

PACS: 62.50.+p

В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В EuO
ПРИ СТРУКТУРНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ,
ИНИЦИИРУЕМОМ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: voloshin@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 17 декабря 2004 года

К рассмотрению структурного фазового перехода, инициируемого высоким давлением в кристалле EuO, применен модифицированный статистический метод. Найдены зависимости зарядов ионных ячеек от относительного объема для кристаллических структур типа NaCl и CsCl. Поведение зарядов хорошо коррелирует с экспериментальной диаграммой объем–давление.

Расчет, проведенный модифицированным статистическим методом [1,2] в предыдущей работе [3], показал, что при сильном изотропном сжатии кристалла PrO_2 заряд редкоземельного иона изменяется от 0 до +8. В этой же работе было высказано предположение в развитие правила Полинга [4], что величина заряда может служить мерой неустойчивости системы. При заряде +8 близко расположенные области кристаллической ячейки различаются по электронной плотности в десять раз. Такая сильная неоднородность может существовать только при «замороженной» структуре. Аналогичные выводы были получены и в работе [5] при исследовании влияния сверхвысокого давления на Sm_2O_3 . Ясно, что существуют механизмы, препятствующие нарастанию неустойчивости при повышении величины сжатия, в частности механизм структурных изменений. Мы предположили, что наблюдаемый экспериментально в кристалле EuO [6] при 392 kbar фазовый переход от структуры типа NaCl к структуре типа CsCl при уменьшении объема (рис. 1 [6]) как раз и связан с понижением неоднородности системы или, по крайней мере, с торможением ее нарастания.

Для проверки этого были проведены параллельные расчеты распределения электронной плотности при изотропном сжатии EuO как с первой, так и со второй структурой. Модифицированный статистический метод позволяет находить распределение электронной плотности, вводя в расчет максимально возможное число электронов на внешних оболочках: $10 + n$ для редкоземельного иона (где n – число электронов $4f$ -конфигурации атома, 10 – число электронов на оболочках $5s^2, 5p^6, 6s^2$), а 6 ($2s^2, 2p^6$) – для кислорода.

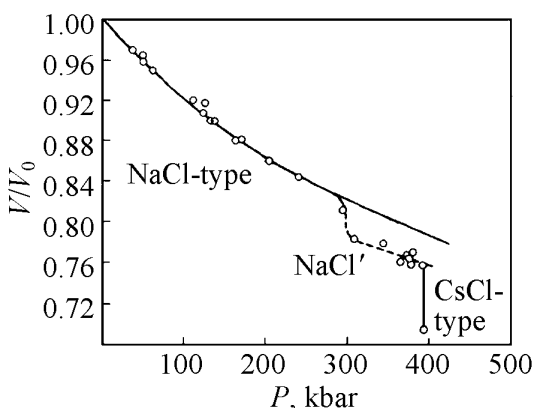


Рис. 1. Зависимость относительного объема от давления [6]

и каждый микрообъем приписывается тому иону, расстояние от которого до центра этого микрообъема короче, чем соответствующее расстояние от какого-либо другого иона. Иными словами, для ионов строятся ячейки Вигнера–Зейтца. Ясно, что сумма электронов, заключенная в этих ионных ячейках, даст общее число электронов, участвующих в расчете. А разность числа электронов, участвующих в расчете, данного атома и числа электронов в соответствующей ячейке даст заряд ячейки Q , т.е. компоненту ионной в общей химической связи. Результаты расчетов для структур типа NaCl и CsCl приведены в таблице.

В результате расчета можно получить электронную плотность в каждой точке элементарной ячейки. В некоторых случаях возможно достаточно корректно разделить все количество электронов между ионами, входящими в элементарную ячейку, получив таким образом ионные ячейки. Весь объем делится на малые объемы (достаточно малые для того, чтобы считать, что электронная плотность одинакова по всему этому микрообъему),

Таблица

Влияние сжатия EuO на его параметры

№ п/п	$V, \text{Å}^3$	P, kbar	$R(\text{Eu}-\text{O}), \text{Å}$	$R(\text{Eu}-\text{Eu}), \text{Å}$	Q_{Eu}
Структура типа NaCl					
1	135.8(1.00)	0	2.57	3.63	-0.005
2	115.2(0.85)	220	2.43	3.44	+0.374
3	106.5(0.78)	320	2.37	3.35	+0.573
4	99.6(0.73)	392(при 0.76)	2.32	3.28	+0.737
5	72.6(0.53)	–	2.09	2.95	1.394
Структура типа CsCl					
6	135.8(1.00)	–	2.80	3.23	-0.115
7	115.2(0.85)	–	2.65	3.07	+0.309
8	106.5(0.78)	–	2.59	2.99	+0.511
9	104.5(0.77)	–	2.57	2.97	+0.545
10	99.6(0.73)	392(при 0.70)	2.52	2.92	+0.620
11	72.6(0.53)	–	2.28	2.63	+1.094

При равных объемах элементарных ячеек расстояние Eu–O в случае структуры CsCl больше, чем соответствующая величина в структуре NaCl. Поэтому можно ожидать одного из двух возможных фазовых переходов. Во-первых, фазовый переход при постоянном объеме и уменьшении заряда редкоземельного

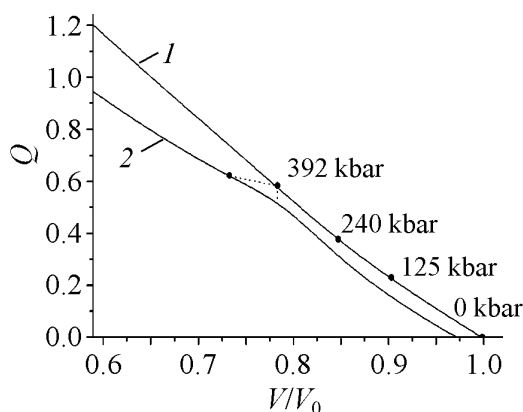


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных [6] с расчетами для процесса сжатия в EuO со структурами NaCl (1) и CsCl (2)

обоих случаях расстояние между европием и кислородом одно и то же (2.57 \AA), но в первом случае заряд европия равен нулю, и состояние близко к атомарному. Ясно, что это определяется большой удаленностью одноименных ионов.

иона (как следствие растяжения расстояния Eu–O). Во-вторых, фазовый переход при постоянном заряде, но с уменьшением объема (рис. 2). В обоих случаях при дальнейшем повышении сжатия, как и в случае со структурой NaCl, заряд и неустойчивость системы будут повышаться, но более медленно.

Из таблицы видно, как влияет на величину заряда Q расстояние не только между европием и кислородом, но и между одноименными атомами. Наиболее характерный пример – сравнение 1-й и 9-й строк таблицы. В

1. И.М. Резник, Электронная плотность в теории свойств основного состояния кристалла, Наукова думка, Киев (1992).
2. И.М. Резник, ФНТ **22**, 524 (1996).
3. В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев, ФТВД **13**, № 1, 19 (2003).
4. Л. Поллинг, Общая химия, Мир, Москва (1974).
5. В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, ФТВД **14**, № 1, 7 (2004).
6. A. Jayaraman, Phys. Rev. Lett. **29**, 1674 (1972).

V.G. But'ko, V.A. Voloshin, A.A. Gusev

CHANGES IN THE ELECTRON DENSITY OF EuO UNDER HIGH PRESSURE-INDUCED STRUCTURAL PHASE TRANSITION

High pressure-induced structural phase transition in EuO crystal has been investigated by modified statistical method. Dependences of ion cell charges on the relative volume have been determined for crystal structures of NaCl and CsCl type. The behavior of charges correlates well with experimental volume-pressure diagram.

Fig. 1. Pressure-to-volume ratio for EuO [6]

Fig. 2. Comparison of experimental [6] and calculated data for the compression of EuO with NaCl (1) and CsCl (2) structure