

О ПЕРЕХОДЕ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТОВ В СОСТОЯНИЕ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА

М. С. Вещунов

В рамках феноменологического подхода из общих симметричных соображений изучается характер фазового перехода в состояние суперинного проводника в веществах со структурой флюоритов. Построенный гамильтониан Ландау позволяет жестко ограничить возможности выбора микроскопических моделей для описания перехода, а также объяснить природу возникающих аномалий теплоемкости и коэффициента диффузии при переходе.

Кристаллы со структурой флюоритов (CaF_2 , PbF_2 , SrCl_2 и др.) являются простейшим примером систем, испытывающих превращение в состояние суперинного проводника [1-3]. Как было установлено в работе [4], это превращение в флюоритах сопровождается появлением аномалии (пика) в удельной теплоемкости вещества при температуре T^* на несколько сот градусов ниже температуры плавления T_m ($T^* \approx 0.8T_m$). Суперинный переход, довольно сильно «размытый» по температуре (ширина пика теплоемкости составляет величину порядка сотни градусов), происходит при появлении беспорядка в анионной подсистеме, обнаруженного в экспериментах по рассеянию нейтронов [5], и сопровождается ростом проводимости [6, 7] и коэффициента диффузии анионов [8, 9] в том же температурном интервале до величин, характерных для расплава.

Недавний анализ экспериментальных данных, полученных в современных методиках высокотемпературных измерений энтальпии вещества [10], подтвердил существование аномалии теплоемкости в окрестности температуры $\approx 2400^\circ\text{C}$ для тугоплавких оксидов UO_2 , ThO_2 , ожидаемой на основании эквивалентности их структуры со структурой флюоритов. Диффузия анионов при этих температурах возросла в UO_2 до величины еще большей, чем в флюоритах ($D \geq 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$) [11], а недавние эксперименты по рассеянию нейтронов при высоких температурах [12] однозначно указали на возникновение существенного беспорядка в расположении атомов кислорода в UO_2 (и ThO_2) выше 2400°C .

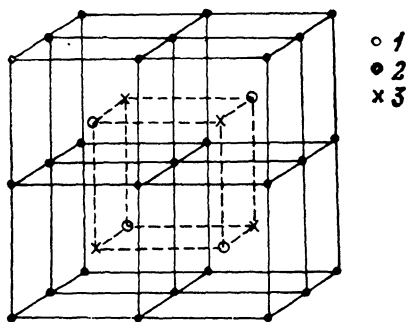
Для теоретического описания структурного перехода в состояние суперинного проводника, или твердого электролита, флюоритов был предложен ряд микроскопических моделей [13-17], которые были также обобщены и на случай оксидов (UO_2 , ThO_2 и др.) с той же структурой [18]. Эти модели типа решеточного газа, исследуемые в приближении среднего поля, описывают распределение дефектов Френкеля по двум подрешеткам с учетом их дальнего действия, а различаются между собой введением тех или иных членов (с разной степенью обоснованности), описывающих энергию взаимодействия или энтропию дефектов в функционале свободной энергии. При удачном подборе вводимых членов удается объяснить возникающую аномалию в теплоемкости, однако зачастую такая процедура носит искусственный характер (например, как в [6], где число возможных мест в подрешетках для дефектов выражается некоторой функцией от концентрации дефектов, включающей подгоночные параметры, и т. п.).

Микроскопический подход является, вообще говоря, достаточно эффективным при рассмотрении поведения системы в целом, т. е. для определения механизма возникающей структурной неустойчивости, оценки температуры перехода и концентрации дефектов, описания общего термодинамического поведения системы в относительно широком интервале температур. Однако хорошо известно, что для описания характера (или рода) фазового перехода и связанного с ним поведения теплоемкости и других характеристик вещества в окрестности этого перехода такое приближение обычно является неудовлетворительным и требует привлечения более точных методов, учитывающих корреляции в расположении ближайших атомов (типа квазихимического приближения и др.) [19]. В свою очередь, для ряда кристаллических систем и эти приближения зачастую оказываются недостаточными и требуют дальнейших уточнений (учета более далеких корреляций), а в условиях действующего кулоновского взаимодействия между заряженными ионами [17] и смещенных (относительно регулярных позиций) положений равновесия дефектов в кристаллах со структурой флюоритов [20, 21] такой микроскопический подход может встретить существенные трудности.

В такой ситуации может оказаться полезным более общее (феноменологическое) рассмотрение ситуации, позволяющее из общих симметричных соображений описать характер фазового перехода и объяснить природу возникающих аномалий. Построению такой феноменологической модели в рамках теории фазовых переходов Ландау, позволяющей определить из соображений симметрии природу наблюдаемого превращения и проклассифицировать его вид (или род), тем самым сужая возможности выбора микроскопических моделей, посвящена настоящая работа. При таком подходе удается объяснить с единых позиций и связать между собой аномальное поведение теплоемкости и коэффициента диффузии (или проводимости) при переходе.

1. Функционал Ландау

Для построения модели следует рассмотреть структуру флюоритов. Эти вещества при низких температурах имеют объемно центрированную кубическую кристаллическую решетку, в узлах которой находятся атомы неметаллов (анионов), а центры каждой второй ячейки заполнены атомами металлов (катионов) (см. рисунок).



Как указывалось выше, согласно измерениям по рассеянию нейтронов [6, 12], в результате изучаемого перехода атомы металла остаются в основном на своих местах, а анионы распределяются случайным образом по кристаллу, создавая довольно высокую степень беспорядка.

Структура флюоритов (AB_2C).

1 — атомы металла (катионы), А; 2 — атомы неметалла (анионы), В; 3 — канальные узлы, С.

Из рассмотрения рисунка легко определить, что симметрия упорядоченной структуры принадлежит к пространственной группе O_h^5 ($Fm\bar{3}m$), входящей в кристаллический класс симметрии куба O_h , т. е. решетка Браве указанной структуры является гранецентрированной, кубическая ячейка которой содержит 16 узлов и в 8 раз превышает по объему кубическую ячейку первоначальной ОЦК решетки. Такой же симметрией обладает функция $\varphi_1 = \cos \pi X \cdot \cos \pi Y \cdot \cos \pi Z$, которая вместе с функцией $\varphi_2 = \sin \pi X \cdot \sin \pi Y \cdot \sin \pi Z$ образует базис неприводимого представления пространственной группы ОЦК решетки (см., например, [22]), по которому

может быть разложена функцией плотности, описывающая симметрию системы $\rho = \sum_i \eta_i \varphi_i = \eta \sum_i \gamma_i \varphi_i$, $i = 1, 2$ (для удобства мы, как обычно, полагаем, что при преобразованиях группы симметрии преобразуются по тому же закону не функции φ_i , а коэффициенты η_i). Из функций φ_1 и φ_2 можно составить единственный инвариант второго порядка $(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)$, два инварианта четвертого порядка $(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)^2$ и $(\varphi_1^4 + \varphi_2^4)$ и ни одного инварианта третьего (и вообще нечетного) порядка. Поэтому разложение для свободной энергии F содержит лишь члены четного порядка

$$F = F_0 + A\eta^2 + B_1\eta^4 + B_2\eta^4(\gamma_1^4 + \gamma_2^4) + \dots, \quad (1)$$

где $\eta_1 = \eta\gamma_1$, $\eta_2 = \eta\gamma_2$, причем $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 = 1$.

При $B_2 < 0$ минимуму F как функции γ_1 и γ_2 соответствует $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = 0$, т. е. при $A < 0$ устойчивой является рассматриваемая структура, описываемая функцией плотности $\rho = \eta\varphi_1$.

Согласно теории Ландау, полное разупорядочение такой структуры в обеих подрешетках может происходить непрерывным образом как фазовый переход II рода в высокосимметричную фазу (без пространственной сверхструктуры) при изменении знака коэффициента A , однако в веществах со структурой флюоритов полного разупорядочения не наблюдают вплоть до температуры плавления T_m .

Для самосогласованного описания перехода в суперионное состояние в рамках теории Ландау следует расширить разложение (1), вводя новый параметр порядка ξ , следующим образом. Заметим, что в разложение периодической функции плотности ρ , описывающей симметрию системы, для полноты ряда Фурье следует добавить вторую гармонику функции φ_1 : $\varphi_0 = \cos 2\pi X \cdot \cos 2\pi Y \cdot \cos 2\pi Z$, которая осуществляет одномерное неприводимое представление группы ОЦК решетки, сохраняет точечную симметрию кристаллического класса O_h и относится к пространственной группе с более высокой трансляционной симметрией

$$\rho = \eta(\gamma_1\varphi_1 + \gamma_2\varphi_2) + \xi\varphi_0. \quad (2)$$

Третью гармонику φ_1 в разложение (2) можно не включать, поскольку вместе с соответствующей гармоникой функции φ_2 она осуществляет неприводимое представление, эквивалентное исходному (соответствующие волновые векторы отличаются на обратный вектор решетки), а четвертая гармоника является инвариантом и принимает одинаковые значения во всех узлах решетки. Все гармоники более высокого порядка совпадают в узлах решетки с первыми четырьмя, перечисленными выше, т. е. разложение (2) периодической функции ρ является полным.

Соответственно в функционал (1) следует включить дополнительные инварианты, составленные из величин ξ и η , так что разложение для свободной энергии принимает вид

$$F = F_0 + A\eta^2 + B_1\eta^4 + B_2\eta^4(\gamma_1^4 + \gamma_2^4) + \dots + \alpha\xi^2 + \beta\xi^4 + \dots \\ \dots + C_0\xi^2\eta^2 + C_1\xi\eta^2(\gamma_1^2 - \gamma_2^2) + C_2\xi\eta^2(\gamma_1\gamma_2) \dots, \quad (3)$$

где два последних члена связаны с инвариантностью комбинаций φ_0 ($\varphi_1^2 - \varphi_2^2$) и $(\varphi_0\varphi_1\varphi_2)$.

Переход в суперионное состояние, происходящий при разупорядочении анионов по двум подрешеткам, естественно связать с параметром порядка ξ . В окрестности этого перехода, удаленного по температуре от перехода по параметру η , мы можем считать величины η , γ_1 и γ_2 фиксированными, так что функционал (3) сводится к виду

$$F = F'_0 + \alpha'\xi^2 + \beta\xi^4 - h\xi + \dots, \quad (4)$$

где $\alpha' = \alpha + c\eta^2$, $h = -C_1\eta^2(\gamma_1^2 - \gamma_2^2) - C_2\eta^2\gamma_1\gamma_2$.

Физический смысл параметра h может быть легко понят, если вспомнить, что при переходе в суперионное состояние катионы сохраняют прак-

тически неизменное положение. Такое предположение является обычным при построении микроскопических моделей [13-16] и, как уже указывалось выше, неплохо согласуется с экспериментальными наблюдениями. В этой ситуации можно говорить лишь о разупорядочении анионов, находящихся в кристаллическом поле H катионов, сохраняющем точечную симметрию и пространственную периодичность исходной структуры, и которое поэтому может быть разложено по тому же базису, что и функция ρ : $H = h_1(\gamma_1\varphi_1 + \gamma_2\varphi_2) + h\varphi_0$. При таком рассмотрении в качестве ρ следует выбирать функцию, описывающую симметрию распределения анионов во внешнем кристаллическом поле H . В результате возникают дополнительные инварианты, в том числе и билинейный по параметрам h и ξ член $h\xi$, приводящий в первом приближении по малому параметру h к разложению (4).

Функционал (4) имеет стандартный вид разложения Ландау при фазовом переходе во внешнем поле, который хорошо изучен (см., например, [22]). При изменении знака a' не происходит непрерывного фазового перехода II рода (существующего при $h=0$) и изменения симметрии системы, поскольку уже при сколь угодно слабом поле параметр порядка ξ отличен от нуля во всей области температур, так что исчезает дискретная точка фазового перехода и переход «размывается». В частности, вместо резкого скачка теплоемкости возникает аномалия, растянутая по температурному интервалу $\Delta T \simeq h^{1/3}\beta^{1/3}/a'$, где $a' = a'(T - T_c)$.

В самом деле, возвращаясь к рис. 1, характеризующему структуру типа AB_2C , легко видеть, что даже полное разупорядочение анионов по подрешеткам, при котором вакантные и занятые анионами узлы становятся эквивалентными (структура AB_3), не приводит к появлению новых элементов симметрии, и кристалл по-прежнему принадлежит к пространственной группе O_h^5 . Это означает, что при любой степени разупорядочения анионов по двум подрешеткам симметрия высокотемпературного состояния не повышается и совпадает с симметрией исходной структуры.

Другими словами, необычное поведение кристаллов со структурой флюоритов при переходе в суперионное состояние может быть связано с особенностью пространственной группы O_h^5 этих кристаллов, которая, с одной стороны, принадлежит к набору групп, допускающих непрерывный переход II рода в полностью разупорядоченное состояние (A_4) [22], а с другой стороны, является единственной среди этих групп (за исключением группы D_{17}^{17}), описывающей две различные структуры одновременно (AB_2C и AB_3) [19]. С этой точки зрения представляет интерес поиск похожего перехода, связанного с разупорядочением атомов одной из компонент сплава, в веществах со структурой D_{17}^{17} .

2. Микроскопические модели

Для численной оценки температурного интервала ширины пика теплоемкости $\Delta T \simeq h^{1/3}\beta^{1/3}/a$ и высоты пика при фазовом переходе, описываемом параметром порядка ξ , необходимо определить параметры α , β и h исходя из микроскопических моделей. Как указывалось выше, существует целый набор таких моделей, далеко не все из которых обладают требуемой симметрией функционала (4).

Обычно свободная энергия в указанных микроскопических моделях в рамках приближения среднего поля выбирается в виде [14-16]

$$G = G^0 + x\Delta G^f - x^2\Delta G^i - kT \ln W, \quad (5)$$

где x — концентрация дефектов Френкеля, G^0 описывает свободную энергию идеальной структуры, ΔG^f — энергию образования дефекта Френкеля, ΔG^i — энергию взаимодействия дефектов, а последний член описывает энтропийный вклад, учитывающий различные возможности распределения атомов кислорода по подрешеткам.

При таком подходе параметр порядка ξ , введенный выше, связан с концентрацией дефектов x линейным соотношением $x = (1 - \xi)/2$. Коэффициент при линейном по ξ члене в наших обозначениях принимает вид $1/2 (\Delta G^f - 2\Delta G^i)$ и может быть оценен численно (ср. с [16, 18]), а коэффициенты α и β могут быть получены из разложения энтропийного члена $kT \ln W$.

В рамках такого подхода ограничения, накладываемые развитыми в настоящей работе представлениями, относятся к выбору энтропийного члена, который должен быть четной функцией параметра ξ . Именно это условие не выполняется во многих моделях, в которых используется наиболее простое и естественное на первый взгляд представление [15, 16]

$$\ln W = -(q-x) \ln(q-x) - (m-x) \ln(m-x) - 2x \ln x + m \ln m + q \ln q,$$

где W — число способов расположить $n = xN$ вакансий по qN узлам подрешетки анионов и n атомов O по mN узлам подрешетки катионов (N — число анионов, а для величин q и m , в простейшей модели для которых $q = 2m = 1$, подбирается некоторая зависимость от x типа $m(x) = 1/2 - \alpha x$, $q(x) = 1 - \gamma x$, приводящая к появлению пика в теплоемкости). Требуемая симметрия для такого представления восстанавливается лишь в случае $q = m = 1/2$ (ср. с [13, 14]), однако возможность такого выбора малообоснованна. По-видимому, это означает неудовлетворительность описания перехода в рамках приближения среднего поля и необходимость привлечения более сложных приближений (типа квазихимического), учитывающих корреляции в расположении соседних атомов (ср., например, с [23]). При построении микроскопической модели, по-видимому, следует также учитывать существование для атомов анионов энергетически более выгодных вакантных мест, сдвинутых относительно узлов катионной подрешетки [20, 21, 24], и кулоновского дальнего действия между заряженными центрами, что существенно усложняет проблему учета корреляций в расположении атомов.

3. Коэффициент диффузии

Покажем, каким образом, исходя из установленного характера структурного перехода, в рамках развитого феноменологического подхода удастся объяснить аномальное возрастание при таком переходе коэффициента диффузии и связанной с ним проводимости анионов. При равном нулю поле h в функционале (4), когда фазовый переход не размыт и является фазовым переходом II рода, происходит скачкообразное увеличение коэффициента диффузии в высокотемпературной фазе. Для аналогичной ситуации в двумерных системах на это обстоятельство было обращено внимание в работе [25]. Все рассуждения без труда могут быть обобщены и на трехмерный случай.

Рассмотрим кривую непрерывного фазового перехода как функцию T от n . Вводя плотность $f(T, n, \eta)$ функционала свободной энергии, из соотношения $df = -s dT + \mu dn$ (s — энтропия единицы объема, μ — химический потенциал) для зависимости μ от n получаем $\mu = (\partial f / \partial n)_T$. При $h = 0$ в разложение Ландау (4) для f подставляем

$$\alpha'(n, T) = a(T - T_c(n)) = a_1(n - n_c(T)),$$

где $a_1 = a \partial T / \partial n_c$, производная берется вдоль кривой фазового перехода $T_c(n_c)$.

Условие минимума функционала $\partial f / \partial \xi = 0$ определяет значение параметра порядка $\xi^2 = a(n_c - n) / 2\beta$, откуда получаем зависимость $\mu(n)$

$$\mu = (\partial f / \partial n)_T = \mu_0 - (a_1 / 2\beta)(n - n_c). \quad (6)$$

Для коэффициента диффузии, используя (6), сразу получаем

$$D = b(\partial \mu / \partial n)_T = b[(\partial \mu_0 / \partial n)_T - a_1^2 / 2\beta] = D_0 - \Delta D, \quad (7)$$

где b — подвижность, D_0 — значение коэффициента диффузии в симметричной (высокотемпературной) фазе, ΔD — скачок коэффициента диффузии.

Таким образом, при фазовом переходе скачок испытывает термодинамическая часть $(\partial\mu/\partial n)$ коэффициента диффузии. При этом нельзя полностью исключать возможность резкого увеличения и кинетической части (b) коэффициента диффузии, хотя для этого не имеется специальных причин (ср. с [25]). Скачок ΔD легко связать со скачком ΔC теплоемкости при этом же переходе. Поскольку $\Delta C = a^2/2\beta = (a_1^2/2\beta)(\partial n_c/\partial T_c)^2$, то сразу получаем соотношение

$$\Delta D = b \cdot \Delta C \cdot (\partial T_c/\partial n_c)^2. \quad (8)$$

В случае крутого хода кривой фазового перехода $T_c(n_c)$ (т. е. $\partial T_c/\partial n_c \gg \gg 1$) скачок коэффициента диффузии может оказаться значительным.

Включение в разложение Ландау члена, учитывающего кристаллическое поле катионов, приводит к выражению (4). Учет влияния поля h на поведение коэффициента диффузии производится в полной аналогии с вычислениями для теплоемкости и приводит к размытию скачка и появлению аномалии в зависимости коэффициента диффузии от температуры $\Delta T \simeq \simeq h^{2/3}\beta^{1/3}/a$ или концентрации $\Delta n \simeq h^{2/3}\beta^{1/3}/a_1$.

Из соотношения Гиббса—Дюгема для двухкомпонентной системы

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

несложно получить термодинамическое соотношение

$$n_1 (\partial\mu_1/\partial n_1) n_2 + n_2 (\partial\mu_2/\partial n_2) n_1 = 0,$$

из которого сразу следует вывод о том, что в точке фазового перехода существует скачок коэффициента диффузии второго компонента

$$\Delta D_2 = (b_2/b_1) \cdot (\Delta D_1 n_1/n_2) \simeq (2b_2/b_1) \cdot \Delta D_1, \quad (9)$$

т. е. в высокотемпературной фазе веществ со структурой флюоритов должен возрастать и коэффициент диффузии катионов. Этот вывод соответствует прямым экспериментальным измерениям диффузии катионов в веществе CaF_2 [9], а также позволяет объяснить недавно наблюдаемое явление аномального увеличения ползучести вещества диоксида урана в окрестности температуры 2400 °С [26], очень важное с точки зрения технологии материалов.

Таким образом, в настоящей работе построена феноменологическая модель в рамках теории фазовых переходов Ландау, позволяющая определить из общих симметричных соображений природу наблюдаемого превращения. Показано, что переход в суперионное состояние в веществах со структурой флюоритов является «размытым» переходом II рода. Размытие фазового перехода происходит из-за существования кристаллического поля, создаваемого относительно неподвижными атомами катионов, в котором происходит разупорядочение атомов анионов, и приводит к аномальному поведению теплоемкости вещества и коэффициента диффузии атомов с ростом температуры. При этом резкое увеличение коэффициента диффузии при переходе удается связать с изменением теплоемкости, а коэффициент пропорциональности между ними оказывается экспериментально измеряемой величиной.

Построенный функционал Ландау, в разложении которого наряду с линейным, связанным с кристаллическим полем членом содержатся лишь четные по параметру порядка члены, накладывает довольно жесткие ограничения на выбор микроскопической модели для описания перехода и не согласуется с имеющимися к настоящему моменту исследованными в приближении среднего поля моделями типа решеточного газа.

В заключение автор благодарит В. Г. Вакса, Ю. Я. Гуревича, А. П. Леванюка, В. Л. Покровского, Ю. И. Харкаца, Е. В. Чулкова за полезные обсуждения результатов работы и ценные замечания.

Список литературы

- [1] The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids, ed. by L. Eyring and M. O'Keefe. Amsterdam, 1970.
- [2] Fast Ions Transport in Solids, ed. by W. vanGool, Amsterdam, 1973.
- [3] Гуревич Ю. Я., Харкав Ю. И. // УФН. 1982. Т. 136. С. 693.
- [4] Dworkin A. S., Bredig M. A. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1277.
- [5] Dickens M. H., Hayes W., Smith C., Hutchings M. T. // J. Phys. C. 1982. V. 15. P. 4043.
- [6] Matzke H. // J. Mater. Sci. 1970. V. 5. P. 831.
- [7] Beniere M., Chemla M., Beniere F. // J. Phys. Chem. Sol. 1979. V. 40. P. 729.
- [8] Carr V. M., Chadwick A. V., Saghafian R. // J. Phys. C. 1978. V. 11. P. 1637.
- [9] Glasser-Leme D., Matzke H. // Sol. St. Chem. 1982. V. 3. P. 201.
- [10] Ralph J., Hyland G. J. // J. Nucl. Mater. 1985. V. 132. P. 76.
- [11] Matzke H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1987. V. 83. P. 1121.
- [12] Hutchings M. T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1987. V. 83. P. 1253.
- [13] Rice M. J., Strassler S., Toombs G. A. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 596.
- [14] Huberman B. A. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 1000.
- [15] Welch D. O., Dienes G. J. // J. Phys. Chem. Sol. 1977. V. 38. P. 311.
- [16] Oberschmidt J. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 5038.
- [17] March N. H., Richardson D. D., Tosi M. P. // Sol. St. Comm. V. 35. P. 903.
- [18] Tam S. W., Fink J. K., Leibowitz L. // J. Nucl. Mater. 1985. V. 130. P. 199.
- [19] Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958.
- [20] Derrington, Lindner, O'Keefe M. // J. Sol. St. Chem. 1975. V. 15. P. 171.
- [21] Hutchings M. T., Classen K., Dickens M. H., Hayes W., Kjens J. K., Schnabel P. C., Smith C. // J. Phys. C. 1984. V. 17. P. 3903.
- [22] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
- [23] Hibma J. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 5797.
- [24] Catlow C. R. A., Comins J. D., Germano F. A., Harley R. T., Hayes W. // J. Phys. C. 1978. V. 11. P. 3197.
- [25] Большов Л. А., Вещунов М. С. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 2039.
- [26] Leibowitz L., Fink J. K., Slagle O. D. // J. Nucl. Mater. 1983. V. 116. P. 324.

ИБРАЭ АН СССР

Поступило в Редакцию
19 октября 1990 г.