

На правах рукописи

Наскалова Олеся Викторовна

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ЭЛЕМЕНТАХ ТАБЛИЦЫ МЕНДЕЛЕЕВА
И ПРОСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нальчик – 2012

Работа выполнена в федеральном государственном научном учреждении «Научно-исследовательский институт “Специализированные вычислительные устройства защиты и автоматики”», г. Ростов-на-Дону; в отделе теоретической физики Научно-исследовательского института физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Южный федеральный университет”, г. Ростов-на-Дону.

Научный руководитель: **Гуфан Александр Юрьевич**,
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Хоконов Мурат Хазреталиевич**, доктор физико-математических наук, профессор, Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, заведующий кафедрой теоретической физики

Шавров Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова, г. Москва, заведующий лабораторией магнитных явлений

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», г. Томск

Защита диссертации состоится **30 января 2013 года в 15⁰⁰ часов** на заседании диссертационного совета Д 212.076.02 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, корпус 1.

Автореферат разослан « _____ » декабря 2012 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



А. А. Ахкубеков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и практическая значимость. Процессы рудообразования и морфогенеза минералов в значительной степени определяются физическими свойствами и химической активностью элементов при давлениях (σ), превышающих давления, характерные для границы земная Кора–верхняя Мантия ($\sigma > 2$ ГПа). Этот факт определяет большую *практическую значимость* изучения химических характеристик и физических свойств вещества при высоких давлениях, и, в частности, фазовых переходов (ФП), инициированных давлением. С точки зрения фундаментальной науки ФП, вызванные изменением давления, в отличие от ФП, индуцированных температурой, определяются взаимодействиями атомов на расстояниях меньших, чем равновесные при нормальных условиях. Это позволяет судить о виде потенциалов взаимодействия между атомами на близких расстояниях по макроскопическим характеристикам вещества при высоких давлениях. Кроме того, относительное изменение объёма под действием давления может достигать и даже превышать 50 %, в то время как деформация при увеличении температуры составляет не более нескольких процентов.

При исследовании ФП, инициированных давлением, обычно контролируется давление и температура, а измеряются межплоскостные расстояния в кристаллической решётке, по которым вычисляется симметрия фаз и объём (V), приходящийся на одну элементарную ячейку (ЭЯ). Однако основные существующие методы интерпретации высокобарических экспериментов опираются на сложные уравнения состояния (УС), феноменологические параметры которых не предполагают их определения путём прямых измерений [1]. Например, в моделях механики конечных деформаций в качестве феноменологических параметров, определяющих УС, принимаются объёмный модуль жёсткости $B_0 = -V \partial \sigma / \partial V$ и его производные по давлению

$(B'_0 \equiv \partial B_0 / \partial \sigma; B''_0 \equiv \partial^2 B_0 / \partial \sigma^2)$. Эти параметры имеют разные значения в разных

фазах вещества и для своего определения в эксперименте требуют высокой точности установления зависимости $y(\sigma) \equiv (V_{0(\sigma=0)} - V(\sigma)) / V_{0(\sigma=0)}$. В интервалах давлений, при которых фаза высокого давления стабильна, на зависимости $y(\sigma)$ обычно имеется малое число экспериментально установленных значений (точек). Это делает нерациональным использование сложных УС, в которые входят производные измеряемых параметров, и возникает необходимость построить УС, зависящие только от величин, определяемых в прямом эксперименте. Учитывая постоянно возрастающий интерес к свойствам веществ при высоких давлениях как со стороны фундаментальной науки, так и со стороны прикладных исследований, разработку и исследование области применимости УС, связывающих непосредственно измеряемые величины, следует признать *актуальной* задачей. Об этом, в частности, свидетельствует большое число публикаций в авторитетных журналах, посвящённых этому вопросу.

Два варианта УС, удовлетворяющих критерию – параметры должны быть непосредственно измеримы, – были сформулированы в [2] и названы моделями Мотта и Ферми, в честь авторов, которые рассмотрели подобные механизмы изоструктурных ФП. В диссертационной работе на конкретных примерах исследована применимость этих УС для описания деформационных характеристик веществ при высоких давлениях.

Цели и задачи работы. *Целью* работы является определение деформационных (механических и термодинамических) характеристик химических элементов и простых соединений на основе двух феноменологических моделей изолированных фазовых переходов, инициированных изотропным давлением, – моделей Мотта и Ферми. Основным (собственным или ведущим [3]) параметром порядка (ПП) в этих моделях считается величина, термодинамически сопряжённая давлению, – относительное изменение объема $y(\sigma)$. Модель Мотта предполагает, что эффективный неравновесный потенциал Гельмгольца (F) является гладкой непрерывной функцией y ($F = F(y)$), харак-

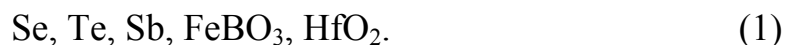
теризующейся двумя точками перегиба. В модели Ферми зависимость $F(y)$ представляет собой кусочно-непрерывную функцию. При достаточно низких температурах такое предположение соответствует смене основного состояния структурной единицы вещества (атома, атомного остатка или структуры элементарных ячеек).

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

1. Провести критический анализ и вычислить ограничения на точность описания изменений механических свойств на основе существующих уравнений состояния механики конечных деформаций сплошной среды и квантовохимических моделей.

2. Описать приближения, принимаемые при построении моделей Мотта и Ферми. Установить отличия в изменении физических характеристик веществ, претерпевающих фазовые переходы, предсказываемые в рамках моделей Мотта и Ферми. Обсудить пределы точности разных методов измерения физических величин при высоких давлениях. Провести анализ и выявить, какой именно из механизмов – Мотта или Ферми – ответственен за фазовый переход в исследуемых веществах.

3. Провести обработку экспериментальных данных и определить феноменологические параметры модели Мотта, описывающей первый структурный фазовый переход, происходящий при повышении давления в следующих элементах таблицы Менделеева и соединениях:



4. Провести обработку экспериментальных данных и определить феноменологические параметры модели Ферми, описывающей первый фазовый переход, происходящий при повышении давления, в элементах таблицы Менделеева:



5. Провести обработку экспериментальных данных и определить феноменологические параметры модели Ферми в бинарных эквивалентных соединениях и сложных окислах:

$$\begin{aligned}
& X(1)N, \text{ где } X(1) = Al, Ga, In; \\
& CaX(2), \text{ где } X(2) = S, Se, Te; \\
& X(3)O_2, \text{ где } X(3) = Zr, Hf; \\
& X(4)VO_4, \text{ где } X(4) = Lu, Eu, Sc; \\
& X(5)PO_4, \text{ где } X(5) = Y, Er.
\end{aligned}
\tag{3}$$

6. Сравнить изотермические модули жёсткости элементов и соединений (1)–(3), полученные по зависимости $y(\sigma)$ в рамках моделей Мотта и Ферми, с адиабатическими (акустическими) модулями жёсткости, результатами расчётов на основе уравнений состояния механики конечных деформаций и моделей квантовой химии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимости $y(\sigma)$ в элементах таблицы Менделеева Se, Te, Sb указывают, что природа фазового перехода при давлениях $\sigma = 4; 14; 8,6$ ГПа, соответственно, определяется нелинейной зависимостью плотности потенциала Гельмгольца от изменения объема, т. е. механизмом Мотта.

2. Зависимости $y(\sigma)$ в элементах таблицы Менделеева Si, Ge, As позволяют утверждать, что природа фазового перехода при давлениях $\sigma = 11,2; 10,6; 25$ ГПа, соответственно, определяется изменением основного состояния атомов, т. е. механизмом Ферми.

3. Зависимости $y(\sigma)$ в соединениях:

$$\begin{aligned}
& X(1)N, \text{ где } X(1) = Al, Ga, In; \\
& CaX(2), \text{ где } X(2) = S, Se, Te; \\
& X(3)O_2, \text{ где } X(3) = Zr, Hf; \\
& X(4)VO_4, \text{ где } X(4) = Lu, Eu, Sc; \\
& X(5)PO_4, \text{ где } X(5) = Y, Er
\end{aligned}$$

в области первого фазового перехода, инициированного повышением давления, определяются механизмом Ферми, а в $FeVO_3$ – механизмом Мотта.

4. Зависимости нижних уровней энергии структурных единиц вещества (атомов, ионов, элементарных ячеек и т. д.) от объёма, приходящегося на одну формульную единицу рассматриваемого соединения, определяются соотношениями:

$$F_{\text{Мотта}} = \frac{c_1}{2}y^2 + \frac{c_2}{3}y^3 + \frac{c_3}{4}y^4 + B\rho(1-\rho) + a_1\eta^2 + a_2\eta^4 - \sigma y - g\eta^2 y,$$

$$F_{\text{Ферми}} = (1-\rho)\left[\frac{c_1}{2}y_1^2\right] + \rho\left[\frac{k_1}{2}(y_2 - y_0)^2 + \varepsilon_0\right] + B\rho(1-\rho) - \sigma[(1-\rho)y_1 + \rho y_2] + a_1\eta^2 + a_2\eta^4 - \sigma y - g[(1-\rho)y_1 + \rho y_2]\eta^2$$

для модели Мотта и Ферми, соответственно, а модули жёсткости и их производные по давлению – соотношениями:

$$c_{1\text{ ФИ}} = -V_{\text{ФИ}} \frac{\partial \sigma}{\partial V_{\text{ФИ}}}, \quad k_{1\text{ ФПИ}} = -V_{\text{ФПИ}} \frac{\partial \sigma}{\partial V_{\text{ФПИ}}},$$

$$c_{2\text{ ФИ}} = -V_{\text{ФИ}} \frac{\partial \sigma}{\partial V_{\text{ФИ}}} \left(1 - \frac{1}{2}V_{\text{ФИ}} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial V_{\text{ФИ}}^2}\right), \quad k_{2\text{ ФПИ}} = -V_{\text{ФПИ}} \frac{\partial \sigma}{\partial V_{\text{ФПИ}}} \left(1 - \frac{1}{2}V_{\text{ФПИ}} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial V_{\text{ФПИ}}^2}\right).$$

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

– доказано, что зависимости $y(\sigma)$ для веществ Se, Te, Sb, FeVO₃ при первом ФП, инициированном давлением, определяются глобальным механизмом Мотта, т. е. гладкой нелинейной зависимостью удельной неравновесной свободной энергии от изменения относительного объёма структурных единиц кристалла $F(y)$:

$$F_{\text{Мотта}} = \frac{c_1}{2}y^2 + \frac{c_2}{3}y^3 + \frac{c_3}{4}y^4 + B\rho(1-\rho) + a_1\eta^2 + a_2\eta^4 - \sigma y - g\eta^2 y,$$

где c_n ($n = 2, 3, 4$) – эффективные константы жёсткости n -го порядка в фазах ФI и ФII; ρ – относительное число элементарных ячеек, имеющих структуру, характерную для ФII; параметр B зависит от c_n и k_n и определяет в нулевом приближении теории симметричных регулярных растворов избыточную свободную энергию смещения ЭЯ, находящихся в состояниях I и II; η – параметр порядка Ландау (ППЛ); g – феноменологический параметр, описывающий простейший тип взаимодействия между ППЛ и y ;

– доказано, путем сравнения описания ФП в рамках моделей Мотта и Ферми, что зависимости $y(\sigma)$ для элементов Si, Ge, As и соединений, перечисленных в (3), определяются локальным механизмом, связанным с изменением основного состояния структурных единиц, т. е. моделью Ферми:

$$F_{\text{Ферми}} = (1-\rho) \left[\frac{c_1}{2} y_1^2 \right] + \rho \left[\frac{k_1}{2} (y_2 - y_0)^2 + \varepsilon_0 \right] + B\rho(1-\rho) - \sigma[(1-\rho)y_1 + \rho y_2] + \\ + a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 - \sigma y - g [(1-\rho)y_1 + \rho y_2] \eta^2$$

Здесь c_n , k_n ($n = 2, 3, 4$) – эффективные константы жёсткости n -го порядка в фазах ФІ и ФІІ; ε_0 – разница минимальных значений энергии, соответствующих зависимостям $E_1(y_1)$ и $E_2(y_2)$ в состояниях І и ІІ;

– вычислены, на основе модели Мотта, по изменению $y(\sigma)$ на гладких участках этой кривой, зависимости энергии фаз низкого ($E_{\text{ФІ}}(y_1)$) и высокого давления ($E_{\text{ФІІ}}(y_2)$) для следующих химических элементов и соединений: Se, Te, Sb, FeVO₃. Для этих веществ (путем приравнивания аналитических выражений для $E_{\text{ФІ}}(y_1)$ и $E_{\text{ФІІ}}(y_2)$) получены давления ФІІ (σ_{TR}) и скачки объёмов при ФІІ (Δy);

– вычислены (на основе модели Ферми, по зависимостям $y(\sigma)$ на гладких участках этих кривых) $E_{\text{ФІ}}(y_1)$ и $E_{\text{ФІІ}}(y_2)$, получены давление перехода σ_{TR} и Δy для элементов Si, Ge, As и соединений, перечисленных в (3);

– показана возможность предсказания на основе модели Ферми зависимости нижних уровней энергии структурных единиц вещества (атомов, ионов, ЭЯ) от объёма, приходящегося на одну формульную единицу, для фаз низкого (ФІ) и высокого (ФІІ) давления кристаллов составов: X(4)VO₄, где X(4) = Lu, Eu, Sc; X(5)PO₄, где X(5) = Y, Er.

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности

Отраженные в диссертации научные положения соответствуют области исследования специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», определяющей разработку теоретических и экспериментальных исследований природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях. Полученные научные результаты соответствуют п. 5 паспорта специальности 01.04.07 — «Физика конденсированного состояния».

Надежность и достоверность полученных в работе результатов обеспечивается обоснованностью исходных теоретических положений, достаточным объёмом экспериментальных объектов, рассмотренных в рамках предложенной теории, и применением адекватных задачам исследования математических методов.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на Международных конференциях: Международный симпозиум «Физика низкоразмерных систем и поверхностей», 2008, п. Лоо; 13-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 2010, п. Лоо; 14-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 2011, п. Лоо; Международный симпозиум «Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях», 2011, п. Лоо; Международный симпозиум «Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях», 2012, п. Лоо.

Публикации. Всего автором опубликовано 39 работ. Основные результаты диссертации опубликованы в 12 работах, из которых 5 – статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов, включаемых в диссертации.

Личный вклад автора в разработку проблемы. Содержание диссертации является итогом самостоятельной работы автора, который провел все численные расчёты и сопоставил результаты этих расчётов со значениями, полученными другими методами (методом акустических измерений, рентгеноструктурными исследованиями, расчётами на основе моделей механики конечных деформаций сплошных сред и моделей квантовой химии). Автор вместе с научным руководителем участвовал в написании статей и подготовке докладов. Тема диссертации предложена научным руководителем, остальные соавторы публикаций участвовали в обсуждениях результатов работ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения и четырёх глав, изложена на 123 страницах, содержит 45 рисунков и 39 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 185 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** определяется необходимость изучения веществ и ФП под действием высоких давлений, обосновывается актуальность темы исследования, излагается научная новизна результатов работы и их практическая значимость. Перечислены публикации по теме диссертации, конференции, на которых автор делала доклады по теме диссертации, и обозначены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 посвящена описанию изменений состояния элементов таблицы Менделеева и простых соединений под давлением. В большинстве теоретических работ предполагается, что основной причиной ФП под давлением является изменение структуры, отражающейся в изменении симметрии вещества, следствие изменения симметрии – наблюдаемый при этих переходах скачок объёма. Такой подход копирует теорию Ландау ФП, обусловленных изменением температуры. Однако при описании ФП, обусловленных изменением изотропного давления, нельзя формально относиться к определению собственного (ведущего) параметра порядка (ПП). Согласно термодинамике, внутренней характеристикой вещества, сопряженной изотропному давлению, является его объём. Поэтому термодинамика ФП под давлением определяется неравновесным потенциалом Гельмгольца $F(v)$, а относительное изменение удельного объёма v является собственным (ведущим) ПП [3]. Такой ПП (параметр порядка Френкеля (ППФ)) [4] с необходимостью присутствует во всех последовательных феноменологических теориях ФП [5]. ППФ описывает изменение плотности вероятности распределения заряда, сохраняющее симметрию фаз. Изменение симметрии, наблюдаемое при ФП, инициированных давлением, описывается ПП Ландау, который в этом случае является несобственным ПП, так как за его существование ответственны нелинейные взаимодействия между изменением плотности вероятности распределения заряда, определяющей симметрию фаз высокого давления, и $u(\sigma)$.

Выбор адекватных решаемой задаче УС необходим для построения любой теории свойств макроскопических объектов. Поиск универсального УС, с помощью которого, основываясь на минимальном числе подгоночных параметров, можно было бы корректно описывать поведение зависимости $y(\sigma)$ при высоких давлениях, привел к появлению множества моделей.

Один из популярных методов построения УС при больших деформациях представляют модели квантовой химии. Эти модели, строго говоря, применимы к объектам ограниченного размера («молекулам»), для которых предполагается вид зависимости гамильтониана от обобщённых координат системы. При применении моделей квантовой химии к теории твёрдого тела рассматривают конечный объём, содержащий конечное число ЭЯ. Для имитации свойств бесконечного кристалла используют периодические граничные условия Борна-Кармана, при этом из рассмотрения выпадают все наиболее низкоэнергетические длинноволновые возбуждения в кристалле, определяющие термодинамику при низких температурах. Для системы с ограниченным числом степеней свободы удаётся рассчитать энергетический спектр состояний в определённых приближениях (Хартри-Фока, функционала электронной плотности, различных приближениях метода псевдопотенциала, молекулярной динамики Кар-Паринелло и т. д.) рассчитать энергетический спектр состояний. Знание спектра состояний, в принципе, позволяет вычислять термодинамические характеристики модельного объекта.

Все модели квантовой химии опираются на большое число не поддающихся прямому измерению параметров, таких как, вид потенциалов взаимодействия, аналитическая зависимость волновых функций от координат, интегралы перекрытия волновых функций атомов, зависящие от структуры фаз. Однако, если ограничиться построением теории реакций на изменение внешнего давления только механических характеристик, то число параметров теории можно существенно сократить.

Изменения механических свойств при больших нелинейных деформациях, принято описывать и на основе уравнений теории конечных деформаций сплошных сред. При гладкой зависимости $y(\sigma)$ эти уравнения, в принципе, позволяют по $y(\sigma)$ вычислить механические характеристики деформируемой среды, так как в качестве феноменологических параметров этих моделей используются изотермический объёмный модуль жёсткости B_0 и его производные по давлению. Различные виды уравнений состояния (Винета, Мурнагана, Мурнагана–Берча 1-го, 2-го, ... n -го порядков, Додсона и т. д.) приводят к различающимся механическим характеристикам одного и того же вещества. Более того, запись тензора деформаций в переменных Лагранжа или Эйлера, также приводит к существенной разнице в виде зависимости $y(\sigma)$ [1], и, соответственно, в значениях $B_0(\sigma)$. Феноменологические параметры УС, полученных на основе моделей нелинейной механики сплошных сред, являются функциями состояния и подбираются по экспериментально установленным зависимостям $y(\sigma)$ для ФІ и ФІІ независимо. Таким образом, описание изолированного ФІІ в рамках моделей нелинейной механики сплошных сред требует удвоения феноменологических параметров по сравнению с описанием однофазных состояний.

Сложности формирования изотропных давлений и отсутствие единых стандартов измерения σ приводят к трудностям при интерпретации эксперимента и значительному отличию результатов разных исследователей относительно σ_{TR} , Δu и т. д., поэтому необходим поиск УС, зависящих только от непосредственно измеримых величин. Такие уравнения были сформулированы в [2].

В главе 2 рассмотрены две феноменологические модели, предложенные в работе [2], для описания ФІІ под давлением. Суть моделей состоит в том, что они позволяют по результатам эксперимента разделить два типа механизмов ФІІ, инициированных давлением. Один из механизмов, глобальный, обусловлен тем, что $F(v)$ гладко, но нелинейно зависит от объёма, приходящегося на структурную единицу (атом, ЭЯ и т. п.) вещества. Этот меха-

низм предложен Моттом [6]. При реализации механизма Мотта есть область значений σ , в которой однородные состояния абсолютно не устойчивы. Вторым механизмом был предложен Э. Ферми и состоит в том, что, начиная с некоторой степени сжатия, изменяется основное состояние структурной единицы вещества и, соответственно, изменяются его физические свойства. В принципе оба механизма могут реализовываться в одном и том же веществе при разных ФП. В общем случае неравновесный потенциал F , описывающий ФП, инициированный давлением имеет вид:

$$F = (1 - \rho)F_I(y_1) + \rho F_{II}(y_2) + F_{\text{int } 1, 2}(\rho, y_1, y_2, c_n, k_n) + F_L(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_m) + F_{\text{int } \eta, y}(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_m; y_1, y_2, \rho) \quad (4).$$

В (4) F_I и F_{II} – неравновесные потенциалы ФI и ФII. Слагаемое $F_{\text{int } 1, 2}$ описывает избыточный «потенциал взаимодействия», возникающий при условии сосуществования этих фаз; $F_L(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_m)$ – потенциал Ландау, зависящий, в общем случае, от нескольких многокомпонентных ППЛ $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_m$, описывающих изменение симметрии при ФП из состояния I в состояние II. $F_{\text{int } \eta, y}(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_m; y_1, y_2, \rho)$ – неравновесный потенциал, ответственный за взаимодействие однородной деформации ЭЯ и ППЛ, аналог пьезоэлектрических взаимодействий в сегнетоэлектриках; y_1 и y_2 – относительные деформации объёма ЭЯ в фазах ФI и ФII: $y_1 = (v_{10} - v_1(\sigma))/v_{10}$, $y_2 = (v_{20} - v_2(\sigma))/v_{20}$; ρ – относительное число элементарных ячеек, имеющих структуру, характерную для ФII. Рассмотрение ρ подразумевает использование модели регулярных растворов при выборе конкретного вида $F_{\text{int } 1, 2}$. В диссертации рассмотрен частный вид потенциала (4), описывающий оба механизма потери стабильности фазы низкого давления, предложенные в работе [2]:

$$F = (1 - \rho) \left[\frac{c_1}{2} y_1^2 + \frac{c_2}{3} y_1^3 + \frac{c_3}{4} y_1^4 \right] + \rho \left[\frac{k_1}{2} (y_2 - y_0)^2 + \frac{k_2}{3} (y_2 - y_0)^3 + \frac{k_3}{4} (y_2 - y_0)^4 + \varepsilon_0 \right] + B\rho(1 - \rho) - \sigma[(1 - \rho)y_1 + \rho y_2] + F_L(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_m) + g[(1 - \rho)y_1 + \rho y_2](\eta_1^2 + \eta_2^2 + \dots + \eta_m^2). \quad (5)$$

Модель Мотта соответствует предположению $\rho \equiv 0$. В модели Ферми $1 \geq \rho \geq 0$. В случае переходов второго рода и однокомпонентного ППЛ η по-

нижение симметрии в рамках теории Ландау описывается на основе потенциала

$$F_L = \alpha_1 \eta^2 + \alpha_2 \eta^4. \quad (6)$$

Для простоты ниже так же используется потенциал вида (6) при описании изменения симметрии. В теории Ландау α_1 мало, по сравнению с α_2 , и изменяет знак при ФП. В теории ФП, инициированных давлением, α_1 положительно при всех σ и превосходит α_2 (> 0). Понижение симметрии при ФП, инициированных давлением, возникает за счёт взаимодействий вводимых в рассмотрение $g \neq 0$.

Потенциал (5) предполагает как возможность разных состояний структурных единиц вещества, так и нелинейную зависимость $y(\sigma)$ в каждом из состояний. Модели Мотта и Ферми, предложенные в [2], опираются на потенциалы, являющиеся предельными случаями потенциала (5), описывающими изолированный ФП. Модель Мотта описывается потенциалом (рис. 1):

$$F_{\text{Мотт}} = \frac{c_1}{2} y^2 + \frac{c_2}{3} y^3 + \frac{c_3}{4} y^4 + B\rho(1-\rho) + a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 - \sigma y - g \eta^2 y, \quad (7)$$

где η определяется решением уравнения

$$2\eta(\alpha_1 + 2\alpha_2 \eta^2 - gy) = 0. \quad (8)$$

В области сосуществования ФI и ФII деформации y_1 и y_2 определяются точками касания коноды и линии $F(y)$, определяемой уравнением (7), после подстановки в него равновесных значений η , определяемых уравнением (8). Большинство ФП под давлением реконструктивные. В частности, следуя [7], при реконструктивных ФП η в фазах ФI и ФII равно 0 или 1.

Простейший вид потенциальной энергии в модели Ферми соответствует выполнению закона Гука в обеих фазах, ФI и ФII, и имеет вид (рис. 2):

$$F_{\text{Ферми}} = (1-\rho) \left[\frac{c_1}{2} y_1^2 \right] + \rho \left[\frac{k_1}{2} (y_2 - y_0)^2 + \varepsilon_0 \right] + B\rho(1-\rho) - \sigma[(1-\rho)y_1 + \rho y_2] + a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 - \sigma y - g[(1-\rho)y_1 + \rho y_2] \eta^2 \quad (9)$$

Применение моделей Мотта и Ферми позволяет на основе экспериментальных данных рассчитать эффективные константы жёсткости, предсказать давление перехода, скачок объема и разность энергий ФІ и ФІІ.

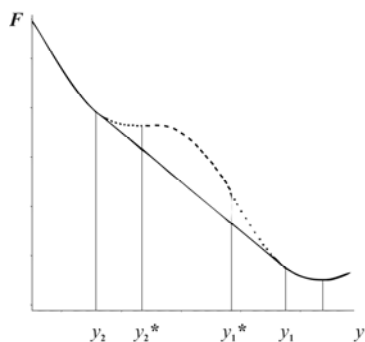


Рис. 1. Вид зависимости $F(y)$ в модели Мотта

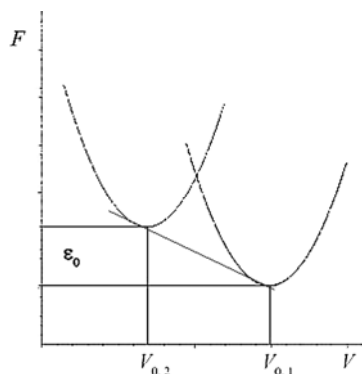


Рис. 2. Вид зависимости $F(V)$ в модели Ферми

В главе 3 рассмотрено применение модели Мотта для описания ФІ под давлением в элементах таблицы Менделеева и простых соединениях. На рисунке 3 в качестве примера показана зависимость $y(\sigma)$ для теллура. Графики для остальных веществ, рассмотренных ниже, имеют примерно

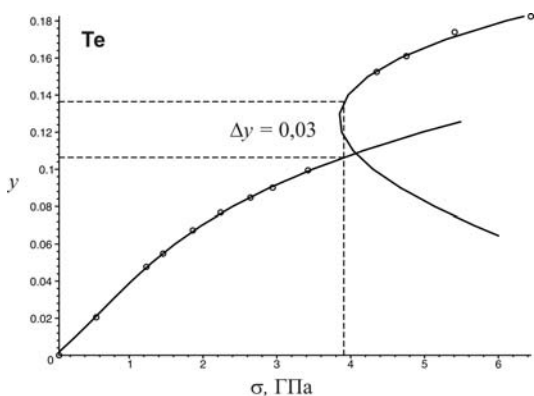


Рис. 3. Зависимость $y(\sigma)$ для Те

такой же вид. Все зависимости $y(\sigma)$ были проверены на возможность описания в рамках моделей (7) и (9). Вещества, для которых было недостаточно простой модели (7) и (9), описывались более сложной зависимостью (5) при учете (6).

В модели Мотта зависимости, подобные изображённым на рисунке 3, обрабатывались следующим образом. По зависимости $y(\sigma)$ в ФІ определялись константы жёсткости c_n в предположении, что симметрия ФІ соответствует $\eta = 0$. Затем по полученным значениям c_n и зависимости $y(\sigma)$ в ФІІ определялись (α_1/g) и (α_2/g^2) . Для отдельного определения α_1 , α_2 и g необходимо знание зависимости $\eta(\sigma)$. В точке перехода $F_{\text{ФІ}} = F_{\text{ФІІ}}$, используя УС, можно получить σ_{TR} и $\Delta y = y_{20} - y_{10}$. В таблице 1 приведены значения $\sigma_{TR, \text{XD}}$ и Δy_{XD} , полученные методами рентгеноструктурного анализа, и вычисленные по дан-

ным $y(\sigma)$ параметры модели Мотта для элементов таблицы Менделеева Se, Te, Sb и соединений FeVO_3 , HfO_2 .

Таблица 1

Параметры модели Мотта, полученные по $y(\sigma)$

	c_1 , ГПа	$-c_2$, ГПа	c_3 , ГПа	α_1/g	α_2/g^2	σ_{TR} , ГПа	Δy	Δy_{XD}	$\sigma_{TR, XD}$, ГПа
Te	28,6	159,9	2222,1	0,1086	0,00523	3,91	0,03	0,05	4
Se	15,9	62,1	739,9	0,3185	0,00147	18,17	0,165	0,139	14
Sb	80,5	743,3	4351,2	0,172	0,0015	12,19	0,066	0,069	8,6
FeVO_3	232,4	286,2	9507,6	0,1549	0,00039	56,95	0,079	0,074	53
HfO_2	448,9	17477	424056	0,069	0,00005	31	0,068	0,045	10

Из таблицы 1 видно, что вычисленные по $y(\sigma)$ в ФІ и ФІІ значения $\alpha_1/g \gg \alpha_2/g^2 > 0$, согласуются с предположениями принятой модели. Полученные значения: $c_2 < 0$, $c_1 < |c_2| < c_3$ – также соответствуют естественным требованиям увеличения значений модулей жёсткости по мере деформации вещества и требованию существования двух точек перегиба на кривой $y(\sigma)$. Значения σ_{TR} и Δy для Se, Te, Sb и FeVO_3 , вычисленные по модели Мотта из уравнения $F_{\text{ФІ}} = F_{\text{ФІІ}}$, достаточно хорошо согласуются со значениями, полученными рентгеноструктурными методами. Для HfO_2 сомнения вызывают не реально большие значения модулей жёсткости высокого порядка, получаемые при интерпретации эксперимента на основе модели Мотта, а также отсутствие согласованности с экспериментом в значениях σ_{TR} и Δy . Для ряда других веществ непрерывная зависимость $F(y)$ (7) также не привела к желаемому результату и заставила обратиться к модели Ферми (9) при описании ФІІ.

В главе 4 проанализировано применение модели Ферми для описания фазовых переходов под давлением в элементах таблицы Менделеева и простых соединениях, которые не удалось описать в рамках модели Мотта. В качестве примеров рассмотрены элементы IV и V групп периодической системы, моонитриды, монохалькогениды, оксиды и т. д. На рис. 4–6 представлены три варианта характерных зависимостей $y(\sigma)$, реализующиеся, например, для Si, GaN и Ge.

Зависимость $y(\sigma)$, изображенная на рисунке 4, аппроксимировалась простой моделью Ферми (9). В тех веществах, где модуль жёсткости зависел от σ , использовались более полные модели, полученные из (5) путём последовательного повышения степени $F_1(y_1)$ и $F_2(y_2)$. Максимальная степень $F_1(y_1)$ и $F_2(y_2)$ ограничивалась учётом точности измерений и числом экспериментальных точек на зависимостях $y_1(\sigma)$ и $y_2(\sigma)$. Значения констант жёсткости определялись отдельно для каждой фазы по экспериментальным зависимостям $y_1(\sigma)$ и $y_2(\sigma)$. Как и в случае модели Мотта, σ_{TR} и Δy определялись из равенства энергий $F_{ФI}$ и $F_{ФII}$.

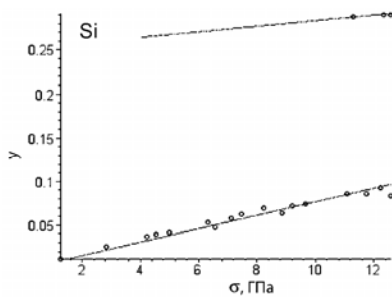


Рис. 4. Зависимость $y(\sigma)$ для Si

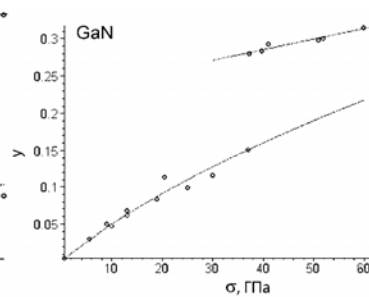


Рис. 5. Зависимость $y(\sigma)$ для GaN

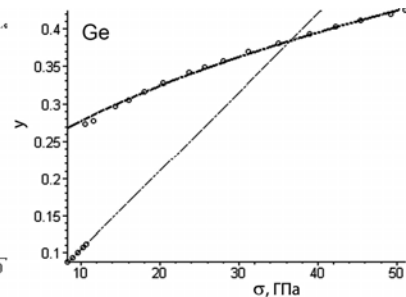


Рис. 6. Зависимость $y(\sigma)$ для Ge

В таблице 2 приведены параметры модели Ферми для элементов IV и V групп периодической системы, монокристаллов, монокалькогенидов и оксидов, вычисленные по данным $y(\sigma)$, а также значения $\sigma_{TR, XD}$ и Δy_{XD} , полученные методами рентгеноструктурного анализа.

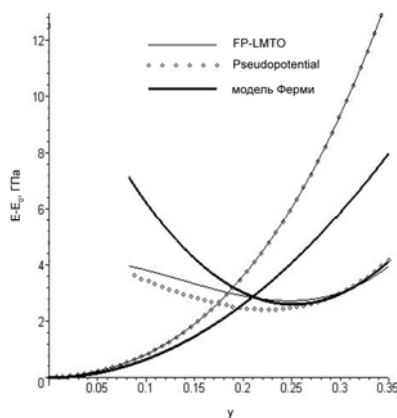


Рис. 7. Зависимость $(E - E_0)(y)$ для Si

На рисунке 7 на примере Si показана возможность предсказания вида зависимости энергии основного состояния элементарных ячеек разной структуры от объёма элементарной ячейки $(E - E_0)(y)$. Проведено сравнение полученной зависимости со значениями, рассчитанными в рамках моделей квантовой химии (*ab initio calculations*).

Параметры модели Ферми, полученные по $y(\sigma)$

	c_1 , ГПа	k_1 , ГПа	c_2 , ГПа	ε_0 , ГПа	σ_{TR} , ГПа	Δy	σ_{TRXD} , ГПа	Δy_{XD}
Si	130,3	315,45	–	2,55	11,27	0,2008	11,2	0,2
Ge	97,1	194,2	–	1,98	10,59	0,159	10,6	0,15
As	43,4	333,29	250	1,83	25,25	0,013	25	0,05
GaN	178	440	699	6,4	37,2	0,13	37	0,13
InN	115	344	1140	2,1	12,04	0,16	12,1	0,17
AlN	194	724	1005	4,6	22,9	0,178	22,9	0,179
CaSe	26,27	290,9	328,34	3,88	37,89	0,056	38	0,047
CaS	38,4	403,92	396,88	5	39,46	0,074	40	0,074
CaTe	23,47	303,44	282,72	3,1	33,06	0,036	33	0,05
HfO ₂	295,76	420,68	–	0,5	10	0,045	10	0,047
ZrO ₂	233,2	372,75	–	0,34	10	0,026	10	0,034
YPO ₄	201,8	325,7	–	1,11	19,5	0,038	19,7	0,031
ErPO ₄	224	324	–	0,99	17,23	0,046	17,3	0,04
EuVO ₄	181,5	296,8	–	1,28	13,6	0,08	13,6	0,083
LuVO ₄	205,4	318,6	–	1,8	15,9	0,099	16	0,099
ScVO ₄	231	360,8	–	1,85	23,4	0,061	23,4	0,067

Проведено сравнение средних значений адиабатических и изотермических модулей жёсткости веществ, полученных акустическими методами, в рамках различных моделей механики конечных деформаций и моделей квантовой химии, со значениями, полученными на основе моделей Мотта и Ферми. На рисунках 8, 9 и в таблице 3 в качестве примера приведено сравнение модулей жёсткости 2-го (c_1 , k_1) и 3-го (c_2) порядков, полученных с помощью УС Берча–Мурнагана (10) [1] и модели Ферми для Ge и GaN.

$$\sigma_{MB} = \frac{3}{2} B_0 \left[(1-y)^{-7/3} - (1-y)^{-5/3} \right] \left[1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left((1-y)^{-2/3} - 1 \right) \right]. \quad (10)$$

УС Берча–Мурнагана в предположении малых деформаций принимает вид:

$$\sigma_{BM} \approx \zeta + 5B_0 \left(\frac{1}{3} B'_0 - \frac{25}{54} \right) y^3 + 25B_0 \left(\frac{31}{216} B'_0 - \frac{17}{54} \right) y^4, \quad \zeta = B_0 y + \frac{1}{2} B_0 (B'_0 + 1) y^2,$$

что позволяет установить соотношение между феноменологическими пара-

метрами (5) и (10): $B_0 \Phi_I = c_1$, $B_0 \Phi_{II} = k_1$, $c_2 = \frac{1}{2} B_0 (B'_0 + 1)$. Чтобы точность ап-

проксимации не превышала ошибку измерений, 10 значений $y(\sigma)$ в Φ_I для

GaN следует описывать кривой не выше 2-го порядка, а ФІ линейной функцией. Для Ge надежная аппроксимация осуществляется линейной функцией в ФІ и ФІІ.

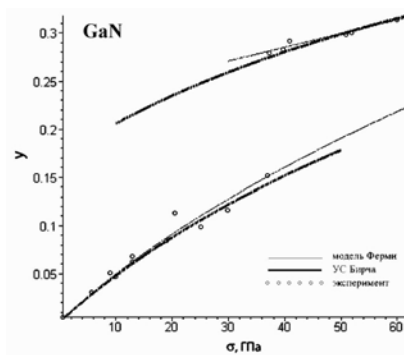


Рис. 8. Зависимость $y(\sigma)$ для GaN

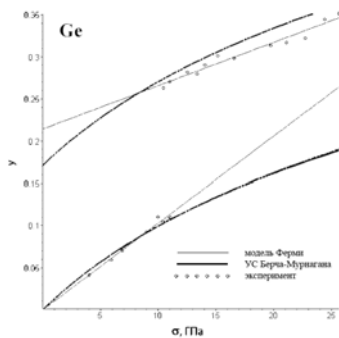


Рис. 9. Зависимость $y(\sigma)$ для Ge

Таблица 3

	c_1	k_2	c_2
Ge			
УС Берча-Мурнагана	74,37	76	–
Модель Ферми	97,1	194,2	–
Акустические данные	76		
GaN			
УС Берча-Мурнагана	188	248	394
Модель Ферми	178	699	440
Акустические данные	210±10		

Из полученных значений модулей жёсткости, можно сделать предположение относительно зависимостей $E(y_1)$ и $E(y_2)$ (рис. 9, 10).

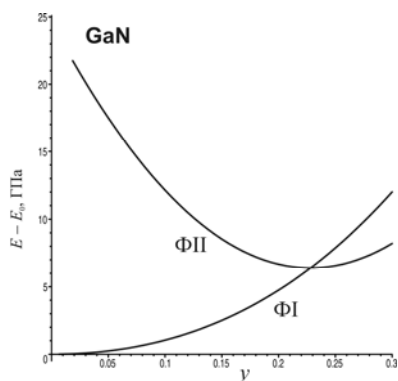


Рис. 9. Зависимость $(E - E_0)(y)$ для GaN

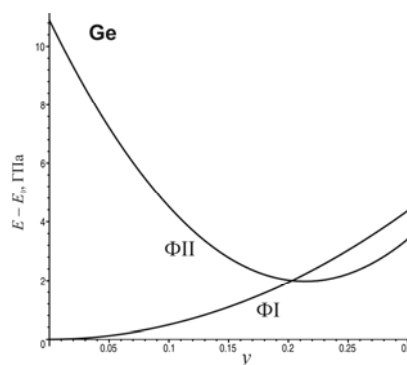


Рис. 10. Зависимость $(E - E_0)(y)$ для Ge

Основные результаты и выводы

1. В соответствии с выводом уравнений состояния механики конечных деформаций сплошной среды, их применение ограничено областью малых деформаций. Уравнения состояния используют независимые наборы феноменологических параметров в разных фазах и не учитывают изменения симметрии при фазовых переходах, инициированных давлением.

2. Применение моделей квантовой химии для описания свойств твердых тел ограничено числом атомов, которые возможно учесть при построении модели, количеством энергетических уровней, которые учитываются для каждого атома, и произвольностью в выборе интегралов перекрытия волно-

вых функций, т. е. межатомных взаимодействий, а также гамильтонианов межатомных взаимодействий.

3. Впервые показано, что Модели Мотта и Ферми являются предельными случаями общей модели, описывающей ФП под действием давления.

4. Впервые установлено, что сравнение модулей жёсткости, полученных на основе уравнений квантовой химии и механики конечных деформаций сплошных сред, для элементов (Se, Te, Sb, As, Si, Ge) и соединений (FeVO_3 ; $\text{X}(1)\text{N}$ ($\text{X}(1) = \text{Al, Ga, In}$); $\text{CaX}(2)$ ($\text{X}(2) = \text{S, Se, Te}$); $\text{X}(3)\text{O}_2$ ($\text{X}(3) = \text{Zr, Hf}$); $\text{X}(4)\text{VO}_4$ ($\text{X}(4) = \text{Lu, Eu, Sc}$); $\text{X}(5)\text{PO}_4$ ($\text{X}(5) = \text{Y, Er}$) приводит к результатам, отличающимся от значений модулей жёсткости, определенных методами рентгеновской дифракции на веществах, непосредственно находящихся при высоких давлениях в алмазных наковальнях. Методы квантовой химии и механики конечных деформаций сплошных сред приводят к заниженным значениям модулей жёсткости в фазах высокого давления. Методы механики конечных деформаций сплошных сред более близки к значениям, полученным в эксперименте.

5. По данным, полученным в результате интерпретации экспериментально установленных зависимостей $y(\sigma)$, на основе модели Ферми можно вычислить зависимость $E(\nu)$ даже в тех веществах и соединениях, в которых её сложно установить в рамках моделей квантовой химии.

6. Полученные значения, определяющие деформационные характеристики элементов таблицы Менделеева и простых соединений, могут быть использованы для установления параметров, характеризующих неприводимые взаимодействия пар, троек и четверок атомов в них [8].

Цитируемая литература:

1. Жарков, В. Н. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах / В. Н. Жарков, В. А. Калинин. – М.: Наука, 1968. – 312 с.

2. Гуфан, А. Ю. Характеристики ионов с промежуточной валентностью и теория структуры фаз высокого давления / А. Ю. Гуфан, М. И. Новгородова, Ю. М. Гуфан // Известия РАН. Серия физическая, 2009. – Т. 73. – № 8. – С. 1147-1158.

3. Ландау, Л. Д. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1982. – 623 с.

4. Френкель, Я. И. Введение в теорию металлов / Я. И. Френкель. – Л.: Наука, 1972. – 424 с.

5. Гуфан, А. Ю. Феноменологическая теория фазовых переходов, характеризующихся однокомпонентным параметром порядка / А. Ю. Гуфан // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – № 3. – С. 518-522.

6. Мотт, Н. Ф. Переходы металл–изолятор / Н. Ф. Мотт. – М.: Наука, 1979. – 344 с.

7. Dmitriev, V. P. Definition of transcendental order parameter for reconstructive phase transition / V. P. Dmitriev [at al.] // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 60. – № 19. – P. 1958-1961.

8. Кукин, О. В. Феноменологические модели потенциалов межатомных взаимодействий для расчета модулей жесткости третьего порядка / О. В. Кукин: дис. ... канд. ф.-м. наук. – Нальчик, 2011. – 145 с.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Гуфан, А. Ю. Феноменологическая теория фазовых переходов в монитридах Ga, In, Al при высоких давлениях / А. Ю. Гуфан, **О. В. Наскалова**, М. А. В. Зубхаджиев, К. Ю. Дукаева // Известия РАН. Серия физическая, 2012. – Т. 76. – № 7. – С. 912-915. (из перечня ВАК).

2. Гуфан, А. Ю. Теория фазовых переходов под давлением в полупроводниках Si, Ge / А. Ю. Гуфан, **О. В. Наскалова**, И. А. Осипенко, А. Ю. Смолин // Известия РАН. Серия физическая, 2011. – Т. 75. – № 12. – С. 1782-1788. (из перечня ВАК).

3. Гуфан, А. Ю. Уравнения состояния модели Мотта и описание фазовых переходов под давлением в Se; Te; AlAs и FeVO₃ / А. Ю. Гуфан, **О. В. Наскалова**, Ю. М. Гуфан // Известия РАН. Серия физическая, 2011. – Т. 75. – № 5. – С. 688-692. (из перечня ВАК).

4. Гуфан, А. Ю. Структура и термодинамические характеристики малых кластеров инертных газов / А. Ю. Гуфан, **О. В. Наскалова**, Ю. М. Гуфан // Известия РАН. Серия физическая, 2011. – Т. 75. – № 5. – С. 659-663. (из перечня ВАК).

5. Гегузина, Г. А. Области существования структуры перовскита для двойных фторидов / Г. А. Гегузина, **О. В. Наскалова** // Известия РАН. Серия физическая, 2005. – Т. 69. – № 7. – С. 956-959. (из перечня ВАК).

6. Гуфан, А. Ю. Анализ применимости уравнений состояния механики конечных деформаций для определения физических характеристик глубоководных геосфер / А. Ю. Гуфан, И. А. Осипенко, **О. В. Наскалова**, Ю. М. Гуфан

// Труды 2-го междисциплинар. междунар. симпозиума «Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах», г. Ростов-на-Дону-п. Лоо, 3-8 сентября 2012 г. – С. 86-95.

7. Наскалова, О. В. Модели Мотта и Ферми для описания фазовых переходов под давлением / О. В. Наскалова, А. Ю. Смолин, Е. Н. Климова, Е. М. Кузнецова // Труды I междунар. междисциплинар. симпозиума «Бесвинцовая сегнетопъезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива–современность–прогнозы) (LFFC-2012)», г. Ростов-на-Дону-п. Лоо, 3–7 сентября 2012 г. – С. 371-380.

8. Гуфан, А. Ю. Описание фазовых переходов при высоких давлениях в эквИАтомных нитридах Ga, In, Al / А. Ю. Гуфан, **О. В. Наскалова**, А. Ю. Смолин, Ю. М. Гуфан // Труды XIV междунар. междисциплинар. симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Ч. II, г. Ростов-на-Дону-п. Лоо, 14–19 сентября 2011 г. – С. 226-229.

9. Гуфан, А. Ю. Уравнения состояния модели Мотта и описание фазовых переходов под давлением в Se, Te, $\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, AlAs и FeVO_3 / А. Ю. Гуфан, **О. В. Наскалова**, А. Ю. Смолин, Ю. М. Гуфан // Труды симпозиума «Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях», г. Ростов-на-Дону-п. Лоо, 2011. – С. 51-57.

10. Гуфан, А. Ю. Теория фазовых переходов под давлением в элементах четвертой группы (Si, Ge) и GaN / А. Ю. Гуфан, **О. В. Наскалова**, И. А. Осипенко, А. Ю. Смолин // Труды симпозиума «Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях», г. Ростов-на-Дону-п. Лоо, 2011. – С. 66-73.

11. Гуфан, А. Ю. О применимости уравнений N. F. Mott и E. Fermi к описанию фазовых переходов под давлением. Примеры: Se, Te, BiFeO_3 , FeVO_3 / А. Ю. Гуфан, **О. В. Наскалова**, Ю. М. Гуфан // Труды XIII междунар. междисциплинар. симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Ч. II, г. Ростов-на-Дону-п. Лоо, 16-21 сентября 2010 г. – С. 254–261.

12. Гуфан, Ю. М. Зависимость температуры плавления малых частиц от их размера / Ю. М. Гуфан, **О. В. Наскалова**, А. А. Новакович, Хоа Нгуен // Труды I междунар. междисциплинар. симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей», г. Ростов-на-Дону-п. Лоо, 2008. С. 313.

Подписано в печать 28.12.2012 г. Заказ № 2667.
Тираж 100 экз. Формат 60*84 1/16. Печ. лист 1,0. Уч.изд.л 1,0.
Типография Южного федерального университета
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1, тел (863) 243-41-66.

