

УДК 532.61, 536.763, 536.764

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ, ОБМЕНИВАЮЩИХСЯ ЧАСТИЦАМИ С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

Э. Л. Нагаев

Рассмотрены фазовые переходы, специфичные для систем, обменивающихся частицами (атомами, электронами) с окружающей средой: переход с изменением химического состава массивного кристалла, структурные переходы, вызванные адсорбцией на поверхности малых частиц и тонких пленок. Исследовано также влияние обмена кристалла частицами с его окружением на фазовые переходы, происходящие и в отсутствие такого обмена (например, магнитный фазовый переход в сэндвиче, состоящем из ферромагнитного полупроводника и немагнитного металла). В обоих случаях открытость системы по частицам существенно влияет на характер перехода. Так, химический фазовый переход характеризуется аномально широким температурным интервалом сосуществования фаз. Обмен же электронами между магнетиком и его окружением в сэндвиче может превратить непрерывный магнитный переход в скачкообразный.

Цель этой работы — исследование термодинамически равновесных фазовых переходов в системах, которые могут обмениваться частицами (атомами или электронами) с окружающей их средой. Обмен с окружением может существенно влиять на свойства высокодисперсных сред и тонких пленок, а иногда и массивных тел, если время установления равновесия между ними и окружающей средой не слишком велико.

Естественно, в системах, открытых по частицам, становятся возможными такие фазовые переходы, которые не могут происходить в закрытых системах. Примером могут служить фазовые переходы с изменением химического состава кристалла. Подобные переходы уже наблюдались экспериментально: фазовый переход первого рода массивных образцов Mn_2O_3 в Mn_3O_4 при нагреве [1]. Параметром порядка, по которому происходит такой химической фазовый переход, является число атомов кислорода в кристалле.

Другим примером переходов, невозможных в закрытых системах, могут служить фазовые переходы, вызываемые процессами адсорбции или десорбции на поверхности кристалла. Так, изменение покрытия адатомами малых кристаллических образцов может привести к структурному фазовому переходу в них. Причина такого перехода — зависимость теплоты адсорбции от типа структуры. Адсорбция стремится стабилизировать ту структуру, при которой теплота максимальна. Эта структура может быть иной, чем равновесная структура образца с чистой поверхностью. Однако при подъеме температуры происходит десорбция атомов и потому влияние адатомов на структуру падает. Соответственно при подъеме температуры может произойти фазовый переход с заменой аномальной структуры на структуру, нормальную для чистой поверхности.

Вместе с тем открытость системы может существенно влиять на фазовые переходы, происходящие и тогда, когда система замкнута. Примером является влияние адатомов на структурный переход, происходящий в образце с чистой поверхностью. Другой пример — магнитный фазовый переход в композитах, состоящих из ферромагнитных полупроводников и немагнитных металлов, или же в сэндвичах из этих материалов. Из-за контактной разности потенциалов электроны проводимости переходят из металла

в полупроводник и способствуют установлению ферромагнитного порядка, осуществляя косвенный обмен между магнитными атомами полупроводника. С другой стороны, концентрация электронов в полупроводнике сильно зависит от намагниченности: она тем выше, чем выше этот параметр порядка. Причина зависимости числа электронов от намагниченности состоит в том, что от нее зависит положение уровня Ферми в полупроводнике, а следовательно, и контактная разность потенциалов между металлом и полупроводником [2], которой определяется число электронов, перешедших из металла в полупроводник.

Естественно, специфика фазовых переходов в открытых системах наиболее сильно проявляется в тех из них, которые в закрытых системах невозможны. Так, в случае химического фазового перехода оказывается возможным сосуществование различных кристаллических фаз от $T=0$ до нескольких сотен градусов Кельвина. При подъеме температуры от $T=0$ количество новой фазы экспоненциально растет с температурой. Насколько автору известно, в закрытых системах термодинамически равновесное сосуществование кристаллических фаз при $T \rightarrow 0$ невозможно. Они могут сосуществовать только в узких температурных интервалах, и температурная зависимость количества новой фазы гораздо слабее.

Если фазовый переход возможен и в закрытой системе, то влияние открытости системы может проявляться в изменении типа фазового перехода: из непрерывного он может стать скачкообразным. В закрытых системах такое изменение типа фазового перехода вызывается взаимодействием критического параметра порядка с каким-то некритическим параметром порядка. Именно такой оказывается ситуация в композитах ферромагнитный полупроводник—немагнитный металл: магнитный фазовый переход в них может стать первого рода. В принципе (хотя этот вопрос скорее терминологический) концентрацию электронов в таких системах можно было бы считать дополнительным некритическим параметром порядка. Открытость системы явным образом проявлялась бы тогда в том, что коэффициенты неполного термодинамического потенциала Ландау зависели бы не только от свойств уподобляющейся магнитной системы, но и от свойств ее немагнитного окружения.

Ранее было известно, что магнитный фазовый переход может стать скачкообразным в магнетиках с сильной зависимостью обменного интеграла от межатомного расстояния и в магнетиках с сильным обменом высших степеней по спину. Таким образом, здесь указана новая физическая ситуация, в которой возможен такой эффект.

С экспериментальной точки зрения исследование специфики фазовых переходов в открытых системах можно провести, меняя свойства среды, окружающей упорядочивающуюся систему. Тогда должны меняться и точка перехода, и, возможно, его тип.

1. Х и м и ч е с к и й ф а з о в ы й п е р е х о д

Обсудим модель, в которой роль параметра порядка играет само число частиц. Оно соответствует химическому фазовому переходу, экспериментально наблюдаемому в [1]. Будем считать, что окисел металла M может иметь две стабильные формы: n с формулой MO_n и m с формулой MO_m ($n > m$). Нарушение стехиометрии этих составов из-за обмена кристалла кислородом с окружающей его газовой фазой считается пренебрежимо малым (в принципе числа дефектов в кристалле находятся из условия равенства химпотенциала кислорода в кристалле и газе, но при сделанном выше допущении это равенство при проведении расчета не понадобится).

При фазовом переходе в кристалле $MO_n \rightarrow MO_m$, соответствующем его восстановлению, кислород, выделившийся из кристалла, повышает давление газа. Частичная компенсация потерь энергии из-за восстановления MO_n происходит благодаря объединению выделившихся атомов кислорода в молекулы O_2 . Основной же причиной фазового перехода является повышение энтропии кислорода при переходе его в газ. Таким образом, кри-

сталл и газ представляют собой термодинамически единую систему, в которой пространственно разделены части, являющиеся резервуарами энергии и энтропии. Если суммарный объем кристалла и газа фиксирован, то равновесное состояние этой системы должно находиться из условия минимума ее полной свободной энергии F , складывающейся из свободных энергий кристалла F_c и газа F_g

$$F = F_c + F_g, \quad (1)$$

$$F_c = N_n (\lambda_n - T\sigma_n) + N_m (\lambda_m - T\sigma_m), \quad N = N_n + N_m,$$

$$F_g = -N_g \{E_M + T \ln V_g/vN_g\},$$

$$v^{-1} = \frac{2J}{\hbar^2} \left(\frac{M}{2\pi} \right)^{3/2} (2s+1), \quad N_g = kN_m + N_0, \quad k = (n-m)/2.$$

Здесь N_n, N_m — числа атомов металла в фазах n и m ; N — полное их число; N_g — число молекул в газе, которое изменяется от N_0 до $N_0 + kN$ при переходе кристалла из окисленной фазы n в восстановленную фазу m . Символами λ_n, λ_m и σ_n, σ_m обозначены энергии кристалла и энтропии в расчете на атом в фазах n и m . В высокотемпературном приближении

$$\sigma_i = C_i \ln \omega_i/T \quad (i = n, m), \quad (2)$$

где ω_i — характерная частота кристалла, $C_i \sim 1$ [3].

Выражение для F_g тоже взято из [3]; V_g — объем, занимаемый газовой фазой. Если пренебречь изменением объема кристалла при фазовом переходе, то можно не учитывать и изменения V_g . Исползованное в F_g высокотемпературное приближение для собственных вращений молекулы оправдывается тем, что ее момент инерции J не очень мал ($\hbar^2/J = 2$ К для O_2). Далее, s — спин молекулы, равный единице для O_2 ; M — масса молекулы, равная $3 \cdot 10^{-23}$ г для O_2 ; E_M — энергия связи молекулы.

Минимизируя свободную энергию (1) по N_n , получаем уравнение, связывающее число молекул в газе с температурой

$$T = D \left\{ \ln \frac{W}{N} + \left[C_m \ln \frac{\omega_m}{T} - C_n \ln \frac{\omega_n}{T} \right] - k \right\}^{-1} \approx$$

$$\approx D \left\{ \ln \frac{W}{N} \right\}^{-1}, \quad (3)$$

$$D = \lambda_m - \lambda_n - kE_M, \quad W = V/v.$$

Приближенное равенство (3) есть следствие того, что энтропия газа в расчете на атом велика по сравнению с энтропией кристалла. Действительно, используя приведенные выше численные значения параметров для O_2 , получаем, что при $T \sim 300$ К величина v имеет порядок 10^{-29} см⁻³. Поэтому при давлении кислорода ~ 1 атм первый член в фигурных скобках в первом из равенств (3) составляет несколько десятков, в то время как остальные не превышают единицы.

Полагая в (3) N_g равным N_0 или $N_0 + kN$, получаем нижнюю границу T_n или верхнюю границу T_m интервала температур, внутри которого стабильна смесь фаз n и m . Очевидно, разность D энергий этих фаз имеет порядок 1 эВ. Поэтому в соответствии с приведенной выше оценкой энтропии газа температура T_m , при которой становится стабильной восстановленная фаза, составляет сотни К, что согласуется с экспериментом [1].

Ширина интервала температур, в котором обе кристаллические фазы сосуществуют, зависит от давления кислорода в низкотемпературной фазе n . Если оно равно нулю и свободный кислород появляется лишь в результате разложения кристалла, то и T_n равна нулю, т. е. начиная с самых низких температур кристалл находится в двухфазном состоянии. (В принципе при очень низких температурах возможна конденсация выделившегося кислорода в жидкость, но это еще более понизит свободную энергию системы по сравнению с (1) и, следовательно, стабилизирует смесь фаз n и m). Если же, наоборот, исходная концентрация кислорода велика

$N_0 \gg kN$, то относительная ширина интервала сосуществования фаз n и m равна $(kN/N_0)(T_n/D)$, т. е. мала сразу по двум параметрам.

Количество новой фазы, образовавшейся после подъема температуры выше T_n , согласно (3), равно

$$N_m = W [\exp(-D/T) - \exp(-D/T_n)]. \quad (4)$$

Таким образом, при $N_0 \ll kN$ количество новой фазы экспоненциально растет с ростом температуры. В противоположном пределе количество новой фазы в интервале $[T_n, T_m]$ растет пропорционально $T - T_n$.

Было бы желательно продолжить экспериментальные исследования [1], чтобы проверить полученные выше теоретические результаты. Особенно было бы интересно, если бы удалось подтвердить возможность сосуществования фаз в аномально широком температурном интервале, простирающемся до самых низких температур.

2. Намагниченность при контактном легировании

В этом разделе будет обсуждена ситуация, когда концентрация электронов проводимости в вырожденном ферромагнитном полупроводнике зависит от намагниченности. Считается, что полупроводник имеет форму плоскопараллельной пластины, по обеим сторонам от которой находятся толстые пластины немагнитного металла, из которого электроны переходят в полупроводник. Толщина пластины L не превышает удвоенный радиус экранирования в полупроводнике, т. е. реально $L \leq 100 \text{ \AA}$. Тогда электроны проводимости, перешедшие из металла в полупроводник, можно считать распределенными по полупроводнику равномерно. Параметры системы предполагаются такими, что концентрация n электронов проводимости, появляющихся в полупроводнике в результате контактного легирования, составляет $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$, т. е. что полупроводник сильно вырожден. Тогда при $L = 100 \text{ \AA}$ произведение $k_F L$ (k_F — фермиевский импульс) превышает 10, и это дает возможность в нулевом приближении по $(k_F L)^{-1}$ считать электронный спектр в пленке тем же, что и в массивном образце [2]. (В невырожденном полупроводнике концентрация электронов проводимости слишком мала, чтобы заметно повлиять на фазовый переход).

Поскольку, по предположению, толщина пленки превышает существенно постоянную решетки, можно не учитывать неоднородность намагниченности образца, вызванную конечностью его размеров. Действительно, как известно из эксперимента, на практике уже ферромагнитные пленки толщиной в 3—4 постоянных решетки близки по своим свойствам к массивным образцам (см., например, [4], где указаны и предшествующие работы).

Вблизи точки Кюри T_c электрохимический потенциал электронов в вырожденном ферромагнитном полупроводнике как функция намагниченности M дается выражением [5]

$$\begin{aligned} \mu &\simeq E_0(M) + Gn^{2/3} + e\varphi, \\ G &= (\hbar^2/2m)(6\pi^2)^{2/3}, \quad E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(2)}M^2 + E_0^{(4)}M^4. \end{aligned} \quad (5)$$

Детальные выражения для величин $E_0^{(i)}$ приведены в [5]. Здесь лишь укажем, что $E_0^{(0)}$ дает положение дна зоны проводимости при T_c массивного образца, величина $E_0^{(2)}$ отрицательна и имеет порядок As (As/W)^{1/2}, а величина $E_0^{(4)}$ положительна и имеет порядок As (W/As)^{1/3}. Здесь A — интеграл s - f -обмена, s — величина спина магнитного атома, m — эффективная масса электрона в полупроводнике, $W \sim Ga^{-2}$ — ширина зоны проводимости, a — постоянная решетки. При написании (5) считались выполненными неравенства $As \ll W$ и $Gn^{2/3} < |E_0^{(2)}|s^2$.

Электростатический потенциал φ находится решением уравнения Пуассона в металле и полупроводнике с учетом постоянства электрохимического потенциала в сэндвиче

$$\varphi = \frac{2\pi n e L}{z} \exp \left\{ -z \left(|z| - \frac{L}{2} \right) \right\}, \quad |z| > \frac{L}{2}, \quad (6)$$

$$\varphi = \frac{4\pi n e}{\varepsilon} \left[\frac{L^2 - 4z^2}{8} + \frac{\varepsilon L}{2z} \right], \quad |z| < \frac{L}{2},$$

$$n = n_0 (1 + \alpha M^2 - \beta M^4), \quad n_0 = (K_L/G)^{3/2},$$

$$K_L = K - e\varphi(L), \quad K = \mu - E_0^{(0)},$$

$$\alpha = |E_0^{(2)}|/K_L, \quad \beta = E_0^{(4)}/K_L,$$

α^{-1} — радиус экранирования в металле, ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника. (Полупроводник занимает часть пространства $|z| < L/2$ по оси z).

Та часть свободной энергии F сэндвича, которая зависит от намагниченности, складывается из изменения E_K кинетической энергии электронов при их переходе из металла в полупроводник, кулоновской энергии E_Q и свободной энергии F_M подсистемы магнитных атомов

$$F = E_K + E_Q + F_M. \quad (7)$$

Выражения для первых двух из них получаются с использованием (5), (6) в предположении, что выполнено неравенство $e\varphi(L/2) \ll K$ (при рассматриваемых здесь значениях L оно, безусловно, выполняется)

$$E_K = V \int \frac{\partial E_0}{\partial M} n(M) dM = -V n_0 K \left[\alpha M^2 + \left(\frac{3\alpha^2}{4} - \beta \right) M^4 \right], \quad (8)$$

$$E_Q = (1/8\pi) \int_{-\infty}^{\infty} (\nabla\varphi)^2 dV = VQ \left[1 + \alpha M^2 + (\alpha^2 - 2\beta) M^4 \right], \quad (9)$$

$$Q = \frac{\pi n_0^2 e^2 L}{2} \left(\frac{1}{z} + \frac{2L}{3\varepsilon^3} \right).$$

Для F_M при $s \gg 1$ справедливо выражение (например, [5])

$$F_M = \frac{3N}{2} (T - T_c^0) \frac{M^2}{s^2} + \frac{9NT}{20} \frac{M^4}{s^4}. \quad (10)$$

Здесь V — объем магнитной пленки, N — число атомов в ней, T_c^0 — температура Кюри в отсутствие электронов проводимости.

Как следует из (7)–(10); сдвиг T_c из-за электронов проводимости дается выражением

$$\delta T_c = \frac{2}{3} |E_0^{(2)}| s^2 a^3 \left\{ (K/G)^{3/2} - 2Q/K \right\}. \quad (11)$$

Открытость системы проявляется в нем через посредство кулоновского члена Q , который входит в (11) благодаря зависимости заряда пленки от намагниченности. Из-за него T_c зависит не только от параметров упорядочивающейся системы, но и от параметров ее окружения (радиуса экранирования немагнитного металла). Необычно также и то, что эти параметры не магнитные, а электрические.

Как видно из (11), открытость системы приводит к понижению ее T_c по сравнению с замкнутой системой, где концентрация электронов фиксирована. Более того, открытость системы может привести даже к изменению типа фазового перехода. Это становится очевидным из анализа коэффициента перед M^4 в (7)–(10). Рассмотрим ситуацию, когда доминирующий вклад в него дает E_K . Из-за открытости системы в нем появляется член $\sim \alpha^2$, уменьшающий его, а потому делающий фазовый переход более резким. При достаточно малых K , когда электронная концентрация особенно чувствительна к намагниченности, этот коэффициент может стать отрицательным, т. е. переход будет первого рода. В соответствии с приведенными выше оценками величин $E_0^{(4)}$ для этого во всяком случае необхо-

димо, чтобы $K \leq A^2 s^2 / W$, что, согласно (6), при $As = 0.5$ эВ, $As/W = 0.1$ соответствует концентрациям 10^{20} см⁻³.

Отметим, что в открытой системе в точке перехода концентрация носителей тока обнаруживает особенности того же типа, что и M^2 . Это может привести к соответствующим особенностям электрических свойств таких систем.

3. Фазовые переходы при адсорбции

Исследуем теперь структурные фазовые переходы при адсорбции атомов или молекул из газа на поверхности кристаллических тел. Ясно, что состояние поверхности может существенно отразиться на состоянии объема, лишь когда размеры кристаллографических образцов малы (тонкие пленки или малые частицы). Сосуществование различных фаз в таких образцах термодинамически невыгодно из-за поверхностной энергии на границе раздела фаз. Поэтому фазовый переход при фиксированном полном объеме системы должен происходить скачкообразно, если даже число адатомов сравнимо с числом атомов в газовой фазе (при химическом фазовом переходе, исследованном в разделе 1, переход скачкообразен, лишь если число атомов в газовой фазе стремится к бесконечности). Температура T_i перехода из кристаллической фазы 1 в фазу 2 находится из равенства полных свободных энергий системы в этих двух состояниях

$$F_1(T_i) = F_2(T_i), \quad (12)$$

$$F_i = F_{ci} + F_{gi} + F_{Ai} \quad (i = 1, 2), \quad (13)$$

где F_c , F_g , F_A — соответственно свободные энергии кристалла, газовой фазы и ансамбля адчастиц.

Будем считать для простоты записи, что адсорбция происходит без диссоциации молекул. Тогда для F_c и F_g справедливы выражения (1), (2) с $E_M = 0$ и $N_g = N_0 - N_A$, где N_0 — полное число молекул газа, N_A — число адчастиц. Для F_A же можно написать

$$F_A = N_S \{-q\nu + T[\nu \ln \nu + (1 - \nu) \ln (1 - \nu)]\}, \quad (14)$$

где $\nu = N_A / N_S$; q — теплота адсорбции; N_S — число поверхностных узлов, служащих центрами адсорбции. Равновесное значение ν находится из условия минимума $F_g + F_A$, что дает

$$\nu = 1 + r/2 - (r + r^2/4)^{1/2}, \quad (15)$$

$$r = (W/\epsilon N_0) \exp(-q/T).$$

Допустим сначала, что структурный фазовый переход происходит и в отсутствие адсорбции. Если сдвиг δT_i точки перехода относительно ее значения T_i для чистой поверхности, вызываемый адсорбцией, невелик, то из (1), (13) и (14) получается при $N_0 \gg N_S$

$$\delta T_i = \frac{T_i}{Q} \left\{ (N_{A2} - N_{A1}) T_i \ln \frac{W}{N_0 \epsilon} + (q_2 N_{A2} - q_1 N_{A1}) \right\}, \quad (16)$$

Q — теплота структурного фазового перехода. При написании (16) отброшен член, связанный с изменением энтропии системы адчастиц, поскольку он мал по сравнению с изменением энтропии газа. Как видно из (16), сдвиг δT_i определяется не только изменением покрытия поверхности при фазовом переходе, но и давлением газа.

Адсорбция может вызывать появление фазового перехода, если даже в массивных образцах или образцах с чистой поверхностью он отсутствует. Действительно, если F_{c1} больше F_{c2} , но $q_1 N_{S1} - q_2 N_{S2}$ превышает разность $F_{c1} - F_{c2}$, то при низких температурах из-за адсорбции устанавливается структура 1, невозможная ни при каких температурах в образцах с чистой поверхностью. Однако повышение температуры приводит к десорбции адатомов, и это стимулирует фазовый переход в состояние со структурой 2.

Адсорбция может влиять и на фазовые переходы других типов. Например, хемосорбция электроположительных атомов на поверхности ферромагнитного полупроводника может заметно повлиять на магнитный фазовый переход. Такие атомы отдают свои внешние электроны полупроводнику, оставаясь на его поверхности в виде положительных ионов. Электроны адатомов, перешедшие в полупроводник, усиливают там косвенный обмен между магнитными атомами. Однако в отличие от ситуации, исследованной в разделе 2, концентрация перешедших электронов зависит от температуры непосредственно, а не через параметр порядка. Действительно, она определяется степенью покрытия поверхности, сильно зависящей от температуры (см., например, (15)). Влияние же намагниченности образца на покрытие поверхности невелико, так как теплота адсорбции в типичных условиях на порядок превышает энергию s - f -обмена A_s . Поэтому фазовый переход всегда остается второго рода.

Если, как и в разделе 2, рассмотреть ферромагнитную пленку с толщиной, меньшей радиуса экранирования, то с учетом того, что в этом случае электростатическая энергия не дает вклада в магнитную часть свободной энергии, на основании (7) и (10) получается следующее уравнение для определения точки Кюри:

$$T - T_0 = \frac{2}{3} \frac{N_A(T)}{N} |E_0^{(2)}| s^2.$$

Следует обратить внимание на принципиальную возможность менять упорядочение в открытой системе не путем изменения ее температуры, а путем изотермического изменения параметров внешней среды. Например, если изотермически повышать давление газа, то будет повышаться степень покрытия поверхности адатомами, а с ней и температура Кюри. Следовательно, можно намагнитить пленку, первоначально находившуюся в парамагнитном состоянии, увеличивая давление окружающего ее газа.

Список литературы

- [1] Logothetis E., Park K. // Sol. St. Comm. 1975. V. 16. N 6. P. 909—912.
- [2] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 472 с.
- [3] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 583 с.
- [4] Grondmann U., Bergholz R. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 9. P. 771—774; Ramesh S., Zhang Q., Tozzo G. Ibid. N 24. P. 2375—2378.
- [5] Нагаев Э. Л. Магнетики со сложными обменными взаимодействиями. М.: Наука, 1988. 279 с.

Поступило в Редакцию
29 сентября 1988 г.