

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ КСЕНОНА (Xe) И ИОДИДА ЦЕЗИЯ (CsI) ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 55 ГПа

А.Н. Зисман, И.В. Александров, С.М. Стишов

Исследованы уравнения состояния изоэлектронных веществ Xe и CsI в алмазных наковальнях при давлениях вплоть до 55 ГПа и комнатной температуре. Показано, что при давлениях выше 15 ГПа изотермы сжатия Xe и CsI становятся неразличимыми.

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям физических свойств изоэлектронных веществ Xe и CsI при сверхвысоких давлениях¹⁻¹⁰. Повышенный интерес именно к этим веществам вызван, главным образом, потенциальной возможностью прямого наблюдения перехода металл – диэлектрик в Xe и CsI с использованием современной техники высоких давлений¹¹.

Настоящее сообщение посвящено другому весьма интригующему аспекту физики изоэлектронных веществ Xe и CsI – сравнительному изучению их уравнений состояния.

Дело в том, что ионы Cs^+ и I^- имеют замкнутые ксеноноподобные электронные оболочки, и, следовательно, короткодействующие силы, действующие между ионами $Cs^+ - I^-$ и атомами ксенона Xe – Xe должны быть существенно идентичны. Тем не менее, в рамках классической модели жестких ионов изотермы сжатия CsI и Xe всегда разделены интервалом $\Delta P \sim \alpha V^{-4/3}$, где P – давление, V – объем, α – постоянная Маделунга.

Реальная ситуация, по-видимому, является существенно отличной в силу непрерывности распределения электронной плотности в кристаллах и ее возможных изменений при сжатии. Следует думать, что интервал ΔP , разделяющий изотермы сжатия Хе и CsJ, по крайней мере, может быть значительно меньше, чем это следует из простой модели жестких ионов.

Микроскопические расчеты, проведенные в работах ^{12, 13}, в общем, подтверждают сказанное выше, но их точность все же недостаточно высока, чтобы судить о деталях взаимоотношений изотерм сжатия Хе и CsJ.

Результаты настоящей работы демонстрируют удивительно простую ситуацию, ожидать которую было бы чрезвычайно трудно. Оказалось, что изотермы сжатия Хе и CsJ сливаются при давлении ~ 15 ГПа и далее остаются неразличимыми вплоть до давлений 55 ГПа.

Экспериментальные исследования уравнений состояния Хе и CsJ проводились с помощью дифракции рентгеновских лучей в алмазной ячейке высокого давления при комнатной температуре. Давление измерялось с помощью рубинового манометра с использованием шкалы, предложенной в ¹⁴. Ранее исследование уравнения состояния CsJ проводилось в работах ^{6-8, 15, 16} при давлениях вплоть до 60 ГПа. Уравнение состояния Хе исследовалось в работах ^{5, 10, 17} при давлениях до 35 ГПа ¹⁾.

Отличительной чертой настоящих экспериментов явилось то, что CsJ и Хе помещались в одну и ту же ячейку и дифракция рентгеновских лучей происходила одновременно на Хе и CsJ, что позволило существенно повысить достоверность сравнительного анализа. Более того, в настоящей работе наряду с исследованиями порошкообразных образцов удалось провести дифракционные исследования монокристаллических образцов Хе и CsJ, что обеспечило более высокую точность определения параметров элементарной ячейки.

При проведении экспериментов образцы CsJ в виде порошка или микромонокристалла и кусочек рубина помещались в отверстие металлической прокладки, закрепленной на одном из алмазов ячейки высокого давления. Затем ячейка заполнялась Хе при давлении ~ 60 бар и температуре ~ 270 К с помощью специального устройства ³. Начальная толщина металлической прокладки, изготовленной из сплава "Inconel" составляла 40 – 100 мкм, а диаметр отверстия 150 – 250 мкм.

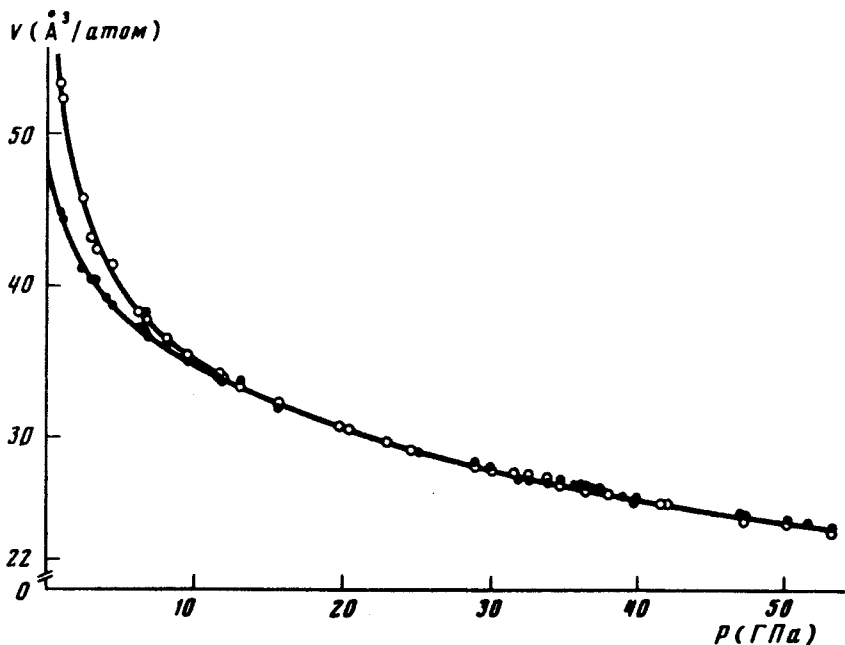
Рентгеновская съемка порошковых образцов проводилась фотометодом на фильтрованном $Mo_{K\alpha}$ излучении (60 кВ \times 80 мА). Время экспозиции в зависимости от объема образцов варьировалось от 8 до 70 часов. Расстояние от пленки до образца определялось с помощью эталонного вещества, нанесенного на опорную поверхность алмаза. Для этой цели использовались алюминий или золото толщиной 10 мкм и 0,5 мкм соответственно.

Заметим, что при давлениях выше 10 ГПа наблюдался только один рефлекс (110), принадлежащий CsJ. При давлениях 35 – 40 ГПа рефлекс (110) расщеплялся на два других. При простейшем предположении о тетрагональном искажении первоначальной структуры эти рефлексы были проиндексированы как (110) и (101), при этом оказывается, что структурное превращение в CsJ не сопровождается заметным изменением плотности (см. также ⁶⁻⁸).

При монокристалльной дифрактометрической съемке монокристаллическая пластинка CsJ размерами 50 \times 50 мкм и толщиной 15 мкм помещалась в ячейку высокого давления, заполняемую затем ксеноном, при этом всегда удавалось найти достаточно большой монокристаллический блок Хе, пригодный для монокристаллических измерений. Монокристаллическая съемка проводилась на стандартном однокружном дифрактометре.

Монокристаллическая съемка была проведена при давлениях до 35 ГПа и, следовательно, все полученные результаты при давлениях, превышающих 35 ГПа основаны только на данных порошковых измерений.

¹⁾ Ввиду краткости настоящего сообщения мы не указываем и не обсуждаем работ по ударному сжатию Хе и CsJ.



Зависимость объема CsI (●) и Хе (○) от давления при комнатной температуре по данным настоящей работы

Точность измерения параметров элементарной ячейки Хе и CsJ можно оценить величинами порядка $0,01 \text{ \AA}$ и $0,001 - 0,002 \text{ \AA}$ для порошковой и монокристалльной съемки соответственно. Давление, определяемое по сдвигу линии люминесценции рубина, измерялось с точностью $\pm 0,05 \text{ ГПа}$. Эти оценки приводят к величине порядка 1% для точности вычисленных значений объема Хе и CsJ.

Как видно из рис. 1 объемы, приходящиеся на атом в кристаллах Хе и CsJ, становятся равными при давлении порядка 15 ГПа и при дальнейшем увеличении давления уравнения состояния Хе и CsJ (при расчете на атом) совпадают.

В этой связи представляется очевидным, что кулоновский вклад в давление CsJ становится пренебрежимо малым при достаточно большом сжатии. Это означает, что при высоких давлениях в кристалле CsJ происходит перераспределение электронной плотности, приводящее в итоге к уменьшению эффективных зарядов ионов. Дальнейшее исследование этого вопроса представляет большой интерес.

Подчеркнем, что обсуждаемый экспериментальный результат, по-видимому, не мог быть получен при независимых исследованиях уравнения состояния Хе и CsJ, как это следует из данных, приведенных в ^{5-8, 10, 15-17}. Можно видеть, что общий разброс экспериментальных результатов, полученных различными авторами, составляет величину порядка 5% по объему. Это, несомненно, свидетельствует о существовании неучтенных систематических погрешностей в каждом конкретном эксперименте, существенно превышающих объявленную точность измерений. Очевидно, что совместное изучение сжатия Хе и CsJ, проведенное в настоящей работе, сыграло решающую роль в установлении факта слияния изотерм сжатия Хе и CsJ при высоких давлениях.

В заключение авторы выражают благодарность И.Н.Макаренко за содействие в постановке эксперимента.

Литература

2. *Syassen K.* Phys. Rev. B, 1982, 25, 6548.
3. *Makarenko I., Weill G., Itie I.P., Besson J.M.* Phys. Rev. B, 1982, 26, 7113.
4. *Asami K., Mori T., Kondo Y.* Phys. Rev. Lett., 1982, 49, 837.
5. *Schiferl D., Mills R.L., Trimmer L.E.* Solid State Comm., 1983, 40, 783.
6. *Knittle E., Jeanloz R.* Science, 1984, 223, 53.
7. *Asami K.* Phys. Rev. B, 1984, 29, 1118.
8. *Huang T.L., Ruoff A.* Phys. Rev. B, 1984, 29, 1112.
9. *Makarenko I.N., Goncharov A.F., Stishov S.M.* Phys. Rev. B, 1984, 29, 6018.
10. *Asami K.* Phys. Rev. B, 1984, 29, 7026.
11. *Ross M., McMahan A.K.* "Physics of Solids under High Pressure" Ed. J.S.Schilling and R.N.Shelton, North-Holland, Amsterdam, 1981, p. 161.
12. *Ross M., McMahan A.K.* Phys. Rev. B, 1980, 21, 1658.
13. *Aidun J., Bukowinski M.S.T., Ross M.* Phys. Rev. B, 1984, 29, 2611.
14. *Mao M.K., Bell P.M., Shaner J.W., Steinberg D.J.* J. Appl. Phys., 1978, 49, 3276.
15. *Bridgman P.W.* Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 1945, 76, 1.
16. *Hammond D.E.* "Adv. High-Pressure Research" Ed. R.H.Wentorf, Jr. Acad. Press. New-York, 1974, 4, 161
17. *Syassen K., Holzapfel W.B.* Phys. Rev. B, 1978, 18, 5826.