Физика низких температур, 1995, т. 21, № 8, с. 856–860 УДК 536.7

Некоторые аспекты термодинамики метастабильной упорядоченной фазы

Э. А. Завадский, Б. Я. Сухаревский

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 6 октября 1994 г., после переработки 27 марта 1995 г.

Границы лабильности упорядоченной и разупорядоченной фаз при фазовых переходах I рода хорошо описываются на фазовых диаграммах T, X ($X = P$, H и др.) в рамках теории Ландау при $T > T_z$. При $T = T_z$ граница лабильности упорядоченной квазиравновесной фазы располагается вдоль этой линии. Высказаны соображения о том, что резкое изменение хода границы лабильности при $T = T_z$ обусловлено сильным кооперативным взаимодействием, формирующим упорядоченное состояние и определяющим сохранение достигнутой степени упорядочения при нагреве до температуры T_z. Это эквивалентно утверждению о независимости энтропии упорядоченной подсистемы от внешних параметров P, H при $T = T_z$.

Межі лабільності упорядкованої та разупорядкованої фаз, які існують при фазових переходах I роду, добре описуються на фазових діаграмах T, X ($X = P$, H та ін.) в рамках теорії Ландау при $T > T_z$. При $T = T_z$ межа лабільності упорядкованої квазірівноважної фази іде уздовж цієї лінії. Висловлено міркування про те, що різка зміна ходу межі лабільності при $T = T_z$ обумовлена сильною кооперативною взаємодією, яка формує упорядкований стан і визначає збереження досягнутого ступеня упорядкування при нагріванні до температури T_z. Це еквівалентно твердженню про незалежність ентропії упорядкованої підсистеми від зовнішніх параметрів P, H при $T = T_z$.

Экспериментальные исследования магнитных и структурных фазовых переходов I рода (ФП I), выполненные в последние 20 лет в широких интервалах температур, давлений и магнитных полей, позволили установить ряд интересных и важных особенностей, связанных с метастабильными состояниями, в частности индуцирование фазового перехода давлением, магнитным полем и примесными атомами [1–3].

Среди этих результатов наиболее впечатляющим, по нашему мнению, является практическое исчезновение при некоторой характерной для данного вещества температуре T_z зависимости границы лабильности метастабильной упорядоченной фазы ($T_+(X)$, $X = P$, H) от давления и магнитного поля.

В качестве примера приведем диаграмму фазовых состояний кристалла $Co(H_2O)_6 \cdot SiF_6$ [1] (рис. 1). Отмеченное явление реализуется в нем весьма четко. Кроме того, достаточно надежно известны структуры и симметрии симметричной и дисимметричной фаз, что позволяет использовать теорию Ландау для анализа ФП I.

Принято считать, что симметричная разупорядоченная фаза относится к пространственной группе $R\bar{3}$, а упорядоченная фаза — к $P2_1/c$ [4]. Между этими фазами нет подгрупповой связи. Однако детальный анализ движения (либраций) октаэдров $M(H_2O)_6$ и SiF_6 в гомологическом ряду фторсиликатов Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn [5] позволяет считать, что наличие плоскости симметрии в «легких» ($R\bar{3}m$) и ее отсутствие в «тяжелых» ($R\bar{3}$) фторсиликатах в существенной степени определяется динамическими эффектами: малое по сравнению с периодом либраций время жизни октаэдров в каждой из двух возможных ориентаций

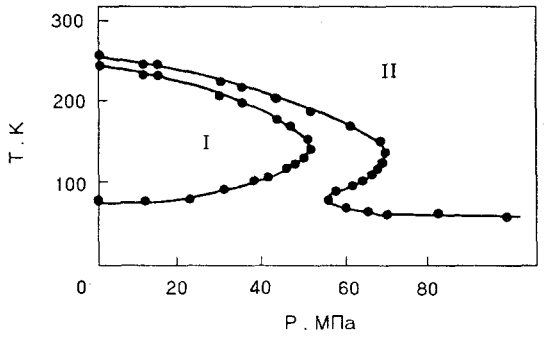

Рис. 1. Фазовая P, T-диаграмма кристаллических состояний $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$ [1]. I — упорядоченная фаза ($P\bar{1}$ или $P2_1/c$); II — неупорядоченная фаза ($R\bar{3}m$ или $R\bar{3}$).

© Э. А. Завадский, Б. Я. Сухаревский, 1995

для первых и большое — для вторых. Фторсиликат кобальта является пограничным в этом ряду и, возможно, его следует отнести к первой группе.

С другой стороны, пространственная группа $P2_1/c$ надежно установлена лишь для фторсиликата магния [6,7], а для упорядоченной фазы фторсиликата кобальта могут быть приведены доводы в пользу понижения ее симметрии до $P\bar{1}$, вероятно, связанного с небольшим отклонением оси b от нормали к плоскости a, c, как это установлено для изоструктурной фазы фторсиликата меди [8].

Таким образом, подгрупповая связь восстановлена: либо $R\bar{3}m \to P2_1/c$, либо $R\bar{3} \to P\bar{1}$. В обоих случаях при ФП имеет место мультипликация ячейки. При понижении порядка группы симметрии втрое это приводит к тому, что ФП из симметричной фазы описывается трехкомпонентным параметром порядка η_1, η_2, η_3. Инварианты, определяющие потенциал Ландау [9]:

$$\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2,\ \eta_1\eta_2\eta_3,\ \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4 \text{ и т. д.} \qquad (1)$$

Интересующему нас каналу упорядочения соответствует

$$\eta_1 = \eta,\ \eta_2 = \eta_3 = 0\,. \qquad (2)$$

В этом случае

$$\Delta\Phi = a\eta^2 + b\eta^4 + c\eta^6\,. \qquad (3)$$

Коэффициенты a и b являются функциями T и X:

$$a = \alpha\left[X - X_t + \gamma\left(T - T_t\right) + \delta\left(T - T_t\right)^2\right], \qquad (4)$$

$$b = \beta\left(T - T_t\right). \qquad (5)$$

Здесь X_t, T_t — координаты поликритической точки.

Сохранение квадратичного слагаемого в разложении a по $T - T_t$ обусловлено большим значением модуля этой величины, реализуемым в эксперименте, и подсказано видом экспериментальных диаграмм.

Из условий

$$\frac{\partial\Delta\Phi}{\partial\eta} = 0 \text{ и } \frac{\partial^2\Delta\Phi}{\partial\eta^2} \geq 0 \qquad (6)$$

получаем границы лабильности. Зависимость $T_-(X)$ удовлетворяет уравнению

$$a(T, X) = 0 \qquad (7)$$

и ограничивает область метастабильности разупорядоченной фазы. Зависимость $T_+(X)$ отвечает уравнению

$$b^2 - 3ac = 0 \qquad (8)$$

и определяет границу метастабильной упорядоченной фазы.

Равновесие фаз имеет место при $T = T_0(X)$, являющейся решением уравнения

$$b^2 - 4ac = 0\,. \qquad (9)$$

Эти линии имеют вид парабол

$$X - X_n^v = -(\delta - A_n)(T - T_n^v)^2, \qquad (10)$$

где $n = (-, 0, +)$, $A_- = 0$, $A_0 = \dfrac{\beta^2}{4\alpha c}$, $A_+ = \dfrac{\beta^2}{3\alpha c}$; T_n^v, X_n^v — координаты вершин парабол:

$$T_n^v = T_t - \frac{\gamma}{2(\delta - A_n)}, \qquad (11)$$

$$X_n^v = X_t + \frac{\gamma^2}{4(\delta - A_n)} = X_t + (\delta - A_n)(T_n^v - T_t)^2. \qquad (12)$$

В обсуждаемом примере ФП в $Co(H_2O)_6 \cdot SiF_6$ точка x_t, T_t может отвечать пересечению кривых (7), (8), (9) с линией ФП в фазу, упорядоченную по каналу $\eta_1 = \eta_2 = \pm\eta_3$. Этот ФП реализуется при упорядочении ян-теллеровских комплексов $Cu(H_2O)_6$ в $Cu(H_2O)_6 \cdot SiF_6$ [9].

При отсутствии инварианта третьего порядка, например в случае магнитного упорядочения, точка X_t, T_t может быть трикритической точкой, в которой линии ФП I смыкаются с линией ФП II.

Наконец, возможно отсутствие пересечения линий $a = 0$, $b^2 - 4ac = 0$ и $b^2 - 3ac = 0$ при конечных X и T. Выбрав $X = X_t$ таким образом, чтобы T_{tn} (ординаты точек пересечения этой прямой с линиями (7), (8) и (9)) были достаточно удалены от T_z, получим те же результаты, что и при наличии поликритической точки, но в формулах (11) и (12) вместо T_t фигурируют значения T_{tn} ($n = -$, 0, +). Теоретическая диаграмма фазовых состояний, схематически показанная на рис. 2, относится к случаю трикритической точки X_t, T_t.

Для сопоставления с экспериментальными диаграммами (например, рис. 1) достаточно использовать значения координат точки X_t, T_t (вдали от T_z можно пренебречь различием между значениями T_{tn}) и вершин двух парабол. Экспериментальные и расчетные кривые достаточно близки во всей области X, T, за исключением положения линии $T_+(X)$ при $T \leq T_z$. Отметим, что во многих веществах, в том числе во фторсиликате кобальта, ФП I на линии равновесия фаз не реализуется. Он происходит на границах лабильности. Причиной тако-

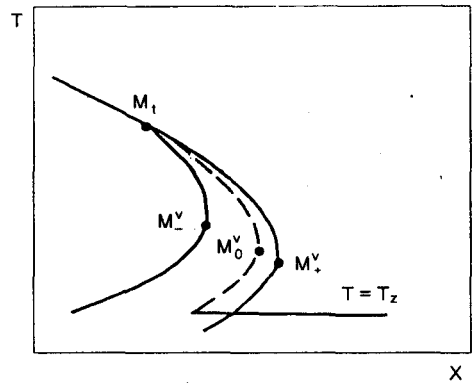

Рис. 2. Теоретическая диаграмма фазовых состояний. M_t — трикритическая точка, M_-^v, M_0^v и M_+^v — вершины парабол $a = 0$, $b^2 - 4ac = 0$ и $b^2 - 3ac = 0$ соответственно.

го поведения, по-видимому, является полная блокировка образования зародышей, обусловленная скачком объема при ФП I [10]. Возможны и другие, имеющие кинетическую природу, механизмы, выводящие ФП I на границу лабильности.

Между этими границами и ниже T_z расположена область метастабильных состояний. В ней сохраняется та фаза, из области стабильности которой произошел переход в область метастабильных состояний.

Резкое изменение хода границы лабильности упорядоченной фазы $T_+(X)$ при $T = T_z$ означает, что зависимости коэффициентов a и b потенциала (3) от T и X вблизи T_z существенно изменяются по сравнению с зависимостями (4), (5). На этой прямой условие $b^2 - 3ac = 0$ выполняется независимо от X.

Покажем, что такая ситуация реализуется при независимости разности энтропий разупорядоченного и упорядоченного состояний ΔS_+ от X на линии $T = T_z$.

Используя потенциал (3), находим

$$\Delta S_X = -\left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial T}\right)_X = -\bar{\eta}^2\left[\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_X + \bar{\eta}^2\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_X\right], \tag{13}$$

где $\bar{\eta}^2$ — равновесное значение η^2,

$$\bar{\eta}^2 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 3ac}}{3c}. \tag{14}$$

При температуре T_z и значении X, соответствующем пересечению параболы $b^2 - 3ac = 0$ с прямой $T = T_z$, справедливы зависимости (4) и (5). Используя эти соотношения, а также формулы (11) и (13), получаем

$$(\Delta S_+)_X = 2\alpha\,\bar{\eta}_+^2(\delta - A_+) \times$$

$$\times\left[T_+^v - T_z + \frac{A_+}{2(\delta - A_+)}\left(T_t - T_z\right)\right]. \tag{15}$$

Следовательно, если при $T = T_z$

$$\left(\frac{\partial \Delta S_X}{\partial X}\right)_{T_z} = 0 \tag{16}$$

в некоторой области X, то в этой области и

$$\left(\frac{\partial \bar{\eta}^2}{\partial X}\right)_{T_z} = 0. \tag{17}$$

Подставив в (17) равновесное значение $\bar{\eta}^2$ из (14), получим

$$\left(\partial\bar{\eta}^2/\partial X\right)_{T_z} = \frac{1}{3c} \times$$

$$\times\left[-\left(\frac{\partial b}{\partial X}\right)_{T_z} + \frac{2b\left(\partial b/\partial X\right)_{T_z} - 3c\left(\partial a/\partial X\right)_{T_z}}{2\sqrt{b^2 - 3ac}}\right] = 0. \tag{18}$$

Из (18) следует, что во всей области X, в которой выполняется условие (16),

$$\left(\frac{\partial a}{\partial X}\right)_{T_z} = 0;\quad \left(\frac{\partial b}{\partial X}\right)_{T_z} = 0. \tag{19}$$

Так, если (16) имеет место при $T = T_z$ на границе лабильности упорядоченной фазы, то, раскрыв неопределенность во втором слагаемом (18) при $b^2 - 3ac \to 0$, получим

$$\left(\partial\bar{\eta}_+^2/\partial X\right)_T = -(1/3c)\left(\partial b/\partial X\right)_T.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial b}{\partial X}\right)_{T_z} = \left(\frac{\partial a}{\partial X}\right)_{T_z} = \left(\frac{\partial(b^2 - 3ac)}{\partial X}\right)_{T_z} = 0,$$

так что при $T = T_z$ участок границы лабильности упорядоченной фазы параллелен оси X.

С другой стороны, наличие горизонтального участка границы лабильности упорядоченной фазы на диаграмме T, X означает, что на этом участке при конечной температуре T_z величина ΔS_+ не зависит от X.

Напомним, что метастабильное состояние упорядоченной фазы в эксперименте возникает в результате охлаждения образца при $X < X_-^v$ $(P < P_-^v)$

до пересечения с высокотемпературной ветвью границы области I (рис. 1,2). При дальнейшем охлаждении образца в пределах области I и ниже низкотемпературной ветви границы этой области степень упорядочения увеличивается и формируется метастабильное упорядоченное состояние. Это состояние в пренебрежении медленно идущими процессами релаксации упругих напряжений, блокирующих образование зародышей разупорядоченной фазы, является квазиравновесным. Следующий этап — повышение давления или магнитного поля до $X > X^{v}_{+}$ способствует усилению ответственной за упорядочение составляющей межчастичного взаимодействия (см., например, [11]).

При последующем повышении температуры разупорядочение на границе лабильности упорядоченной фазы происходит в результате преодоления сильного кооперативного взаимодействия, сформировавшего эту фазу. Например, при магнитном упорядочении это — кооперативное обменное взаимодействие J. Оно обеспечивает сохранение достигнутой максимально возможной степени упорядочения и независимость ΔS_{+} от X для магнитной подсистемы вплоть до отличной от нуля температуры $T_z < J$.

Для ФП I, связанных с другими подсистемами, существуют немагнитные аналоги величины J.

Возвращаясь к более наглядным системам с магнитным упорядочением, отметим, что сохранение максимально возможной степени упорядочения квазиравновесной ферромагнитной фазы при нагреве до $T = T_z$ означает сохранение намагниченности. Учет зависимости обменного взаимодействия от межатомного расстояния [11] наглядно иллюстрирует ослабление температурной зависимости намагниченности при ФП I. В идеальном ферромагнетике, в котором магнитное упорядочение происходит в форме фазового перехода второго рода, падение намагниченности на 2% должно наблюдаться при $0{,}4T_c$. Расчеты по модели [11] показывают, что в арсениде марганца такое падение должно происходить при $0{,}7T_c$. Это согласуется с «выполаживанием» границы лабильности при низких температурах, представленным на рис. 3 и 4 [12].

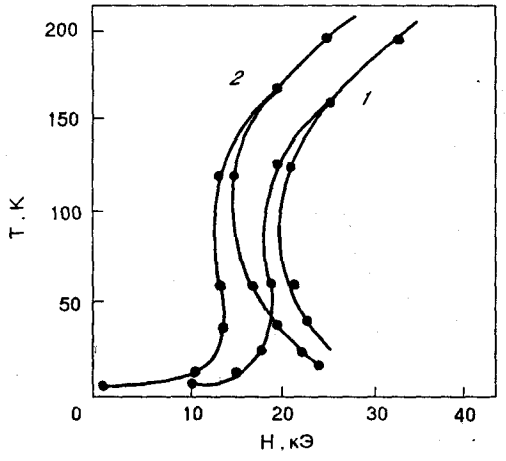

Рис. 3. Фазовая H, T-диаграмма $Mn_{0,97}Fe_{0,03}As$ [12] для различных давлений P, ГПа: 0,3 (*1*); 0,4 (*2*).

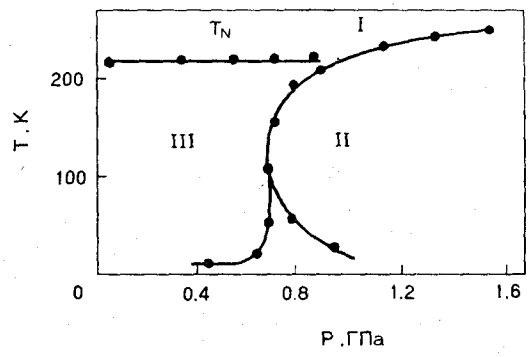

Рис. 4. Фазовая P, T-диаграмма $MnAs_{0,96}P_{0,04}$ [12]. I — парамагнитная фаза; II — ферромагнитная фаза; III — двойная спиральная структура. Все фазы имеют одинаковую кристаллическую структуру (типа MnP).

Еще один пример. На рис. 5 представлена диаграмма T, H фазовых состояний в кристалле $MnAs_{0,96}P_{0,04}$ [13]. Ее особенность заключается в том, что горизонтальный участок границы лабильности структурно упорядоченной фазы практически совпадает с температурой Нееля антиферромагнитного разупорядочения.

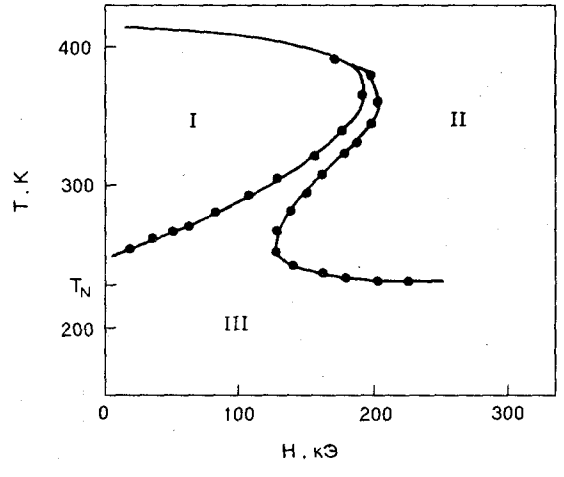

Рис. 5. Фазовая H, T-диаграмма $MnAs_{0,96}P_{0,04}$ [13]. I — парамагнитная фаза с кристаллической решеткой типа MnP. II — парамагнитная фаза с кристаллической решеткой типа NiAs. III — магнитоупорядоченная фаза. T_N — температура магнитного упорядочения.

Фазовые диаграммы, приведенные на рис. 3–5, относятся к сложным ситуациям, требующим при феноменологическом описании использования нескольких параметров порядка и соответствующего симметрийного анализа. Тем не менее все приведенные диаграммы имеют общую особенность, являющуюся предметом обсуждения в данной статье: линия $T_+(X)$ при приближении к некоторой конечной температуре T_z переходит в горизонтальный участок на плоскости T, X.

Мы полагаем, что это обусловлено общей причиной: в сформированной при ФП I метастабильной квазиразновесной упорядоченной фазе благодаря сильному кооперативному взаимодействию сохраняется достигнутая степень упорядочения при нагреве до температуры T_z, и на этой линии энтропия упорядочивающейся подсистемы не зависит от внешних параметров $X = P, H$.

Авторы благодарны В. Л. Коварскому за полезные советы при обсуждении данной статьи.

1. S. K. Asadov, E. A. Zavadskii, V. I. Kamenev, and B. M. Todris, *Physica* B102, 167 (1992).
2. Э. А. Завадский, В. И. Вальков, *Магнитные фазовые переходы*, Наукова думка, Киев (1980).
3. H. Fjellvag, A. Kjekshus, A. F. Andresen, and A. Zieba, *J.MMM* 61, 61 (1986).
4. S. Ray, A. Zolkin, and D. Templeton, *Acta Crystallogr.* B29, 2741 (1973).
5. С. К. Асадов, И. М. Витебский, Э. А. Завадский, В. И. Каменев, Б. М. Тодрис, К. В. Каменев. - *Препринт ДонФТИ-93-4* (1993).
6. S. Syoyama and K. Osaki, *Acta Crystallogr.* B28, N 8, 2626 (1975).
7. P. J. Jehanno and F. Varret, *Acta Crystallogr.* A31, N 7, 857 (1975).
8. F. A. Boiko, G. Yu. Bochkovaya, A. M. Bykov, and B. Ya. Sukharevskii, *Ferroelectrics*, 75, 431 (1987).
9. Б. Я. Сухаревский, Е. О. Цыбульский, Г. Е. Шаталова, И. М. Витебский, *Кристаллография*, 28, N 3, 494 (1983).
10. В. Г. Барьяхтар, И. М. Витебский, Д. А. Яблонский, *ФТТ* 19, 347 (1977).
11. C. P. Bean and D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* 126, 104 (1962).
12. И. Ф. Грибанов, Э. А. Завадский. *Препринт ДонФТИ-78-01* (1978).
13. A. Zieba, *Phys. Bull.*, 11, N 1116, 46 (1987).

Some aspects of the thermodynamics of a metastable ordered phase

E. A. Zavadskii and B. Ya. Sukharevskii

In the phase diagrams T, X ($X = P, H$, etc) the lability boundaries of ordered and disordered phases realized under the first order phase transitions are well described within the framework of Landau theory for $T > T_z$. At $T = T_z$ the lability boundary of an ordered quasi-equalibrium phase follows the above line. It is suggested that the drastic variation in the behavior of the lability boundary at $T = T_z$ is due to strong cooperative interaction that is responsible for the ordered state generation and its retention on heating up to T_z. This is consistent with the statement that the ordered subsustem entropy at $T = T_z$ is independent of extrinsic parameters P, H.