

ПСЕВДОКРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА НА КРИВОЙ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ

Е.Г.Понятовский¹⁾

Институт физики твердого тела РАН
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 15 июля 1997 г.

Обсуждается вопрос о возможности существования предела экстраполяции кривой плавления в метастабильную область. Анализ проведен на примере GaSb, для которого известны как стабильная, так и метастабильная фазовые $T - P$ -диаграммы. При экстраполяции к низким давлениям кривая плавления модификации высокого давления пересекает в точке k линию полной потери устойчивости металлической неупорядоченной фазы. Так как кривая плавления есть линия равновесия между двумя фазами, а одна из них в точке k перестает существовать из-за вырождения соответствующего ей минимума термодинамического потенциала, то кривая плавления оканчивается в точке k , и ее дальнейшая экстраполяция теряет физический смысл.

PACS: 05.70.Fh

За последние десятилетия опубликовано большое число работ, посвященных исследованию твердофазной аморфизации различных веществ в результате воздействия высоких давлений (см. обзоры [1,2]). При анализе причин перехода кристаллических фаз в аморфное состояние авторы иногда экстраполируют кривую плавления рассматриваемой фазы в область ее метастабильности, вплоть до низких температур, не обсуждая допустимость такой экстраполяции. Возможные особенности поведения термодинамических свойств метастабильных неупорядоченных (жидких и аморфных) и кристаллических фаз вдоль кривой плавления не учитываются. Считается вполне достаточным твердо установленное положение о том, что кривая плавления не может окончиться в критической точке типа жидкость - пар из-за различия в симметрии жидкой и кристаллической фаз. Ниже на примере соединения GaSb будет показано, что в некоторых случаях кривая плавления оканчивается в особой точке, и ее экстраполяция за пределы этой точки теряет физический смысл.

Для описания термодинамических свойств GaSb в неупорядоченном состоянии в [3] применена феноменологическая двухуровневая модель "псевдодвойных растворов". Эта модель формально аналогична двухуровневой модели, предложенной ранее для расчета $T - P$ -диаграммы изоморфного превращения в кристаллическом церию [4], с той разницей, что за компоненты раствора в ней принимаются не атомы в различных валентных состояниях, как в церию, а кластеры с различным ближним порядком. Внутренним параметром C в этой модели является объемная концентрация кластеров с более высокой энергией. Вещества, к которым применима указанная двухуровневая модель, имеют по крайней мере две кристаллические полиморфные модификации, сильно различающиеся по структуре, внутренней энергии и удельному объему, например Ge, Si, GaSb, InSb, H₂O. Для таких двухуровневых систем характерно существование, по крайней мере, двух неупорядоченных (жидких

¹⁾ e-mail: ponyatov@issp.ac.ru

или аморфных) фаз, отличающихся по координационным числам и объемам. Они имеют метастабильные фазовые $T - P$ -диаграммы для неупорядоченного состояния с линией фазового равновесия I-го рода, оканчивающейся в критической точке типа жидкость - пар, и линиями потери термодинамической устойчивости этих фаз. Координаты критической точки сильно меняются от системы к системе. Например, в случае воды критическая точка на кривой фазового равновесия "неупорядоченная фаза низкой плотности - неупорядоченная фаза высокой плотности" расположена при невысоком положительном значении давления ($\sim 150 - 200$ атм) и температуре порядка 230 К. Аномалии переохлажденной воды при атмосферном давлении являются за критическими аномалиями и хорошо описываются в рамках двухуровневой модели [5]. В случае полупроводниковых элементов Ge, Si [6] и соединений GaSb, InSb [3] подобная критическая точка расположена при отрицательных давлениях, то есть является виртуальной, а линии метастабильного равновесия неупорядоченных металлической и полупроводниковой фаз и линии потери их устойчивости пересекают ось температур при атмосферном давлении.

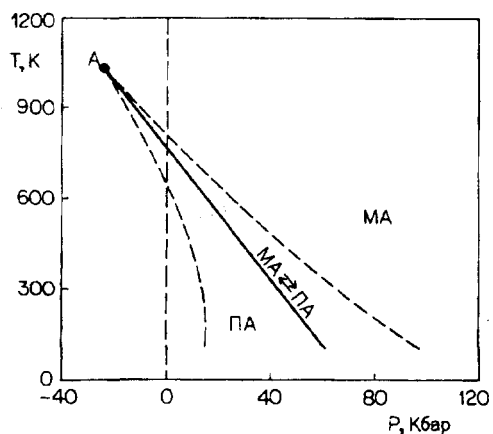


Рис.1. Метастабильная $T - P$ -диаграмма неупорядоченного (жидкого и аморфного) GaSb: А - критическая точка, сплошная кривая - линия фазового равновесия полупроводниковой (ПА) и металлической (МА) фаз, штриховая кривая - линии потери устойчивости фаз ПА (верхняя кривая) и МА (нижняя кривая)

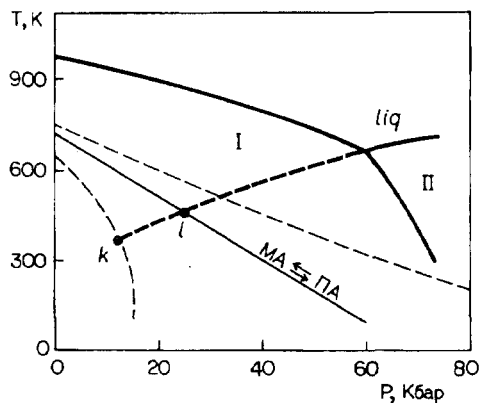


Рис.2. Стабильная и метастабильная $T - P$ -диаграмма GaSb: сплошные жирные линии - кривые фазовых равновесий между стабильными фазами I, II и liq; штриховая жирная линия - экстраполяция кривой плавления фазы II в область ее метастабильности; тонкие линии - метастабильная $T - P$ -диаграмма (см. рис.1); k - псевдокритическая точка

На рис.1 приведена метастабильная $T - P$ -диаграмма для GaSb в неупорядоченном состоянии, рассчитанная в [3]. Сплошной линией обозначена кривая равновесия между полупроводниковой (ПА) и металлической (МА) неупорядоченными фазами; верхняя штриховая линия - кривая потери устойчивости ПА-фазы при повышении температуры или давления, нижняя штриховая линия - кривая потери устойчивости МА-фазы при понижении температуры или давления, А - критическая точка типа жидкость - пар. На рис.2 экспериментальная стабильная $T - P$ -диаграмма GaSb с кривыми плавления и полиморфного превращения кристаллических фаз I и II (жирные сплошные линии) совмещена с рассчитанной метастабильной $T - P$ -диаграммой жидкого и

аморфного GaSb (тонкие линии). Жирной штриховой линией на рис.2 обозначена экстраполяция кривой плавления фазы II в область ее метастабильности. На рис.3 изображены кривые зависимости термодинамического потенциала G неупорядоченного GaSb от внутреннего параметра C в точках l и k (см. рис.2), являющихся точками пересечения экстраполированной кривой плавления с особыми линиями на метастабильной $T-P$ -диаграмме. Эти зависимости $G(C)$ рассчитаны по двухуровневой модели с использованием констант, приведенных в [3]. Для удобства восприятия кривые $G(C)$ произвольно расположены относительно оси ординат. Кривая l имеет два минимума с равными величинами термодинамического потенциала. Минимум $G(C)$ при малых значениях C соответствуют ПА, а при больших C - МА-фазе. Как видно из рис.2 и 3, в точке k минимум $G(C)$, соответствующий неупорядоченному металлическому состоянию, вырождается, и оно перестает быть фазой. Так как кривая плавления по определению есть кривая термодинамического равновесия между двумя фазами, в рассматриваемом случае кристаллической фазой II и неупорядоченной металлической фазой МА, а последняя левее точки k прекращает существование, то экстраполяция кривой плавления левее этой точки теряет физический смысл. Таким образом, кривая плавления фазы II оканчивается в точке k . Эта точка не является классической критической точкой типа жидкость - пар, ибо в ней теряет устойчивость только одна из фаз, а свойства обеих фаз не становятся идентичными. Поэтому ее следовало бы назвать псевдокритической точкой.

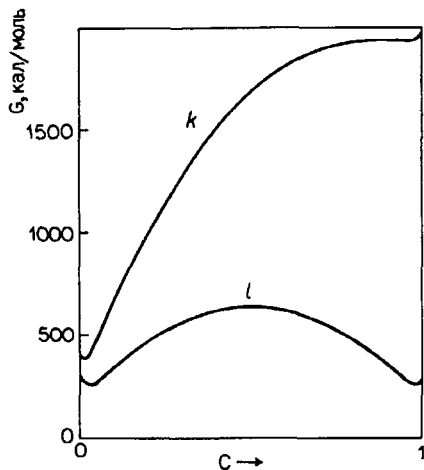


Рис.3. Кривые зависимости термодинамического потенциала GaSb в неупорядоченном состоянии от внутреннего параметра C в точках k и l (рис.2)

Автор приносит благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку проектов 96-02-18545 и 96-15-96806.

1. E.G.Ponyatovsky and O.I.Barkalov, *Mater. Sci. Rep.* **8**, 147 (1992).
2. S.M.Sharma and S.K.Sikka, *Progress Mat. Sci.* **40**, 1 (1996).
3. E.G.Ponyatovsky and T.A.Pozdnyakova, *J. Non. Cryst. Sol.* **188**, 153 (1995).
4. И.Л.Аптекарь, Е.Г.Понятовский, *ФММ* **25**, 777 (1968).
5. Е.Г.Понятовский, В.В.Синицын, Т.А.Позднякова, *Письма в ЖЭТФ* **60**, 352 (1994).
6. Л.И.Аптекарь, *ДАН СССР* **249**, 1099 (1979).