

# ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛИТИИ

*А. И. Орлов, Л. Г. Хвостанцев, Е. Л. Громницкая\*, О. В. Стальгорова*

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

Поступила в редакцию 4 мая 2000 г.

При комнатной температуре измерены зависимости электросопротивления и термоэдс лития от давления. Подтверждается наличие фазового перехода при увеличении давления (6.7 ГПа). Установлен фазовый переход при снижении давления (6.4 ГПа). Вблизи комнатной температуры определено влияние температуры на величину давлений этих переходов. При давлениях выше 4 ГПа наблюдается аномалия на зависимостях от давления термоэдс и скорости ультразвуковых сдвиговых волн ОЦК-лития. Предполагается, что под давлением в литии усиливается роль электрон-фононного и фонон-фононного взаимодействий.

PACS: 62.50.+p, 64.70.Kb, 72.15.Jf

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию самого легкого щелочного металла — лития — посвящено большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ. Однако исследований влияния давления на физические свойства лития проведено не так много; в частности, по фазовой диаграмме сведений явно недостаточно. При измерениях при комнатной температуре был обнаружен фазовый переход в литии, который идентифицировали как ОЦК → ГЦК-превращение [1]. Величина давления этого превращения имела различные значения в разных работах и определялась только при увеличении давления (прямой переход) различными методами: по скачку электросопротивления [2, 3] — 7.0 ГПа, методом рентгеновской дифракции [1] —  $6.9 \pm 0.4$  ГПа, [4] — 7.5 ГПа, по сдвигу Найта [5] — 6.3 ГПа.

В ряде работ было показано, что температура мартенситного превращения, обнаруженного ранее при температурах вблизи 77 К [6–8], в интервале давлений 0–2 ГПа повышается [9–11], и было сделано предположение, что это превращение аналогично по природе превращению при комнатной температуре и высоких давлениях [9].

Теоретические расчеты показывают, что энергии всех фаз лития с плотноупакованными структурами

(ОЦК, ГЦК, ГПУ, 9R) близки между собой [12, 13], поэтому неудивительно, что фазовый переход при комнатной температуре происходит с изменением объема всего в 0.25% [1] (0.16% [4]), а при низких температурах скачок и вовсе не наблюдался [9]. Ультразвуковые исследования лития показали, что фазовому переходу как при низких, так и при комнатных температурах предшествует сильное смягчение сдвиговых характеристик [9, 14], связанное с изменениями в низкочастотной части фононного спектра.

Исследования поведения под давлением до 9 ГПа кинетических характеристик, таких как электросопротивление и термоэдс, в сопоставлении с ультразвуковыми данными о скорости распространения поперечной волны позволяют решить вопросы о состоянии кристаллической решетки перед фазовым переходом и могут быть использованы в теоретических работах. Точные данные о параметрах давления фазовых переходов в литии при комнатной температуре послужат основой для дальнейших исследований по изучению фазовой  $p$ - $T$ -диаграммы лития при высоких температурах.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электросопротивление и термоэдс измерялись на аппаратуре высокого давления типа «Тороид» [15], позволяющей проводить исследования как при

\*E-mail: grom@hppi.troitsk.ru

увеличении, так и при уменьшении давления, что отличает нашу методику от упомянутых выше [2, 3]. Другой отличительной особенностью нашей методики является то, что мы работаем практически в условиях гидростатики и на сравнительно больших образцах, тогда как в [2], например, исследования были проведены на наковальнях и на очень тонких образцах (около 0.3 мм), что могло исказить характер поведения электросопротивления при фазовом переходе в литии.

В наших исследованиях давление создавалось в ячейке, изготовленной из тефлона, с объемом около  $1 \text{ см}^3$ , причем в качестве среды, передающей давление на образец, была выбрана полиэтиленсилоксановая жидкость. Как выяснилось, химическая инертность этой жидкости по отношению к литию примерно такая же, как и керосина. На поверхности образца, наблюдаемой под микроскопом до и после экспериментов под давлением, изменения не отмечены. Образец лития ЛЭ-1 с содержанием основного элемента 99.0% изготавливали в нейтральной среде в форме цилиндра высотой около 7 мм и диаметром около 2 мм. В большинстве экспериментов давление определялось с помощью известной нам заранее зависимости давления от нагрузки. Эта зависимость была получена в ряде экспериментов с двухкамерной ампулой [16], когда в одной половине ампулы со смесью спиртов метанол–этанол (4:1) помещались манганиновый датчик давления и висмутовый репер. Используемая методика дает абсолютную погрешность определения давления не более 0.1 ГПа (относительная точность единичного измерения в одном опыте не более 0.01 ГПа).

Электросопротивление измерялось по четырехточечной схеме.

При измерении термоэдс нижний торец образца контактировал с медной крышечкой ампулы, являющейся хорошим термостатом, а к верхней части образца крепился плоский нагреватель. Температура измерялась термопарами медь–константан (диаметром 0.1 мм), разница температур ( $3\text{--}5^\circ\text{C}$ ) в точках измерения термоэдс поддерживалась постоянной при изменении давления.

Измерение скорости распространения сдвиговой ультразвуковой волны,  $V_t(p)$ , проводилось в камере типа «тороид с плоским дном» импульсным ультразвуковым методом на частотах 3–5 МГц [14]. Для того чтобы избежать сложностей, связанных с большой разницей волновых сопротивлений материала камеры, изготовленной из металлокерамического твердого сплава ВК-6, и лития, а также из-за возникновения акустических помех, связанных с гео-

метрией рабочей ячейки, обычный диаметр камеры был увеличен до 16 мм, а образец был окружен «пояском-фильтром»  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ , состоящим из смеси парафина с крошкой ВК-6. Образец высотой около 7 мм и диаметром около 16 мм помещался в катлитовый контейнер, по торцам защищался от контакта с материалом камеры медными колпачками. Давление в каждом опыте определялось по скачкам электросопротивления реперных металлов: висмута, таллия, бария. Проволочки реперов располагались вертикально по границе раздела литий–катлит.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При измерениях зависимости электросопротивления лития от давления,  $R(p)$ , наблюдалась хорошая повторяемость результатов от опыта к опыту. Некоторые измерения были проведены в двухкамерной ампуле, т. е. при наличии манганинового датчика давления и висмутового репера. На рис. 1 представлены полученные результаты. Установлено, что электросопротивление лития линейно растет с давлением до 6.7 ГПа. При фазовом переходе из структуры ОЦК в ГЦК происходит уменьшение электросопротивления, составляющее около 5%. Затем, в фазе высокого давления, электросопротивление продолжает увеличиваться. Громадная величина скачка электросопротивления при прямом переходе в литии, данная в работе [2], вызвана, как мы полагаем, методической ошибкой. В камере высокого давления типа «наковальня», используемой в названной работе, образец имеет очень маленькие разме-

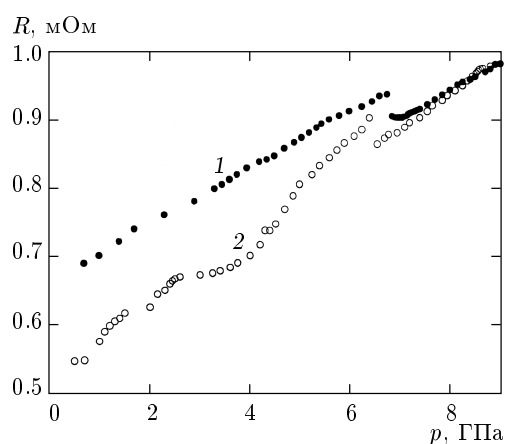


Рис. 1. Электросопротивление лития при увеличении (1) и уменьшении (2) давления,  $T = 293 \text{ К}$

ры. При двухточечном измерении сопротивления и при сильной тенденции контактов к окислению довольно трудно учесть аппаратную составляющую. Ее вычитание из общего измеренного сопротивления может приводить к занижению доли сопротивления, вызванной непосредственно образцом, и, следовательно, к завышению величины относительного уменьшения сопротивления при фазовом переходе. Об этой методической трудности упомянуто в работе [3].

Зависимость электросопротивления лития от давления при разных температурах позволяет установить параметры ОЦК  $\leftrightarrow$  ГЦК-переходов. При температуре  $20^\circ\text{C}$  нами были определены давление прямого перехода в литии  $p = 6.7 \pm 0.1$  ГПа и давление начала обратного перехода  $p = 6.4 \pm 0.1$  ГПа. В нашей работе получены различные изотермы  $R(p)$  при температурах от  $15$  до  $25^\circ\text{C}$ , благодаря чему удалось оценить величину наклона границ прямого и обратного переходов на  $p$ - $T$ -диаграмме, которая составила  $0.03$  ГПа/К. В связи с этим следует заметить, что различие литературных данных относительно значения давления прямого фазового превращения в литии вызвано не только различной погрешностью разных методик и аппаратуры, но и сильной зависимостью начала перехода от температуры. Экстраполяция границы фазового перехода от комнатных температур к низким температурам с использованием полученного коэффициента  $0.03$  ГПа/К приводит к литературным значениям координат мартенситного превращения в литии [6, 9].

Измерения термоэдс под давлением,  $S(p)$ , проводились с использованием однокамерной ампулы. Рядом с образцом помещался висмутовый репер давления. Зависимость давления от нагрузки была получена предварительно, как указывалось выше, по манганиновому датчику давления, помещенному в гидростатическую смесь спиртов (метанол-этанол) вместе с висмутовым репером. Изменение под давлением градуировки медь-константановой термодпары полагали, согласно [17], несущественным.

Термоэдс лития,  $S(p)$ , измерялась по отношению к термоэдс меди, равной  $1.8$  мкВ/К и незначительно меняющейся с давлением. На рис. 2 представлена полученная зависимость от давления абсолютной термоэдс лития. С увеличением давления термоэдс ОЦК-фазы лития растет вплоть до начала фазового перехода, а фазовое превращение сопровождается резким уменьшением термоэдс. Наблюдается совпадение зависимостей  $S(p)$  при повышении и понижении давления, что еще раз иллюстрирует хо-

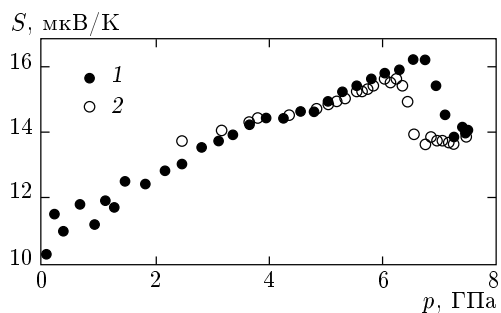


Рис. 2. Термоэдс лития при увеличении (1) и уменьшении (2) давления при комнатной температуре

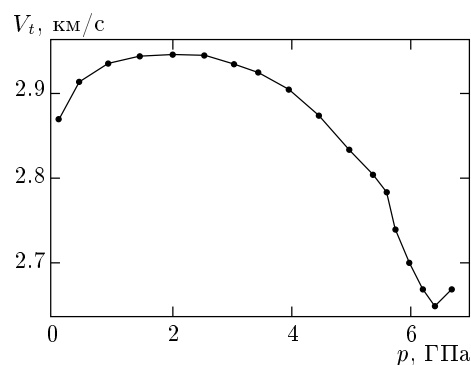


Рис. 3. Скорость поперечных ультразвуковых волн в литии при комнатной температуре при увеличении давления

рошую гидростатичность давления в данных экспериментах. Некоторый разброс данных до давлений  $p = 2$  ГПа можно объяснить методическими сложностями измерений при малых давлениях в камере типа «Тороид». Тем не менее экстраполяция зависимости термоэдс лития от давлений выше 2 ГПа на атмосферное давление дает величину  $S_0 = 10.5$  мкВ/К, совпадающую со справочными данными при нормальных условиях [18]. При  $p > 4$  ГПа в зависимости  $S(p)$  регулярно отмечалась некоторая аномалия как при повышении, так и при понижении давления. При исследовании ядерного магнитного резонанса в литии [5] в этой области давлений также наблюдалась значительная аномалия зависимости коэффициента самодиффузии от давления.

Результаты по измерению скорости ультразвуковых сдвиговых волн,  $V_t(p)$ , в литии при комнатной температуре под давлением до 7 ГПа [9] приведены на рис. 3. Зависимость  $V_t(p)$  проявляет ряд особенностей: на начальном участке скорость слабо меня-

ется, в диапазоне 1.5–2.5 ГПа практически постоянна, затем на участке от 4 до 6.4 ГПа происходит ее резкое уменьшение, после чего скорость начинает расти, т. е. после  $p = 6.4$  ГПа возникает новая, более «жесткая», фаза. Из расчетов [14] следует, что перед ОЦК–ГЦК-превращением решетка лития под действием давления теряет устойчивость к сдвигу в плоскости  $\{110\}$  в направлении  $[1\bar{1}0]$ , что должно вызвать уменьшение упругой постоянной,  $c' = (c_{11} - c_{12})/2$ , и проявиться аномалиями в зависимости  $V_t(p)$  для поликристаллического лития. Характер полученной в наших экспериментах зависимости скорости ультразвуковых сдвиговых волн от давления именно это и демонстрирует. В этой связи отметим, что убывание функции  $V_t(p)$  при  $p > 4$  ГПа коррелирует с аномалиями в характере зависимостей  $S(p)$  при тех же условиях.

Сопоставляя зависимости  $R(p)$ ,  $S(p)$  и  $V_t(p)$ , можно отметить, что резкое изменение кинетических и упругих физических свойств, вызванное, очевидно, фазовым переходом в литии, регистрируется почти при одинаковом давлении. Некоторая разница в значениях давления фазового превращения, видимо, вызвана температурной зависимостью перехода и элементами негидростатичности при ультразвуковых исследованиях.

В работе [19] с большой точностью была измерена термоэдс лития и других щелочных металлов до давлений 0.3 ГПа. Ее величина для лития, равная при атмосферном давлении  $S_0 = 10.6$  мкВ/К, под давлением слегка уменьшается (до  $S = 10.5$  мкВ/К при  $p = 0.3$  ГПа). В наших экспериментах, как отмечалось выше, точность определения  $S$  при давлениях меньше 2 ГПа довольно низкая. Поэтому трудно сравнивать наши данные с данными работы [19]. Отметим только, что в пределах точности измерений расхождений нет.

Данные ультразвуковых измерений [14] позволили представить зависимость сжатия лития от давления при  $p < 2.5$  ГПа и комнатной температуре полиномом

$$\frac{v}{v_0} = 0.999 - 0.0792p + 0.00729p^2,$$

где  $v_0$  — объем при атмосферном давлении. На основании этих данных был построен график зависимости прироста термоэдс,

$$Z = (S - S_0)/S_0,$$

где  $S_0$  — термоэдс при атмосферном давлении, от объема лития при сжатии до 2.5 ГПа (рис. 4). При

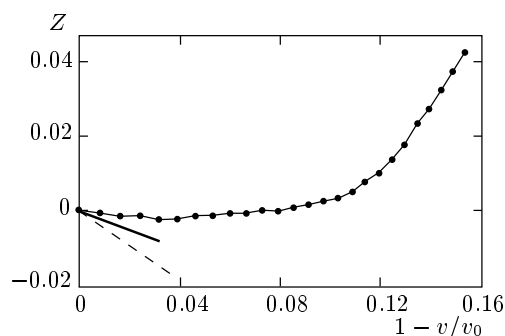


Рис. 4. Относительное изменение термоэдс лития в зависимости от изменения относительного объема. Сплошная линия без точек — данные [19], штриховая линия — теоретическая зависимость [19] в случае модели свободных электронов

построении зависимости  $Z(v)$  использовались усредненные значения  $S(p)$ , вычисленные по экспериментальной зависимости (см. рис. 2).

Согласно теоретическим расчетам [19], основанным на модели свободных электронов, с ростом давления величина  $Z$  должна уменьшаться, что не выполняется для лития даже при малых давлениях, а резкий рост  $Z$  после 1.5 ГПа и существенное уменьшение скорости распространения сдвиговых ультразвуковых волн задолго до перехода свидетельствуют об усилении электрон-фононного и фонон-фононного взаимодействий в литии перед фазовым превращением. Из этого следует, что модель свободных электронов не применима при описании кинетических свойств лития.

Таким образом, в данной работе установлены  $p$ - $T$ -координаты прямого и обратного переходов в литии вблизи комнатной температуры с точностью 0.1 ГПа. Экстраполяция границы фазового перехода от комнатных температур к низким температурам с использованием полученного коэффициента 0.03 ГПа/К приводит к литературным значениям [9] координат мартенситного превращения в литии. Отметим, что ультразвуковые исследования при низких температурах показали, что экстраполяция границы мартенситного превращения в литии приводит в область давлений около 7 ГПа при комнатной температуре, т. е. появляются дополнительные основания объединить оба этих превращения в один структурный фазовый переход в литии. Для полного подтверждения этого предположения представляется интересным проведение исследований под давлением в интервале температур  $T = 100$ –300 К.

## ЛИТЕРАТУРА

1. B. Olinger and J. W. Shaner, *Science* **219**, 1071 (1983).
2. R. A. Stager and H. G. Drickamer, *Phys. Rev.* **132**, 124 (1963).
3. T. N. Lin and K. J. Dunn, *Phys. Rev. B* **33**, 807 (1986).
4. M. Hanfland, I. Loa, K. Syassen et al., *Sol. St. Comm.* **112**, 123 (1999).
5. R. Bertani, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, *J. Phys.: Cond. Matter* **2**, 7911 (1990).
6. C. S. Barrett, *Acta Cryst.* **9**, 671 (1956).
7. A. W. Overhauser, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 64 (1984).
8. W. Schwarz, O. Blascko, and I. Gorgas, *Phys. Rev. B* **44**, 6785 (1991).
9. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, *ФТТ* **37**, 1671 (1995).
10. H. G. Smith, R. Berliner, J. D. Jorgensen et al., *Phys. Rev. B* **41**, 1231 (1990).
11. V. G. Vaks, M. I. Katsnelson, V. G. Koreshkov et al., *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 5319 (1989).
12. A. Y. Liu and L. Cohen, *Phys. Rev. B* **44**, 9678 (1991).
13. Amy Y. Liu, Andrew A. Quong, J. K. Freericks et al., *Phys. Rev. B* **59**, 4028 (1999).
14. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, *ЖЭТФ* **106**, 1453 (1994).
15. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, *High Temp.-High Press.* **9**, 637 (1977).
16. A. I. Orlov and L.G. Khvostantsev, *Experiment in Geosciences* **2**(2), 56 (1998).
17. F. P. Bundy, *J. Appl. Phys.* **32**, 483 (1961).
18. М. Е. Дриц, П. Б. Будберг, Н. Т. Кузнецов, А. М. Дриц, В. М. Пановко, *Свойства элементов, справочник, Металлургия, Москва (1997), т. 1, с. 37.*
19. J. S. Dugdale and J. N. Mundy, *Phil. Mag.* **6**, 1463 (1961).