

УДК 539.893 : 539.32 : 546.87

© 1991

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 8.5 ГПа

Ф. Ф. Воронов, О. В. Стальгорова

Измерены скорости распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн в поликристаллическом висмуте при давлениях от 2.8 до 8.5 ГПа при 295 К. Из этих зависимостей и наших ранних измерений до 3.2 ГПа получена полная картина изменения упругих свойств висмута в интервале давлений от 0 до 8.5 ГПа. Найденны аномалии упругих свойств, обусловленные фазовыми переходами Bi III—IV при 4.18 ГПа, Bi IV—V при 5.52 ГПа и Bi V—VI при 8.14 ГПа. Наблюдавшееся существенное уменьшение сдвиговых характеристик при переходах Bi I—II и Bi V—VI связано, по-видимому, с увеличением экранировки косвенного ион-ионного взаимодействия за счет роста концентрации электронов проводимости. Рассчитанная зависимость плотности висмута от давления хорошо согласуется с данными рентгеновских и нейтронографических исследований. Вычислены «термический» и «акустические» параметры Грюнрайзена.

Уникальные свойства висмута особенно ярко проявляются при высоких давлениях [1-4]. Так, например, при сжатии по изотерме $T=295$ К до 9 ГПа висмут претерпевает пять полиморфных превращений [2, 3]. Из полуметалла Bi I с ромбоэдрической структурой типа As (пр. гр. $R\bar{3}m$) с малым числом носителей тока он переходит при $p=2.54$ ГПа в металл Bi II с моноклинной структурой (C_{2h}^3) [5] и далее после ряда трансформаций Bi II—III—IV—V—VI становится ОЦК-металлом Bi VI [6, 7] при $p=8.14$ ГПа [8]. Фазовые превращения Bi I—II , Bi II—III и Bi V—VI используются в качестве реперных точек шкалы давления [2, 8]. Фазовые переходы Bi III—IV при $p \approx 4.5$ ГПа и Bi IV—V при $p \approx 6$ ГПа, сопровождающиеся малыми скачками объема $\sim 0.5\%$ [3] и электросопротивления $\sim 0.6\%$ [4, 9], нашли подтверждение в одних работах [2-4, 9-11] и не наблюдались в других [2, 12, 13]. Структура фазы Bi III определена неоднозначно [7, 14], а для Bi IV и Bi V рентгенограммы не расшифрованы, отмечено лишь их различие [2]. Измерены сжимаемость [3, 7, 12, 13] и электросопротивление [4, 9] различных фаз высокого давления висмута, исследовались под давлением особенности изменения энергетического спектра, гальваномагнитные свойства, сверхпроводимость и другие характеристики висмута [1, 2, 11].

Упругие постоянные монокристалла $\text{Bi } c_{ij}$ определены при давлениях до 0.16 ГПа и температурах 4.2—300 К [15] и до 1.0 ГПа при 300 К [16]. Результаты измерений хорошо согласуются между собой и с более ранним определением c_{ij} при нормальных условиях [17].

Скорости звука $v_l(p)$ и $v_t(p)$ и упругие характеристики поликристаллического висмута были определены в [18] и нами [19] в условиях квазигидростатики до 3.2 ГПа. Однако найденные в [18] значения скоростей звука содержат ошибки за счет методики, ибо значительная часть рабочего объема пьезометрической камеры заполнялась средой, передающей давление, что снизило точность определения линейных размеров образца и авторы [18] не получили хорошего согласия сжимаемости $\chi=1/K_T \approx$

$\approx 1/K_s = \frac{1}{\rho(v_s^2 - 4/3 v_t^2)}$ с результатами статических измерений [3]. Исследование при гидростатических давлениях до 2.8 ГПа [20] дало результаты, в основном совпадающие с нашими; отмечено лишь различие значений скоростей, измеренных при атмосферном давлении.

Нам представлялось целесообразным исследовать упругие свойства висмута при более высоких давлениях, установить особенности в их изменении, связанные с ожидаемыми фазовыми превращениями Bi III—IV , Bi IV—V , Bi V—VI и, возможно, уточнить некоторые данные при обычных условиях ($p=0$, $T=295$ К).

Для исследований использовался висмут чистоты 99.99 %, из которогоготавливался мелкодисперсный порошок $d \sim 0.05 \div 0.1$ мм. Цилиндрические образцы необходимых размеров получались путем вакуумного прессования порошка давлением до 2 ГПа до плотности, близкой к рентгеновской ($\Delta\rho \approx 0.4$ %).

Применение импульсного ультразвукового метода «визуального наложения сигналов» [21] и использование «составного звукопровода» позволили уточнить значения скоростей продольных и поперечных волн в поликристаллическом висмуте при атмосферном давлении. Измерения проводились на семи образцах диаметром 20 мм и высотой от 3 до 12 мм, причем два образца были изготовлены из материала, сохранившегося от прежних измерений. Наши уточненные значения $v_l(0)$ и $v_t(0)$ находятся в лучшем согласии со скоростями, рассчитанными из монокристаллических данных [15, 17, 22], чем результаты других измерений (табл. 1).

Таблица 1

Скорости распространения ультразвуковых волн и изотермический модуль объемной упругости висмута при атмосферном давлении

$v_l(0)$, км/с	$v_t(0)$, км/с	K_{T0} , ГПа	Литературная ссылка
2.277±7	1.125±4	33.8	Наст. раб. [19]
2.229	1.114	32.1	
2.375	1.200	36.5	[20]
2.200	1.200	28.6	[18]
		31.0* 29.7*	[3, 13]
2.270	1.133	33.6	[17, 22]
2.288	1.120	34.8	
		33.7**	[15]
		32.8**	[16]

* Пьезометрические измерения. ** Расчет по Фокту—Ройсу [22].

Для измерения под давлением образец висмута диаметром 14 мм и высотой ~ 7 мм, обернутый по образующей полоской хлористого серебра, помещался в катлинитовый контейнер вместе с проволочками из реперных металлов Bi , Tl , Ba . Сжатие производилось в камере высокого давления типа «тороид» с плоским дном [23], изготовленной из твердого сплава ВК-6. В ходе эксперимента измерялись расстояние между пуансонами $l(F)$ и время пробега ультразвуковыми волнами частоты 3 или 5 МГц системы пуансон—образец—пуансон $t(F)$ при повышении ступенями нагрузки F под плунжером пресса. Давление в рабочем объеме определяли по калибровочной кривой камеры $p(F)$, построенной для каждого опыта по скачкам электросопротивления реперных металлов, используя значения 2.81, 3.94, 5.68 и 8.14 ГПа, соответствующие окончанию перехода Bi II—III и началам переходов Tl II—III , Ba I—II , Bi V—VI [8]. В область более высоких давлений калибровочная кривая экстраполи-

повалась из точки окончания перехода $Vi V-VI$ $p=8.26$ ГПа параллельно основной зависимости $p(F)$. Такой способ калибровки позволил учесть потери в усилии пресса, связанные со скачками объема вещества в камере при переходах $Vi I-II-III$ и $Vi V-VI$.

Скорости распространения ультразвуковых волн в интервале $0-3.2$ ГПа поправлены за счет новых значений $v_l(0)$ и $v_t(0)$, а в интервале давлений $2.8-8.5$ ГПа определялись из экспериментальных данных $l(F)$, $t(F)$ с учетом $p(F)$ и $\delta l(F)$, $\delta t(F)$ — поправок за счет деформации пуансонов при нагружении

$$v(p) = [l(p) + \delta l(p)] / [(l(3.0) + \delta l(3.0))v^{-1}(3.0) - (t(3.0) - t(p)) + \delta t(p)],$$

т. е. привязка зависимостей к данным предыдущих [19] измерений производилась в точке $p=3.0$ ГПа, где уточненные $v_l(3.0)=2614$, $v_t(3.0)=1155$ км/с.

Фазовый переход $Vi V-VI$, так же как $Vi I-II$, $Vi II-III$, обнаруживался по резким аномалиям в зависимостях $l(F)$ и $t(F)$, появившимся практически одновременно со скачками электросопротивления реперной проволоочки Vi . Переходы $Vi III-IV$ и $Vi IV-V$ были выявлены при $p=4.18$ и 5.52 ГПа при повышении давления по небольшим $\sim 1\%$ нарушениям монотонности в зависимостях $v(p)$ для каждого конкретного опыта.

В области перехода $Vi III-IV$ наблюдалось некоторое уменьшение амплитуды сигнала, прошедшего через образец. Кроме того, в интервале давлений $2.8-5.6$ ГПа для получения стабильного отсчета времени требовалась выдержка $\sim 30-60$ мин. Это явление обусловлено, вероятно, релаксацией напряжений, возникающих при сжатии кристаллитов низкосимметричных фаз III и IV, отличающихся большой анизотропией сжимаемости. Оба перехода растянуты по давлению на ~ 0.3 ГПа, что также затрудняет их наблюдение.

При приближении к фазовым превращениям $Vi I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III$ мы не наблюдали проявления «мягких» акустических мод со стороны как низких, так и высоких давлений. Это указывает скорее не на их отсутствие, а на трудность или практическую невозможность их выявления при измерениях на поликристаллических веществах с низкосимметричной решеткой, поскольку вклад одной мягкой моды оказывается замаскированным большим количеством вкладов остальных жестких мод.

Наблюдавшиеся в [20] особенности — кривизна в зависимостях упругих свойств $Vi III$ в непосредственной близости $Vi II-III$ перехода и уменьшение скорости поперечного звука с давлением для $Vi II$ — обусловлены, как показал численный и графический анализ наших прежних экспериментальных данных, существованием двухфазных областей вблизи фазовых превращений, а не проявлением мягких мод, как это полагают авторы [20].

Найденные зависимости $v_l(p)$ и $v_t(p)$ позволили определить [24] плотность висмута до давлений 8.5 ГПа

$$\rho(p) = \rho_0 + (1 + \Delta) \int_0^p \frac{dP}{v_l^2(P) - 1/2 v_t^2(P)} + \rho_0 \sum_i \delta_i,$$

где поправка на изотермичность $\Delta=0.0128$; $i=1, 2, 3, 4, 5$ — номер перехода; $\delta_i = \Delta\rho/\rho_0$ — относительное изменение плотности при i -м фазовом переходе; давление i -го перехода $0 < p_i < P$. Заново вычислены значения скачков плотности δ_1 и δ_2 при $Vi I-II$ и $Vi II-III$ переходах на основе наших прежних экспериментальных пьезометрических данных [19] с учетом разницы сжимаемости висмута и материала колец уплотнения; $\delta_1=0.051$ ($\Delta V/V_0=0.043$) и $\delta_2=0.037$ ($-\Delta V/V_0=0.028$) использовались наряду с величинами $\delta_3=0.006$ [3], $\delta_4=0.005$ [3] и $\delta_5=0.0166$ ($-\Delta V/V_0=0.015$ [3, 12]).

Полученная нами зависимость $\rho(p)$ (рис. 1) наилучшим образом согласуется с результатами рентгеновских [6, 7] и нейтронографических из-

мерений [5, 14] и расходитя выше 3.0 ГПа с пьезометрическими данными [3, 12, 13].

Из значения плотности и скоростей распространения ультразвуковых волн были рассчитаны все упругие характеристики и дебаевская температура $\Theta(p)$ поликристаллического висмута до 8.5 ГПа (табл. 2, рис. 1, 2). В табл. 3 приведены значения барических производных модуля объемной упругости $\partial K_s(p)/\partial p$ и модуля сдвига $\partial G(p)/\partial p$ для шести фаз высокого давления висмута.

Таблица 2
Упругие свойства висмута при давлениях до 8.5 ГПа и 295 К

p , ГПа	ρ , г/см ³	v_l , км/с	v_t , км/с	K_s , ГПа	E , ГПа	G , ГПа	σ	Θ , К
Bi I								
0.0	9.807	2.277	1.125	34.30	33.23	12.41	0.338	114.6
0.5	9.947	2.355	1.158	37.38	35.76	13.34	0.341	118.5
1.0	10.078	2.428	1.187	40.48	38.14	14.20	0.343	122.1
1.5	10.200	2.493	1.212	43.42	40.31	14.98	0.345	125.2
2.0	10.316	2.550	1.234	46.13	42.32	15.71	0.347	128.0
2.5	10.424	2.602	1.254	48.72	44.22	16.39	0.349	130.5
2.54	10.433	2.607	1.256	48.96	44.40	16.46	0.349	130.8
Bi II								
2.54	10.931	2.467	0.846	56.10	22.43	7.82	0.433	90.4
2.69	10.970	2.476	0.842	56.88	22.31	7.78	0.435	90.1
Bi III								
2.69	11.330	2.570	1.137	55.30	40.38	14.65	0.378	122.2
3.0	11.394	2.614	1.155	57.59	41.91	15.20	0.379	124.3
3.5	11.492	2.692	1.190	61.58	44.87	16.27	0.379	128.5
4.0	11.584	2.765	1.221	65.54	47.62	17.27	0.379	132.2
4.18	11.616	2.791	1.231	67.01	48.56	17.60	0.379	133.4
Bi IV								
4.18	11.676	2.813	1.243	68.34	49.74	18.04	0.379	134.9
4.5	11.730	2.846	1.262	70.16	51.47	18.68	0.378	137.2
5.0	11.813	2.900	1.289	73.18	54.05	19.63	0.377	140.4
5.52	11.894	2.953	1.314	76.34	56.54	20.54	0.377	143.4
Bi V								
5.2	11.944	2.971	1.322	77.60	57.47	20.88	0.377	144.5
6.0	12.020	3.026	1.345	81.07	59.88	21.74	0.377	147.4
6.5	12.095	3.076	1.367	84.30	62.24	22.60	0.377	150.1
7.0	12.167	3.124	1.391	87.36	64.80	23.54	0.376	153.0
7.5	12.238	3.170	1.409	90.58	66.90	24.30	0.377	155.3
8.0	12.306	3.215	1.423	93.97	68.68	24.92	0.378	157.2
8.14	12.325	3.225	1.424	94.86	68.92	24.99	0.379	157.4
Bi VI								
8.14	12.488	3.086	1.234	93.57	53.43	19.02	0.405	137.5
8.5	12.521	3.100	1.238	94.74	53.93	19.19	0.405	138.0

Переходы Bi III—IV и Bi IV—V отличаются небольшим $\sim 1 \div 4$ % увеличением всех упругих характеристик и их следует, по-видимому, считать переходами первого рода, связанными с небольшими искажениями решетки между различными, но близкими по удельным объемам структурами висмута. На это указывают также небольшие скачки объемов при этих переходах, отмеченное в [2] различие структур IV и V, наблюдавшийся в [11] положительный тепловой эффект и разница в значениях барических производных $\partial K_s(p)/\partial p$ фаз Bi III, Bi IV, Bi V (табл. 3).

Таблица 3

Производные по давлению адиабатического модуля
объемной упругости $\partial K_s(p)/\partial p$ и модуля сдвига
 $\partial G(p)/\partial p$ для различных фаз висмута
(средние на интервале)

Фаза висмута	p , ГПа	$\partial K_s(p)/\partial p$	$\partial G(p)/\partial p$
*Bi I	0	6.0	1.9
	2.0	5.4	1.5
Bi III	2.69—4.18	7.9	2.0
Bi IV	4.18—5.52	6.4	2.0
Bi V	5.52—8.14	6.6	1.8

* Производные в точке.

При фазовом превращении Bi V—VI при 8.14 ГПа происходит значительное изменение всех упругих характеристик висмута, подобное наблюдавшемуся ранее при переходе Bi I—II. Уменьшение модуля объемной

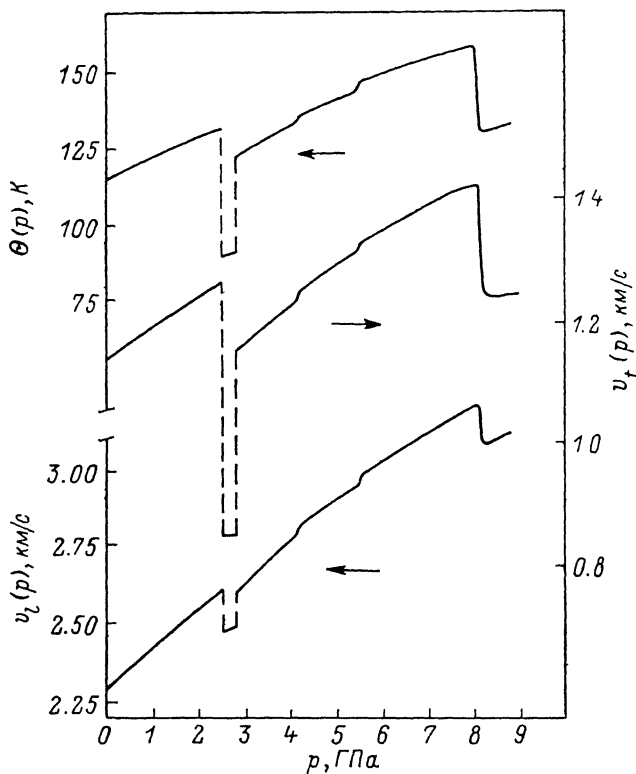


Рис. 1. Плотность $\rho(p)$, адиабатический модуль объемной упругости $K_s(p)$ и модуль сдвига $G(p)$ в висмуте под давлением.

Сплошные линии — наст. раб., 1 — [8], 2 — [12], 3 — [4], 4 — [6], 5 — [7], 6 — [14].

упругости при 8.14 ГПа позволяет предположить, что в ОЦК-висмуте расстояние между ближайшими соседями больше, чем в менее симметричной фазе Bi V.

Существенное уменьшение сдвиговых характеристик $v_s(p)$ и $G(p)$ при переходах Bi I—II и Bi V—VI коррелирует со значительным уменьшением электросопротивления Bi при этих переходах [4, 8, 9]. Возрастание при этом концентрации электронов проводимости увеличивает экранировку

нечетного ион-ионного взаимодействия, ответственного за стабильность решетки к сдвиговым деформациям [25]. Происходящее при этих переходах уменьшение средней длины пробега электронов играет, по-видимому, меньшую роль.

Следует отметить, что фазы $Bi II$ и $Bi VI$ отличаются не только низкими значениями сдвиговых характеристик, но и высоким значением коэффициента Пуассона, $\sigma \approx 0.4$, т. е. величиной, характерной для металлов пластичных, таких как индий, свинец, таллий, золото и др. Возможно, ОЦК- $Bi VI$, существующий при комнатной температуре до ~ 40 ГПа, представляет интерес как среда, передающая давление.

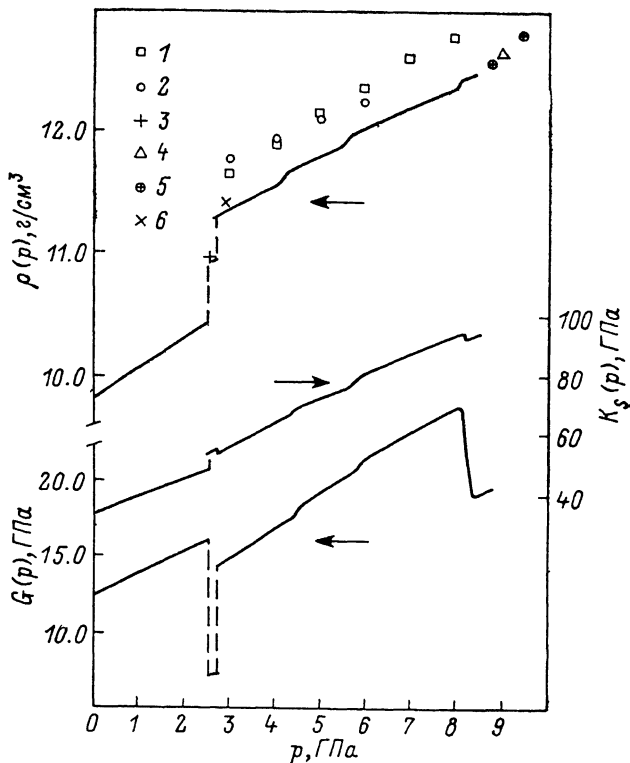


Рис. 2. Скорости продольных $v_l(p)$ и поперечных $v_t(p)$ ультразвуковых волн и дебаевская температура $\Theta(p)$ в висмуте под давлением.

Из наших данных $K_s(p)$ и $(\partial T/\partial p)_s$ в [26] рассчитан «термический» параметр Грюнайзена для фаз $Bi I$, $Bi II$ и $Bi III$

$$\gamma_T = K_s T^{-1} (\partial T/\partial p)_s.$$

На рис. 3 γ_T сравнивается с «акустическими» параметрами Грюнайзена, рассчитанными из барических зависимостей $v_l(p)$ и $v_t(p)$, относящимися к низкочастотной части фононного спектра

$$\gamma_{ак} = (\gamma_l + 2\gamma_t)(1/3),$$

где $\gamma_i = (K_s/v_i) (\partial v_i/\partial p) + 1/3$, $i = l$ либо t . Сравнение γ_T и $\gamma_{ак}$ показывает, что «акустический» параметр в 1.5—2 раза выше «термического». Поскольку γ_T есть статистически усредненная по всем колебательным модам величина

$$\gamma_T = \frac{1}{3N} \sum_i^{3N} \gamma_i, \quad T > \Theta_D,$$

то можно заключить, что для высокочастотной части фононного спектра ν_i возможны малые и даже отрицательные значения γ_i , указывающие на неоднородность деформации фононного спектра при сжатии.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. К. Луйху за помощь в экспериментах.

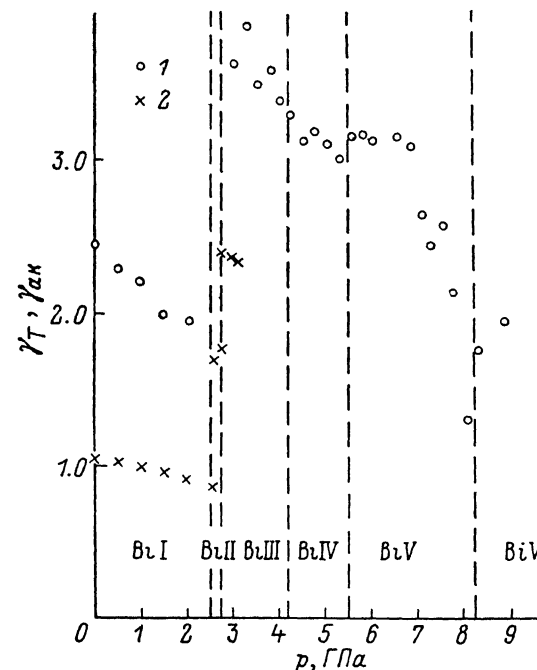


Рис. 3. «Акустический» (1) и «термический» (2) параметры Грюнаизена в висмуте под давлением.

Список литературы

- [1] Эдельман В. С. // УФН. 1977. Т. 123. № 2. С. 257—289.
- [2] Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М., 1979. 191 с.
- [3] Bridgman P. W. // Phys. Rev. 1941. V. 60. P. 351—354.
- [4] Bridgman P. W. // Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1952. V. 81. P. 167—251.
- [5] Brugger R. M., Bennion R. B., Worlton T. G. // Phys. Lett. 1967. V. 24A. P. 714—717.
- [6] Schaufelberger Ph., Merx H., Contré M. // High Temp.—High Press. 1973. V. 5. P. 221—230.
- [7] Aoki K., Fujiwara Sh., Kusakbe M. // J. Phys. Soc. Jap. 1982. V. 51. N 12. P. 3826—3830.
- [8] Voronov F. F., Chernysheva E. V., Vorotnikov G. S. // High Temp.—High Press. 1973. V. 5. P. 621—623.
- [9] Zeitlin A., Brayman J. // In High Pressure Measurements. Butterworth, 1963. P. 301.
- [10] Lotter N., Wittig J. // Europhys. Lett. 1988. V. 6. N 7. P. 659—662.
- [11] Ильина М. А. // Автореф. канд. дис. М., 1972.
- [12] Giardini A. A., Samara G. A. // J. Phys. Chem. Sol. 1965. V. 26. P. 1523—1528.
- [13] Vaidya S. N., Kennedy G. C. // J. Phys. Chem. Sol. 1970. V. 31. P. 2329—2345.
- [14] Федотов В. К., Понятовский Е. Г., Соменков В. А., Шильштейн С. Ш. // ФТТ. 1987. Т. 20. № 4. С. 1088—1096.
- [15] Hailing T. U., Saunders G. A. // Phil. Mag. A. 1983. V. 48. N 4. P. 571—592.
- [16] Грабов В. М., Давыдов С. Ю., Джумиго А. М., Миронов Ю. П. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2017—2022.
- [17] Eckstein Y., Lawson A. W., Reneker D. H. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. N 9. P. 1534—1538.
- [18] Matsushima S. // Special Contrib. Geophys. Inst. Kyoto Univ. 1965. N 5. P. 117—123.
- [19] Воронов Ф. Ф., Стальгорова О. В. // ФММ. 1972. Т. 34. № 3. С. 496—501.
- [20] Fritz I. J. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 1. P. 60—65.
- [21] Papadakis E. P. // Rev. Sci. Instr. 1976. V. 47. P. 805—813.

- [22] Физическая акустика. Т. III. Ч. Б // Под ред. У. Мэсона. М., 1968.
[23] Воронов Ф. Ф., Григорьев С. Б. // Измерит. техн. 1977. № 7. С. 47—49.
[24] Воронов Ф. Ф., Григорьев С. Б. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 2. С. 562—567.
[25] Бровман Е. Г., Каган Ю. М. // УФН. 1974. Т. 112. № 3. С. 369—426.
[26] Ramakrishnan J., Hardy R. J., Kennedy G. C. // J. Phys. Chem. Sol. 1979. V. 40.
P. 297—303.

Институт физики высоких давлений
им. Л. Ф. Верещагина АН СССР
Троицк
Московская область

Поступило в Редакцию
16 февраля 1990 г.
В окончательной редакции
7 июня 1990 г.

