

Электрофизические свойства кальция при высоких давлениях и температурах

В. Е. Фортов¹⁾, А. М. Молодец, В. И. Постнов, Д. В. Шахрай, К. Л. Каган, Е. Г. Максимов⁺, А. В. Иванов⁺,
М. В. Магницкая*

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

+ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119992 Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 3 марта 2004 г.

Исследовано удельное электросопротивление двух кристаллических фаз ударно-сжатого кальция и его расплава в области высоких давлений (10–50 ГПа) и температур (800–1600 К). Построены линии термодинамического равновесия между различными фазами кальция и определен ход ударных адиабат в области их пересечения с линиями равновесия. Показано, что наблюдавшийся ранее в ударных экспериментах резкий излом ударной адиабаты связан не со скачкообразным электронным переходом, а именно с пересечением адиабаты с линией равновесия твердых фаз и кривой плавления. Методом функционала электронной плотности выполнены расчеты электронного спектра кристаллических фаз кальция; результаты этих расчетов использованы для объяснения наблюдаемых в работе особенностей поведения электросопротивления Ca при сжатии.

PACS: 62.50.+p, 64.30.+t, 64.70.-p, 71.30.+h, 81.40.Vw

В последнее время внимание экспериментаторов и теоретиков было привлечено к изучению свойств элементарных металлов, в частности, щелочных и щелочноземельных, при высоких давлениях. Это обусловлено несколькими факторами, например тем, что под давлением в простых металлах наблюдается большое число полиморфных переходов, свидетельствующих о неожиданном снижении симметрии и плотности упаковки фаз при сжатии [1, 2]. Интерес к этим исследованиям еще более возрос в связи с высказанным Ашкрофтом [3] предположением о возможности перехода щелочного металла лития при давлениях выше 100 ГПа в полупроводниковое состояние с низкосимметричной кристаллической структурой оС8. Последующие экспериментальные и теоретические исследования [4] не подтвердили этого предположения. Наблюдавшееся в работах [5, 6] увеличение электросопротивления Li в условиях ударно-волнового сжатия, как было показано в [6], вполне может быть объяснено в рамках последовательных структурных превращений, обнаруженных в работе [4]. Резкое увеличение удельного электросопротивления наблюдалось также при ударно-волновом сжатии висмута [7] и натрия [8].

Поведение щелочноземельных металлов (ЩЗМ) Ba, Sr и Ca под давлением привлекает внимание

исследователей, начиная с 60-х годов уже прошлого столетия (см., например, [9–11]). При теоретическом изучении электронной структуры этих металлов в рамках теории псевдопотенциала было показано [10], что существует область давлений, в которой эти металлы в ГЦК фазе становятся диэлектриками, или, точнее говоря, полупроводниками с малой запрещенной щелью. Экспериментальные исследования электросопротивления ρ кальция [12, 13] показали, что существует максимум ρ при давлениях порядка 18 ГПа. Более того, было показано, что в области данного максимума температурный коэффициент электросопротивления является отрицательным, то есть Ca в этой области давлений ведет себя подобно полупроводнику.

Фазовая диаграмма Ca при комнатной температуре была подробно изучена [14] до давлений ≈ 80 ГПа. При нормальных условиях Ca кристаллизуется в ГЦК фазе и при давлении $P = 19.5$ ГПа переходит в ОЦК фазу с изменением удельного объема $\Delta V/V \approx 2\%$. При дальнейшем сжатии при $P = 32$ ГПа Ca переходит в простую кубическую (ПК) структуру со скачком объема $\Delta V/V \approx 8\%$. Простая кубическая фаза остается стабильной, по крайней мере, до давлений $P \approx 80$ ГПа. В последующей теоретической работе [15] на основе расчетов “из первых принципов” был выполнен детальный анализ полной энергии Ca при $T = 0$ для различных кристаллических структур

¹⁾e-mail: fortov@ras.ru

и были оценены давления последовательности переходов ГЦК–ОЦК–ПК. Теоретическое значение давления перехода ГЦК–ОЦК оказалось заниженным по сравнению с экспериментальным, $P_{\text{calc}} \approx 15$ ГПа, давление же перехода ОЦК–ПК с хорошей точностью совпало с экспериментальным, $P_{\text{calc}} \approx 33$ ГПа. В качестве физической причины, вызывающей последовательные структурные переходы в Са, в особенности переход ОЦК–ПК, в этой работе рассматривается постепенное заполнение электронной d -зоны при сжатии.

В литературе имеются экспериментальные работы [16, 17] по ударному сжатию щелочноземельных, редкоземельных и переходных металлов, в которых было зафиксировано скачкообразное увеличение угла наклона ударных адиабат в диапазоне давлений $P \approx 20$ –100 ГПа. Эти изменения наклона адиабат, в частности, в случае Са, рассматривались авторами [16, 17] как результат электронных s – d -переходов, приводящих к образованию под давлением малосжимаемых структур. Следует сразу же отметить, что различные теоретические расчеты электронной структуры Са (см., например, [11, 15]) показывают, что никакого скачкообразного изменения характера волновых функций электронов при определенном значении давления (иными словами, резкого электронного s – d -перехода) в кальции не происходит. При нулевом давлении Са является простым металлом с валентными s -электронами, причем его практически незаполненная d -зона лежит выше уровня Ферми E_F , но очень близко к нему, что и позволяет определить кальций как “предпереходный” металл. При сжатии происходит постепенное понижение энергии d -зоны относительно E_F и s -зоны. Грубо говоря, причина этого заключается в том, что высокое давление оказывает меньший эффект на малосжимаемые d -волновые функции, чем на сферические (и потому более сжимаемые) s -функции и на E_F , положение которой определяется всеми валентными электронами. Соответственно, начинается постепенное заполнение пустых d -состояний, которое в литературе иногда называют “непрерывным s – d -переходом” [11]. Из расчетов следует, что при сжатии до $V = 0.2V_0$, которое, в силу большой сжимаемости Са отвечает сравнительно невысокому давлению ≈ 170 ГПа, кальций имеет электронную конфигурацию, близкую к $4sp^13d^1$, и проявляет свойства переходного металла. Описанная картина позволяет заключить, что наблюдавшиеся в [16, 17] изломы адиабат заведомо имеют другую природу.

Цель данной работы заключалась в экспериментальном и теоретическом изучении поведения ударно-сжатого кальция в области температур

$T \sim 1000$ К и давлений $P \approx 10$ –70 ГПа. При этом диагностика фазовых переходов осуществлялась на основе измерений электропроводности, давление определялось экспериментально, а температура рассчитывалась методом термодинамических потенциалов.

Образцы представляли собой кальциевую фольгу с размерами $0.1 \times 2 \times 8$ мм. В начальном состоянии кальций находился в стабильной ГЦК фазе. Ударно-волновые сжатие и нагрев образца осуществлялись в результате удара металлического ударника, разогнанного продуктами детонации до скоростей 2–3.5 км/с. Электросопротивление и давление в образце при ударном сжатии регистрировались одновременно в постановке эксперимента, описанной в [5–7]. При этом образец Са и манганиновый датчик давления ударного сжатия располагались в одной плоскости между металлическими экранами в тефлоне, который служил в качестве изолятора. При этом тефлон играл также роль материала с меньшей, чем у экранов, акустической жесткостью. Таким образом, сжатие образца осуществлялось серией последовательных плоских одномерных ударных волн [18, 19].

Удельное электросопротивление ρ кальция рассчитывалось как $\rho = \rho_0(R/R_0)(V/V_0)$, где R – измеренное сопротивление образца, V – удельный объем образца, вычисленный методом термодинамических потенциалов (см. ниже). Для начальных величин, ρ_0 , R_0 и V_0 , использовались справочные значения при атмосферном давлении и комнатной температуре. Начальная плотность кальция $1/V_0 = 1.55$ г/см³.

Для интерпретации изменения электрических свойств Са при сжатии были проведены микроскопические “первопринципные” расчеты электронной структуры и плазменной частоты при различных значениях удельного объема. Расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW) с помощью программного комплекса WIEN2k [20]. Было показано, в согласии с предыдущими вычислениями [10, 11], что кальций в ГЦК фазе действительно переходит в полупроводниковое состояние в области сжатий $0.75 \geq V/V_0 \geq 0.6$. Существенно, однако, что при этом в гораздо более широкой области давлений в ГЦК фазе уменьшаются плотность состояний электронов на поверхности Ферми $N(E_F)$ и плазменная частота ω_{pl} , то есть происходит ухудшение металлических свойств Са и, соответственно, возрастание электросопротивления (как известно, $\rho \sim 1/\omega_{pl}^2$). Эти результаты вполне согласуются с данными

экспериментов [12, 13] по измерению электросопротивления Ca под давлением. Следует отметить, что в ОЦК фазе Ca остается хорошим металлом при любых сжатиях. Наши расчеты показали, что в ПК фазе также существует крайне узкая область объемов $0.55 \geq V/V_0 \geq 0.53$, при которых электронная структура Ca имеет полупроводниковый характер. Однако в этой области при $T = 0$ стабильной является ОЦК фаза. Тем не менее, при давлении, отвечающем переходу ОЦК–ПК, происходит резкое ухудшение металлических свойств Ca, связанное с уменьшением $N(E_F)$ и ω_{pl} , и соответственно, числа носителей заряда в ПК фазе. При дальнейшем сжатии ω_{pl} в ПК фазе возрастает, но лишь при $V/V_0 \approx 0.3$ она сравнивается с плазменной частотой ОЦК фазы.

Нами была вычислена полная энергия кристалла E_{tot} для всех трех фаз при различных значениях удельного объема V . Из полученной зависимости $E_{tot}(V)$ было построено уравнение состояния при $T = 0$ как $P(V) = -\partial E_{tot}(V)/\partial V$. В наших расчетах, как и практически во всех теоретических работах по кальцию (см., например, упоминавшуюся выше работу [15]), получено заниженное значение давления перехода ГЦК–ОЦК, $P_{tr} = 17$ ГПа. Причина такого занижения P_{tr} остается пока неясной. Для расчета температуры кальция в ударных волнах и линий фазового равновесия при $T \neq 0$ применялся метод термодинамических (ТД) потенциалов. Основным ТД потенциалом служила энергия Гельмгольца $F(V, T)$. При этом использовалось полуэмпирическое выражение для $F(V, T)$ в виде [21, 22]

$$F(V, T) = \quad (1)$$

$= E_x(V) + 3R(\theta/2 + T \ln(1 - \exp(-\theta/T))) - a_s RT + E_m$.
 В формуле (1) все обозначения традиционны. Подгоночный параметр a_s равен нулю для твердого тела и отличен от нуля для расплава. Параметр E_m задает уровень отсчета полной энергии $E_{tot}(V)$ для каждой фазы и используется для устранения указанного выше занижения давления перехода ГЦК–ОЦК в первопринципных расчетах. Подробное изложение методики вычисления теплового вклада в свободную энергию Гельмгольца и построение зависимости потенциальной энергии $E_x(V)$ и характеристической температуры $\theta(V)$ имеется в работе одного из авторов [21]. При этом свободные параметры (помимо E_m) в выражении (1) определялись по ударным адиабатам, полученным в работах [17, 23], и из справочных данных по теплофизическим свойствам.

Выделение ударных адиабат для различных фаз кальция из общего массива экспериментальных дан-

ных [17, 23] осуществлялось, исходя из того, что при небольших (по сравнению с $P = -\partial E_{tot}/\partial V$) тепловых давлениях местоположение расчетной ударной адиабаты в координатах “скорость ударной волны D – массовая скорость u ” практически не зависит от постоянного слагаемого E_m в (1). В этом приближении оказывается возможным рассчитать ударную адиабату ОЦК Ca, используя только вычисленную нами из первых принципов полную энергию данной фазы и выражение (1) с ключевыми функциями $\theta(V)$ и $E_x(V) = E_{tot}(V)$ в виде, предложенном в [21]. Результаты этого расчета показаны на рис.1 прямой 3.

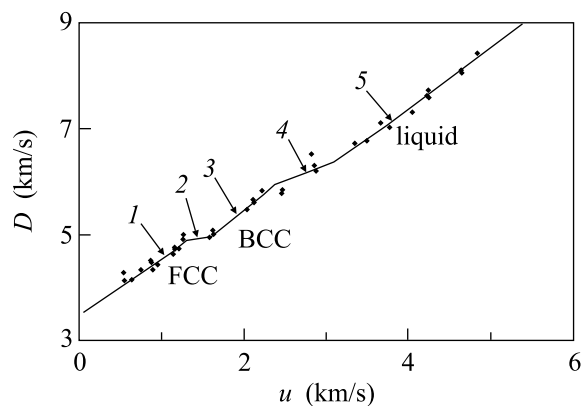


Рис.1. Ударная адиабата кальция в координатах “скорость ударной волны D – массовая скорость u ”. Точки – эксперимент [8, 18]. Сплошные линии – наши расчеты: 1 – УА для ГЦК фазы; 2 – УА смеси ГЦК и ОЦК фаз; 3 – УА для ОЦК фазы, построенная на основе первопринципных расчетов полной энергии $E_{tot}(V)$; 4 – УА смеси ОЦК фазы и расплава Ca; 5 – УА расплава Ca

Как видно из рис.1, прямая 3 совпадает лишь с частью экспериментальных точек [17, 23]. Следовательно, остальные точки принадлежат иным фазам кальция и их смесям: 1 – ГЦК, 2 – смесь ГЦК + ОЦК, 4 – смесь ОЦК + расплав и 5 – расплав. Это разделение в конечном счете позволило построить ТД потенциалы перечисленных фаз, рассчитать линии равновесия между этими фазами, их ударные адиабаты в окрестности линий равновесия и детально идентифицировать ТД состояния кальция в проведенном эксперименте по измерению удельного электросопротивления кальция при высоких давлениях и температурах.

Полученные в работе типичные экспериментальные скачкообразные профили (временные зависимости) электросопротивления $R(t)$ кальция были двух типов. На рис.2а показан первый тип, для которого характерно немонотонное увеличение сопротивления с давлением. Первое скачкообразное увеличение R

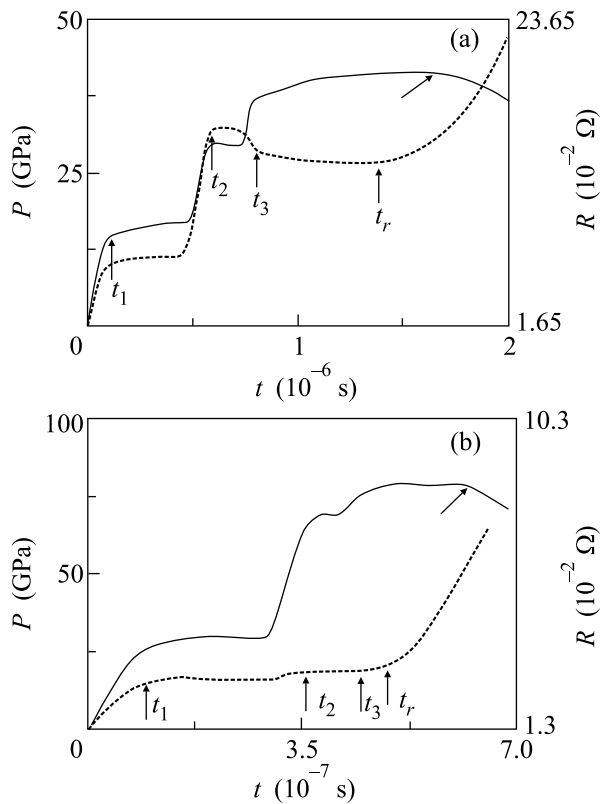


Рис.2. Профили давления $P(t)$ (сплошная линия) и электросопротивления $R(t)$ (пунктир) при ступенчатом ударно-волновом нагружении образца кальция: (а) – ударно-сжатый твердый Са; (б) – кальций, расплавленный в результате ударного сжатия. Вертикальными стрелками отмечены моменты t_1 , t_2 , t_3 скачков измеряемых величин, которые обусловлены последовательными ударными волнами, и моменты t_r начала плавного увеличения электросопротивления. Косой стрелкой отмечен момент начала уменьшения давления, обусловленный приходом волны разрежения с тыльной стороны ударника

в момент t_1 сопутствует скачку давления в первой ударной волне. Второе увеличение R в момент t_2 происходит во второй ударной волне. В самом факте увеличения электросопротивления образца под действием ударной волны нет ничего удивительного: ударная волна приводит к увеличению как температуры образца, так и количества различных дефектов в нем. Однако в момент t_3 происходит скачкообразное падение электросопротивления образца. Это падение R в третьей ударной волне представляется не тривиальным. Полученные экспериментальные значения электросопротивления из-за их малого числа не позволяют провести детальный количественный анализ зависимости R от температуры и давления. Однако, опираясь на теоретические расчеты и экспе-

риментальные данные, полученные при статических сжатиях Са (при $T = 300$ К) и при нагревании Са до T порядка температуры плавления (при $P = 0$), можно предложить некоторые сценарии, объясняющие полученные экспериментальные результаты.

На рис.3 изображена фазовая диаграмма и термодинамические состояния кальция при многократном ударном сжатии. Расчеты линии равновесия ГЦК–ОЦК с учетом температуры (линия 2) показывают, что ни одно из ТД состояний, достигнутых в экспери-

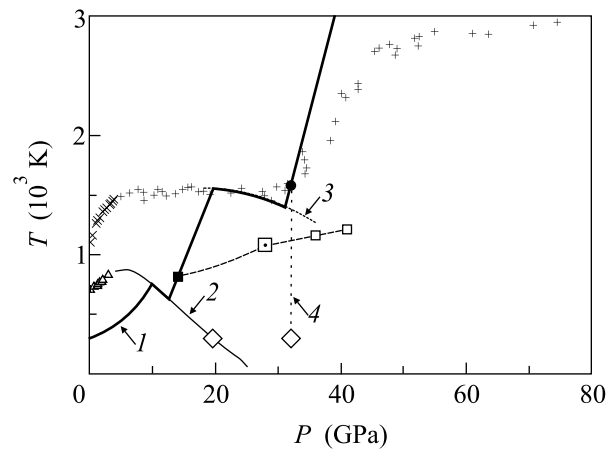


Рис.3. Фазовая диаграмма и термодинамические состояния кальция при многократном ударном сжатии: Δ – экспериментальные данные [9] для линии равновесия ГЦК–ОЦК; \times – экспериментальные данные [9] для кривой плавления ОЦК фазы; $+$ – экспериментальные данные [24] для кривой плавления Са; \diamond – давления фазовых переходов кальция при комнатной температуре [14]. Кривая 1 – рассчитанные нами ударные адиабаты однократного сжатия монолитного Са; 2 – расчет участка линии равновесия ГЦК–ОЦК; 3 – расчет участка линии равновесия ОЦК–расплав; штриховые линии – расчетные адиабаты ступенчатого ударного нагружения; пункт 4 – линия равновесия ОЦК–ПК [24]; \blacksquare – ТД состояние ОЦК Са в первой ударной волне; \square – ТД состояние вблизи линии равновесия ОЦК–ПК, для которого кристаллическая фаза однозначно не определена (см. текст); \square – оценка ТД состояний в ПК фазе; \bullet – ТД состояние расплава Са в первой ударной волне

менте, не попадает в область устойчивости ГЦК фазы. Термодинамическое состояние в первой ударной волне, скорее всего, находится в области устойчивости ОЦК фазы. Это состояние изображено на рис.3 черным квадратом, а рассчитанные для него температура и обратный удельный объем $1/V$ приведены в таблице.

Гораздо сложнее обстоит дело с идентификацией ТД состояния во второй ударной волне. Экспериментально измеренное давление $P = 28$ ГПа, как видно

Удельное электросопротивление $\rho(P, T)$ различных фаз кальция при высоких давлениях P и температурах T

Фаза Са	$\rho, 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см} (\pm 5\%)$	$P, \text{ ГПа} (\pm 8\%)$	$T, \text{ К}$	$1/V, \text{ г/см}^3$
ОЦК	1.20	14	810	2.346
	1.45	18	1325	2.476
?	2.17	28	1080	2.821
ПК	1.66	36	1165	
	1.78*	41*	1210*	
Расплав	1.18	32	1580	3.057

Примечание. При расчете $\rho(P, T)$ для ПК Са не учитывалось изменение удельного объема V при фазовом переходе ОЦК–ПК. Звездочками отмечены значения ρ, P и T , относящиеся к моменту t_r начала плавного увеличения электросопротивления. Знак вопроса в первом столбце таблицы отвечает состоянию вблизи линии равновесия ОЦК–ПК, для которого кристаллическая фаза однозначно не определена (см. текст).

из рис.3, располагается левее линии равновесия ОЦК–ПК (пунктирная линия 4), то есть в области устойчивости ОЦК фазы. Следует сразу же отметить, что на этой кривой равновесия, взятой из работы [24], имеется лишь одна экспериментально измеренная точка, отвечающая комнатной температуре и давлению $P = 32 \text{ ГПа}$ [14]. Из-за недостатка теплофизических данных расчет этой кривой равновесия в рамках подхода [21], как мы это сделали для ГЦК–ОЦК перехода, в настоящее время произвести затруднительно. Ясно только, что так как ПК фаза является менее плотно упакованной, чем ОЦК фаза, то кривая равновесия должна при увеличении температуры “заваливаться” влево, то есть в область меньших давлений. Соответствующее поведение хорошо видно на вычисленной нами линии равновесия 2. Конечно, этот завал на линии ОЦК–ПК может оказаться существенно меньше, чем на линии ГЦК–ОЦК. Учитывая сказанное выше, а также имеющиеся экспериментальные неточности в определении давления, мы не можем однозначно утверждать, что ТД состояние во второй ударной волне находится в области устойчивости ОЦК фазы.

Что же касается ТД состояния кальция в третьей ударной волне, то соответствующее ей давление $P = 36 \text{ ГПа}$ указывает, что это состояние находится в области устойчивости ПК фазы. Для оценки температуры во второй и третьей ударных волнах мы использовали свободную энергию ОЦК фазы. Разумеется, при таком расчете не учитывается излом ударной адиабаты (УА) на линии равновесия ОЦК–ПК, определяемый теплотой перехода этого полиморфного превращения. Примем, что возникающее из-за этого завышение температуры не меньше, чем изменение температуры на участке совпадения ударной адиабаты с линией равновесия ГЦК–ОЦК, которая составляет $\sim 150 \text{ К}$ (см. рис.3). Найденные таким способом ТД состояния с погрешностью по температуре $\sim 150 \text{ К}$ приведены в таблице и показаны на рис.3.

Состояние во второй ударной волне изображено на рис.3 центрированным квадратом, а состояния для ПК фазы – белыми квадратами. В таблице приведены также данные $\rho(T, P)$ для ОЦК фазы, полученные в отдельном эксперименте при $P = 18 \text{ ГПа}$ в однократной волне. Аппроксимация трех значений ρ при давлениях 14, 28 и 18 ГПа линейной функцией

$$\rho(T, P) = A(T - T_0) + B(P - P_0) + C \quad (2)$$

дает $A = -6.20 \cdot 10^{-10} \text{ Ом} \cdot \text{см/К}$, $B = 7.05 \times 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{см/ГПа}$, $C = 2.17 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Неопределенность в результатах измерений и небольшое количество экспериментальных точек не позволяют с уверенностью утверждать, что $\rho(T, P)$ описывается линейной зависимостью (2). Однако, несмотря на большую погрешность, можно со всей определенностью сказать, что для кальция температурный коэффициент электросопротивления (ТКЭ) $\sigma = (1/\rho)(\partial\rho/\partial T) = A/\rho$ при $T \approx 1000 \text{ К}$ на порядок меньше, чем при нормальных условиях. Это обстоятельство не является особенно неожиданным. Дело в том, что, в отличие от большинства других простых металлов, ЦЗМ в расплавленном состоянии имеют почти нулевой или даже отрицательный ТКЭ [25]. Учитывая, что в ударной волне, помимо нагрева, происходит также существенное разупорядочение кристалла, появление малых значений ТКЭ в ударно-сжатом Са при высоких температурах вполне допустимо. Малое или даже отрицательное значение ТКЭ при высоких температурах имеют и многие переходные металлы в аморфном или неупорядоченном состоянии [26]. Наши первопринципные расчеты электронной структуры Са при высоких давлениях, как и более ранние расчеты [11, 15], показывают, что в исследованной области давлений большую роль в Са играют d -электроны и он очень близок по своим свойствам к переходным металлам.

Как отмечалось выше, на осциллограммах рис.2а изменение электросопротивления R образца кальция

с увеличением давления происходит немонотонно: скачку давления в третьей ударной волне в момент t_3 сопутствует не увеличение, а скачкообразное уменьшение R . Если считать, что ТД состояние Са во второй ударной волне отвечает ОЦК фазе, а в третьей – ПК фазе, то становится крайне трудно объяснить скачкообразное уменьшение электросопротивления в третьей ударной волне. Как уже отмечалось, при давлениях, превышающих давление перехода ГЦК–ОЦК, Са в ПК фазе является более плохим металлом, чем в ОЦК фазе. Если же предположить, что ТД состояние кальция во второй ударной волне тоже находится в ПК фазе, то последующее уменьшение электросопротивления в третьей ударной волне находит простое и естественное объяснение. Как уже отмечалось, металлические свойства Са в ПК фазе улучшаются с ростом давления, что и приводит к уменьшению электросопротивления в третьей ударной волне. Имеющиеся неопределенности в расчетных значениях температуры и экспериментальные погрешности в измерении давления, а также и самой фазовой границы ОЦК–ПК в принципе допускают такую возможность.

Экспериментальные профили электросопротивления $R(t)$ второго типа показаны на рис.2b. Отличие этих профилей заключается в том, что сопротивление здесь изменяется с давлением монотонно. Расчеты показывают, что в данном случае ТД состояние кальция за фронтом первой ударной волны соответствует расплаву этого металла. Найденное значение удельного электросопротивления ρ расплава Са в первой ударной волне в момент t_1 вместе с рассчитанной температурой приведены в таблице. Термодинамическое состояние расплава показано на рис.3 черным кружком. Расчеты ТД состояния кальция во второй и последующих ударных волнах в случае, отвечающим рис.2b, не проводились.

Отметим своеобразие теплофизических свойств расплава кальция. Как видно из рис.1, УА расплава кальция (линия 5) располагается правее адиабаты ОЦК кальция (линия 3). Это обстоятельство свидетельствует о том, что при плавлении в ударной волне удельный объем Са уменьшается. С этим экспериментальным фактом согласуется отрицательный наклон расчетной линии равновесия 3 на рис.3, который означает, что в данной области давлений и температур расплав кальция плотнее своего кристалла.

Заметим также, что, согласно нашему расчету, разрывное увеличение наклона УА при $u \approx 3-4$ км/с (см. рис.1) является следствием излома УА при ее пересечении с линиями равновесия и кривой плавления

(см., соответственно, кривые 2 и 3 на рис.3), а не электронного перехода, как предполагалось в [16, 17].

Прокомментируем теперь общую особенность профилей электросопротивления образцов кальция. Как видно на рис.2, на профилях $R(t)$ обоих типов в области максимальных значений давления имеются участки плавного увеличения R , которое начинается в момент t_r . Следует отметить, что это увеличение имеет место на участке $P(t)$ постоянного давления. Следовательно, начиная с момента t_r , сопротивление образца Са зависит не только от давления, но и от времени.

В заключение отметим, что в настоящей работе в условиях ударного сжатия измерены значения удельного электросопротивления кальция с ОЦК и ПК структурой при давлениях 10–40 ГПа и температурах 800–1400 К, а также расплава кальция при давлении 32 ГПа и температуре 1580 К. В диапазоне давлений 10–30 ГПа рассчитаны участки линий равновесия между ОЦК и ПК фазами Са, а также между расплавом и ОЦК фазой. Выявлен ход ударной адиабаты Са в области ее пересечения с найденными линиями равновесия трех фаз. Установлено, что при плавлении в ударной волне удельный объем кальция уменьшается.

В диапазоне давлений 15–40 ГПа и температур 800–1400 К выполнена оценка зависимости удельного сопротивления Са от температуры и давления $\rho(T, P)$. Показано, что температурный коэффициент электросопротивления очень мал по сравнению с его значением при нормальных условиях. Наблюдаемая малая (вплоть до отрицательных значений) величина ТКЭ ударно-сжатого кальция истолкована как следствие дефектообразования и разупорядочения кристалла в ударной волне.

Следует отметить, что область стабильности ГЦК фазы кальция оказалась недоступной для используемой методики ступенчатого ударного нагружения. Для исследования этой области необходимо существенно (в разы) уменьшить амплитуды последовательных ударных волн или же использовать метод квазиизэнтропического сжатия, в котором ударные волны отсутствуют. В этом случае сравнительно невысокие температуры квазиизэнтропического сжатия позволят достичь области полупроводникового состояния кальция в ГЦК структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий”, Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 03-02-16322, # 02-02-16658 и # 04-02-16061), научных

программ Минпромнауки и Голландско-российского гранта # 047.016.005. Первопринципные расчеты электронной структуры и свойств кальция проводились на вычислительной технике Межведомственно-го суперкомпьютерного центра.

1. Т. Н. Колобянина, УФН **172**, 1361 (2002).
2. K. Syassen, *Simple metals at high pressure, in Intern. School of Physics "Enrico Fermi". High Pressure Phenomena. Varenna, Italy, July 3-13, 2001* Vol. 147, Eds. L. Ulivi et al., Amsterdam: IOS Press, 2002.
3. J. B. Neaton and N. W. Ashcroft, *Nature* **400**, 141 (1999).
4. M. Hanfland, K. Syassen, N. E. Christensen, and D. L. Novikov, *Nature* **408**, 174 (2000).
5. В. Е. Фортов, В. В. Якушев, К. Л. Каган и др., *Письма в ЖЭТФ* **70**, 620 (1999).
6. V. E. Fortov, V. V. Yakushev, K. L. Kagan et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 10809 (2002).
7. В. И. Постнов, С. С. Набатов, А. А. Шербань и др., *ЖТФ* **57**, 1181 (1987).
8. В. И. Постнов, В. В. Якушев, Т. И. Якушева и др., *Тез. XVII Межд. конф. "Уравнения состояния вещества"*, Эльбрус, 2002, стр. 50.
9. A. Jayaraman, W. Klement, J. Kennedy et al., *Phys. Rev.* **132**, 1620 (1963).
10. B. Vasvari and V. Heine, *Philos. Mag.* **15**, 731 (1967).
11. H. L. Skriver, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1768 (1982).
12. R. A. Stager and H. G. Drickamer, *Phys. Rev.* **131**, 2524 (1963).
13. K. J. Dunn and F. P. Bundy, *Phys. Rev.* **B24**, 1643 (1981).
14. Н. Olijnyk and W. B. Holzapfel, *Phys. Lett.* **A100**, 191 (1984); N. Winzenick and W. B. Holzapfel, *High Pressure Science and Technology*, Ed. W. Trzeciakowski, Singapore: World Scientific, 1996.
15. R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3473 (1995).
16. Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, И. П. Дудолодов, *Письма в ЖЭТФ* **3**, 483 (1966); А. А. Баканова, И. П. Дудолодов, *Письма в ЖЭТФ* **5**, 322 (1967).
17. Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, И. П. Дудолодов, *ЖЭТФ* **53**, 1967 (1967).
18. С. С. Набатов, А. Н. Дремин, В. И. Постнов и др., *Письма в ЖЭТФ* **29**, 407 (1979).
19. В. И. Постнов, А. Н. Дремин, С. С. Набатов и др., *Физ. горения и взрыва* **19**, 160 (1983).
20. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001.
21. А. М. Молодец, *Физ. горения и взрыва* **34**, 94 (1998).
22. А. М. Молодец, М. А. Молодец, С. С. Набатов, *Химическая физика* **18**, 67 (1999).
23. S. P. Marsh (Ed.), *LASL Shock Hugoniot Data*, Berkley: Univ. California, 1980.
24. D. Erradonea, R. Boehler, and M. Ross, *Phys. Rev.* **B65**, 2108 (2002).
25. А. Р. Регель, В. М. Глазов, *Физические свойства электронных расплавов*, М.: Наука, 1980, с. 296.
26. J. H. Mooji, *Physica Status Solidi (a)* **17**, 521 (1973).