

УДК 537.622

Э. А. ЗАВАДСКИЙ

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Донецкий физико-технический институт АН Украины, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 26 октября 1993 г.

Рассмотрены некоторые особенности фазовых переходов первого рода под давлением при низких температурах. Высказано предположение, что на P - T -диаграммах при определенной температуре линия фазовых переходов от одной фазы к другой может расщепиться на две, совпадающие с границами лабильности обеих устойчивых фаз. Предсказаны возможные типы P - T -диаграмм и найдено соответствие с экспериментальными данными.

Эксперименты, проведенные при высоких давлениях, убедительно свидетельствуют о том, что полиморфизм — широко распространенное явление. Давление и температура, являясь термодинамическими параметрами, должны учитываться в равной мере. Однако экспериментально температурный полиморфизм изучен значительно полнее, нежели полиморфизм, вызванный давлением. Ситуация изменилась после того, как были решены проблемы синтеза алмазов и других фаз высокого давления. За сравнительно короткое время было достигнуто понимание механизмов полиморфизма и решены вопросы кинетики фазовых переходов при высоких давлениях и высоких температурах. Но в стороне от магистральной линии физики высоких давлений оставались низкотемпературные особенности полиморфизма и фазовых переходов. То, что такие особенности должны быть, сомнений не вызывало. Достаточно указать, что при низких температурах сильно затруднена возможность появления зародышей новой фазы критического размера, тогда как при высоких температурах это обычное явление и ему отводится особое место в большинстве моделей фазовых переходов. Появились и иные экспериментальные факты, связанные с метаморфизмом и фазовыми переходами при высоких давлениях и низких температурах. В частности, установлено, что гистерезис по давлению при переходах от одной стабильной фазы к другой резко возрастает при понижении температуры [1, 2], а конечное состояние в изолированной точке P - T -диаграммы весьма часто зависит не только от температуры и давления, но и от последовательности их наложения [3]. Эти и иные установленные факты позволяют заключить, что при низких температурах роль давления в формировании полиморфизма значительно большая, нежели принято считать сегодня. Подтверждению этой особой роли давления и посвящена настоящая работа.

1. Влияние давления на фазовые переходы первого рода. Смещение T_k под действием давления определяется уравнением Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{II} - S_I}{V_{II} - V_I} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (1)$$

где S_i и V_i — энтропия и удельный объем фаз I и II, между которыми происходит переход.

Многочисленными экспериментами неопровержимо доказана применимость этого уравнения для анализа фазовых переходов при высоких давлениях. В то же время при низких температурах, наряду с (1), необходимо учитывать и теорему Нернста:

$$\text{при } T \rightarrow 0 \text{ энтропия } S \rightarrow 0. \quad (2)$$

Объединяя (1) и (2) можно заметить, что при $T \rightarrow 0$ $dP/dT \rightarrow 0$, а dT/dP неограниченно возрастает. В связи со сказанным возможны три типа P - T -диаграмм, показанных на рис. 1.

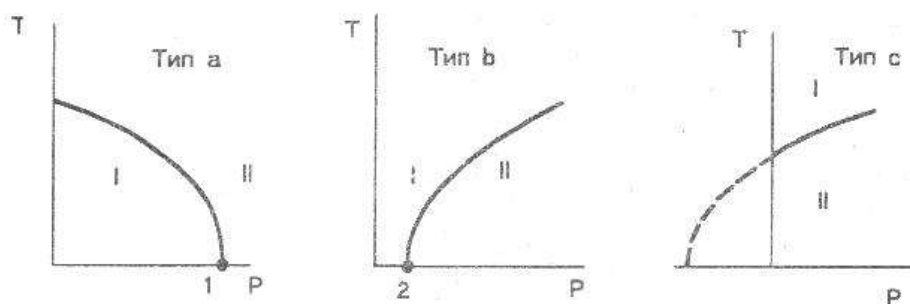


Рис. 1. Возможные типы фазовых диаграмм

Fig. 1. Possible types of P - T -diagrams

Диаграммы типа *a* описывают фазовые переходы в веществах, у которых $dT_k/dP < 0$. Этот случай весьма распространен, но слабо изучен при высоких давлениях, когда проявляются низкотемпературные особенности. Диаграмма типа *b* относится к фазам высокого давления. Исследователей привлекала в основном область высоких давлений. Низкотемпературная часть диаграмм такого рода изучалась мало. Диаграмма типа *c* описывает переходы в веществах с $dT_k/dP > 0$. На первый взгляд кажется, что в этом случае не должны проявляться низкотемпературные особенности, так как связанная с ними часть P - T -диаграммы расположена в области отрицательных давлений. Однако, как будет показано ниже, и в этом случае при низких температурах могут возникнуть границы фазовых переходов при положительных давлениях.

2. Гистерезисные явления при фазовых переходах первого рода. Фазовые переходы первого рода связаны с гистерезисной областью. В конкретных моделях величина этой области явно зависит от величины dT_k/dP . Так, в обменно-стрикционной модели [4] характер перехода описывается параметром η . Если $\eta < 1$ — фазовый переход второго рода, если $\eta > 1$ — первого рода. При этом $\eta \sim (dT_k/dT)^2$, а прямой и обратный переходы происходят на границах лабильности стабильных фаз I и II. Легко заметить, что по мере роста величины dT_k/dT размеры гистерезисной области должны сильно расширяться. Известны и иные модели, позволяющие объяснить появление гистерезисных областей при фазовых переходах первого рода. Но все же можно допустить и наличие более общего подхода.

Вернемся к рис. 1 и рассмотрим фазовые переходы в точках 1 и 2. В соответствии с теоремой Нернста в этих точках не должны происходить фазовые переходы. Чтобы в этом убедиться, следует обратиться к уравнению Больцмана

$$S = k \ln W, \quad (3)$$

W — вероятность состояния.

Поскольку при $T \rightarrow 0$ и $S \rightarrow 0$, то $W \rightarrow 1$. Это означает, что при $T \rightarrow 0$ может реализоваться только одно состояние, тогда как в точках 1 и 2 на рис. 1 являются равновероятными две фазы — I и II. Теорема Нернста исключает такую ситуацию.

Не будем подвергать сомнению применимость теоремы Нернста. Оставим в стороне проблемы, связанные с абсолютным нулем, но будем помнить, что все же есть теорема Нернста, которая, в соответствии с (3), делает нежелательным вырождение вблизи абсолютного нуля. Поэтому, если есть возможность избежать вырождения, то она должна реализоваться в первую очередь. Придумывать чего-то необычного не следует. Достаточно допустить, что линия фазовых переходов при какой-то температуре расщепляется на две, совпадающие с границами лабильности устойчивых фаз I и II. Следует подчеркнуть, что линия фазовых переходов заканчивается в точке расщепления. Дальше ее нет, но есть линия лабильности обеих фаз, которые ограничивают метастабильную область. Образно говоря, широкая метастабильная область при низких температурах может рассматриваться как "защитная зона" теоремы Нернста.

Основываясь на описанном подходе можно заключить, что диаграммы, приведенные на рис. 1, должны измениться. На рис. 2 предсказаны три типа P - T -диаграмм, соответствующие рис. 1,а. Наиболее простой является диаграмма, изображенная на рис. 2,а. Заметим лишь, что линии ab и ac являются границами устойчивости фаз I и II. Дальнейшие обсуждения рис. 2 мы проведем в предположении, что для линии устойчивости применима теорема Нернста. Это спорный момент. Но возможные противоречия будут касаться только объяснения формы границ лабильности и не должны повлиять на главный вывод: линия фазового перехода расщепляется, чтобы исключить возможность нарушения теоремы Нернста. На рис. 2,б приведен иной вариант расщепления линии фазовых переходов в точке a . Видно, линия abc не требует пояснения, чего нельзя сказать относительно линии ae . Если она будет продолжена по

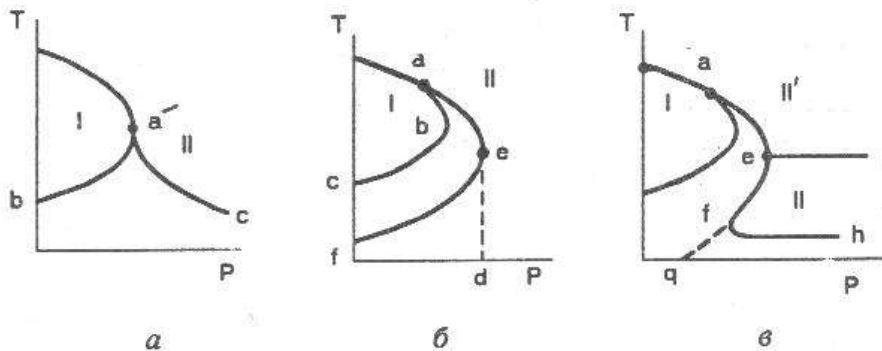


Рис. 2. Вероятные изменения диаграмм типа a за счет появления метастабильных областей

Fig. 2. Probable variations of type a diagram due to the appearance of metastable regions

пути ad , то вновь возникнут трудности в точке d . В соответствии с нашей концепцией граница фазового перехода должна измениться так, чтобы избежать пересечения оси давлений. Этому удовлетворяет линия fe на рис. 2, б.

На рис. 2, в до точки f повторяется предыдущий случай. Однако линия tf будучи предложенной, пересекает ось давлений в точке q . Чтобы этого избежать, может появиться излом в точке f (линия fh). Заметим также, что в точке e на рис. 2, б и 2, в изменяется знак dT_k/dT . Это не может не отразиться на физических свойствах образца. В связи с этим следует ожидать появления фазового перехода на линии er , разделяющей область стабильности фазы II на две части. Вероятнее всего фазовый переход на линии er будет второго рода.

Для диаграмм типа в на рис. 1 можно получить аналогичное продолжение, необходимо лишь учесть изменение знака dT_k/dT . Подробный анализ гистерезисных явлений для диаграмм типа с на рис. 1. выходит за рамки настоящей работы, однако один из примеров следует рассмотреть (рис. 3).

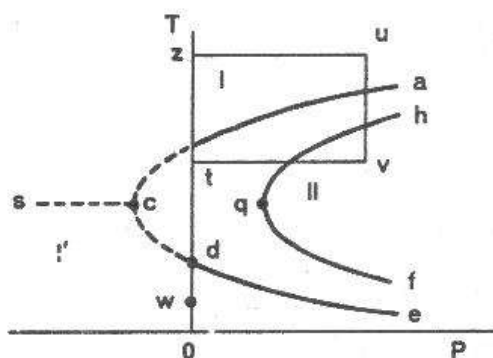


Рис. 3. Один из возможных вариантов метастабильных областей для диаграмм типа с

Fig. 3. One of the possible variants of metastable regions for the c-type diagram

Фаза I устойчива выше линии ab . Область устойчивости фазы II обозначена линией hqf , являющейся границей переходов $I \rightarrow II$. Обратное превращение должно наблюдаться на линии $abcde$. Между этими линиями расположена гистерезисная область, в пределах которой могут реализоваться обе фазы. Все будет определяться последовательностью изменения температуры и давления. По пути rbt мы фиксируем в точке t фазу I, в то время как по пути $ruvt$ в той же точке реализуется фаза II. В завершение описания возможной диаграммы, изображенной на рис. 3, заметим, что по пути $rbtdw$ в точке w фиксируется фаза I, появляющаяся ниже линии sc , расположенной в области отрицательных давлений.

Все диаграммы, приведенные на рис. 2 и рис. 3, построены на использовании концепции особенностей фазовых превращений при высоких давлениях и низких температурах. Проверкой правильности такого подхода должны служить экспериментальные данные.

3. Сопоставление с экспериментом. Первая трудность сопоставления с экспериментом связана с тем, что для определения границ гистерезисной области необходимы не только изобары, но изотермы. Чаше используются изобары, реже — изотермы и совсем редко — и то, и другое. Вторая трудность связана с необходимостью проводить указанные изменения при низких температурах. Тут наиболее подходят гелиевые компрессоры высокого давления, но могут применяться и специальные камеры. Тем не менее уже сегодня получены обнадеживающие результаты.

Фазовая P - T -диаграмма, близкая к той, что приведена на рис. 2, а, обнаружена у сернистого кадмия [5,6]. Эксперименты показали, что в CdS под

действием давления наблюдается структурное превращение от решетки типа вюртцита к решетке типа NaCl. Гистерезис перехода составляет 4 кбар при 500 °С, 17 кбар при 25 °С и > 40 кбар при 77 К. Кроме того, было установлено, что это превращение является бездиффузионным, как и должно быть у фазовых переходов на границах гистерезисной области.

Довольно часто встречаются диаграммы, приведенные на рис. 2,б. Они найдены в сплавах на основе арсенида марганца [7], в сплавах системы $\text{Mn}_2\text{As} - \text{Fe}_2\text{As}$ [8], Fe_2P [9], в ряде гексагидратов фторсиликатов переходных металлов [3] и во многих сегнетоэлектриках [10]. У всех этих веществ различные типы кристаллических решеток, разные магнитные и электрические свойства и в то же время однотипные P - T -диаграммы.

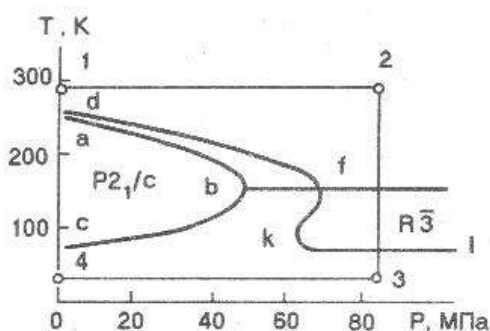


Рис. 4. Фазовая P - T -диаграмма кристаллических состояний $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3]

Fig. 4. Phase P - T -diagram of the crystalline states for $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3]

Однако наиболее впечатляющим является совпадение экспериментальной фазовой диаграммы $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4) с предсказанной на рис. 2,в. Эту диаграмму следует рассмотреть подробнее. Во-первых, она наиболее полно подтверждает мысль о появлении на P - T -диаграммах при низких температурах широких гистерезисных областей. Во-вторых, эти области из-за запрета на сосуществование приобретают некоторые особые свойства. Например, в любой ее точке можно реализовать как фазу $P2_1/c$, так и $R\bar{3}$. Так, в точке 3 можно получить фазу $P2_1/c$ по пути 1-4-3 и $R\bar{3}$ по пути 1-2-3. В точке 4 — фазу $P2_1/c$ по пути 1-4 и фазу $R\bar{3}$ по пути 1-2-3-4. Поскольку в одной из фаз при низких температурах наблюдается ферромагнитное, а в другой — антиферромагнитное упорядочение, то возникает уникальная возможность сохранить во всем диапазоне давлений желаемый тип магнитного упорядочения.

Фазовая диаграмма малонитрила [11] близка к приведенной на рис. 3. Приведенные результаты подтверждают применимость общего подхода к анализу P - T -диаграмм широкого круга веществ с различными физическими свойствами.

Zavadskii E. A.

SPECIFIC FEATURES OF THE PHASE TRANSITIONS UNDER PRESSURE AT THE LOW TEMPERATURE

Some specific features of phase transitions under pressure at the low temperatures have been discussed. An assumption that the transition line can split at the specific temperature into two ones coinciding with the lability boundaries of the both stable phases has been formulated. The possible P - T -diagram types have been predicted and the correspondence with the experimental data has been sound.

1. И. Ф. Грибанов, Э. А. Завадский, Препринт ДонФТИ АН Украины, 1978, № 1.
2. Е. Г. Понятовский, И. Т. Белаиш, ДАН СССР 229, 1171 (1976).
3. S. K. Asadov, E. A. Zavadskii, V. I. Kamenev, K. V. Kamenev, B. M. Todris, Physica B 102, 167 (1992).
4. C. P. Bean, D. S. Rodbell, Phys. Rev. 126, 104 (1962).
5. К. Руманс, Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальном и высоких давлениях, М., Мир, 1969.
6. Л. Ф. Верецагин, С. С. Кабалкина, Рентгеноструктурные исследования при высоких давлениях, М., Наука, 1979.
7. Э. А. Завадский, В. И. Вальков, Магнитные фазовые переходы, Киев, Наукова думка, 1980.
8. В. И. Вальков, Э. А. Завадский, Физика и техника высоких давлений 1, 5 (1991).
9. S. I. Khartsev, L. I. Medvedeva, E. A. Zavadskii, J. Magn. Magn. Mater. 111, 189 (1991).
10. Э. А. Завадский, В. М. Ицук, Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках, Киев, Наукова думка, 1987.
11. Е. Ю. Тонков, Фазовые превращения соединений при высоких давлениях, М., Металлургия, 1988, т. 1.