

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ТВЕРДИХ ТІЛАХ, ІНДУКОВАНІ ВИСОКИМИ ТИСКАМИ

О.І.Герзанич

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. А.Волошина, 52

В огляді наведено результати експериментальних досліджень фазових переходів в деяких твердих тілах при високих тисках. Розглянуто вплив тиску на структуру і окремі фізичні властивості діелектриків, напівпровідників, металів, сегнетоелектриків та мінералів. Показана важлива роль методу високих тисків для фундаментальних досліджень і практики.

Вступ

Початок систематичному вивченню властивостей речовини в умовах високих тисків можна віднести до середини минулого століття. Фундаментальні роботи в цій галузі науки і техніки належать американському фізику П.Бріджмену, який здійснив на практиці оригінальні способи одержання високих тисків в обмеженому об'ємі твердої речовини. Визнанням заслуг цього вченого явилось присудження йому в 1946 р. Нобелівської премії з фізики "...за створення приладу для одержання дуже високого тиску і за відкриття, зроблені за допомогою цього приладу в області фізики високих тисків".

В даний час в лабораторних умовах досягнуто тисків, які перевищують 100 ГПа. В промисловості використовуються тиски ~ 10 ГПа. Завдяки силам тяжіння біля поверхні Землі статичний тиск змінюється від атмосферного до $3,5 \cdot 10^2$ ГПа в її центрі. В центрі Сонця і зірок (білі карлики) тиски сягають величини $\sim 2 \cdot 10^7$ і $10^7 - 10^{11}$ ГПа, відповідно. Створення тисків і температур, які не існують при нормальних умовах оточуючого нас середовища, а також дослідження речовини в екстремальних умовах таїть у собі не тільки можливість моделювання і вивчення процесів, існуючих в надрах

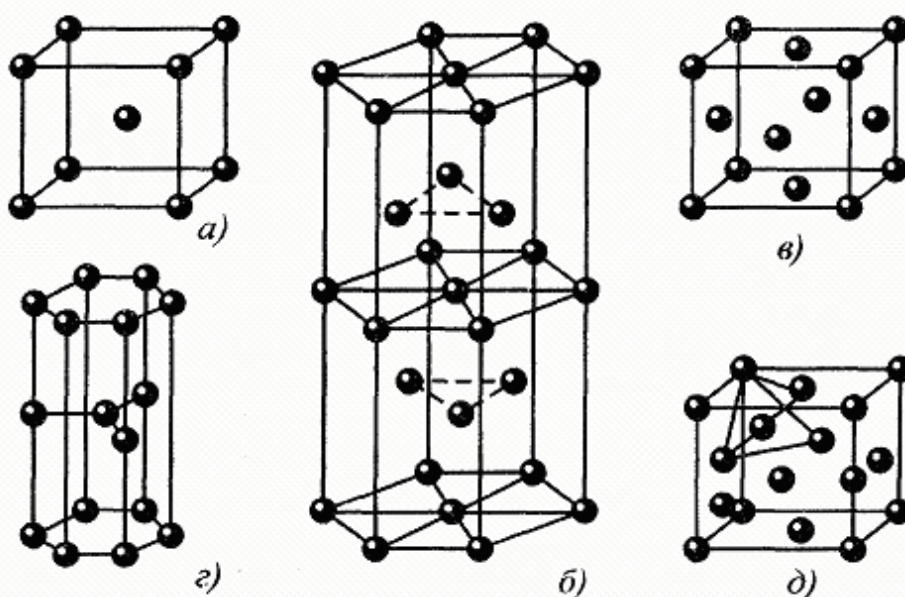
Землі і космічних об'єктах, але і синтезу нових матеріалів з унікальними властивостями та створення високоефективних технологій, що є одним із основних завдань науки і техніки майбутнього.

Значна кількість явищ, відомих у фізиці при атмосферному тиску, досліджені при високих тисках. Особливий інтерес представляють тверді тіла. Більшість проблем при дослідженні твердих тіл під тиском пов'язані із вивченням фазових перетворень (ФП). Інтерес до них має не тільки фундаментальне, але і практичне значення. Досить згадати роботи з синтезу алмазу та боразону, які привели до створення нової галузі промисловості в області надтвердих матеріалів.

Внаслідок взаємодії ізольованих атомів під дією сил притягання і відштовхування, при рівновазі останніх, утворюється тверде тіло, решітка якого є стійкою при відсутності зовнішньої дії. Залежність внутрішньої енергії від міжатомних відстаней є такою, що при рівноважному їх значенні має місце мінімум, якому відповідає стабільний стан кристала, що реалізується у різних типах кристаливих ґраток. Енергія хімічного зв'язку в різних структурах є різною. Ковалентний, іонний та металевий зв'язок характеризуються енергією

$\sim 10^2$ кДж/моль. Енергія водневого зв'язку $-10-50$ Дж/моль. Ван-дер-Вальсівська енергія $\sim 0,1-1$ кДж/моль. На мал.1 наведено прості, в той же час дуже поширені структури кристалевих ґраток. Можливість перебудови атомів в решітці під впливом тиску слідує із виразу для термодинамічного потенціалу $\Phi = U + pV - ST$, де V - об'єм речовини, S - ентропія, U - внутрішня енергія, T - температура, p - тиск. Видно, що зміна p і T приводить до зміни Φ , мінімальне значення якого при нових p і T визначає рівноважний стан структури, нової модифікації однієї і тієї ж сполуки. При зменшенні під тиском міжатомних та міжмолекулярних відстаней змінюються енергія відповідних взаємодій, тип хімічного зв'язку, деформуються молекули та електронні оболонки. Ці зміни, безумовно, відбиваються на різних властивостях речовини. Згідно принципу

Ле Шательє зміна об'єму під впливом тиску йде в напрямку його зменшення і, відповідно, до утворення більш щільних модифікацій твердого тіла. Взагалі, під впливом тиску спостерігається тенденція в зміні властивостей речовини в напрямку зростання металевого зв'язку з утворенням металевих модифікацій, стійких при високих тисках. Якщо в процесі перебудови у взаємному розміщенні атомів решітки має місце зміна координаційного числа та стрибкоподібна зміна густини, то це приклад поліморфного переходу типу "тверде тіло - тверде тіло". Створена таким чином структура часто характеризується новими властивостями. Класичним прикладом цьому є незворотне перетворення графіту в алмаз, синтез якого вперше здійснено вченими Швеції, США і СРСР майже одночасно.



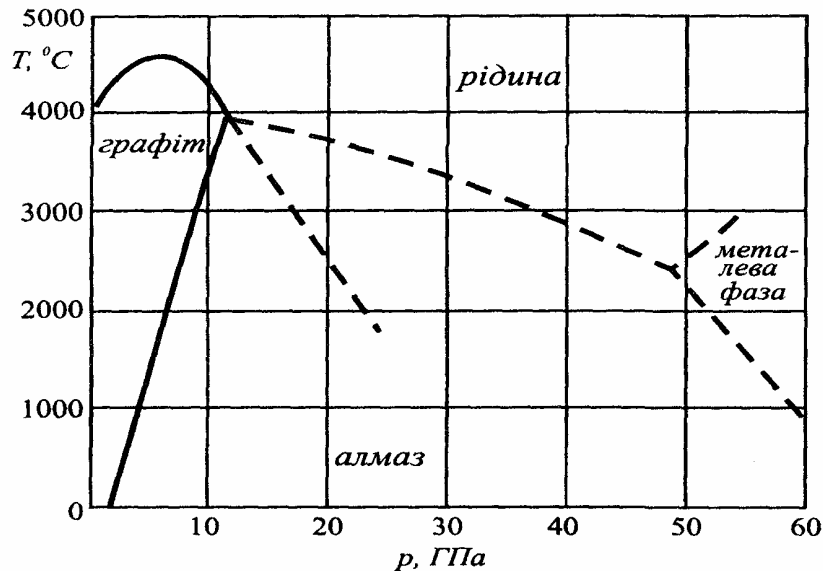
Мал.1. Елементарні комірки: а) об'ємноцентрована кубічна (ОЦК); б) гексагональна щільна структура з подвійною віссю c (ПГЩУ), в) гранецентрована кубічна (ГЦК); г) структурний тип графіту; д) структурний тип алмазу.

Поліморфне перетворення графіту в алмаз

По відношенню до графіту алмаз при атмосферному тиску є метастабільною формою вуглецю. Існування алмазів при нормальних умовах обумовлено нескінченно великим часом зворотнього перетворення алмазу в графіт. Про можливість переходу графіту в алмаз при високих температурах і тисках було відомо давно, але реальна можливість здійснити це в лабораторних умовах з'явилась із часу створення апаратури високих тисків. Оскільки густина алмазу $3,51 \text{ г/см}^3$, а графіту – $2,25 \text{ г/см}^3$, то, згідно принципу Ле Шательє, слід було чекати, що високі тиски призведуть до одержання алмазу. "Прямий" поліморфний перехід графіт-алмаз, без участі каталізатора, можна здійснити поблизу потрійної точки ($T \approx 3500 \text{ К}$, $p \approx 12-15 \text{ ГПа}$) (рис.2). Оскільки такі високі параметри T і p забезпечити досить важко, то дослідники пішли шляхом використання каталізаторів, якими найчастіше є метали та їх сплави із підгрупи заліза. Це дало змогу одержати синтетичні алмази при $p \approx 5 \text{ ГПа}$ і $T \approx 1000 \text{ К}$. Складність в одержанні синтетичного алмазу обумовлена, перш за все, різною структурою кристалевих решіток графіту та алмазу (мал.1). У графіту шарувата структура із слабкими зв'язками між шарами. В середині шарів атоми зв'язані силами більшими, ніж в алмазній решітці. Нещільна молекулярна структура графіту з атомами в sp^2 -валентному стані забезпечує йому м'якість та металеві властивості. У алмаза щільна атомна структура з просторово-симетричним розміщенням чотирьох жорстких зв'язків з рівноцінними відстанями між атомами вуглецю, які знаходяться в sp^3 -валентному стані. Така структура забезпечує йому твердість та діелектричні властивості. Анізотропія стисливості у решітці графіту внаслідок різного типу зв'язків у взаємоперпендикулярних напрямках

приводить під впливом тиску до повної перебудови вихідної структури, а при певних p і T – до поліморфного переходу в алмаз. В даний час технологічний процес одержання штучних алмазів досить відомий. В шихту вносять каталізатор, здатний розчинити вуглець з утворенням карбідних фаз. В камері високого тиску при відповідних p і T співіснують рідка фаза металу, карбіди і мікрочастинки графіту. Кристалізація вуглецевих мікрокластерів з алмазною структурою та їх ріст відбуваються на поверхні частинок із структурою графіту, які знаходяться в контакті з насиченим вуглецем розплавом карбідної фази. Звичайно, якість одержаного таким чином синтетичного алмазу значно поступається природнім алмазам.

Не вдаючись до аналізу причин цього, вкажемо, що вчені навчилися вирощувати великі алмази доскональної форми. Всього за 12 годин можна синтетичний алмаз збільшити в поперечнику з 3,5 до 4,2 мм. В даний час для синтезу алмазу використовують дві технології. Перша із них ґрунтується на процесі перетворення графіту або деяких інших форм вуглецю в алмаз при дуже високих температурах і тисках (методика НРНТ). Друга методика CVD (chemical vapour deposition) базується на одержанні кристалу алмаза із парів багатого вуглецем газу під дією високої температури і радіо- або мікрохвиль. В обидвох технологіях є і сильні і слабкі сторони. За допомогою технології НРНТ можна одержати досконалі бездефектні алмази, але всього кілька міліметрів в поперечнику. В методиці CVD одержуються тонкі плівки з дефектами, причому ріст їх відбувається дуже повільно $\sim 10^{-3} \text{ мм/год}$. Сучасні технології дозволяють нарощувати алмаз на уже існуючий кристал з великою швидкістю. Для зменшення кількості дефектів плівка нарощується на поверхні алмазу-заготовки, одержаного методикою НРНТ.



Мал. 2. p, T -діаграма вуглецю [1].

Для збільшення швидкості росту осадження вуглецю із газу - суміш водню з метаном і невеликою кількістю азоту - відбувається при підвищеному тиску. Це дає можливість збільшити швидкість росту алмазів на два порядки, до 150 мкм/год. Заготовка і нові шари при цьому являють собою один і той же кристал, який не відрізняється від заготовки. Описана методика успішно використовується в інституті ім.Карнегі (США). Подібні технології для вирощування алмазів, які по якості можна співставити із природними, також розвинуті в ряді країн, в т.ч. Росії (ІФВТРАН, ІЕМРАН) та Україні (ІНТМНАНУ, ПМНАНУ).

Крім кубічного існує гексагональний алмаз – лонсдейліт. Його можна отримати без каталізатора, стискаючи монокристал алмазу вздовж певного напрямку при $p \approx 13$ ГПа і $T = 1000^\circ\text{C}$. Густина лонсдейліту $3,51 \text{ г/см}^3$, тобто рівна густині алмазу. Він є менш стійким, ніж алмаз. Наявність цієї модифікації графіту була виявлена в метеоритах.

Ізоморфний перехід у цезію

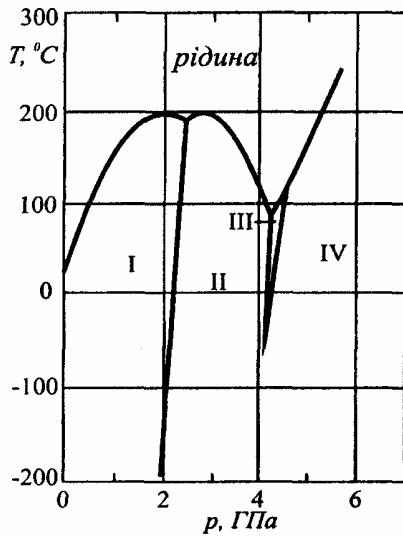
При переходах "тверде тіло - тверде тіло" під впливом тиску також

можливі ізоморфні перетворення. В цьому випадку зближення атомів при всебічному стисненні іде поступово, інколи стрибком, без зміни типу кристалової структури, але з меншим її об'ємом. Яскравим прикладом речовини, у якій має місце такий перехід, являється цезій - метал, структура якого при атмосферному тиску є ОЦК (мал.1) з досить низьким координаційним числом - 8.

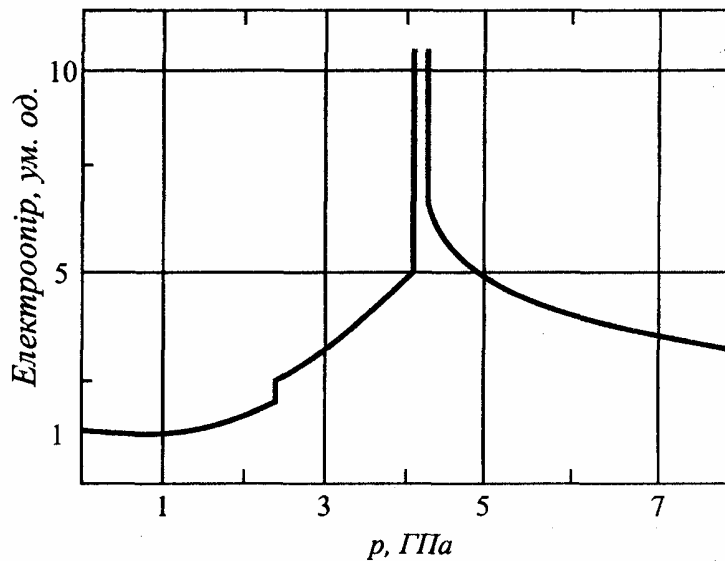
На мал.3 представлена p, T -діаграма Cs. При $p \approx 2,4$ ГПа у Cs здійснюється поліморфний перехід першого роду $\text{CsI} \rightarrow \text{CsII}$, при якому решітка змінюється із ОЦК в ГЦК. Остання являється щільною кубічною, з координаційним числом 12. Зростання p приводить до утворення при $p = 4$ ГПа фази високого тиску CsIII, структура якої така ж, як і в CsII. При обидвох переходах спостерігається стрибок об'єму. Як показали рентгеноструктурні дослідження, для фази CsII при $T = 25^\circ\text{C}$ і $p = 2,5$ ГПа постійна ґратки $a = 6,465 \text{ \AA}$, а при $p = 4$ ГПа - $5,984 \text{ \AA}$. Для структури CsIII при $T = 25^\circ\text{C}$ і $p = 4,17$ ГПа, $a = 5,800 \text{ \AA}$. Таке перетворення у Cs без зміни типу кристалової структури, але із меншими параметрами решітки, обумовлено переходом електронів із смуги $6s$, утвореної із $6s$ рівнів ізолюваних атомів,

в смугу $5d$, як більш енергетично вигідне. Ця, так звана інверсія електронних рівнів, супроводжується зміною енергетичної структури і являється, очевидно, першопричиною баричного ізоструктурного переходу $CsII \rightarrow CsIII$. Фаза $CsIII$, яка утворилася в результаті такого переходу, є стійкою у вузькому діапазоні тисків (від 4,22 до 4,27 ГПа). Перехід $6s \rightarrow 5d$, приводить до того, що атом цезію набуває електронну

конфігурацію інертного газу, що супроводжується втратою його хімічної активності і електропровідності. Із мал.4, на якому наведено залежності опору Cs від тиску, видно, що в області тисків, при яких існує фаза $CsIII$, опір сильно зростає. При переході $CsIII \rightarrow CsIV$ він падає до значень, характерних для звичайних металів. Металева фаза $CsIV$ – тетрагональна.



Мал. 3. p, T -діаграма цезію [1].



Мал.4. Барична залежність електричного опору цезію [2].

Електронні переходи у германію

Германій – класичний напівпровідник, який при атмосферному тиску має кубічну структуру типу алмазу (мал.1). Із мал.6., на якому представлена p, T -діаграма, видно, що при $20^\circ C$ і ~ 9 ГПа у Ge має місце поліморфний перехід $GeI \rightarrow GeII$ в нову фазу з тетрагональною структурою. В новій металевій фазі, на відміну від напівпровідникової, спостерігається ріст температури плавлення з тиском. Це означає, що фаза $GeII$ являється більш щільною, ніж рідина. Напівпровідникова тетрагональна фаза $CsIII$ існує при тисках, менших за 9 ГПа. Під впливом тиску в германію, окрім описаних вище ефектів, спостерігається

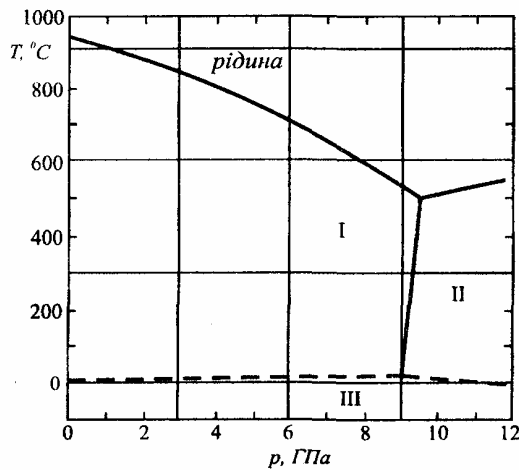
зміна енергетичної структури, яка обумовлена електронним переходом.

На мал.6 представлена схема енергетичних зон германію. Під впливом тиску мінімуми зони провідності L_1 і Γ'_2 зміщуються відносно вершини валентної зони з додатніми коефіцієнтами $\frac{dE_g}{dp}$.

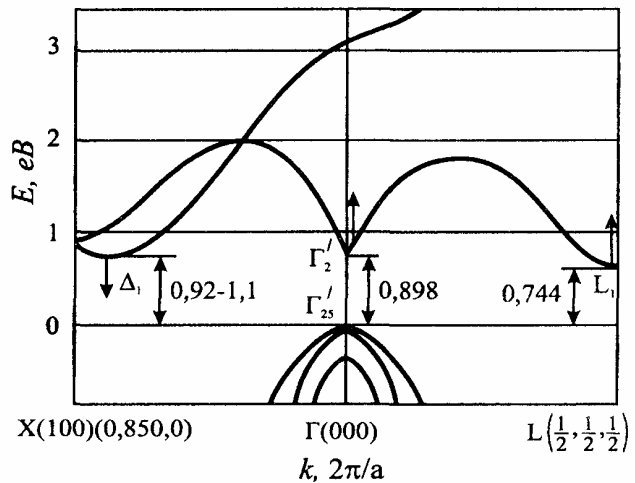
Мінімум у точці Δ_1 – з від'ємним коефіцієнтом (на мал.6 показано стрілками). При $p=1,8$ ГПа здійснюється електронний перехід, в результаті якого мінімуми L_1 і Δ_1 зрівнюються на вісі енергій, і L_1 перестає бути абсолютним. Внаслідок цього ефекту, електрони, які при нормальному тиску тунелюванням із валентної зони (Γ'_{25}) переходили в мінімум L_1 , при $p \geq 1.8$ ГПа перетікають

в мінімум Δ_1 , відкриваючи тим самим новий канал тунелювання. Подальше зростання тиску приводить ще до одного електронного переходу, в результаті якого зникає заборонена зона і напівпровідник перетворюється в метал. Цей електронний перехід супроводжується стрибком електричного опору на 6 порядків, що свідчить про радикальну перебудову кристалеві ґратки. Останнє зумовлено поліморфним переходом в металеву фазу. Про наявність металевої фази також свідчили експериментальні результати вимірювань температурної залежності електричного опору. На відміну від

напівпровідникової фази, де опір зменшувався з підвищенням температури, при тисках >12 ГПа він зростає. Цікаво, що у напівметала вісмуту спостерігався ефект, зворотній описаному, а саме: зростання тиску призводило до зменшення величини перекриття електронних і діркових екстремумів у відповідних точках енергетичних зон. Швидкість зміни перекриття при цьому складала $1,4 \cdot 10^{-2}$ eV/ГПа. При $p \approx 2,5$ ГПа перекриття зникає повністю. Подальше зростання тиску приводить до появи енергетичної щілини в електронному спектрі, і Ві стає напівпровідником [4].



Мал. 5. p, T -діаграма германію [1].



Мал. 6. Схема енергетичних зон германію [3].

Переходи 2,5 роду в металах

Відомо, що фермі-поверхня постійної енергії $\varepsilon(k) = \varepsilon_F$ (ε_F - енергія Фермі, k - хвильовий вектор), яка відділяє у просторі імпульсів заповнені електронні стани від вільних, являється найбільш загальною характеристикою енергетичного спектру електронів провідності в металах. Форма поверхні Фермі залежить від кристалеві ґратки і типу зв'язку в ній. Вона може приймати різні форми, в т.ч. дуже складні. Наприклад, виду голки, сигари, метелика, еліпсоїда і т.д. Електронні властивості металів залежать як від форми поверхні Фермі, так і характеристик електронів з

цією енергією. В особливих критичних точках ε_k , які є в спектрі електронів, ізоенергетичні поверхні змінюють свою топологію. Якщо при неперервній зміні якого-небудь параметра величина ε_F проходить через критичне значення ε_k , то мають місце різні аномалії густини станів електронів провідності, які супроводжуються відповідними аномаліями термодинамічних та кінетичних властивостей метала. Такі аномалії за Ліфшицем називають "переходами 2,5 роду". Вони є електронними переходами, без стрибкоподібної зміни повного числа електронів провідності і не пов'язані зі зміною симетрії решітки. Поскільки спектр електронів в металах визначається

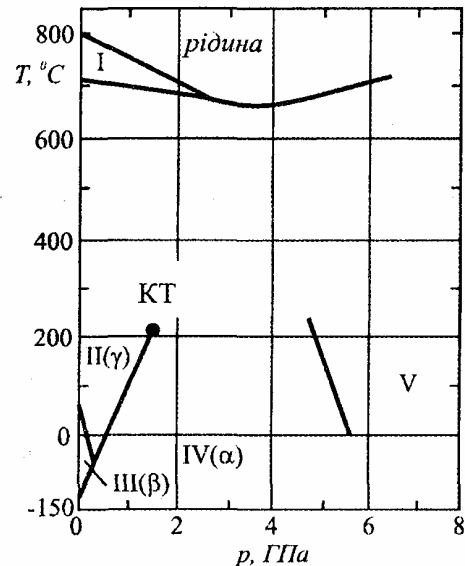
не тільки властивостями іонів кристалеві гратки, але і їх взаємним розміщенням, то при зміні під тиском відстаней між іонами можна досягти критичних значень $\epsilon_F = \epsilon_k$, і, таким чином, одержати інформацію про особливості поведінки енергетичного спектру в цих умовах.

Для вивчення енергетичного спектру використовують явища, які обумовлені квантуванням енергії електрона в постійному магнітному полі. Наприклад, ефект де Гааза-ван Альфена (осциляція магнітної сприйнятливості), ефект Шубнікова-де Гааза (осциляція опору в магнітному полі), а також гальваноманітні явища в сильних магнітних полях. Ці дослідження дають важливу інформацію про кількісні і якісні характеристики спектру електронів в металах: ефективну масу носіїв струму, площі екстремальних перерізів поверхні Фермі, її топологію. В даний час є значна кількість публікацій, присвячених дослідженню під тиском описаних вище ефектів [4]. Зокрема, підтверджено існування фазових переходів 2,5 роду в ряді металів і показано, що при монотонному зменшенні параметрів решітки має місце якісна зміна топології Фермі-поверхні. Вперше топологічний перехід від замкнутої поверхні Фермі до відкритої був виявлений у Cd [5] при тисках $p \approx 1$ ГПа. В таких же умовах у Ві із домішками Sb спостерігалось зменшення електронних еліпсоїдів [6].

Критична точка у церію

Церій - метал із групи лантанодів. Електронна конфігурація у Се така, що заповнена $4f$ орбіталь, хоч на d -орбіталі електрони відсутні. При атмосферному тиску він має кілька поліморфних перетворень (мал.7). Фаза СеI є ОЦК-структура з параметром $a=4,12$ Å при $T=757$ °С. Фаза СеII являється ГЦК з параметром $a=5,1601$ Å при $T=23$ °С. Фаза СеIII - структура з подвійною гранецентрованою щільною упаковкою (ПГЦУ) і параметрами $a=3,673$ Å,

$c=11,802$ Å при $T=25$ °С (мал.1). Низькотемпературна фаза СеIV - ГЦК з параметром $a=4,85$ Å при $T=-196$ °С. Фаза СеV може бути або ГЦК з параметром $a=4,66$ Å або структурою ГЦУ з параметрами $a=3,16$ Å і $c=5,20$ Å [1]. Значний інтерес представляє ізоморфний перехід СеII→СеIV, при якому решітка не змінює своєї структури, залишаючись ГЦК, але із меншими її параметрами. Таке ізоструктурне перетворення обумовлено переходом електронів із $4f$ в $5d$ -стан, подібно описаному вище електронному переходу у цезію. При низьких температурах і тисках на лінії фазової рівноваги СеII→СеIV спостерігаються гістерезисні явища, характерні для фазових переходів першого роду. З підвищенням тиску і температури гістерезис зменшується. При $p=1,45$ ГПа, $T=480$ К фіксувалась критична точка в твердому стані типу рідина-пара, поблизу якої мають місце безгістерезисні аномалії об'єму. Вище цієї точки (на мал.7 - КТ) немає фазових переходів ні першого ні другого роду, тобто спостерігається плавний закритичний перехід із одної фази в другу.



Мал. 7. p, T - діаграма церію [1].

Вперше про існування критичної точки у Се говорилось в [7], а

експериментально її існування підтверджено в [8]. В даний час критичні точки, подібні спостережуваним у Се, також виявлені на лініях ізоморфних фазових перетворень в SmS і твердих розчина Sm_{1-x}Cd_x.

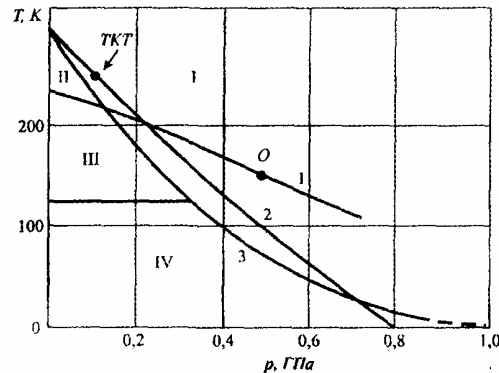
Трикритична точка в SbSI

Характерною особливістю структурних фазових переходів в кристалах, яскравим представником яких є сульфід сурьми (SbSI), являється наявність взаємодії параметру порядку (в даному випадку спонтанної поляризації P_s) з деформаціями кристалеві гратки. Така взаємодія може привести до перетворення фазового переходу другого роду (ФПІІ) у фазовий перехід першого роду (ФПІ). Під дією поля, яке термодинамічно спряжене деформації (в найпростішому випадку тиску), на фазовій діаграмі таких систем можуть з'явитися особливі полікритичні точки, в яких змінюється характер термодинамічних особливостей. Вперше на існування таких точок (критичних точок Кюрі) вказав Ландау в 1935р., розглядаючи фазову діаграму твердого тіла в p, T - координатах. Гріффітс (1970р.) показав, що критичну точку Кюрі можна описати як точку у фазовому просторі, в якій сходяться три лінії критичних точок (ТКТ). Для сегнетоелектриків в якості трьох координат, звичайно, вибирають температуру T , тиск p та електричне поле E . Величина критичного поля, як правило, велика, тому при дослідженні ТКТ часто користуються p, T -координатами. Фазова діаграма неперервна поблизу $p_{ТКТ}$ і $T_{ТКТ}$, тобто залежність температури фазового переходу від тиску не має зломів в цій точці, стрибок терплять лише другі похідні $\frac{d^2T_c}{dp^2}$. Характерним для трикритичної точки являється те, що другі похідні термодинамічного потенціалу, які описують, наприклад, поведінку теплоємності, стисливості і коефіцієнту

теплого розширення, мають особливість в ТКТ, яка описується степеневою функцією

$$x = x_0 + x_1 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\beta_{кр}}, \quad (1)$$

де x_0 –регулярна частина відповідної величини, $\alpha_{кр}$ – критичний індекс. Згідно Ландау, для трикритичної точки $\alpha_{кр}=0,5$.



Мал. 8. p, T -діаграма SbSI [9].

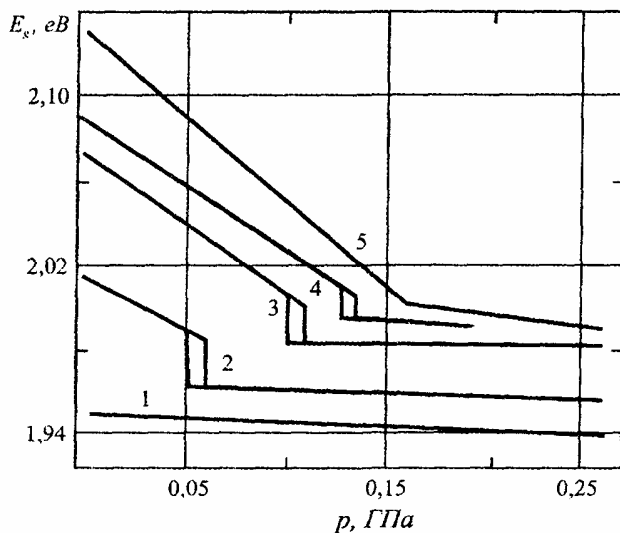
Кристали SbSI явились зручним об'єктом для експериментальних досліджень трикритичних явищ у твердому тілі. Це зумовлено їх унікальними властивостями, вони є одночасно сегнетоелектриками та напівпровідниками. ФПІІ відбувається при температурі 295 K, край поглинання - у видимій області спектру ($\lambda \approx 630$ нм). Багато параметрів SbSI є кращими за відомі сегнетоелектрики. Наприклад, п'єзомодуль, чутливість до тиску і т.д. Сукупність таких властивостей дає можливість для практичного використання кристалів в якості ефективних п'єзоелементів, оптичних модуляторів світла, чутливих датчиків тиску і т.ін. SbSI належить до ромбічної сингонії і описується просторовою групою $P_{nat} - D_{2h}^{16}$ (парафаза) та $P_{na2_1} - C_{2v}^9$ (сегнетофаза). ФПІ супроводжується зсувом атомів сурьми і сірки вздовж вісі c

ланцюгової структури на 0,20 і 0,05 Å, відповідно.

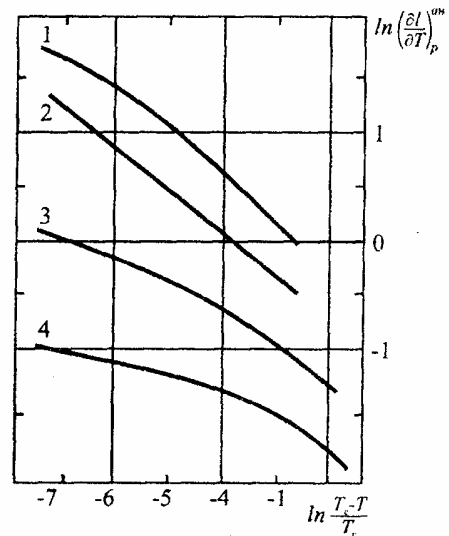
На мал.8 наведено p, T -діаграму SbSI, одержану із досліджень аномалій діелектричної проникності ϵ при ФП у різних зразках SbSI: 1 - полікристали, 2 - монокристали, 3 - кристали з домішками. Баричний коефіцієнт зсуву температури сегнетоелектричного ФП (T_{c1}) в монокристалах складає величину $\frac{dT_{c1}}{dp} = -390 \frac{\text{K}}{\text{ГПа}}$. На мал.8 області I - парафаза, II-IV - сегнетофаза. Лінія між областями II-III - лінія низькотемпературного ФПШ (T_{c2}), одержана із досліджень аномалій діелектричної проникності ϵ . Баричний коефіцієнт зсуву T_{c2} складає $\frac{dT_{c2}}{dp} = -70 \frac{\text{K}}{\text{ГПа}}$. При цьому переході структура змінюється із C_{2v}^9 на C_2^2 . Лінія між областями III-IV - лінія аномалій ϵ при $T=125 \text{ K}$. Трикритична точка

позначена як ТКТ. III параметри: $T=233 \text{ K}$, $p=0,14 \text{ ГПа}$. Буквою O на діаграмі позначено особливу точку, у якій ϵ_{max} має найбільше значення. Із діаграми видно, що при тисках $\sim 0,8 \text{ ГПа}$ сегнетоелектричні властивості SbSI зникають (відсутня аномалія ϵ).

Приведемо деякі експериментальні результати, які свідчать про наявність на p, T -діаграмі SbSI трикритичної точки. На мал.9 представлені температурні залежності ширини забороненої зони E_g SbSI при різних величинах гідростатичного тиску. Лінія 1 відповідає залежності $E_g(p)$ в параелектричній фазі. На кривій 2 має місце стрибок ΔE_g при ФП. Подальше пониження температури приводить до зменшення величини ΔE_g в області ФП, що зумовлено зміною його характеру. В ТКТ стрибок ΔE_g відсутній. Злом в залежності $E_g(p)$ на кривій 5 відповідає ФПШ.



Мал. 9. Баричні залежності E_g в SbSI [3] при різних $T, \text{ K}$:
1 - 296,5; 2 - 273; 3 - 248; 4 - 237; 5 - 228.



Мал.10. Температурні залежності аномальної частини похідної $(\partial E_g / \partial T)_p$ в околі точки ФП в сегнетофазі SbSI [3] при $T, \text{ K}$:
1 - 291,39; 2 - 233,67; 3 - 177,24; 4-133,5.

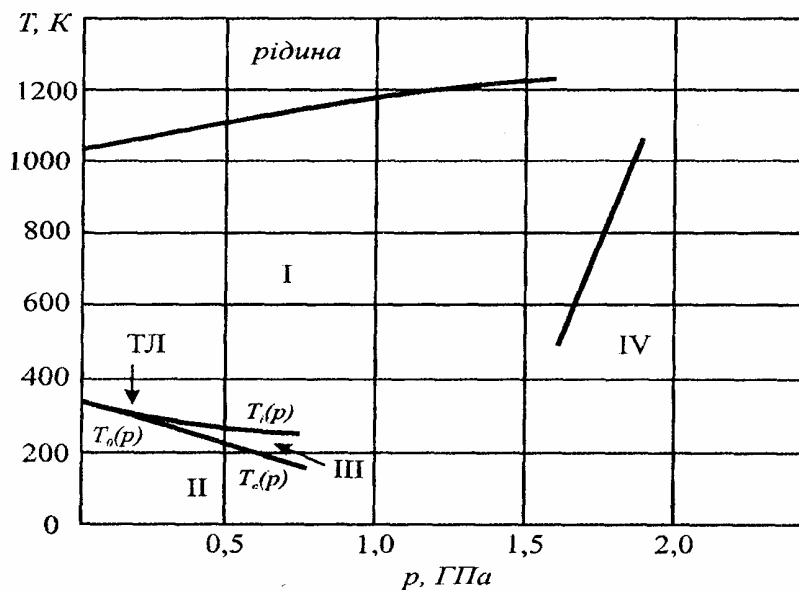
На основі ділатометричних досліджень фазового переходу в SbSI при високих тисках встановлено, що температурний гістерезис і стрибок довжини зразка Δl при наближенні до ТКТ зменшуються, а у самій ТКТ зникають. На мал.10 подана у подвійному логарифмічному масштабі аномальна частина похідної довжини по температурі $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p$ в сегнетофазі SbSI як

функція приведеної температури. Видно, що дана залежність в області ТКТ є лінійною, якій, у відповідності з формулою (1), відповідає критичний індекс $\alpha_{кр}=0,5$. Підтвердження факту існування ТКТ в SbSI знайдено в ряді робіт при дослідженні різних фізичних властивостей SbSI при високих тисках [9]. Вперше про цей факт було повідомлено в роботі [10]. Дослідження трикритичних явищ в сегнетоелектричних твердих розчинах (СЕТР) на основі SbSI показали, що ізоморфна заміна іонів $\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{SI}$, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{SI}$, $\text{SbSe}_x\text{S}_{1-x}\text{I}$ та $\text{SbSBr}_x\text{I}_{1-x}$ приводить до зсуву ТКТ в область малих тисків, а при певних значеннях $x=x_{ТКТ}$ вона має місце при атмосферному тиску. Значення $x_{ТКТ}$ для різних твердих розчинів є різним. Таким чином було встановлено, що ізоморфна заміна іонів в СЕТФ групи

$\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}\text{C}^{\text{VII}}$ приводить до ефектів, аналогічних спостережуваним в SbSI при високих тисках [11,12]. Цей факт являється важливим, так як дає можливість досліджувати трикритичні явища при атмосферному тиску.

Точка Ліфшиця та неспівмірна фаза в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Точка Ліфшиця (ТЛ) – потрійна точка, яка розділяє ФПІІ із високосиметричної в співмірну її низькосиметричну фазу від ФПІІ в неспівмірну (НС) фазу. Остання являється просторово модульованою структурою з періодом хвилі зміщень атомів, неспівмірним з періодом основної решітки. Наприклад, у твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})$, у яких при $x \geq 0,2$ і атмосферному тиску спостерігається точка Ліфшиця та неспівмірна фаза, цей період складає 12-16 постійних вихідної структури [13]. На мал.11 наведено p, T -діаграму, одержану із досліджень різних фізичних властивостей $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при високих тисках, включаючи ДТА. На діаграмі введені такі позначення: I-III - області параелектричної, сегнетоелектричної і неспівмірної фаз, відповідно. Фаза IV – невідома.



Мал. 11. p, T -діаграма $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [14].

Одновісний власний сегнетоелектрик тіогіподифосфату олова ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) належить до моноклінної сингонії $P_c - C_s^2$ (сегнетофаза) та $P_{2/c} - C_{2h}^5$ (парафаза). При фазовому переході другого роду ($T_c=339\text{ K}$) атоми олова зміщуються на $0,26\text{ \AA}$ в напрямку [101].

Із мал.11 видно, що із підвищенням тиску температура фазового переходу T_0 зменшується $\left(\frac{dT_0}{dp} = -226 \frac{\text{K}}{\text{ГПа}}\right)$. При $p=0,19\text{ ГПа}$ і $T=293\text{ K}$ реалізується ТЛ. Подальше підвищення тиску приводить до розщеплення лінії ФП на дві лінії: верхню $T_i(p)$ та нижню $T_c(p)$. Відповідні баричні коефіцієнти рівні: $\frac{dT_i}{dp} = -226 \frac{\text{K}}{\text{ГПа}}$,

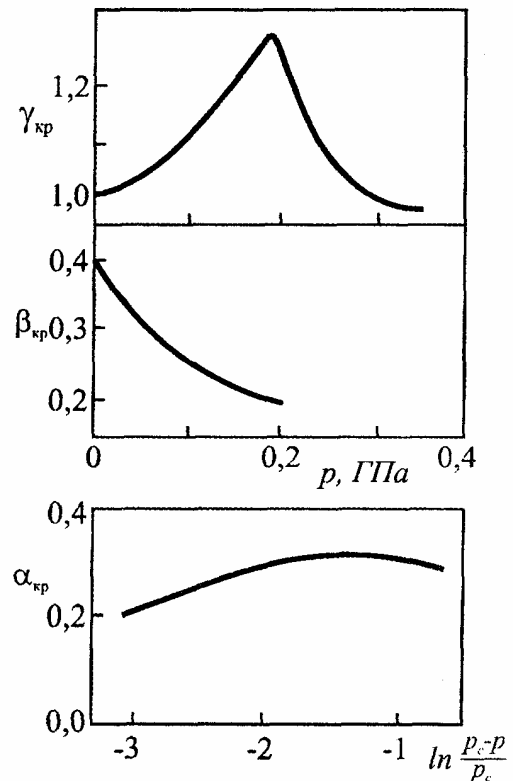
$\frac{dT_c}{dp} = -246 \frac{\text{K}}{\text{ГПа}}$. Між цими лініями знаходиться НС фаза.

Про наявність ТЛ та НС фази в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ свідчать експериментальні дослідження діелектричних, оптичних, електрофізичних та механічних властивостей [15]. Приведемо деякі із них. На мал.12 наведено баричні залежності критичних індексів γ , β , α , що характеризують поведінку діелектричної проникності, параметру порядку та об'ємної стисливості поблизу ТЛ. Їх величини складають: $\gamma_{кр} = 1,28 \pm 0,04$, $\beta_{кр} = 0,19 \pm 0,03$ та $\alpha_{кр} = 0,25 \pm 0,05$. Експериментальні значення критичних індексів є близькими до значень $\alpha_{кр} \approx 0,25$, $\gamma_{кр} \approx 1,4$, $\beta_{кр} \approx 0,19$, які теоретично одержані для ТЛ методом статистичного моделювання.

Неспівмірна фаза в сегнетоелектрику має деякі особливості через залежність періоду модуляції від температури. При зміні останньої форма хвилі зміщень в інтервалі температур ($T-T_c$) змінюється від синусоїдального профілю до прямокутного. Тому поблизу T_c неспівмірна структура стає подібною до періодичної доменної структури

співмірної сегнетоелектричної фази, період якої закономірно змінюється з температурою. Із наближенням до T_c зі сторони неспівмірної фази відстань між доменними стінками збільшується, і кристал в ідеальному випадку прямує до монодоменого стану. Як показали експериментальні дослідження, у більшості кристалів з неспівмірними фазами ця відстань є кінечною. Тому перехід неспівмірна-сегнетоелектрична фаза являється ФП близьким до ФПІІ.

Він, як показали електронно-мікроскопічні дослідження, не схожий на звичайний структурний ФП в сегнетоелектриках. Перехід, як слідує із вище згаданого, здійснюється в системі доменних границь в області НС фази, які при пониженні температури розходяться, а в самій точці ФП зникають.



Мал. 12. Барична поведінка критичних індексів $\gamma_{кр}$, $\beta_{кр}$, $\alpha_{кр}$ в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ поблизу ТЛ. p_c – тиск, що відповідає ФП.

При цьому переході діелектрична проникність ϵ має високе значення. В НС

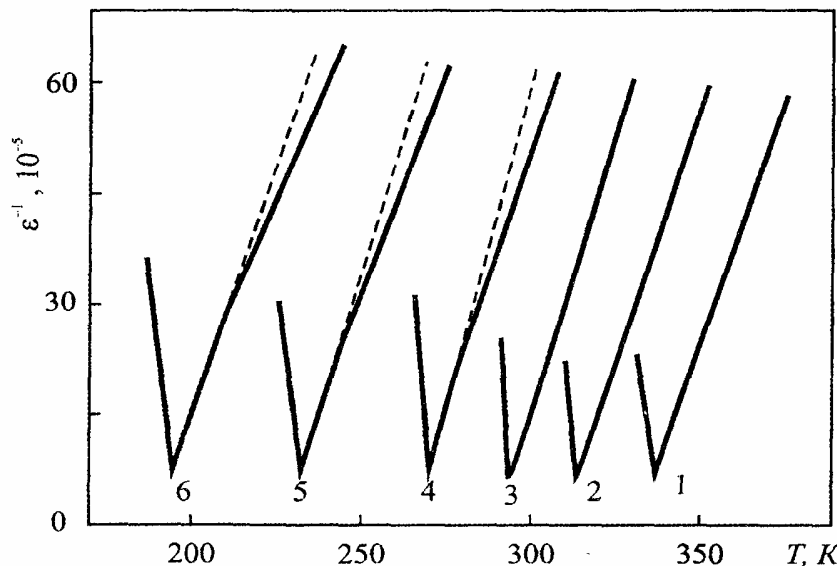
фазі поблизу T_c вона змінюється за законом Кюрі-Вейса

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{C_w}{T - T_c}, \quad (2)$$

де C_w - постійна Кюрі-Вейса, ε_∞ - значення діелектричної постійної далеко від точки переходу. При переході неспівмірна-параелектрична фаза величина ε являється кінечною і в залежності $\varepsilon^{-1}(T)$ має місце злом при $T=T_c$. На мал.13 представлені експериментальні залежності $\varepsilon^{-1}(T)$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при фіксованих тисках. Видно, що поблизу T_c і вище по температурі, включаючи область НС фази, виконується співвідношення (2). Зростання тиску приводить до зміщення залежностей $\varepsilon^{-1}(T)$ в область менших температур. При атмосферному тиску $C_w=0,75 \cdot 10^5$ К, а в ТЛ ($p=0,19$ ГПа) $C_w=0,67 \cdot 10^5$ К. Подальше зростання тиску приводить до збільшення величини C_w . Крім того, в залежностях $\varepsilon^{-1}(T)$ при T_c , як видно із мал.13 (криві 4-6), появляються аномалії у вигляді злomu, що характерно для сегнетоелектриків з НС фазами.

У неспівмірній фазі є нескінченний набір зміщень атомів, які можуть

закріплюватися на дефектах кристалеві гратки (пінінг-ефект). Із-за довільно розміщених дефектів заморожена хвиля зміщень виявляється спотвореною, але не жорстко закріпленою на них. Тому в неспівмірній фазі таких кристалів виникає багато метастабільних станів, які приводять до аномально великого термічного гістерезису (АТГ) різних фізичних властивостей. Дійсно, при встановленні рівноважного стану системи період модульованої структури, який залежить від температури, прямує до рівноважного його значення. Однак, внаслідок пінінг-ефекту має місце затримка в очікуваній зміні періоду, що приводить до АТГ. Експериментально АТГ проявляється в тому, що криві температурних залежностей $\varepsilon(T)$ при нагріванні і охолодженні не співпадають в області НС фази і деякому інтервалі температур поблизу T_c в сегнетоелектричній фазі. Описані аномалії $\varepsilon(T)$ спостерігались нами при дослідженні кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,04}\text{S}_{0,06})_6$, в яких під дією всебічного стиснення була індукована ТЛ та НС фаза [16].



Мал. 13. Температурні залежності ε^{-1} кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при різних тисках p , ГПа:

1 - 0,001; 2 - 0,1; 3 - 0,19; 4 - 0,3; 5 - 0,45; 6 - 0,6.

Надпровідність

Це властивість багатьох провідників стрибком зменшувати до нуля електричний опір при критичних температурах T_c , яка характерна для даної речовини. Згідно мікроскопічної теорії при переході в надпровідний стан два електрони з протилежними спінами, взаємодіючи з фононами кристалеві ґратки, утворюють зв'язану пару (куперівську пару), заряд якої $2e$. Енергія зв'язку електронів дуже мала $\sim 3,5kT$. Вона визначає щілину в енергетичному спектрі збуджень, тобто ту мінімальну енергію, яка необхідна для створення окремого збудження. Іншими словами, в результаті переходу в надпровідний стан має місце перебудова поверхні Фермі з виникненням енергетичної щілини, яка відділяє збуджений та незбуджений стани. Надпровідний стан є стійким (відсутній електричний опір), якщо енергія збурень, які виникають при взаємодії електронної системи з фононами, дефектами чи домішками кристалеві ґратки є меншою за енергетичну щілину. Як очевидно, для кожної речовини перехід у надпровідний стан залежить від її електронного спектру і характеру коливань кристалеві ґратки. Вище вже було показано, що енергетичний і фононний спектри залежать від міжатомних відстаней у кристалі, тому під впливом високого тиску можна змінювати T_c . Метод високих тисків дає можливість одержувати не тільки кількісні результати стосовно зміни надпровідних властивостей речовини, але і якісні, як, наприклад, відкриття нових надпровідних фаз.

У цезію при тисках $\sim 12-14$ ГПа виникає надпровідна фаза V (на мал.3 вона не приведена) з критичною температурою $T_c=1,5$ К. При $p=14$ ГПа - $T_c=1,3$ К). При зменшенні тиску до 7,5 ГПа надпровідність зберігалась в інтервалі температур $1,5 \div 1,65$ К. Церій (мал.4) при $p=5$ ГПа у фазі V теж стає надпровідником з $T_c \sim 1,7$ К. З підвищенням тиску T_c у Ce зменшується і при $p=10$ ГПа $T_c=1,3$ К. Германій при

$p=11,5$ ГПа (мал.5) у фазі II переходить в надпровідний стан при $T_c=5,3$ К. При підвищенні тиску до 14 ГПа температура переходу в надпровідний стан у Ge зменшується до $T_c=4,8$ К. При поліморфних перетвореннях, які супроводжуються збільшенням густини, має місце зростання T_c . В даний час відомо ще ряд речовин, крім уже згаданих, у яких під впливом тиску утворюються надпровідні фази. Це такі: Ba, Ga, Y, La, Ti, Si, Pb, Sn, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, U [2].

Металевий водень

При нормальних умовах водень - газ. При температурі $T=14$ К він переходить у тверду фазу і являється діелектриком. Його кристалева структура побудована за молекулярним типом. Двоатомні молекули слабо зв'язані між собою, однак всередині молекул атоми зв'язані значними ковалентними силами. Молекулярний кристал водню при низьких тисках являється енергетично більш вигідним, ніж атомарний, який побудований за металевим типом зв'язку. Як показують розрахунки, з підвищенням тиску різниця цих енергій зменшується і при певному його значенні перетворюється в нуль, тобто здійснюється перехід в металеву фазу. Стійка металева фаза водню, згідно теоретичних розрахунків, має місце при тисках більше 10^2 ГПа. Передбачається, що вона може бути збережена при атмосферному тиску в метастабільному стані при температурах, значно вищих за температуру плавлення молекулярного водню. Згідно передбачень теоретиків, металевий водень може бути високотемпературним надпровідником. Про одержання його були окремі повідомлення, але надійних результатів, як здається, ще не отримано.

Стішовит

Це щільна модифікація SiO_2 з густиною $4,35 \text{ г/см}^3$, яка на 62 %

перевищує густину кварцу [17]. Стішовит одержується із кварцу при тиску ≈ 10 ГПа і температурах $800\div 1700$ К. Синтез цієї модифікації кварцу має велике значення для в'яснення особливостей будови Землі. Густина стішовиту близька густині останнього шару, який знаходиться перед рідким ядром. Саме ядро в умовах температур $5\div 6\cdot 10^3$ К і тисків $3,0\div 3,5\cdot 10^2$ ГПа має властивість металевого скла з густиною ≈ 15 г/см³. Важливість одержання стішовиту, густина якого виявилась рівною густині кристалів неземного походження, знайдених у кратері Аризонського (США) метеориту, очевидна. Раніше вважалося, що існування густих порід в глибинах Землі обумовлено наявністю там важких елементів. Синтез стішовиту свідчить про те, що в глибинах Землі при відповідних тисках і температурах можуть бути присутні і кремнекисневі сполуки нових форм. Цей факт дозволяє по-новому дивитись на будову внутрішніх шарів Землі.

Заключення

Метод високих тисків являється одним із ключових методів сучасної фізики. За його допомогою, як слідує із огляду, можна вирішувати складні, в той же час актуальні завдання сучасної науки і техніки. Фазова p, T -діаграма речовини являється ніби її паспортом. На ній встановлені нові можливі структури речовини, які виникають при зміні зовнішніх параметрів (T, p) та особливості їх фізичних властивостей. Знання фазових діаграм являється дуже важливим, так як дає можливість наблизитись до розв'язання головного завдання матеріалознавчої та фізичної науки, а

саме, направленою синтезу речовини певного хімічного складу, структури та фізико-хімічних властивостей. Важливо при цьому відмітити, що при високих тисках часто спостерігаються такі явища, які при звичайних умовах реалізувати важко або неможливо. Прикладом може служити синтез при високих тисках і температурах надтвердого кубічного нітриду бора (NB), який не існує в нормальних умовах. Він, за деякими параметрами, навіть кращий за алмаз. Алмаз – теж дитя високих тисків (фаза високого тиску), його існування при нормальних умовах пов'язане із нескінчено великим часом зворотнього перетворення алмазу в графіт.

Метод високих тисків також відіграє важливу роль в експериментах по підтвердженню теоретичних положень або висновків про ті чи інші фізичні явища. Прикладом можуть служити трикритичні явища на p, T -діаграмах твердого тіла, які передбачив Ландау. Експериментальне підтвердження їх існуванню було знайдено при дослідженні кристалів SbSI при високих тисках. Другим прикладом може служити критична точка на p, T -діаграмі Се, у якій має місце перехід “тверде тіло - тверде тіло”, минуючи лінію фазової рівноваги, подібно до критичної точки в рідині і т.д. В даний час дослідження в області фізики високих тисків ідуть в двох основних напрямках: перший - це фундаментальні дослідження структури, фізичних властивостей та фазових перетворень в різних речовинах, включаючи побудову теоретичних моделей спостережуваних явищ, другий напрямок пов'язаний із синтезом нових надтвердих матеріалів та дослідженням їх властивостей.

1. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоких давлениях. М., Наука, (1979) 192 с.
2. Попова С.В. Бенделиани Н.А. Высокие давления. М., Наука, (1974) 168 с.

3. Курдюмов А.В., Дегтярева В.Ф., Понятовский Е.Г. и др. Под ред. Пилянкевича А.Н. Влияние высоких давлений на структуру и свойства вещества. (1987) 232 с.

4. Брандт Н.Б., Ицкевич Е.С., Минина Н.Я. УФН, т.104, в.3, (1971) 359-488 с.
5. Ицкевич Е.С., Вороновский А.Н. Письма в ЖЭТФ, 4, 226, (1966).
6. Ицкевич Е.С., Фишер Л.М. Письма в ЖЭТФ, 6, 748, (1967).
7. Понятовский Е.Г. ДАН СССР, т.120, (1958) 1021 с.
8. Davis B.L., Adams L.H. J. Phys. Chem. Solids, v.25, (1964) 379 p.
9. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа $A^V B^{VI} C^{VII}$. М., Наука, (1982) 228 с.
10. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Письма в ЖЭТФ, т.8, в.10, (1968) 533-556 с.
11. Gerzanich E.I., Fridkin V.B. Ferroelectrics, v.31, №3/4, 127-138 p.
12. Gerzanich E.I., Liakhovitskaja V.A., Fridkin V.B., Popovkin B.A. Current Topics in Materials Science, v.10, ch.2 ed. by E.Kaldis, (1982) 55-190 p.
13. Парсамян Т.К., Хасанов С.С., Шехтман В.Ш. и др. ФТТ, т.27, в.11, (1985) 3327-3331 с.
14. Tjagur Yu.П., Jun J. High Pressure Science and Technology. Warsaw, Poland, Sept 11-15, (1995) 469-471 p.
15. Герзанич О.І., Сливка О.Г., Гуранич П.П., Шуста В.С., Кедюлич В.М., Лукач П.М. Науковий вісник УжНУ. Сер. фіз., №6, (2002) 76-93 с.
16. Сливка О.Г., Герзанич О.І., Гуранич П.П., Шуста В.С., Кедюлич В.М. Укр. фіз. ж., т.42, №2, (1997) 211-215 с.
17. Стишов С.М., Попова С.В. Геохимия, №10, (1961) 837 с.

PHASE TRANSFORMATIONS IN SOLID STATES INDUCED BY HIGH PRESSURES

O.I. Gerzanich

Uzhgorod National University

32 Voloshin Str., 88000, Uzhgorod, Ukraine

The results of experimental investigations of phase transitions in some solid states at high pressures are represented. The influence of pressure on structure and separate physical properties of dielectrics, semiconductors, metals, ferroelectrics and minerals are surveyed. The important role of high pressure method for fundamental research and practice is shown.