

Электрон-транспортные свойства лития и фазовые переходы при высоких давлениях

А. И. Орлов¹⁾, В. В. Бражкин

Институт физики высоких давлений им. Верещагина РАН, 142190 Троицк, Россия

Поступила в редакцию 29 сентября 2012 г.

После переработки 4 февраля 2013 г.

Проведены прецизионные измерения электросопротивления и термоЭДС лития при высоких давлениях (до 8 ГПа) при температурах от комнатной до 100 °С. Исследовано превращение в ГЦК-фазу лития. Гистерезис прямого и обратного переходов, равный 0.3 ГПа при комнатной температуре, слабо уменьшается при повышении температуры и практически не зависит от предыстории образца. Линия фазового превращения на P - T -диаграмме имеет положительный наклон $dP/dT = 0.03$ ГПа/К. Предполагается, что ГЦК-фаза лития, стабильная при высоком давлении, может образовываться по кинетическим причинам из 9R-фазы, которая является промежуточной по энергии между ОЦК- и ГЦК-модификациями.

DOI: 10.7868/S0370274X13050068

1. Литий является самым легким щелочным металлом и довольно широко исследован. Вместе с тем фазовая диаграмма лития в координатах температура–давление до сих пор служит предметом дискуссий [1, 2]. Даже при относительно небольших давлениях, несмотря на многочисленные исследования, например [3–8], нет четкой картины условий существования и стабильности фаз с различными кристаллическими структурами. При более высоких давлениях литий исследован намного меньше, чем другие щелочные металлы. При комнатной температуре был обнаружен фазовый переход [9], который затем был идентифицирован как превращение из исходной ОЦК кристаллической структуры в структуру ГЦК [10, 11]. Это единственная точка превращения на P - T -диаграмме, которую зачастую пытались связать с превращениями при умеренных давлениях и низких температурах, а также экстраполировать на высокие температуры до кривой плавления [10]. Заметим, что ранние рентгеновские исследования лития под давлением до 1 ГПа [12] показывали, что начиная с давления 0.3 ГПа, образуется фаза ГЦК и смесь фаз ОЦК–ГЦК существует до давления около 0.8 ГПа. Авторы [12] также наблюдали следы присутствия гексагональной фазы. В свете последующих работ [11] данные результаты представляются сомнительными.

Известно, что стабильная при нормальных условиях ОЦК-фаза лития при низких температурах (80 К) превращается в 9R-структуру [3, 4], которую

можно рассматривать как промежуточный между ГЦК и ГПУ политип. При последующем повышении температуры образуется ряд политипов и ГЦК-фаза лития, и лишь при температурах выше 150 К – исходная ОЦК-фаза.

Кривая плавления лития вплоть до последнего времени была известна лишь до давлений 8 ГПа [13]. В этом диапазоне давлений она существенно выполаживается. Лишь недавно кривая его плавления с относительно невысокой точностью была исследована методом дифференциального термического анализа вплоть до давлений 15 ГПа [2]. Кривая плавления, по-видимому, проходит через максимум при давлениях ~ 10 ГПа. Недавно плавление ГЦК-фазы при низких температурах и сверхвысоких давлениях исследовалось с помощью рентгеновской дифракции [1]. Вместе с тем равновесие ОЦК–ГЦК как при низких, так и при высоких температурах исследовано недостаточно.

Экспериментально довольно сложно определить области стабильности (или метастабильности) всех фаз лития. Этому имеется несколько причин. Одной из трудностей экспериментальных исследований лития является его высокая химическая активность. Это особенно проявляется в экспериментах при высоких давлениях, поскольку образец всегда находится под воздействием передающей давление среды. Другая трудность состоит в близости по энергии различных кристаллических структур лития. Это затрудняет теоретические расчеты относительной стабильности различных модификаций [14–16] и приводит к возможности реализации метастабильных состоя-

¹⁾e-mail: anatoly.orlov@inbox.ru

ний, в том числе смеси фаз с замедленной кинетикой превращений, особенно при низких температурах.

Нам представлялось важным частично восполнить пробел по изучению влияния высоких давлений на фазовые превращения в литии, основным из которых является ОЦК–ГЦК-превращение.

2. В настоящей работе исследовались электросопротивление и термоЭДС лития под давлением. В процессе предыдущих исследований [17] было выяснено, что одной из наиболее оптимальных рабочих сред, передающих давление на образец лития, является полиэтиленилсилоксановая жидкость (ПЭС). Измерения электросопротивления лития под давлением проводились с помощью аппарата высокого давления типа Торонд [18]. Объем рабочей ячейки, изготовленной из тефлона, составлял около 1 см^3 . Образец лития ЛЭ-1 с содержанием основного элемента 99.0% изготавливали в нейтральной среде в форме цилиндра высотой $\sim 7 \text{ мм}$ и диаметром $\sim 1 \text{ мм}$. В большинстве экспериментов давление определялось с помощью построенной заранее зависимости давления от нагрузки. Данная зависимость была получена в калибровочных измерениях давления в ампуле со смесью спиртов метанол–этанол (4:1), в которой размещались манганиновый датчик давления и висмутовый репер. Используемая методика дает ошибку определения абсолютного давления не более 0.1 ГПа [19, 20]. Электросопротивление измерялось по четырехточечной схеме. Нагрев образца осуществлялся цилиндрическим нагревателем, внутри которого располагался медный цилиндр, выравнивающий температуру вдоль образца. Кроме того, при комнатной температуре для большей точности были проведены измерения электросопротивления на образце в виде проволоки длиной около 20 мм, закрученной в спираль. ТермоЭДС измерялась по отработанным ранее методикам [17, 21, 22]. Использовались термопары медь–константан (диаметром 0.1 мм). Абсолютное значение термоЭДС измерялось относительно меди. Величина абсолютной термоЭДС меди считалась равной $+1.8 \text{ мкВ/К}$. Изменение данной величины с давлением, а также влияние давления на калибровку термопары медь–константан считались несущественными [23].

3. Помимо основного превращения в ГЦК-фазу, были обнаружены небольшие аномалии на барических зависимостях электросопротивления и термоЭДС за 1–2 ГПа до прямого перехода. На зависимости термоЭДС от давления при комнатной температуре [17] наблюдаются уменьшение ее величины на прямом ходу и возрастание на обратном. Гистерезиса этих изменений не обнаружено. Последнее, возмож-

но, свидетельствует о том, что данные аномалии связаны лишь с изменениями в электронном спектре. На барических зависимостях электросопротивления при комнатной температуре заметных аномалий не обнаружено: сопротивление плавно возрастает вплоть до фазового перехода в ГЦК-фазу. Однако при повышенных температурах в ряде экспериментов наблюдалось небольшое уменьшение электросопротивления также за 1–2 ГПа до указанного превращения (рис. 1). На основании этого, а также данных других

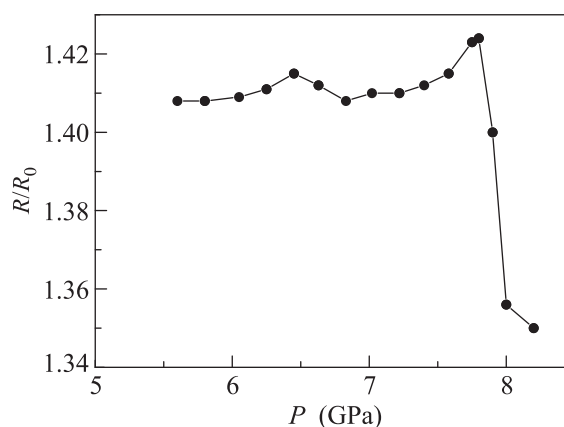


Рис. 1. Электросопротивление лития при температуре 330 К при увеличении давления

исследований (о чем будет сказано позднее), проведенных в основном при низких температурах, сделано предположение о превращении ОЦК–9R в литии. Отсутствие гистерезиса можно объяснить тем, что согласно данным исследований при низких температурах [3, 4] данное превращение является мартенситным. Отсутствие же скачка на зависимости электросопротивления при комнатной температуре может быть вызвано близостью характеристик для этих фаз как раз в области комнатных температур.

Основная часть наших результатов – это изобары электросопротивления лития при высоких давлениях (рис. 2), полученные в условиях, когда средой, передающей давление на образец, являлась ПЭС. Измерения проводились после того, как при комнатной температуре регистрировался прямой переход в ГЦК-фазу. Это позволяло более точно корректировать зависимость давления от нагрузки, так как ранее были получены точные P – T -параметры данного превращения в области комнатных температур [17]. Определенный разброс точек на кривых и расхождение зависимостей сопротивления при увеличении температуры и при ее уменьшении можно объяснить рядом причин. Негидростатические условия могут приводить к небольшим необратимым деформаци-

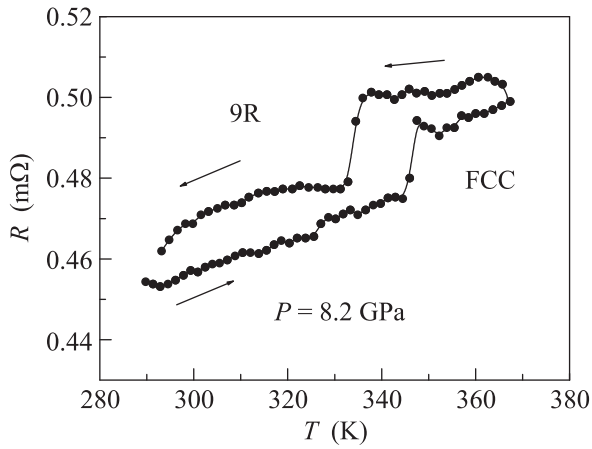


Рис. 2. Одна из изобар электросопротивления лития

ям образца. Геометрия электрических контактов с образцом при этом также может изменяться. Кроме того, термоЭДС лития, составляющая величину порядка 15 мкВ/К [17], тоже дает небольшую добавку в измеряемое сопротивление на постоянном токе. Тем не менее ошибка измерения электросопротивления в данных экспериментах составляет не более 1–2%. Скачки же электросопротивления при переходе в литий составляют величину в 5% (рис. 2). Следовательно, применяемая методика позволяет надежно регистрировать и изучать данное превращение.

На рис. 3 представлены точки начала фазовых переходов, нанесенные на P – T -диаграмму. Построен-

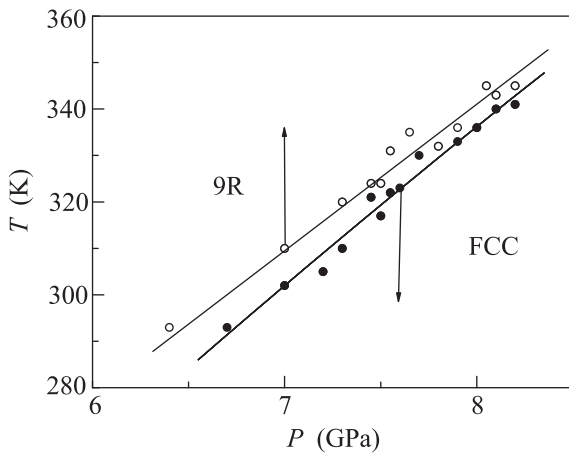


Рис. 3. P – T -диаграмма фазовых переходов ОЦК–ГЦК лития

ные прямые являются линейными усреднениями полученных значений. Как видно из рисунка, линии начала прямого и обратного переходов сближаются с повышением температуры. Отметим, что хотя детального изучения кинетики этого превращения не

проводилось, установлено, что данные переходы протекают за несколько минут.

Гистерезис прямого и обратного переходов, равный 0.3 ГПа при комнатной температуре, слабо уменьшается при повышении температуры до 100 °С и практически не зависит от предыстории образца. Линии фазового превращения на P – T -диаграмме имеют наклон $dP/dT = 0.03$ ГПа/К.

В целях выяснения относительной стабильности фаз лития при комнатной температуре проводилось многократное прохождение 9R–ГЦК-перехода при росте и снижении давления. В пределах точности не было обнаружено смещения начала прямого и обратного превращений. Относительное уменьшение электросопротивления образца при таких “циклированиях” по давлению объясняется осевой деформацией образца (измерения проводились в среде ПЭС).

На рис. 4 представлены как данные, полученные в настоящей работе, так и литературные данные, по-

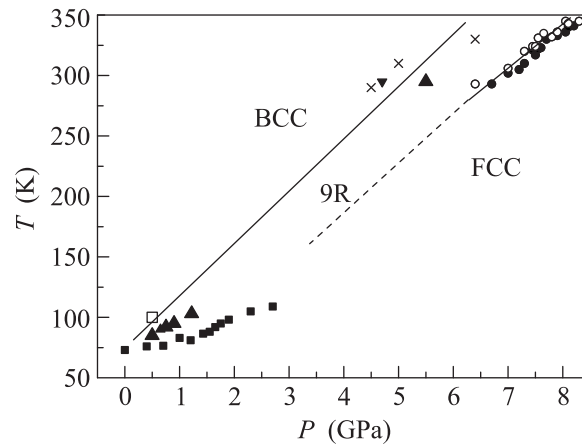


Рис. 4. Предполагаемая P – T -диаграмма (а скорее, схема фазовых переходов) лития на основе данных разных экспериментов: ●, ○ – наши данные (рис. 3), ■ – данные по акустической эмиссии [8], ▲ – данные по нейтронной дифракции [7], ▼ – по данным ЯМР [24], ▲ – ультразвуковые данные [6], × – наши данные по электросопротивлению (при комнатной температуре – по термоЭДС), □ – скачок электросопротивления [25]

лученные в основном при низкотемпературных измерениях. Данные по акустической эмиссии соответствуют прямому переходу ОЦК–ГЦК [8], других же аномалий не наблюдается (при температурах выше 100 К эти данные, видимо, несколько завышены по давлению). По данным же других экспериментальных работ [6, 24, 25] при низких температурах наблюдаются аномалии, которые практически укладываются на одну линию (сплошная линия на

рис. 4) и предшествуют фазовому переходу в ГЦК-фазу (пунктирная линия на рис. 4).

В результате можно предположить, что переходу в фазу ГЦК предшествует еще один фазовый переход. При низких температурах это превращение ОЦК–9R. В температурном диапазоне 150–350 К требуются более детальные структурные исследования под давлением.

В заключение коснемся абсолютного значения термоЭДС лития и ее барической зависимости. Заметим, что в приближении свободных электронов щелочные металлы должны иметь отрицательную термоЭДС. Литий же, как известно, при нормальных условиях имеет положительную термоЭДС. Положительные значения термоЭДС простых металлов обычно связываются с сильной энергетической зависимостью времени релаксации электрона (дырки) [21].

При исследовании барической зависимости термоЭДС было проведено усреднение нескольких измерений до давления 3 ГПа. Соответствующая усредненная зависимость представлена на рис. 5. Существенному росту термоЭДС с давлением

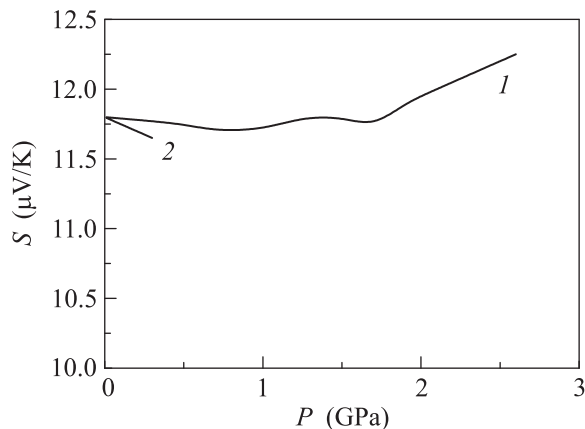


Рис. 5. 1 – усредненная термоЭДС лития при комнатной температуре (по нескольким экспериментам и при разных градиентах температуры); 2 – данные [26]

предшествует ее небольшое падение до давлений около 0.8 ГПа (с возможным вторым локальным минимумом при давлении около 1.8 ГПа). В работе [26] производились очень точные измерения термоЭДС под давлением до 0.3 ГПа. Они подтверждают наличие отрицательной зависимости термоЭДС от давления в начальном диапазоне сжатия. Подобное немонокотное поведение термоЭДС под давлением, очевидно, связано с модификацией электронного спектра и релаксационных процессов переноса при сжатии.

Авторы благодарны С.М. Стишову и О.Б. Циоку за внимание к работе.

1. C. L. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva et al., *Nature Phys. Lett.* **7**, 211 (2011).
2. A. Lazicki, Y. Fei, and R. J. Hemley, *Solid State Communications* **150**, 625 (2010).
3. C. S. Barrett, *Acta Cryst.* **9**, 671 (1956).
4. A. W. Overhauser, *Phys. Rev. Lett.* **53**(1), 64 (1984).
5. W. Schwarz, O. Blascko, and I. Gorgas, *Phys. Rev. B* **44**(13), 6785 (1991).
6. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, *ФТТ* **37**(6), 1671 (1995).
7. H. G. Smith, R. Berliner, J. D. Jorgensen et al., *Phys. Rev. B* **41**(17), 1231 (1990).
8. V. G. Vaks, M. I. Katsnelson, V. G. Koreshkov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 5319 (1989).
9. R. A. Stager and H. G. Drickamer, *Phys. Rev.* **132**(1), 124 (1963).
10. B. Olinger and J. W. Shaner, *Science* **219**(4588), 1071 (1983).
11. M. Hanfland, I. Loa, K. Syassen et al., *Solid State Communications* **112**, 123 (1999).
12. А. П. Фролов, К. П. Родионов, *ФТТ* **16**(11), 3528 (1974).
13. H. D. Luedemann and G. C. Kennedy, *J. Geophys. Res.* **73**(8), 2795 (1968).
14. A. Y. Liu and L. Cohen, *Phys. Rev. B* **44**, 9678 (1991).
15. A. Y. Liu, A. A. Quong, J. K. Freericks et al., *Phys. Rev. B* **59**(6), 4028 (1999).
16. Y. Ma, A. Oganov, and Y. Xie, *Phys. Rev. B* **78**, 014102 (2008).
17. А. И. Орлов, Л. Г. Хвостанцев, Е. Л. Громницкая и др., *ЖЭТФ* **120**, 445 (2001).
18. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, *High Temp.-High Press.* **9**, 637 (1977).
19. А. И. Орлов и Л. Г. Хвостанцев, *Experiment in Geosciences* **7**(2), 56 (1998).
20. О. Б. Циок, Л. Г. Хвостанцев, *ЖЭТФ* **120**, 6(12), 1438 (2001).
21. А. И. Орлов, Л. Г. Хвостанцев, Е. Г. Максимов, *Письма в ЖЭТФ* **84**(3), 165 (2006).
22. А. И. Орлов, Л. Г. Хвостанцев, *Письма в ЖЭТФ* **87**(10), 632 (2008).
23. F. P. Bundy, *J. of Appl. Physics* **32**(3), 483 (1961).
24. R. Bertani, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, *J. Phys.: Cond. Matt.* **2**, 7911 (1990).
25. G. Oomi and S. B. Woods, *Phys. Stat. Sol (b)* **130**, K77 (1985).
26. J. S. Dugdale and J. N. Mundy, *Phil. Mag.* **6**, 1463 (1961).