Письма в ЖЭТФ, том 91, вып. 11, с. 680 – 682

Деформационный фазовый переход в ванадии под давлением

Н. Г. Бондаренко, Ю. Х. Векилов, Э. И. Исаев, О. М. Красильников[1)]

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 мая 2010 г.

В рамках теории фазовых переходов Ландау и метода функционала плотности показано, что обнаруженное в ванадии при 69 ГПа структурное превращение ОЦК $\Rightarrow$ ромбоэдрическая фаза является деформационным фазовым переходом первого рода, близким ко второму.

Термин "деформационный фазовый переход" был введен Хмельницким [1] для структурных превращений, обусловленных потерей устойчивости кристаллической решетки к однородным деформациям (в англоязычной научной литературе – elastic phase transitions [2]). В результате произойдет переход в спонтанно деформированное состояние, симметрия которого может оказаться ниже симметрии исходной фазы. Такие переходы при гидростатическом давлении могут наблюдаться при больших степенях сжатия, когда величина давления сравнима с упругими постоянными материала. В работах [1, 2] рассмотрены различные случаи потери устойчивости и показано, что критические явления при деформационных переходах сильно подавлены. Это позволяет использовать при рассмотрении таких структурных превращений теорию фазовых переходов Ландау [3], где параметром порядка служат компоненты тензора деформаций.

В недавних экспериментах по исследованию структуры ванадия под давлением [4] был обнаружен фазовый переход: объемно-центрированная кубическая (ОЦК) $\Rightarrow$ ромбоэдрическая фаза при $P = 69$ ГПа, температура комнатная. Переход не сопровождался скачкообразным изменением объема и является, по мнению авторов [4], фазовым переходом второго рода. Его причину они связывают со смягчением упругой постоянной (УП) $\tilde{C}_{44}$, которое было обнаружено в [5]. Первопринципные расчеты показали [5], что при давлениях 120–180 ГПа эта УП обращается в нуль. Возможность появления ромбоэдрической фазы в ванадии под давлением подтверждена в работах [6 – 9] расчетами в рамках теории функционала плотности. Расчеты энтальпии показали [6], что в ванадии при $P \approx 84$ ГПа стабильной становится ромбоэдрическая структура. При этом имеются две фазы, отличающиеся знаком ромбоэдрической деформации. В области давлений $P > 280$ ГПа ОЦК решетка ванадия снова становится энергетически выгодной. Расчеты электронной структуры и динамики решетки последовательности фаз (ОЦК, две ромбоэдрические фазы, снова ОЦК) обнаружили [7], что ОЦК решетка ванадия становится нестабильной при $P = 62$ ГПа. Стабильной оказывается фаза с ромбоэдрическим углом $\alpha = 110.5^0$ (для ОЦК решетки этот угол составляет 109.47^0). При давлении $P = 130$ ГПа стабильной становится ромбоэдрическая фаза с углом $\alpha = 108.2^0$. И, наконец, при $P = 250$ ГПа ОЦК структура снова оказывается стабильной.

УП второго порядка ванадия были рассчитаны в [8] в интервале давлений 0–400 ГПа и показано, что ОЦК решетка становится механически неустойчивой при $P = 80$ ГПа вследствие обращения в нуль постоянной $\tilde{C}_{44}$. В работе [9] определены равновесные объемы и УП второго порядка для всех отмеченных выше фаз ванадия. Показано, что изменение объема, связанное с переходами между фазами, невелико (не превышает 0.15%). Сдвиговые УП при переходе из одной структуры в другую обнаруживают небольшую прерывистость, как при фазовом переходе первого рода. Найденные в этих работах УП второго порядка $\tilde{C}_{\alpha\beta}$(обозначения Фойгта) представляют собой постоянные Бирча [10].

В напряженном кристалле различают три вида УП [10], которые при $P = 0$ равны между собой: коэффициенты разложения свободной или внутренней энергии по компонентам тензора конечных деформаций Лагранжа C_{ijkl} (УП Браггера), коэффициенты пропорциональности в законе Гука $\tilde{C}_{ijkl}$ (УП Бирча) и коэффициенты распространения звука A_{ijkl}. Для кубического кристалла при гидростатическом давлении соотношения между этими величинами имеют вид [10] $\tilde{C}_{11} = C_{11} - P$, $\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$, $\tilde{C}_{44} = C_{44} - P$ и $A_{ijkl} = C_{ijkl} - \delta_{jl}\delta_{ik}$, где δ_{ik} – символ Кронекера.

В настоящей работе в рамках теории фазовых переходов Ландау рассмотрен деформационный фазовый переход ОЦК $\Rightarrow$ ромбоэдрическая фаза. Необходимые для проведения анализа браггеровские УП второго и третьего порядков ванадия рассчитаны методом функционала плотности в широком интервале

[1)]e-mail: omkras@mail.ru

давлений (до 800 ГПа). Определены области механической устойчивости ОЦК решетки ванадия под давлением.

Разложение свободной энергии, приходящейся на единицу объема недеформированного кристалла, при заданном давлении и температуре в ряд по компонентам лагранжева тензора конечных деформаций имеет вид [10]

$$\frac{F(\eta)}{V_0} = \frac{F(0)}{V_0} + \sigma_{ij}\eta_{ij} + \frac{1}{2}C_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} + \\ + \frac{1}{6}C_{ijklmn}\eta_{ij}\eta_{kl}\eta_{mn} + \frac{1}{24}C_{ijklmnpq}\eta_{ij}\eta_{kl}\eta_{mn}\eta_{pq} + \dots \quad (1)$$

Здесь

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}}\right)_0$$

– тензор напряжений,

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ij}\partial \eta_{kl}}\right)_0,$$

$$C_{ijklmn} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^3 F}{\partial \eta_{ij}\partial \eta_{kl}\partial \eta_{mn}}\right)_0,$$

$$C_{ijklmnpq} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^4 F}{\partial \eta_{ij}\partial \eta_{kl}\partial \eta_{mn}\partial \eta_{pq}}\right)_0$$

– изотермические браггеровские УП 2, 3 и 4 порядков.

Термодинамическим потенциалом при заданной температуре и напряженном состоянии, описываемом тензором σ_{ij}, является потенциал Гиббса G. В случае конечных деформаций дифференциал работы, произведенной напряжением, отнесенный к единице первоначального объема, равен произведению $t_{ij}d\eta_{ij}$ [11], где t_{ij} – термодинамические напряжения, зависящие от σ_{kl} и η_{ij} [11]. Поэтому в выражении для потенциала Гиббса (см. [12]) слагаемое $\sigma_{ij}u_{ij}$ (u_{ij} – бесконечно малые деформации) следует заменить на $\int_0^\eta t_{ij}\,d\eta_{ij}$. Тогда изменение G вследствие деформации имеет вид

$$\frac{\Delta G(\sigma,\eta,T)}{V_0} = \frac{\Delta F(\sigma,\eta,T)}{V_0} - \int_0^\eta t_{ij}\,d\eta_{ij}. \quad (2)$$

Аналогичный результат получен в [13].

Разложим $\Delta G(\sigma,\eta,T)$ по компонентам лагранжева тензора конечных деформаций вблизи равновесного состояния, отвечающего $\eta_{ij} = 0$. При заданных σ_{ij} и T состояние равновесия будет устойчивым, если линейный член разложения равен нулю, а квадратичная форма будет положительно определенной. В результате для кубического кристалла при гидростатическом давлении P получаем условия механической устойчивости относительно однородных деформаций

$$C_{11} + 2C_{12} + P > 0, \quad (3)$$

$$C_{11} - C_{12} - 2P > 0, \quad (4)$$

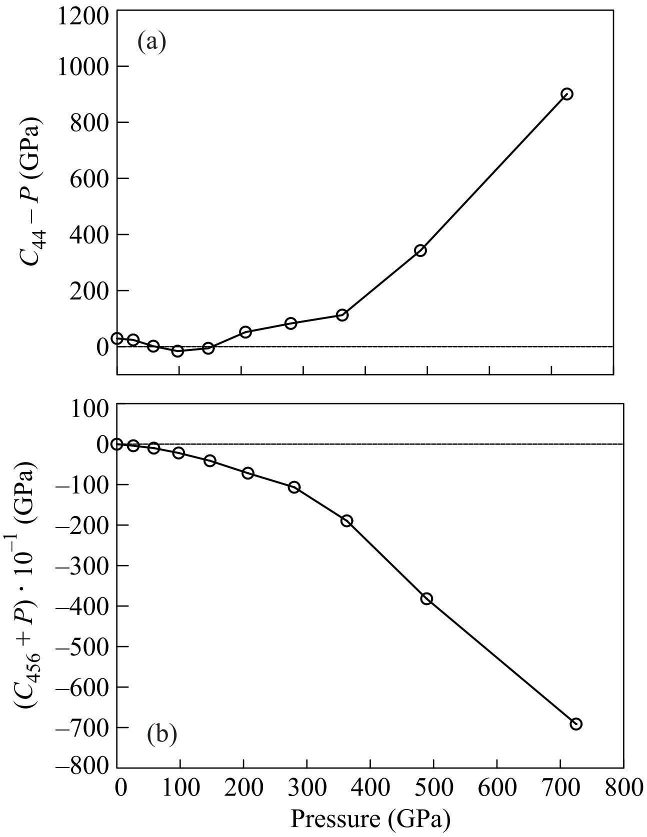
$$C_{44} - P > 0. \quad (5)$$

Соотношения (3) – (5) совпадают с условиями устойчивости кубического кристалла, полученными ранее в [13, 14]. При изменении давления и температуры эти условия могут нарушаться, вследствие чего произойдет переход в спонтанно деформированное состояние, устойчивость которого обеспечивается ангармоническими членами разложения (3, 4-го и т.д. порядков). Структурное превращение в ванадии (ОЦК ⇒ ⇒ромбоэдрическая фаза) определяется деформацией $\eta_{12} = \eta_{13} = \eta_{23} = \eta/2$. В этом случае разложение термодинамического потенциала (2) имеет вид

$$\frac{\Delta G(P,\eta,T)}{V_0} = \frac{3}{2}(C_{44} - P)\eta^2 + (C_{456} + P)\eta^3 + \\ + \frac{1}{8}(C_{4444} + 6C_{4455} - 9P)\eta^4 + \cdots, \quad (6)$$

где $C_{\alpha\beta..}$ – упругие постоянные соответствующего порядка в обозначениях Фойгта. При нарушении условия (5) величина деформации η, соответствующая равновесной новой фазе, определяется из условия минимума потенциала. Наличие слагаемого третьей степени в разложении (6) указывает на то, что такой переход, вообще говоря, должен быть переходом первого рода. Однако если в области перехода величина этого слагаемого окажется малой, то рассматриваемое структурное превращение будет близко к переходу второго рода.

Давление и УП второго и третьего порядков ванадия при $T = 0\,\mathrm{K}$ определялись в соответствии с (1) как первая, вторая и третья производные от энергии по η. Для расчета полной энергии ОЦК ванадия при различных значениях атомного объема и деформации η использовался метод функционала плотности [15–18]. На рисунке представлены результаты расчета квадратичного и слагаемого третьей степени в разложении (6). Видно, что величина $C_{44} - P$ проходит через нуль при $P = 60 - 70$ ГПа. Следовательно, в этом интервале давлений ОЦК структура (решетка Браве Γ_c^ν) ванадия становится неустойчивой по отношению к сдвиговой деформации $\eta_{12} = \eta_{13} = \eta_{23}$ и, как следует из теоретико-группового анализа симметрии решеток Браве [19], может перейти в ромбо-



Ванадий. Зависимость от давления: (a) $C_{44} - P$, (b) $C_{456} + P$

эдрическую фазу (решетка Браве Γ_{rh}). Объем элементарной ячейки при таком переходе изменяется лишь во втором порядке по η, так как $\Delta V/V_0 = -2(\eta_{12}^2 + \eta_{13}^2 + \eta_{23}^2) + 8\eta_{12}\eta_{13}\eta_{23}$. Согласно экспериментальным данным [4], параметр перехода $\eta \sim 10^{-3}$ во всей области существования ромбоэдрической фазы, поэтому изменение объема, обусловленное перестройкой решетки, $\Delta V/V_0 \le 10^{-5}$. При давлении перехода (см. рисунок (b)) кубический член разложения (6) сравнительно мал. Таким образом, рассматриваемый структурный переход должен быть близок к переходу второго рода. Следует отметить, что при давлениях выше $P \approx 160$ ГПа величина $C_{44} - P$ снова становится положительной, что качественно согласуется с результатами работ [7, 8]: ОЦК решетка ванадия опять оказывается устойчивой.

Проверка условия (4) показывает, что ОЦК структура ванадия устойчива к сдвиговым деформациям, связанным с УП $(C_{11} - C_{12})/2$, до давлений ≈ 1000 ГПа. Условие устойчивости (3) выполняется во всем рассмотренном интервале давлений.

Таким образом, в рамках теории деформационных фазовых переходов рассмотрено структурное превращение Im$\bar{3}m \Rightarrow R\bar{3}m$ в ванадии при гидростатическом давлении. Получены условия потери устойчивости кубического кристалла под давлением к однородным сдвиговым деформациям. Найдены слагаемые 2, 3 и 4 степеней в разложении потенциала Гиббса в ряд по компонентам тензора конечных деформаций Лагранжа. Эти слагаемые выражаются через браггеровские упругие постоянные соответствующего порядка и давление. Методом функционала плотности определены упругие постоянные Браггера второго и третьего порядков ванадия в интервале 0 – 800 ГПа. Определены области устойчивости ОЦК решетки ванадия под давлением к однородным деформациям. Показано, что фазовый переход, наблюдаемый в ванадии при $P \approx 69$ ГПа, является деформационным переходом первого рода, близким ко второму. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом.Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 10-02-00156-а, # 10-02-00194-а).

1. Д. Е. Хмельницкий, ФТТ **16**, 3188 (1974).
2. R. A. Cowley, Phys. Rev. B **13**, 4877 (1976).
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч.1, М.: Наука, 1976.
4. Y. Ding, R. Ahuja, J. Shu et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 085502 (2007).
5. A. Landa, J. Klepeis, P. Soderlind et al., J. Phys. Chem. Solids **67**, 2056 (2006); J. Phys.: Condens. Matter **18**, 5079 (2006).
6. B. Lee, R. E. Rudd, J. E. Klepeis et al., Phys.Rev. B **75**, 180101 (R) (2007).
7. W. Luo, R. Ahuja, Y. Ding et al., PNAS **104**, 16428 (2007).
8. L. Koci, Y. Ma, A. Oganov et al., Phys. Rev. B **77**, 214101 (2008).
9. B. Lee, R. E. Rudd, J. E. Klepeis et al., Phys. Rev. B **77**, 134105 (2008).
10. D. C. Wallace, Solid State Phys. **25**, 301 (1970).
11. R. N. Thurston, in *Physical Acoustics Principles and Methods*, Eds. W. P. Mason and R. N. Thurston, vol.1A, p.1, Academic, N.Y, 1964.
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, М.: Наука, 1965.
13. J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 4182, (1993); Phys. Rev. B **52**, 12627 (1995).
14. G. V. Sin'ko and N. A. Smirnov, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 6989 (2002).
15. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
16. G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
17. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865(1996); **78**, 1396 (1997).
18. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
19. Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*, М.: Наука, 1972.