радиуса r зависимость [21]. В то же время хорошо известно, что структура жидкого галлия более сложна в сравнении с простыми жидкостями, так как на правой стороне первого пика структурного фактора наблюдается отчетливое плечо [21–24]. В работе [20] методом молекулярной динамики было показано, что данная аномалия связана с наличием и доминированием в жидком галлии упорядоченных кластеров определенного типа, концентрация которых падает при значительном повышении температуры (с исчезновением, естественно, и плеча в структурном факторе). Учитывая более рыхлую структуру жидкости по отношению к фазе Ga II (нормальному металлу), можно предполагать, что существование таких доминирующих кластеров (в статистическом смысле) связано и с эффектами электронной анизотропии, локальной и по времени, и по пространству в изменяющейся жидкости. Хотя, очевидно, что эти эффекты существенно меньше в целом по объему, чем в квазиковалентном Ga I.

Говоря об экстраполяции структурных данных для атмосферного давления, обсуждаемых здесь, в область исследованных высоких давлений, можно воспользоваться результатами изучения структуры расплава Ga под давлением [24]. В рассматриваемой области давлений $p < 2$ ГПа изменение параметров первой координационной сферы (радиуса и числа атомов) в жидкости заведомо не превышает 10%, при этом плечо в структурном факторе наблюдается и при заметно больших давлениях [24]. Небольшая барическая производная объемного модуля в жидком галлии при сравнении с кристаллическими фазами Ga I и Ga II (рис. 4) также говорит о неболь-

Таблица 2. Сравнение экспериментальных значений эффективного радиуса и первого координационного числа для ближайших соседей в случае расплава галлия и фазы Ga II, полученные с помощью нейтронной и рентгеновской дифракции, а также из протяженной структуры края поглощения (EXAFS)

	Источники	Метод	p , ГПа	T , К	r_1 , Å	N_1
Расплав галлия	[16]	EXAFS	0.6–1.9	298	2.76	—
	[21]	Нейтр. д.	0	323	2.84 ± 0.02	9
			0	423	2.82 ± 0.02	8.35
	[22]	Нейтр. д.	0	306	2.8	—
	[23]	Нейтр. д.	0	326	2.7	—
	[24]	Рент. д.	0	303	≈ 2.79	6.1
6.1			393	≈ 2.73	7.2	
Ga II	[13]	Рент. д.	2.6	313	2.78	8
	[16]	EXAFS	2.5	298	2.84	8
			8.2	298	2.75	8

ших изменениях в жидкости при рассматриваемых давлениях.

Таким образом, относительно слабые эффекты квазиковалентности вполне могут присутствовать в жидком галлии. При этом наличие более коротких и жестких (и к радиальным, и к угловым изменениям) квазимолекулярных пар Ga₂ в кристалле Ga I обусловлено в рамках структуры Ga I большими телесными углами свободного пространства для атомов, образующих эту связь (рис. 1). (Тенденция уменьшения длины связи с понижением координационного числа и увеличением телесного угла свободного пространства характерна для ковалентного взаимодействия, что особенно иллюстрирует случай углерода, где длина связи уменьшается примерно от 1.5 Å для четырехвалентных состояний до 1.4 Å для трехвалентных и до 1.2–1.3 Å для двухвалентных [48].) Для жидкости формирование атомных конфигураций, характерных для квазимолекулы в Ga I, по-видимому, достаточно маловероятно. В целом, квазиковалентность (анизотропия электронной плотности вдоль связи) в кристаллическом Ga I, как уже отмечалось, имеет трехмерную природу, и в жидкости следует ожидать лишь ее локальных проявлений.

3.4. Фазовая диаграмма галлия

Установленные экспериментально точки фазовых переходов между Ga I, Ga II и жидкостью приведены на рис. 6. Соответствующие межфазные границы представлены прямыми линиями, рассчитанны-

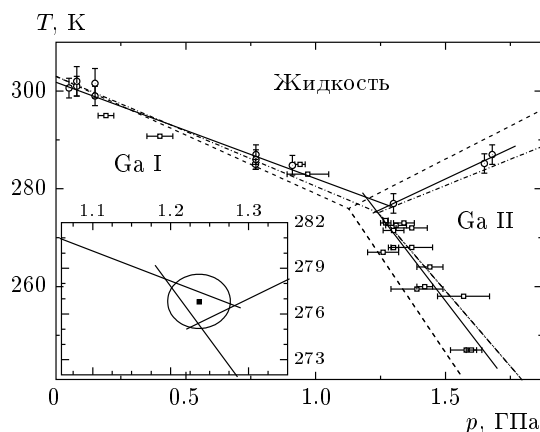


Рис. 6. Фазовая диаграмма галлия, дополненная нашими экспериментальными данными. Точки фазовых переходов получены из зависимостей скорости ультразвуковых волн и/или объема от давления при $T = \text{const}$ (\square) и от температуры при $p = \text{const}$ (\circ). На вставке представлена область тройной точки в увеличенном масштабе. Штрихом обозначены линии переходов из работы [13], штрихпунктиром — из работы [42]

ми по методу наименьших квадратов. Сравнение с литературными данными показывает, что представленные нами результаты лучше согласуются с более ранними измерениями [42]. Координаты тройной точки нами установлены как 1.24 ± 0.4 ГПа и 277 ± 2 К, причем погрешность хорошо оценивается из треугольника пересечения независимо определенных фазовых границ (вставка на рис. 6).

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, впервые для фаз галлия Ga I и Ga II, а также жидкого галлия, получены зависимости упругих характеристик и относительного объема от давления и температур. Определены также барические и температурные зависимости упругих свойств галлия при плавлении. На примере галлия показано, что изменение характера связи существенно влияет на упругие свойства вещества, которые крайне чувствительны к типу связи и распределению электронной плотности в веществе. Это особенно ярко иллюстрируется для фазового перехода Ga I–Ga II, описываемого как «квазимолекулярный» (частично ковалентный) металл–«нормальный» металл. В целом наблюдаемая картина изменений упругих свойств вполне согласуется с известной атомной и электронной структурами кристаллических фаз Ga I и Ga II и жидкого состояния галлия. В данной работе ультразвуковая методика показала высокую эффективность исследований изменения природы связи под давлением. Полученные результаты, по-видимому, могут оказаться крайне полезными для понимания природы других редких и экзотических примеров «квазимолекулярных» металлов, таких как фазы высокого давления I₂, Br₂ и O₂ [49–51].

В заключение авторы выражают признательность С. М. Стишову и С. В. Поповой за плодотворные дискуссии. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 07-02-01275, 08-02-00014), Фонда содействия отечественной науке и Программ Президиума РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Дж. Смитлз, *Металлы*, Справ. изд., Металлургия, Москва (1980).
2. А. Р. Уббелоде, *Расплавленное состояние вещества*, Металлургия, Москва (1982).
3. R. W. Powell, M. J. Woodman, and R. P. Tye, Br. J. Appl. Phys. **14**, 432 (1963).
4. X. G. Gong, G. L. Chiarotti, M. Parrinello et al., Phys. Rev. B **43**, 14277 (1991).
5. U. Haubermann, S. I. Simak, I. A. Abrikosov et al., Chem. Eur. J. **3**, 904 (2000).
6. D. A. Walko, I. K. Robinson, C. Grutter et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 626 (1998).
7. O. Zuger and U. Durig, Phys. Rev. B **46**, 7319 (1992).
8. M. Bernasconi, G. L. Chiarotti, and E. Tosatti, Phys. Rev. B **52**, 9988 (1995).
9. J. Donohue, *The Structure of the Elements*, Wiley, New York (1974).
10. R. Kofman, P. Cheyssac, and J. Richard, Phys. Rev. B **16**, 5216 (1977).
11. F. Greuter and P. Oelhafen, Z. Phys. B **34**, 123 (1979).
12. O. Schulte and W. B. Holzapfel, Phys. Rev. B **55**, 8122 (1997).
13. L. Bosio, J. Chem. Phys. **68**, 1221 (1978).
14. K. Takemura, K. Kobayashi, and M. Arai, Phys. Rev. B **58**, 2482 (1998).
15. Z. Li and J. S. Tse, Phys. Rev. B **62**, 9900 (2000).
16. L. Comez, A. DiCiccio, J. P. Itie, and A. Polian, Phys. Rev. B **65**, 014114 (2001).
17. O. Degtyareva, M. I. McMahon, D. R. Allan et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 205502 (2004).
18. J. M. Perez-Mato, L. Elcoro, M. I. Aroyo et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 115501 (2006).
19. J. M. Holender, M. J. Gillan, M. C. Payne et al., Phys. Rev. B **52**, 967 (1995).
20. S.-F. Tsay and S. Wang, Phys. Rev. B **50**, 108 (1994).
21. P. Ascarelli, Phys. Rev. **143**, 36 (1966).
22. V. M. Nield, R. L. McGreevy, and M. G. Tucker, J. Phys.: Cond. Mat. **10**, 3293 (1998).
23. M. C. Bellissent-Funel, P. Chieux, D. Levesque et al., Phys. Rev. A **39**, 6310 (1989).
24. K. Tsuji, J. Non-Cryst. Sol. **117**, 27 (1990).
25. G. Gong, G. L. Chiarotti, M. Parrinello et al., Europhys. Lett. **21**, 469 (1993).
26. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and R. J. Hemley, Phil. Mag. A **82**, 231 (2002).
27. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, А. Г. Ляпин и др., Письма в ЖЭТФ **78**, 960 (2003).
28. Ф. Ф. Воронов, О. В. Стальгорова, ФТТ **33**, 386 (1991).
29. В. А. Гончарова, Е. В. Чернышева, ФТТ **36**, 2539 (1994).
30. R. Ravelo and M. Baskes, Phys. Rev. Lett. **79**, 2482 (1997).

31. W. B. Waeber, *J. Phys. C* **2**, 903 (1969).
32. L. Bosio, R. Cortes, J. R. D. Copley et al., *J. Phys. F: Metal Phys.* **11**, 2261 (1981).
33. В. П. Глаголева, А. П. Звягина, Ф. В. Тхом, *ФТТ* **10**, 3480 (1968).
34. K. R. Lyall and J. F. Cochran, *Can. J. Phys.* **49**, 1075 (1971).
35. В. П. Михальченко, И. М. Раренко, Б. М. Шарлай, *Укр. физ. ж.* **17**, 1203 (1972).
36. T. J. Langill and J. Trivisonno, *Can. J. Phys.* **53**, 581 (1975).
37. А. Ф. Скрышевский, *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел*, Высшая школа, Москва (1980).
38. M. W. Guinan and D. J. Steinberg, *J. Phys. Chem. Sol.* **35**, 1501 (1974).
39. K. Albe, K. Nordlund, J. Nord, and A. Kuronen, *Phys. Rev. B* **66**, 035205 (2002).
40. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, Д. Р. Дмитриев и др., *ПТЭ* **39**, 115 (1996).
41. E. L. Gromnitskaya, O. V. Stal'gorova, V. V. Brazhkin et al., *Phys. Rev. B* **64**, 094205 (2001).
42. A. Jayaraman, W. Klement Jr., R. C. Newton et al., *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 7 (1963).
43. P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* **48**, 825 (1935).
44. Л. Ф. Верещагин, С. С. Кабалкина, З. В. Троицкая, *ДАН СССР* **158**, 1061 (1964).
45. M. Hida, H. Maeda, N. Kamiyo et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **61–62**, 415 (1984).
46. И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута, *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов*, Справ. изд., Наукова думка, Киев (1982).
47. A. G. Lyapin and V. V. Brazhkin, *Phys. Rev. B* **54**, 12036 (1996).
48. F. Diederich, *Nature* **369**, 199 (1994).
49. M. Pasternak, J. N. Farrell, and R. D. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 575 (1987).
50. A. San Miguel, H. Libotte, J. P. Gaspard et al., *Eur. Phys. J. B* **17**, 227 (2000).
51. Y. Akahama, H. Kawamura, D. Häusermann et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4690 (1995).