

## Аномалии в упругих свойствах монокристалла кремнистого железа при давлениях до 9 GPa и $\alpha$ – $\varepsilon$ -фазовое превращение

© Ф.Ф. Воронов, Е.В. Чернышева

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,  
142092 Троицк, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 4 сентября 1998 г.)

Импульсным ультразвуковым методом исследован монокристалл Fe + 5.07 at.% Si. При  $p = 0$  и  $T = 293$  K определены плотность и упругие постоянные. Построена зависимость упругих свойств кремнистого железа от концентрации Si. При гидростатических давлениях до 9 GPa определены сжатие, эффективные упругие постоянные и параметры Грюнайзена. Найдено, что при  $p = 0$   $\partial c_{11}/\partial p = 6.54$ ,  $\partial c_{44}/\partial p = 2.92$ ,  $\partial c'/\partial p = 1.02$ ,  $\partial k_S/\partial p = 5.17$ . Упругие постоянные  $c_{44}$  и  $c'$  линейно возрастают с давлением на 19.3 и 18.2% при  $p = 9$  GPa. Упругая анизотропия не меняется с давлением. Для  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $K_S$  при  $p > 4$  GPa наблюдалось нелинейное возрастание с убывающей барической производной. Параметр Грюнайзена  $\gamma_{LA}$  уменьшается с давлением до 0.70 при 9 GPa и становится отрицательным при экстраполяции в область  $\alpha$ – $\varepsilon$ -фазового превращения. Аномалии в  $c_{11}$  и отрицательные значения  $\gamma_{LA}$  при  $p > 11$  GPa показывают, что фазовое превращение в кремнистом железе при 13.5 GPa может протекать по кристаллографическому механизму  $\alpha$ – $\varepsilon$ -превращения в чистом железе: сжатие решетки в направлении  $[001]$  и скольжение плоскостей  $(110)$  в направлениях  $[1\bar{1}0]$  или  $[\bar{1}10]$ . Сделано предположение, что под давлением в кремнистом железе развивается  $sp$ – $d$ -гибридизация, приводящая к увеличению экранировки ион-ионного взаимодействия и аномалиям в упругих свойствах. Аналогичные явления ожидаются и в чистом ОЦК-Fe.

Исследование железа и его сплавов при высоких давлениях представляет большой интерес для физики твердого тела и геофизики, что объясняется в значительной мере тем, что Fe и некоторые его сплавы претерпевают при сжатии фазовое превращение первого рода, которое впервые было обнаружено при  $p = 13$  GPa в ударных волнах [1]. Это превращение подробно исследовано оптическим методом [2] и рентгеновским с применением синхротронного излучения [3] в алмазных наковальнях. Показано, что ОЦК  $\alpha$ -Fe переходит в ГПУ  $\varepsilon$ -Fe, превращение имеет мартенситный характер, обладает большим гистерезисом и значительной областью сосуществования  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -фаз. При статическом сжатии и комнатной температуре начало  $\alpha$ – $\varepsilon$ -превращения в чистом  $\alpha$ -Fe наблюдалось при 10.3–11.3 GPa, начало обратного превращения — при 16.3–15.4 GPa [3]. Добавки небольших количеств Si или Co немного повышают давление перехода. Так, в ударных волнах и при добавлении 6 at.% Si переход наблюдался при 13.5 GPa [4].

Изучению свойств Fe и его сплавов при высоких давлениях посвящено большое число работ. Отметим лишь наиболее существенные. Для ферромагнитного ОЦК-Fe показано, что магнитный момент [5] и энергия обменного расщепления между спин-подзонами большинства и меньшинства уменьшаются с давлением [6]. С помощью эффекта де Гааза–ван Альфена определены барические коэффициенты ряда сечений поверхности Ферми [7]. При использовании эффекта Мессбауэра показано [8], что существующее выше 13 GPa ГПУ  $\varepsilon$ -Fe немагнитно. Теоретические расчеты зонной структуры и поверхности Ферми  $\alpha$ -Fe под давлением, выполненные методом псевдопотенциалов с привлечением модели Стонера [6,9–12] и методом полной энергии [13], хорошо согласуются с экспериментами. Отмечено [10], что Fe может быть немагнитным и стабильным в плотноупако-

ванной ГЦК-структуре при  $p > 14.5$  GPa. В расчетах [11] обосновывается возможность перехода ферромагнитного ОЦК-Fe при уменьшении атомного радиуса на 4% ( $p = 27$  GPa) в парамагнитную ГПУ-фазу.

Упругие свойства чистого  $\alpha$ -Fe исследованы в зависимости от температуры [14,15] и давления до 1 GPa [16,17]. Показано, что упругие постоянные возрастают с давлением линейно, определены их барические производные и построено уравнение состояния. Упругие свойства Fe с небольшими добавками Si были определены лишь при атмосферном давлении как функции состава, состава и температуры [18–21].

Представляло несомненный интерес провести исследование упругих свойств кремнистого железа в широком интервале давлений с целью изучения особенностей изменения его упругих характеристик при сжатии и поиска аномалий в низкочастотной части фононного спектра при приближении к области  $\alpha$ – $\varepsilon$ -фазового превращения. Определение барических производных упругих характеристик кремнистого железа при  $p = 0$  представляло самостоятельный интерес в связи с тем, что кремнистое железо широко используется как модельное вещество при изучении дислокационной структуры деформированных ОЦК-металлов.

Мы провели исследование упругих свойств монокристалла железа с добавкой 5.07 at.% Si при давлениях до 9 GPa ультразвуковым методом. Для исследований из слитка монокристалла кремнистого железа, выращенного методом электронно-лучевой плавки в ИФТТ РАН, были вырезаны образцы в виде цилиндров диаметром 14 mm,  $h \cong 5$ –10 mm) и в виде усеченных конусов (средний диаметр составлял 12 mm,  $h \cong 2$ –4 mm), оси которых были параллельны направлениям  $[110]$  и  $[100]$ . Торцы образцов шлифовались и доводились притиркой до параллельности не хуже 1–2  $\mu$ m на диаметре

**Таблица 1.** Упругие характеристики монокристалла кремнистого железа (Fe + 5.07 at.% Si) при  $T = 293$  K,  $p = 0$ ,  $\rho_0 = 7.7035 + 0.0043 \text{ g/cm}^3$ 

Скорости ультразвуковых волн			Упругие постоянные		
Мода	Направление распространения	Смещение частиц	$v_i$ , km/s	$c_{ij}$	$c_{ij}$ , GPa
$v_1$	[110]	[110]	$6.234 \pm 0.050$	$c'_{11}$	$299.4 \pm 5.4$
$v_2$	[110]	[00 $\bar{1}$ ]	$3.931 \pm 0.024$	$c_{44}$	$119.0 \pm 1.6$
$v_3$	[110]	[1 $\bar{1}$ 0]	$2.033 \pm 0.006$	$c'$	$41.82 \pm 0.24$
$v_4$	[100]	[100]	$5.407 \pm 0.022$	$c'_{11}$	$225.2 \pm 2.0$
$v_5$	[100]	[001]	$3.940 \pm 0.017$	$c_{44}$	$119.6 \pm 1.1$

Примечание.  $c' = (c_{11} - c_{12})/2$ ,  $c'_{11} = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2$ .

14 mm. Ориентация и совершенство образцов определялись рентгенографическим методом. Плоскости торцов совпадали с плоскостями (110) и (100) с точностью  $1-2^\circ$ . Плотность образцов  $\rho_0$  определялась при 293 K методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде и оказалась равной  $7.7035-0.0043 \text{ g/cm}^3$ . Для определения содержания Si в образцах нами была построена зависимость плотности  $\rho$  неупорядоченных твердых растворов Si в Fe от состава по данным рентгеновских исследований, приведенным в [18,22] для 293 K,

$$\rho(\text{g/cm}^3) = 7.8744 - 0.0337k,$$

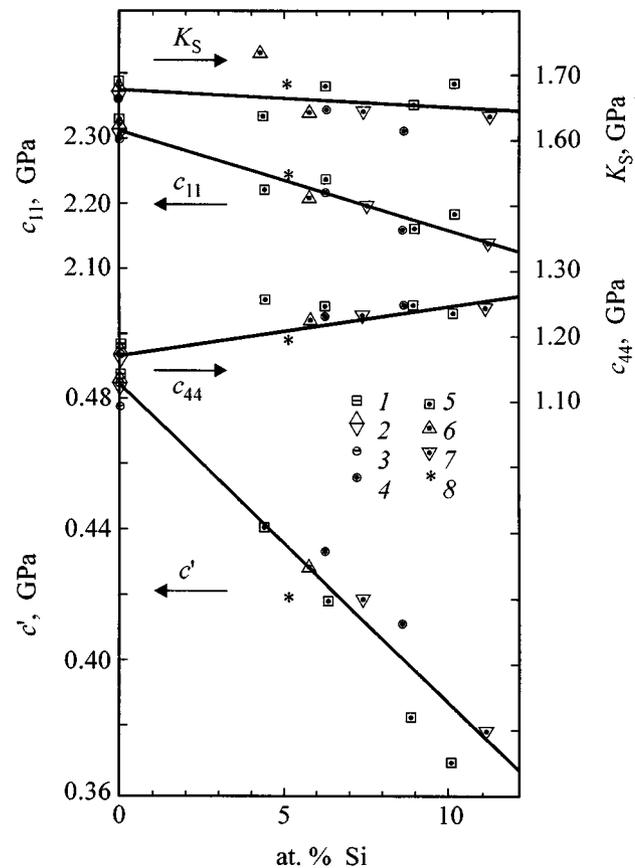
где  $k$  — at.% Si. Согласно этой зависимости, содержание Si в наших образцах составило  $5.07 \pm 0.12$  at.% или  $2.62 \pm 0.06$  wt.%, что находится в хорошем согласии с результатами спектрального анализа:  $3.0 \pm 0.5$  wt.% Si.

При атмосферном давлении и температуре 293 K импульсным ультразвуковым методом [23] на частоте 5 MHz были измерены времена распространения продольных и поперечных упругих волн в направлениях [110] и [100] на цилиндрических образцах. Искомое время определялось как разность отсчетов времени задержки сигнала в ультразвуковом тракте, состоящем из двух звукопроводов с образцом и без образца между ними. Из усредненных данных были определены скорости распространения ультразвуковых волн и с помощью значения  $\rho_0$  рассчитаны упругие постоянные кремнистого железа (табл. 1). Как показано в табл. 1, ошибки в определении скоростей ультразвуковых волн составили 0.4–0.8%, упругих постоянных — 0.9–1.5%. Несходимость измерений на образцах разной ориентации  $\delta = (c'_{11} + c'_{44}) - (c_{11} + c_{44})$  составила 1%.

Определенные нами упругие постоянные  $c_{11}$ ,  $c_{44}$ ,  $c'$  и адиабатический модуль объемной упругости  $K_S = (c_{11} + 2c_{12})/3$  представлены на рис. 1 вместе с результатами других исследований [15–21] как функции состава кремнистого железа в области неупорядоченных твердых растворов с концентрацией Si до 11 at.%.

Обработка всей совокупности данных методом наименьших квадратов показала, что добавка 10 at.% Si к Fe приводит к уменьшению упругих постоянных  $c'$  и  $c_{11}$  на 19.6 и 6.0%, увеличению  $c_{44}$  на 6.8% и к слабому

уменьшению модуля объемной упругости  $K_S$  (на 1.4%). Концентрационная зависимость упругих свойств кремнистого железа хорошо описывается при  $T = 0$  на основе модели нецентральных сил [24], в которой, к сожалению, природа взаимодействий не рассматривается. Расчеты из первых принципов упругих постоянных и электронных спектров кремнистого железа нам неизвестны.



**Рис. 1.** Упругие постоянные монокристаллов кремнистого железа как функции состава в области неупорядоченных твердых растворов. 1 — [15], 2 — [16], 3 — [17], 4 — [18], 5 — [19], 6 — [21], 7 — данные F.X. Kayser, E.D. Gibson, приведенные в [21], 8 — наши данные.

**Таблица 2.** Барические производные упругих постоянных монокристаллов (Fe + 5.07 at.% Si) и  $\alpha$ -Fe при  $p = 0$  и  $T = 293$  К.  $\partial c_{ij}/\partial p = c_{ij}/3K_T - (2c_{ij}/t) (\partial t/\partial p)$

Fe + 5.07 at.% Si (наст. раб.)			$\alpha$ -Fe	
			[16]	[17]
$c_{ij}$	$\partial t_i/\partial p$ , $\mu\text{s/GPa}$	$\partial c_{ij}/\partial p$	$\partial c_{ij}/\partial p$	$\partial c_{ij}/\partial p$
$c_{11}$	—	(6.54)	(7.52)	(6.72)
$c'_{11}$	0.0208	8.43	9.01	(8.24)
$c'$	0.0478	1.02	1.16	1.07
$c_{44}$	0.0286	2.92	2.66	2.59
$K_S$	—	(5.17)	(5.97)	(5.29)

Примечание. В скобки взяты значения производных, рассчитанные из комбинаций  $\partial c_{ij}/\partial p$ .

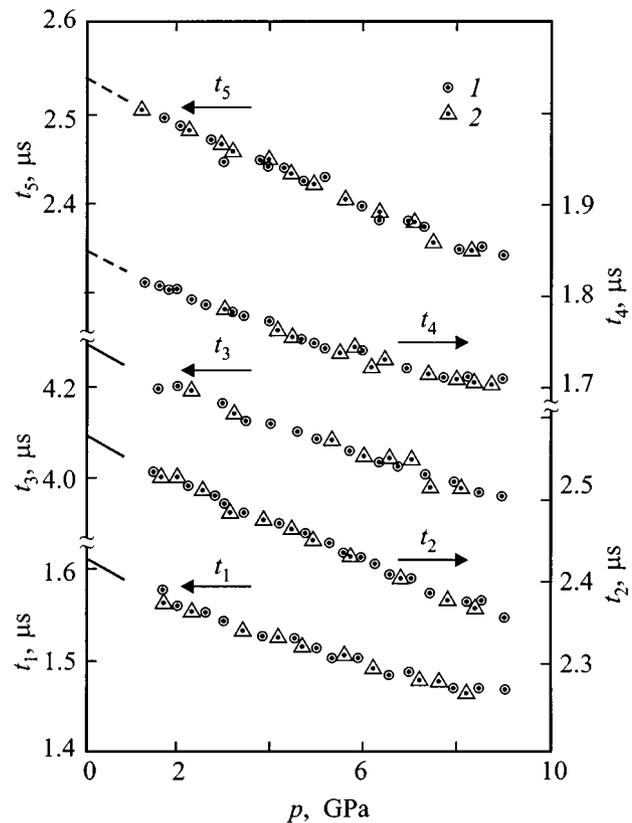
Спонтанная намагниченность Fe слабо и существенно нелинейно уменьшается при добавлении Si: на 6.3% при 5 at.% Si и на 9% при 10 at.% Si [22]. Однако эта нелинейность не проявляется на концентрационной зависимости упругих постоянных Fe +  $k$  Si (рис. 1), и, по-видимому, изменение спонтанной намагниченности не является определяющим фактором в этой зависимости. Упругие свойства кремнистого железа рассмотрены в [19] на основе простой полуэмпирической модели переходного металла. Кремний при сплавлении с железом отдает свои внешние  $3s^23p^2$ -электроны в зону проводимости Fe, что приводит к возрастанию вклада электростатического взаимодействия в упругие постоянные. Эти вклады в  $c_{44}$  и  $c'$  по оценкам [19] составляют 23 и 7% соответственно. В то же время вклад ион-ионного взаимодействия, эффективно учитывающий и магнитное взаимодействие, уменьшается из-за уменьшения числа Fe-Fe соседей и увеличения экранировки электронами проводимости. В результате с ростом концентрации Si происходит небольшой рост  $c_{44}$  и уменьшение  $c'$ ,  $c_{11}$  и  $R_S$ .

Приведенная модель позволяет также объяснить изменения в барических производных упругих постоянных  $\alpha$ -Fe при добавлении Si. В табл. 2 сопоставлены  $\partial c_{ij}/\partial p$  при  $p = 0$  кремнистого железа, определенные нами, с соответствующими величинами для чистого  $\alpha$ -Fe [16,17]. Как видно из табл. 2, увеличение электростатического вклада в упругие постоянные вызывает не только возрастание  $c_{44}$ , но и увеличение жесткости этой постоянной — увеличение  $\partial c_{44}/\partial p$ . Уменьшение ион-ионного взаимодействия при добавлении Si к Fe приводит к смягчению упругих постоянных  $c'$ ,  $c_{11}$  и  $K_S$  — уменьшению их барических производных. Этот эффект связан, по-видимому, с большим возрастанием экранировки ион-ионного взаимодействия при сжатии кремнистого железа вследствие большего числа электронов проводимости по сравнению с чистым железом.

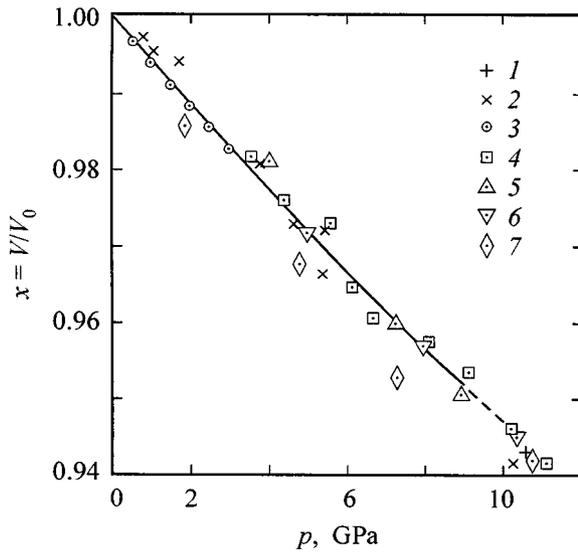
Для определения  $\partial c_{ij}/\partial p$  кремнистого железа были проведены измерения  $\partial t_i/\partial p$  на установке гидростатического давления [25] в диапазоне 0–0.8 GPa, что обеспечило хорошую точность этих величин. Установка состо-

яла из мультипликатора и термостатированного сосуда высокого давления, в который помещались исследуемые образцы, ориентированные по [110]. Давление измерялось манганиновым манометром, калиброванным по образцовому поршневому манометру. Измерения времен пробега продольных и поперечных ультразвуковых волн  $t_i(p)$  в образцах кремнистого железа при давлениях до 0.8 GPa и в более широком интервале давлений до 9 GPa проводились импульсно-фазовым методом [26] на частотах 7.5–10 MHz.

Для исследований при давлениях до 9 GPa была использована модифицированная твердотельная камера типа "чечевица с плоским дном" [27] и тором [28]. Образец в виде усеченного конуса находился в акустическом контакте большим основанием с пуансоном-звукопроводом. Средой, передающей давление на образец, служил бензин, заполняющий индийский стаканчик. Давление определялось по калибровочной зависимости, построенной по скачкам электросопротивления реперных металлов V<sub>i</sub>, Ti, Va, помещаемых в каждом эксперименте между слоями хлористого серебра в катлинитовый контейнер — "чечевицу" — в непосредственном контакте



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости от давления времен пробега ультразвуковых волн в монокристалле кремнистого железа (Fe + 5.07 at.% Si). До 0.8 GPa: сплошные линии — направление [110], штриховые — направление [100] (пересчет); до 9 GPa: 1 — при повышении давления, 2 — при понижении давления. На рисунке приведена лишь часть полученных данных.



**Рис. 3.** Сжатие кремнистого железа (Fe + 5.07 at.% Si), наши данные (сплошная линия). Сжатие чистого железа: метод ударных волн: 1 — [1], 2 — [30]; метод линейной сжимаемости: 3 — [31]; рентгеновский метод: 4 — [32], 5 — [33], 6 — [34], 7 — [35].

с дном индиевого стаканчика. Для давлений начала фазовых превращений Vi I–II, Vi II–III, TII–III, Ba I–II и Vi V–VI были приняты следующие значения: при подъеме 2.57, 2.75, 3.94, 5.68, 8.16 ГПа и понижении давления 2.50, 2.74, 3.60, 5.49, 7.50 ГПа в соответствии с [29].

Сохранность монокристаллических образцов после приложения высокого давления проверялась рентгенографическим методом и подтверждалась совпадением времен распространения ультразвуковых волн, измеренных при подъеме и снижении давления (рис. 2). Повторные измерения, проведенные на одном и том же образце, практически совпадали. Измерения, выполненные на разных образцах одной и той же ориентации, имели разброс экспериментальных точек в пределах 0.5%.

В результате всех измерений для каждого из пяти типов волн имелись начальное значение времени  $t_i(0)$ , значение производной  $\partial t_i/\partial p$  при  $p = 0$  и значения времен  $t_i(p)$  при давлении до 9 ГПа. Эти данные аппроксимировались гладкими кривыми (рис. 2). С помощью экспериментальных данных, приведенных к единичной длине (1 см при  $p = 0$ ), методом множителей Лагранжа с шагом 0.5 ГПа выбирались оптимальные значения времен распространения упругих волн и проводился расчет эффективных упругих постоянных монокристалла кремнистого железа при высоких давлениях. Изменение плотности с давлением, или величина сжатия  $x = \rho_0/\rho = v/v_0 = l^3/l_0^3$ , вычислялась с использованием зависимости

$$x^{-1/3} = 1 + \frac{1 + \Delta}{3l_0^2\rho_0} \int_0^p \frac{dp}{1/t_1^2 - 1/3t_2^2 - 1/t_3^2},$$

которая может быть получена при интегрировании известного соотношения  $K_T(p) = K_S(p)/(1 + \Delta)$ , где  $\Delta = \alpha^2 T K_S / (\rho_0 C_p)$  — адиабатоизотермическая поправка,  $l_0$  — длина пути ультразвуковой волны в образце при  $p = 0$ , в нашем случае  $l_0 = 1$  см. Для внесения адиабатоизотермической поправки использовались значения теплоемкости  $C_p$  и коэффициента объемного термического расширения  $\alpha$  для чистого Fe, которые, как отмечено в [19], мало отличаются от величин для кремнистого железа. Поправка  $\Delta$  принималась независимой от давления. Эти допущения не вносят существенных погрешностей, так как сама поправка мала ( $\sim 10^{-2}$ ) и мало меняется с давлением. Рассчитанная зависимость сжатия ( $x = \rho_0/\rho$ ) от давления для кремнистого железа практически совпала с экспериментальными данными для чистого железа (рис. 3), что является прямым следствием слабой концентрационной зависимости  $K_S$  (рис. 1).

Полученные в результате расчета величины эффективных упругих постоянных  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$ ,  $c'$  и  $K_S$  для монокристалла (Fe + 5.07 at.% Si) приведены в табл. 3. Умень-

**Таблица 3.** Упругие характеристики монокристалла кремнистого железа (Fe + 5.07 at.% Si) при высоких давлениях

P, GPa	M					
	x	$c_{11}$ , GPa	$c_{12}$ , GPa	$c_{44}$ , GPa	$c'$ , GPa	$K_S$ , GPa
0	1.0000	224.0	139.9	119.0	42.05	168.0
1.0	0.9941	230.1	144.1	121.9	43.01	172.8
2.0	0.9884	236.3	148.5	124.6	43.90	177.8
3.0	0.9828	242.2	152.7	127.1	44.75	182.5
4.0	0.9775	247.7	156.7	129.7	45.54	187.0
5.0	0.9722	253.0	160.3	132.2	46.34	191.2
6.0	0.9671	257.6	163.4	134.6	47.13	194.8
7.0	0.9621	261.7	165.8	137.1	47.96	197.7
8.0	0.9572	265.1	167.4	139.6	48.84	200.0
9.0	0.9524	267.8	168.4	142.0	49.20	201.5
$(M_{9.0}/M_0 - 1)$ , %	-4.76	19.6	20.4	19.3	18.2	19.9

Примечание. M — измеренная характеристика,  $M_0$  и  $M_{9.0}$  — значения M при  $p = 0$  и 9.0 ГПа соответственно.

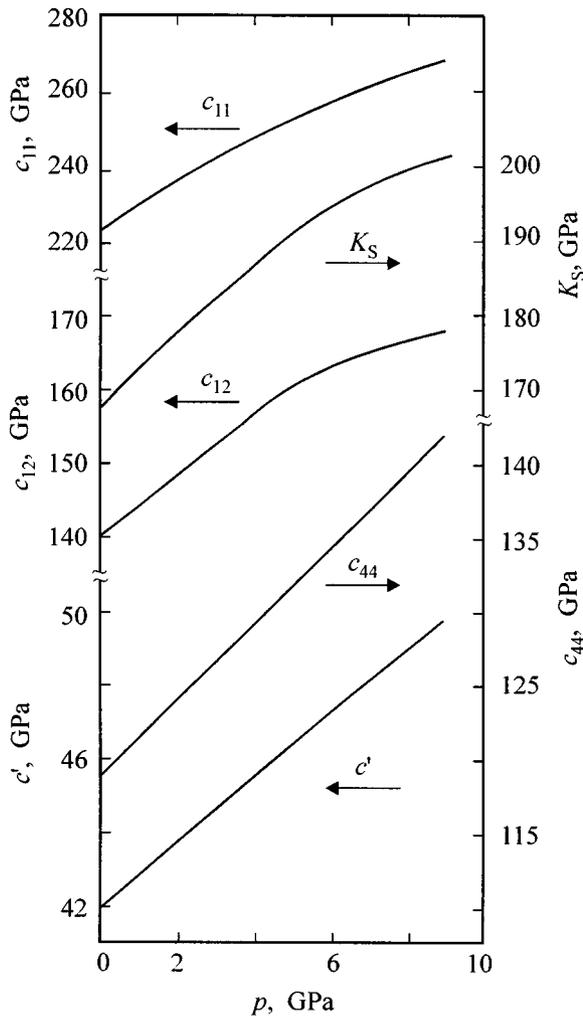


Рис. 4. Эффективные упругие постоянные монокристалла (Fe + 5.07 at.% Si) как функции давления.

шение объема на 4.76% или межатомных расстояний на 1.68% при 9 GPa приводит к возрастанию эффективных упругих постоянных на 18–20%. Анизотропия упругих свойств  $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$  в пределах ошибок остается постоянной:  $A = 1.83$  при  $p = 0$  и 1.86 при 9 GPa.

Максимальная величина давления в наших экспериментах (9 GPa) много меньше величины модуля объемной упругости кремнистого железа ( $K_S = 168$  GPa), и следовало ожидать линейного изменения  $c_{ij}$  в этом интервале давлений. Однако, как видно из рис. 4, линейными функциями могут быть представлены лишь  $c_{44}(p)$  и  $c'(p)$ . Для  $c_{11}, c_{12}$  и  $K_S$  выше 4 GPa обнаружено нелинейное изменение с давлением с уменьшением их барических производных. Отклонения от линейности при 9 GPa составили для  $c_{11}, c_{12}$  и  $K_S$  соответственно 20, 26 и 23% от изменения этих упругих постоянных при 9 GPa.

Аналогичная нелинейность найдена не только для  $c_{11}(p)$  — модуля продольной упругости в направлении [100], но и для модулей продольной упругости в направ-

лениях [110] и [111]

$$c'_{11}(p) = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2,$$

$$c''_{11}(p) = (c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})/3.$$

Отклонения от линейности для  $c'_{11}$  и  $c''_{11}$  оказались несколько меньшими, чем для  $c_{11}(p)$ , и составили 17 и 16%. Это связано, по-видимому, с тем, что [100] для кремнистого железа является направлением легкого намагничивания, что приводит в силу магнитоупругого эффекта к разным упругим вкладам в  $c_{11}, c'_{11}$  и  $c''_{11}$ .

Обнаруженные нами аномалии в зависимостях  $c_{11}(p), c_{12}(p)$  и  $K_S(p)$  — уменьшаются барические производные — обусловлены, по-видимому, изменениями в электронной структуре кремнистого железа при высоких давлениях. Можно предположить, что эти изменения подобны изменениям электронной структуры чистого ОЦК-Fe. Однако известные экспериментальные [5–8] и теоретические [6,9–13] исследования электронной структуры Fe не позволяют выявить возможные причины аномалий в упругих свойствах Fe под давлением. При сжатии Fe происходит перетекание электронов из подзоны большинства со спином вверх в подзону меньшинства со спином вниз, уменьшение обменного расщепления и магнитного момента [6]. Однако уменьшение магнитного момента невелико, составляет 3% при 10 GPa [5,11] и не может объяснить уменьшающуюся барическую производную  $K_S$ , так как, согласно [10], магнитный вклад в  $K_S$  отрицателен ( $\sim -100$  GPa) и его уменьшение должно приводить к увеличению  $\partial K_S/\partial p$ . Расчеты [13], выполненные методом полной энергии, показали, что магнитный момент Fe обращается в нуль при сжатиях 0.87,  $p = 220$  GPa и ОЦК-Fe переходит в немагнитное состояние. В то же время на основе функционала плотности и модели Стонера показано, что ферромагнитное ОЦК-Fe может перейти в парамагнитное ГПУ-Fe при уменьшении атомного радиуса лишь на 4% при 27 GPa [11,12], а согласно расчетам, выполненным ЛМТО-методом, и модели Стонера с одним подгоночным параметром, ОЦК-Fe может перейти в немагнитную ГЦК-фазу при 14.5 GPa [10]. Однако в этих расчетах в предпереходных областях никаких особенностей в энергетических спектрах ОЦК-Fe, которые могли бы приводить к аномалиям упругих свойств, выявлено не было.

Некоторым указанием на возможность аномального изменения зонной энергии ОЦК-Fe при сжатии и соответственно зонного вклада в упругие постоянные, согласно [36], является близость к уровню Ферми пика плотности состояний электронов со спином вверх [9,12] и провала в плотности состояний для электронов со спином вниз [9]. Однако смещение этих особенностей относительно уровня Ферми под давлением не изучено.

Наблюдавшееся нами убывание с давлением барических производных  $c_{11}, c_{12}$  и  $K_S$  кремнистого железа указывает на уменьшение жесткости перекрывающихся ионных остовов Fe, что позволяет предположить делокализацию  $d$ -электронов, т.е. увеличение  $sp-d$ -гибридизации

под давлением. Это приводит к увеличению экранировки ион-ионного взаимодействия, к уменьшению  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $K_S$  и их барических производных. В пользу предположения о делокализации  $d$ -электронов и возрастании количества электронов в зоне проводимости свидетельствует также и заметное уменьшение электросопротивления ОЦК-Fe под давлением: на 20% при 10 ГПа при сжатии всего лишь на 5% [37].

Увеличение  $sp$ - $d$ -гибридизации приводит к изменению зонных вкладов в эффективные упругие постоянные и к отклонению от линейности  $c_{11}(p)$ ,  $c_{12}(p)$  и  $K_S(p)$ . Эти вклады в  $c_{11}$  и  $c_{12}$ , по-видимому, близки по величине и одинаково изменяются при сжатии, так как  $c'$  является линейной функцией давления (рис. 4).

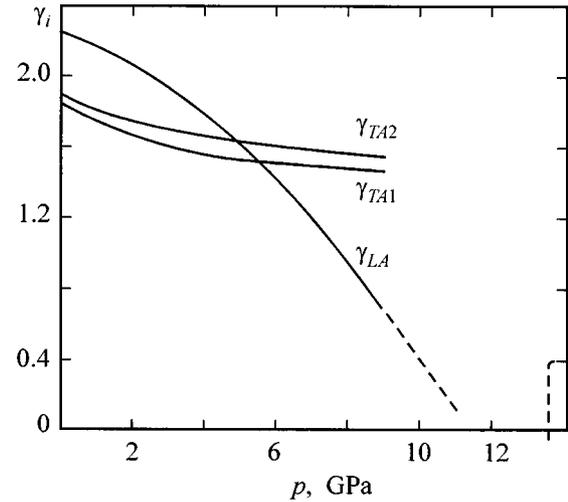
Расчеты разностей энергий структур  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -переходных металлов, выполненные с помощью ЛМТО-метода и теоремы Андерсена, показали, что последовательность кристаллических решеток ГПУ-ОЦК-ГПУ-ГЦК при  $p = 0$ ,  $T = 0$  определяется степенью заселенности  $d$ -зоны этих металлов [38]. Развитие  $sp$ - $d$ -гибридизации в ОЦК-Fe при сжатии, предполагаемое нами, приводит к уменьшению числа  $d$ -электронов и к энергетически более выгодной ГПУ-структуре. Возможность ОЦК-ГПУ-превращения в Fe под давлением была показана в [11]. ОЦК-решетка Fe с ростом давления должна стать неустойчивой, и в фонном спектре Fe следует ожидать появления мягких мод при приближении к фазовому превращению ОЦК-ГПУ при 13.5 ГПа. На смягчение фонного спектра в длинноволновой его части указывают появление аномалий в упругих свойствах и анализ изменений с давлением параметров Грюнаизена

$$\gamma_i = -\partial \ln \omega_i / \partial \ln v = (K_T / 2c_{ij})(\partial c_{ij} / \partial p) - 1/6.$$

Определенные нами параметры Грюнаизена для сдвиговых длинноволновых мод  $\gamma_{TA1}$  и  $\gamma_{TA2}$ , связанные с упругими постоянными  $c_{44}$  и  $c'$ , слабо уменьшаются с давлением, оставаясь положительными величинами (рис. 5), в то время как параметр Грюнаизена для длинноволновой продольной моды  $\gamma_{LA}$ , связанный с  $c_{11}$ , существенно уменьшается при сжатии от значения 2.24 при  $p = 0$  до 0.70 при  $p = 9$  ГПа. Экстраполяция к более высоким давлениям приводит к отрицательным значениям  $\gamma_{LA}$  при  $p > 11$  ГПа.

Следовательно, в предпереходной области возникает мягкая продольная акустическая мода ( $\gamma_{LA} < 0$ ) и происходит потеря устойчивости решетки кремнистого железа к продольным колебаниям. Это соответствует кристаллографическому механизму ОЦК-ГПУ-перестройки решетки чистого Fe при  $\alpha$ - $\epsilon$ -фазовом превращении под давлением [3], который в приближении жестких сфер состоит в сжатии ОЦК-решетки в направлении [001] и скольжении плоскостей (110) в направлении  $[\bar{1}10]$  или  $[\bar{1}\bar{1}0]$ .

Возникновение LA-мягкой моды в фонном спектре кремнистого железа при высоких давлениях отличает его от остальных исследованных ОЦК-металлов. Так, в Li и



**Рис. 5.** Параметры Грюнаизена монокристалла (Fe + 5.07 at.% Si) как функции давления. Вертикальной штриховой линией отмечено давление ОЦК-ГПУ ( $\alpha$ - $\epsilon$ )-фазового превращения для Fe + 6 at.% Si [4].

Cs [39,40] и других металлах перед ОЦК-ГЦК-превращением возникает мягкая TA1-мода, а в Ва перед ОЦК-ГПУ-превращением — TA1- и TA2-моды [41]. Это отличие кремнистого железа существенно ограничивает его применение как модельного ОЦК-металла при исследованиях дислокационных структур, в возникновении которых специфические мягкие моды фонного спектра играют существенную роль.

Таким образом, можно прийти к заключению, что ОЦК-ГПУ-фазовое превращение в кремнистом железе при 13.5 ГПа вызвано изменением его зонной структуры и протекает по механизму, предполагавшемуся для ОЦК-ГПУ-превращения чистого железа.

Общность кристаллографического механизма ОЦК-ГПУ-превращения чистого и кремнистого железа показывает, что для чистого  $\alpha$ -Fe при сжатии следует также ожидать подобных аномалий в энергетических спектрах и упругих постоянных.

Авторы приносят свою глубокую благодарность В.Н. Семенову и В.Г. Глебовскому за выращенные и любезно предоставленные для исследований монокристаллы кремнистого железа, В.К. Луйху за помощь в подготовке и проведении экспериментов и А.В. Гулютину за спектральный анализ образцов.

## Список литературы

- [1] D. Bancroft, E.L. Petersen, S. Minshall. J. Appl. Phys. **27**, 3, 291 (1956).
- [2] P.M. Gils, M.H. Longenbach, A.P. Marder. J. Appl. Phys. **42**, 11, 4290 (1971).
- [3] W.A. Bassett, E. Huang. Science **238**, 4828, 780 (1987).
- [4] T.R. Loree, C.M. Fowler, E.G. Zukas, F.S. Minshall. J. Appl. Phys. **37**, 4, 1918 (1966).

- [5] Е.И. Кондорский, В.Л. Седов. ЖЭТФ **38**, 3, 773 (1960).
- [6] Л.И. Винокурова, А.Г. Гапотченко, Е.С. Ицкевич, Э.Е. Кулатов, Н.И. Куликов. ЖЭТФ **76**, 5, 1644 (1979).
- [7] Л.И. Винокурова, А.Г. Гапотченко, Е.С. Ицкевич. Письма в ЖЭТФ **28**, 5, 280 (1978).
- [8] D.L. Williamson, F. Bukshpan, R. Ingalls. Phys. Rev. **B6**, 11, 4194 (1972).
- [9] W.B. Jonnson, J.R. Anderson, D.A. Papaconstantopoulos. Phys. Rev. **B29**, 10, 5337 (1984).
- [10] G.L. Krasko, G.B. Olson. Phys. Rev. **B40**, 17, 11 536 (1989).
- [11] J. Madsen, O.K. Andersen, U.K. Poulsen, O. Jepsen. Proc. Conf. on Magnetism and Magnetic Materials (1975). AIP, N.Y. (1976). P. 327–328.
- [12] O.K. Andersen, J. Madsen, U.K. Poulsen, O. Jepsen, J. Kollar. Physica BC86–BC88 (Pt I), 249 (1977).
- [13] V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, P.C. Pattnaik. Phys. Rev. **B37**, 14, 8003 (1988).
- [14] J. Leese, A.E. Lord. J. Appl. Phys. **39**, 8, 3986 (1968).
- [15] I.A. Rayne, B.S. Chandrasekhar. Phys. Rev. **122**, 6, 1714 (1961).
- [16] C.A. Rotter, C.S. Smith. J. Phys. Chem. Sol. **27**, 2, 267 (1966).
- [17] M.W. Guinan, D.W. Beshers. J. Phys. Chem. Sol. **29**, 3, 541 (1968).
- [18] A. Machova, S. Kadeckova. Czech. J. Phys. **B27**, 5, 555 (1977).
- [19] H.L. Alberts, P.T. Wedepohl. Physica **53**, 4, 571 (1971).
- [20] A. Machova. Czech. J. Phys. **B27**, 8, 904 (1977).
- [21] I.L. Routbort, C.N. Reid, E.S. Fisher, D.I. Dever. Acta Met. **19**, 12, 1307 (1971).
- [22] S. Arajs. Phys. Stat. Sol. **33**, 2, 683 (1969).
- [23] E.P. Papadakis. Rev. Sci. Instr. **47**, 7, 805 (1976).
- [24] A. Machova, V. Paidar, F. Kroupa. Phys. Stat. Sol.(a) **42**, 2, 713 (1977).
- [25] Ф.Ф. Воронов, Л.Ф. Верещагин. ПТЭ, 6, 104 (1960).
- [26] H.J. McSkimin. J. Acoust. Soc. Am. **72**, 4, 113 (1950).
- [27] Ф.Ф. Воронов, С.Б. Григорьев. А.С. № 324575 (27.10.1969). Б.И. СССР. **2**, 142 (1972).
- [28] L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, A.P. Novikov. High Temp.–High Press. **9**, 6, 637 (1977).
- [29] F.F. Voronov, E.V. Chernysheva, G.S. Vorotnikov. High Temp.–High Press. **5**, 6, 621 (1973).
- [30] D.S. Hughes, L.E. Gourlej, M.F. Gourlej. J. Appl. Phys. **32**, 4, 624 (1961).
- [31] P.W. Bridgman. Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **74**, 11 (1940).
- [32] E. Huang, W.A. Bassett, P. Tao. J. Geophys. Res. **92**, B8, 8129 (1987).
- [33] H.K. Mao, W.A. Bassett, T. Takahashi. J. Appl. Phys. **38**, 1, 272 (1967).
- [34] A.P. Jephcoat, H.K. Mao, P.M. Bell. J. Geophys. Res. **91**, B5, 4677 (1986).
- [35] T. Takahashi, W. Bassett. Science **145**, 3631, 483 (1964).
- [36] В.П. Антропов, В.Г. Вакс, М.И. Кацнельсон, В.Г. Корешков, А.И. Лихтшигтмер, А.В. Трефилов. УФН **154**, 3, 525 (1988).
- [37] A.S. Balchan, H.G. Drickamer. Rev. Sci. Instr. **32**, 3, 308 (1961).
- [38] H.L. Skriver. Phys. Rev. **B31**, 4, 1909 (1985).
- [39] Ф.Ф. Воронов, Е.Л. Громницкая, О.В. Стальгорова. ФММ **64**, 6, 1084 (1987).
- [40] Ф.Ф. Воронов, О.В. Стальгорова, Е.Л. Громницкая. ЖЭТФ **105**, 5, 1456 (1994).
- [41] Ф.Ф. Воронов, О.В. Стальгорова. ФТТ **20**, 2, 452 (1978).