

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЦЕРИИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ДО 15 ГПа И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

О. Б. Циок*, Л. Г. Хвостанцев

Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 7 июня 2001 г.

Исследованы фазовые переходы в церии методом измерения электросопротивления при давлениях до 15 ГПа и высоких температурах. Обнаружено, что при давлении выше 10 ГПа церий представляет собой смесь стабильных и метастабильных фаз, причем ее состав зависит от траектории на P - T -плоскости, ведущей в точку с данными P - T -параметрами. Превращения в стабильных и метастабильных компонентах этой смеси, протекая более или менее независимо, демонстрируют запутанную картину фазовых переходов. Было сделано предположение, что только фазы α (ГЦК) и α' (α - U) являются стабильными в области давлений выше хорошо известного γ - α -перехода, остальные фазы метастабильны. Предложенная куполообразная равновесная фазовая диаграмма включает чрезвычайно широкую область гистерезиса, где стабильные и метастабильные фазы могут сосуществовать. Однако после нагрева выше 500 °С при 15 ГПа только остается фаза α (ГЦК).

PACS: 62.50.+p, 61.50.Ks, 64.60.Mu, 64.90.+b

1. ВВЕДЕНИЕ

Длительное время церий является привлекательным объектом в физике высоких давлений. Кроме хорошо известного и тщательно изученного структурного γ - α -перехода церий имеет много фаз с низкосимметричной структурой в области давлений до 12 ГПа [1, 2]. Кроме того, куполообразная форма линий на фазовой диаграмме, открытая много лет назад [3] и затем подтвержденная [2], выглядит весьма необычно. Следует также упомянуть долгую дискуссию, касающуюся структур, предложенных для «подкупольных» фаз. Этот вопрос был исследован только в последнее время [4, 5]. Кроме того, все низкосимметричные структуры церия, включая объемноцентрированную тетрагональную (ОЦТ), являются искажениями гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры и очень близки друг к другу по энергии [6]. Следствием этого может быть запутанная картина фазовых переходов также и в области выше 10 ГПа. Таким образом, несмотря на наличие современных мощных рентгеновских методов ис-

следования, фазовая диаграмма церия при давлениях выше 12–14 ГПа при комнатной температуре и 9–10 ГПа при более высокой температуре до сих пор неизвестна. В начале нашей работы мы планировали проверить фазовую диаграмму, приведенную в [3], и исследовать границу между фазами α (ГЦК) и ε (ОЦТ) выше гипотетической тройной точки в районе 8.5 ГПа, но результаты оказались весьма неожиданными. Хотя наши результаты при давлении ниже 8–9 ГПа хорошо согласуются с опубликованными результатами [2, 3], выше 9 ГПа согласия нет. Возможно это следствие ограниченности экспериментальных возможностей работ [1–3]. В любом случае переход между фазами α (ГЦК) и ε (ОЦТ) совсем не был исследован. Некоторые предположения о положении линии этого перехода были сделаны в работе [2] на основании анализа отношения c/a для тетрагональной фазы, однако никаких экспериментальных данных по этому переходу представлено не было. До тех пор пока не имеется данных по α - ε -переходу, нет оснований обсуждать стабильность ε -фазы (в литературе она молчаливо подразумевается стабильной). В нашей работе мы исследовали этот переход и пришли к заключению, что ε -фаза является метастабильной, так же как и фа-

*E-mail: tsiok@ns.hppi.troitsk.ru

за α'' . Она исчезает после нагрева выше 500°C при давлении выше 12 ГПа, переходя в α -фазу.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты при высоких давлениях до 15 ГПа проводились в специально сконструированном аппарате с полным объемом зоны высокого давления 0.3 см^3 , остальные эксперименты — с использованием аппаратов типа тороид [7] с диаметром центральной лунки 15 и 25 мм. Большой аппарат использовался для экспериментов под давлением до 10 ГПа при гидростатических или близких к гидростатическим условиям с точным контролем давления. Подробное описание аппарата типа тороид, конструкция гидростатической ампулы и набор экспериментальных методов представлены в работе [8]. Единственная разница заключалась в среде, передающей давление. Традиционно используемый петролейный эфир при высоких температурах разлагается с выделением водорода. Он может быть использован при температурах до 600°C , но только если нагрев продолжается несколько минут и если образец нечувствителен к водороду. Наши эксперименты требовали длительного нагрева во время циклов по давлению, проводимых при высокой температуре. Было обнаружено, что уже при 400°C и давлении 3–8 ГПа образцы церия поглощали большое количество водорода. В результате P – T -параметры переходов сильно менялись и даже появлялись новые «переходы». В процессе работы было установлено, что наилучшей жидкостью для наших целей является полисилоксан (ПЭС5). Эту среду можно использовать вплоть до 500°C без химических взаимодействий с церием. Более того, она может препятствовать окислению образца при хранении, механической обработке, сборке ампулы и даже в процессе приварки контактов.

Итак, в работе применялись ампулы с двумя изолированными отсеками, заполненными различными жидкостями. Полисилоксан использовался для «горячей» зоны, а смесь метанола и этанола 4 : 1 — для «холодной». Точность измерения давления в таких экспериментах лучше чем 0.05 ГПа.

Эксперименты при более высоких давлениях проводились в двух аппаратах с диаметром центральной лунки 15 мм. Один из них — классический аппарат [8], рассчитанный на предельное давление 12 ГПа и обычно используемый до 10 ГПа. Вто-

рой специально для этой работы был сконструирован авторами. Дело в том, что при давлениях до 12 ГПа трудно разобраться в сложной картине фазовых переходов в церии. Второй аппарат воспроизводимо работает до 15 ГПа на линейном участке нагрузочной характеристики. Оба аппарата калибровались по известным переходам в Bi, Sn, Ba, Pb, ZnS. Кроме того, калибровка проверялась в каждом эксперименте по переходу α – α'' в церии [9]. Точность определения давления в этой области оценивается в 0.2–0.3 ГПа. Эта величина зависит в основном от вариаций давления при нагреве. Во избежание возможных ошибок, связанных с химическим взаимодействием, в качестве среды, передающей давление, использовались MgO, пирофиллит и тефлон.

Температура измерялась хромель–алюмелевой термопарой, калиброванной при атмосферном давлении без коррекции на зависимость термоэдс от давления. Церий чистотой 99.99%, очищенный зонной плавкой, был предоставлен И. А. Смирновым (Ленинградский физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН). Образцы вырезались из заготовки и шлифовались под каплей полисилоксановой жидкости для получения прямоугольной формы и удаления следов окисла. Типичный размер образцов составлял $2 \times 0.8 \times 0.5\text{ мм}^3$. Электрические контакты делались из никелевой или алюмелевой проволоки диаметром 0.05 и 0.2 мм. Проволочки приваривались к образцу точечной сваркой для экспериментов в гидростатических условиях или просто прижимались к образцу в квазигидростатических условиях. Электросопротивление измерялось четырехзондовым методом на переменном токе с использованием синхронного детектора. В процессе экспериментов сопротивление измерялось как функция непрерывно изменяющихся параметров ($dT/dt = 0.25\text{ К/с}$, $dP/dt = 0.03$ – 0.1 ГПа/мин).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе работы было проведено более двадцати экспериментов с многократным циклированием по давлению и температуре. Результаты представлены на рис. 1. Идентификация фаз и установление соответствия между аномалиями сопротивления и перехода между конкретными фазами проводились следующим образом.

1) Ниже 9 ГПа фазовая диаграмма церия неплохо изучена рентгеновскими методами [2, 4, 5].

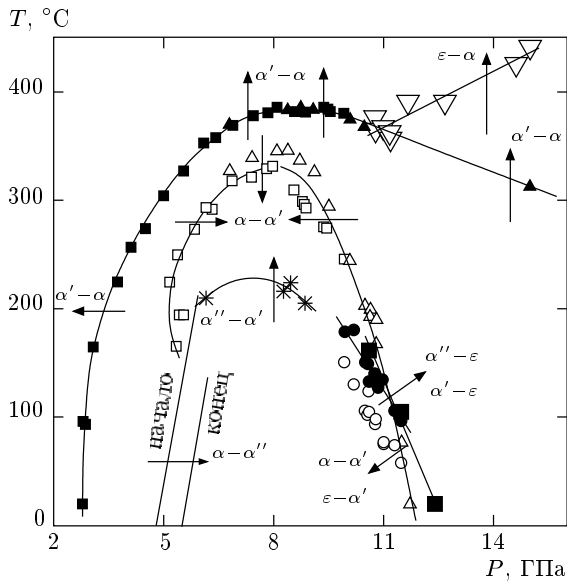


Рис. 1. Схема фазовых переходов в церии. Темные и светлые маленькие квадраты, звездочки и линии без символов соответствуют переходам в гидростатических условиях, остальные символы — переходам в квазигидростатических условиях, стрелки показывают путь на P - T -плоскости

2) Выше 9 ГПа ситуация сложнее. Известно, что при комнатной температуре в районе 12 ГПа появляется фаза ε (ОЦТ) [1]. Что касается перехода ε - α , он идентифицировался по знаку аномалии сопротивления, противоположному соответствующему знаку для перехода α' - α . Более подробно это будет обсуждаться далее.

3) Различные переходы имеют различную кинетику, и этот факт также использовался для идентификации фаз.

При давлениях ниже 9 ГПа наши результаты, касающиеся перехода α - α' , хорошо согласуются с результатами работы [3]. При комнатной температуре и до 200 °С фаза α переходит в фазу α'' [4, 5, 9], которая, по-видимому, является метастабильной и возникает по кинетическим причинам. Этот вывод основан на следующих фактах: 1) фаза α'' необратимо переходит в α' после нагрева; 2) переход α - α'' происходит по мартенситному механизму в области гистерезиса перехода α - α' . (С точки зрения экспериментатора, термин «мартенситный» означает, что переход не зависит ни от температуры, ни от времени, т. е. сопротивление r образца в области перехода не зависит от времени. Вид зависимости $r(P)$ и гистерезис перехода остаются постоянными во всем температурном интервале, где механизм мартенсит-

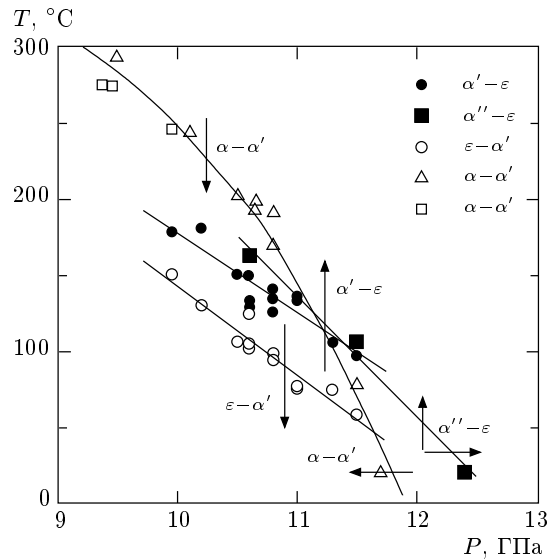


Рис. 2. Фрагмент схемы рис. 1, демонстрирующий сложный узел линий переходов в режиме смеси фаз. Светлые квадраты и треугольники соответствуют переходу α - α' при гидростатических и квазигидростатических условиях эксперимента

ный.)

Итак, фазовая диаграмма церия в этой области давлений хорошо установлена, и наши результаты лишь подтверждают ранее полученные [2-5]. Однако в области давлений выше 9 ГПа это совсем не так.

Хорошо известно, что при давлениях выше 12 ГПа церий переходит в фазу ε (ОЦТ) [1]. Рассмотрим эту P - T -область подробнее. Для получения более или менее понятной картины фазовых переходов в этой области было проведено множество сложных экспериментов. Фрагмент схемы фазовых переходов представлен на рис. 2. В небольшой P - T -области мы имеем две линии переходов ε - α' (прямого и обратного), линию прямого перехода α'' - ε и линию обратного перехода α - α' . Это означает, что на кривой электросопротивления образца наблюдаются аномалии, соответствующие каждому переходу, причем амплитуды этих аномалий зависят от предшествующего пути на P - T -плоскости в процессе эксперимента. Единственный способ разобраться в этой путанице — предположить, в качестве основы рассуждений, что церий в этой области давлений является многофазным объектом. Фазовые переходы в каждом из компонентов смеси происходят до некоторой степени независимо в том смысле, что аномалии наблюдаются на каждой из

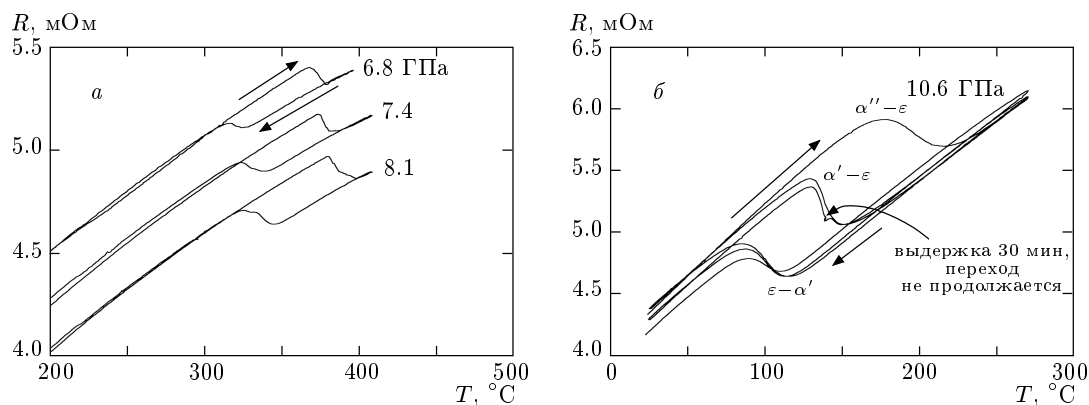


Рис. 3. Примеры «чистых» переходов: *a* — переходы $\alpha''-\alpha$ и $\alpha'-\alpha'$ при давлениях ниже 8.5 ГПа (кривые для 7.4 и 8.1 ГПа сдвинуты вниз); *b* — переход в тетрагональную фазу при некоторых специальных условиях, обсуждаемых в тексте

линий. Амплитуды этих аномалий ведут себя так, что если одна из аномалий большая, то другая маленькая и наоборот.

Примеры переходов между «чистыми» фазами приведены на рис. 3: рис. 3*a* соответствует уже обсуждавшемуся переходу $\alpha-\alpha'$ при давлениях меньше 9 ГПа; рис. 3*b* иллюстрирует переход в фазу ϵ . Из исходной фазы α'' при первом нагреве наблюдается переход $\alpha''-\epsilon$, идущий по механизму зарождения и роста. Сопротивление образца в области перехода зависит от времени, вид кривой $r(T)$ — от скорости роста температуры. Обратный переход, однако, идет в фазу α' . Это было доказано в отдельном эксперименте. При снижении давления при комнатной температуре переходы из фаз α' и α'' в фазу α происходят при различных давлениях, приблизительно при 3 и 5 ГПа соответственно. В данном случае наблюдался только переход $\alpha'-\alpha$ в районе 3 ГПа. Механизмы переходов $\alpha'-\epsilon$ и $\alpha''-\epsilon$ различны. Сопротивление образца в области перехода $\alpha'-\epsilon$ не зависит от времени. Следовательно, мы имеем еще один мартенситный переход.

Переходы между «чистыми» фазами в церии имеют место только при некоторых специальных условиях. Давление не должно превышать 9 ГПа для перехода $\alpha-\alpha'$, и температура должна быть ниже 300 °C при давлении выше 10.5 ГПа для перехода $\alpha'-\epsilon$. Некоторые примеры переходов в смеси фаз представлены на рис. 4. При давлениях выше 8.5 ГПа гистерезис перехода $\alpha-\alpha'$ начинает увеличиваться. Затем появляются дополнительные аномалии, и чем больше давление, тем большее количество фазы ϵ участвует в фазовых переходах.

Пример «относительно чистого» перехода $\epsilon-\alpha$

дан на рис. 5. При этом переходе сопротивление образца возрастает в отличие от перехода $\alpha'-\alpha$, что обеспечивает возможность разделить эти переходы. Циклирование температуры до и после перехода показывает различное поведение $r(T)$ для фаз ϵ и α . При уменьшении температуры происходят обратные переходы $\epsilon-\alpha'$ и $\alpha-\alpha'$.

Еще один пример переходов в режиме смеси фаз показан на рис. 6. В этом эксперименте образец был сжат до 15 ГПа при комнатной температуре, затем нагрет до 200 °C для удаления следов фазы α'' , и затем был проведен первый цикл по температуре. Видно, что переходы $\alpha'-\alpha$ и $\epsilon-\alpha$ хорошо разделены. Амплитуды соответствующих аномалий сопротивления приблизительно равны, что свидетельствует о большой примеси фазы α' при давлении и температуре, значительно превосходящих $P-T$ -область мартенситного перехода $\alpha'-\epsilon$. Последующий цикл нагрева показывает отсутствие переходов. Фаза α сохраняется до комнатной температуры и переходит в фазу α' только при снижении давления до 11.7 ГПа.

Подводя итоги, следует сказать, что такая сложная схема фазовых переходов с очень широкой областью гистерезиса есть следствие того, что все рассматриваемые структуры очень близки по энергии [6]. Конечно, наша работа оставляет нерешенными множество вопросов. Некоторые из них касаются стабильности фазы ϵ (ОЦТ) и линий переходов $\alpha'-\epsilon$ и $\epsilon-\alpha'$. Аномалии сопротивления, соответствующие этим переходам, при уменьшении давления становятся все слабее, а затем исчезают совсем. Является ли это следствием метастабильности фазы ϵ ? Возможно ли обойти этот переход при высокой температуре, сохранив фазу α' ? Решение этих вопросов

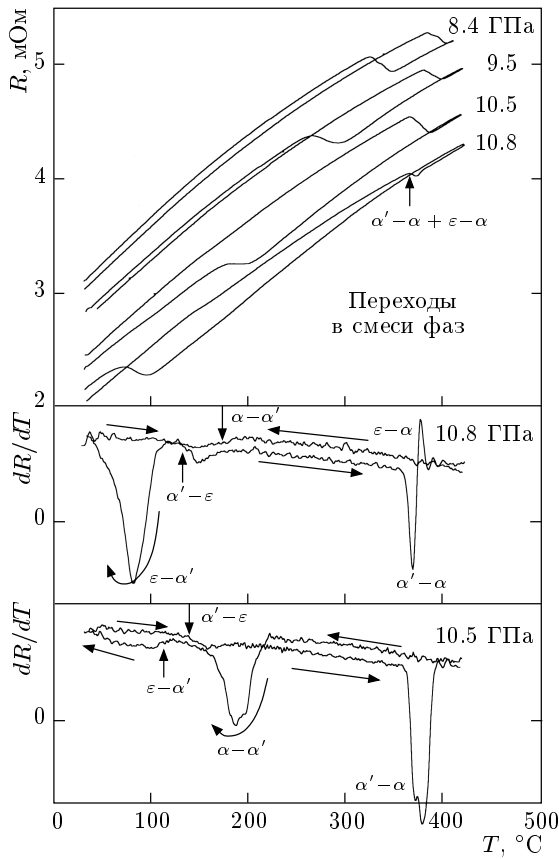


Рис. 4. Типичный случай переходов в смеси фаз в церии (только математическая обработка позволяет пролить некоторый свет на эту запутанную картину). На верхнем рисунке приведены зависимости электросопротивления образца от температуры (кривые, соответствующие 9.5, 10.5 и 10.8 ГПа, сдвинуты вниз). На двух нижних рисунках представлены производные в произвольном масштабе

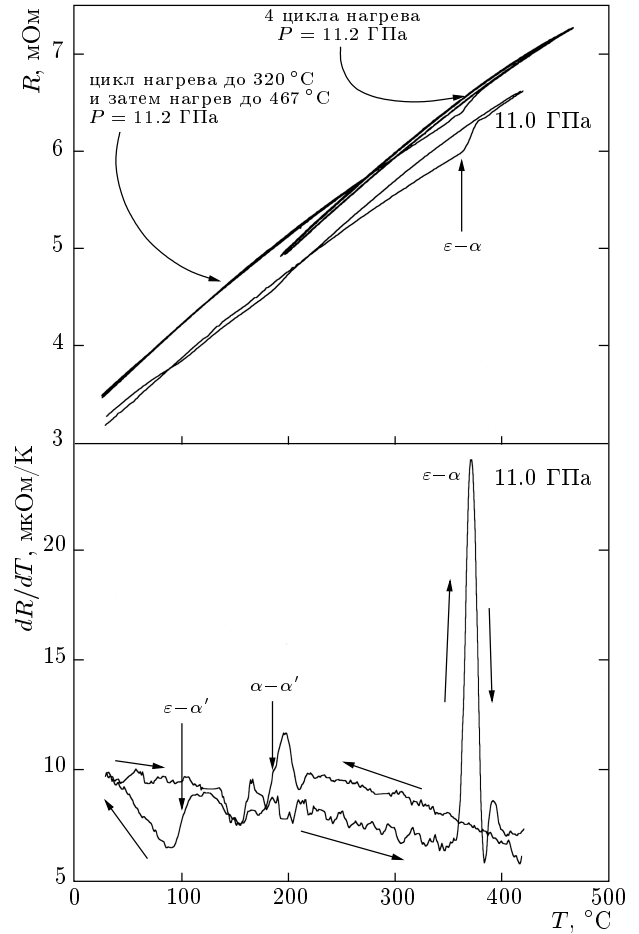


Рис. 5. Пример перехода из фазы ϵ (ОЦТ) (специально приготовленной некоторой $P-T$ -обработкой) в фазу α (ГЦК) (кривая соответствующая 11 ГПа, сдвинута вниз), на нижней части рисунка дана численная производная последнего хода по температуре при 11 ГПа, явно видны дополнительные аномалии

требует дальнейших исследований.

Попробуем построить фазовую диаграмму церия на основании имеющихся данных. Фазы α'' и ϵ , по-видимому, метастабильны. Фаза α'' уже обсуждалась ранее. Случай с фазой ϵ является более сложным. Переход $\alpha'-\epsilon$ имеет явно мартенситный характер и, по-видимому, исчезает где-то в районе 10 ГПа и 170 °С, однако он происходит в области, которая лежит намного ниже средней линии между переходами $\alpha'-\alpha$ и $\alpha-\alpha'$. Кроме того, переход из фазы ϵ в фазу α наблюдается, а обратный переход отсутствует (может быть, только ниже комнатной температуры?). При уменьшении давления и температуры фаза α переходит сразу в α' , минуя фазу ϵ , хотя и с чрезвычайно большим гистерезисом. По нашему мнению, только фазы α (ГЦК) и α' ($\alpha-U$) яв-

ляются термодинамически стабильными в рассматриваемой $P-T$ -области. Предлагаемая равновесная фазовая диаграмма церия представлена на рис. 7. В настоящее время куполообразная линия на фазовой диаграмме выглядит уже не так удивительно, как 20 лет назад [3]. Например, фазовая диаграмма лантана имеет аналогичные особенности [10]. Необычным кажется наличие очень большой области гистерезиса при сравнительно высокой температуре. Она выглядит как область равновесия (разумеется, в термодинамике это невозможно), где фазы α , α' , ϵ (и α'' при низких температурах) могут сосуществовать, причем фазовый состав смеси при некотором давлении и температуре слабо зависит от способа, которым это состояние было получено (от пу-

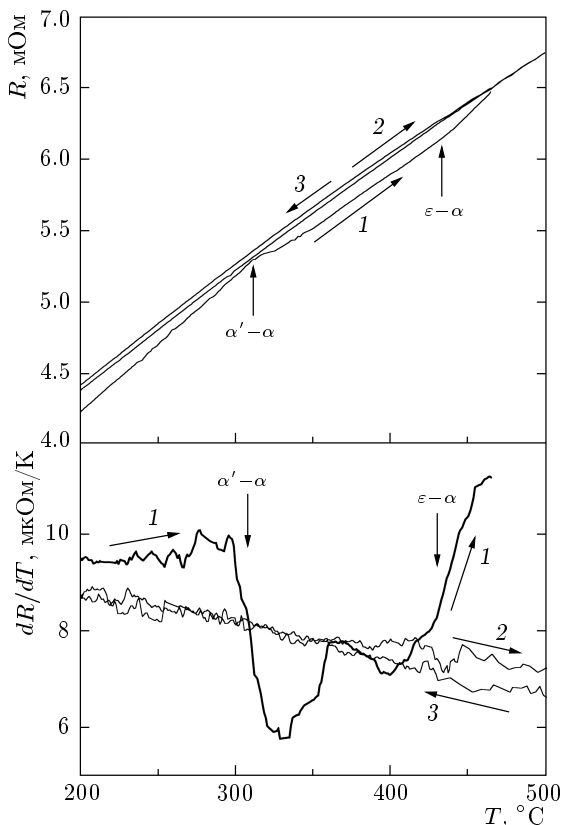


Рис. 6. Эксперимент при давлении 15 ГПа, показывающий наличие различных фаз в образце при P - T -параметрах, находящихся далеко за пределами области перехода в фазу ϵ (ОЦТ). Переходы хорошо разделены. После нагрева выше 500 °С остается только фаза α (ГЦК), остальные фазы метастабильны. Стрелка 1 обозначает нагрев в первом цикле, стрелки 2 и 3 — нагрев и охлаждение во втором цикле

ти на P - T -плоскости, ведущего в точку с данными P - T -параметрами).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы фазовые переходы в церии при давлениях до 15 ГПа и температурах выше 500 °С. Часть P - T -диаграммы ниже 9 ГПа хорошо согласуется с данными ранее опубликованных работ [2-5]. При более высоких давлениях исследован переход ϵ - α . Обратный переход не обнаружен. Фаза α , однажды полученная, остается стабильной вплоть до комнатной температуры и переходит в фазу α' только при снижении давления до

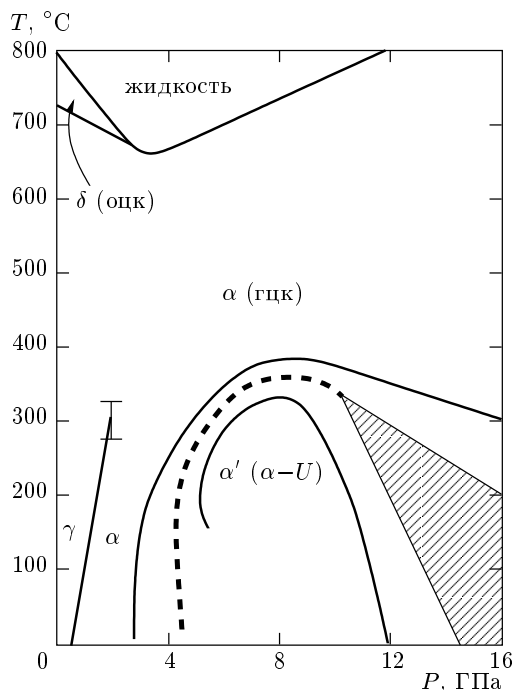


Рис. 7. Предлагаемая фазовая диаграмма церия. Обращает на себя внимание чрезвычайно большая область гистерезиса при довольно высокой температуре

11.7 ГПа. Таким образом, фаза ϵ , по-видимому, является метастабильной. Кроме того, при давлениях выше 12 ГПа была обнаружена чрезвычайно широкая область гистерезиса. На основании экспериментальных результатов предложена новая фазовая диаграмма церия.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Endo and N. Fujioka, Phys. Lett. A **70**, 475 (1979).
2. Y. C. Zhao and W. B. Holzapfel, J. Alloys & Compounds **246**, 216 (1997).
3. Т. Е. Антонова, И. Т. Белаш, Е. Г. Понятовский, ФММ **51**, 131 (1981) [Phys. Met. Metallogr. **51**, 110 (1981)].
4. M. I. McMahon and R. J. Nelmes, Phys. Rev. Lett. **78**, 3884 (1997).
5. M. I. McMahon and R. J. Nelmes, Rev. High Pres. Sci. Technol. **7**, 313 (1998).

6. P. Ravindran, L. Nordstrom, R. Ahuja, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **57**, 2091 (1998).
7. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, *High Temp.-High Pres.* **9**, 637 (1977).
8. L. G. Khvostantsev, V. A. Sidorov, and O. B. Tsiok, in *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressures and Temperatures*, ed. by M. H. Manghnani and T. Yagi, Geophysical Monograph 101, American Geophysical Union (1998), p. 89.
9. L. G. Khvostantsev and N. A. Nikolaev, *Phys. Stat. Sol.(b)* **114**, K135 (1982).
10. F. Porsch and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 4087 (1993).