

Polymorphism at High Pressure

Д О К Л А Д Ы

АКАДЕМИИ НАУК СССР

1958

H. J. Hall

Том 120, № 5

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е. Г. ПОНЯТОВСКИЙ

**О КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ НА КРИВОЙ ПОЛИМОРФНОГО
ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕРИЯ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 22 III 1958)

Полиморфное превращение церия является единственным в настоящее время известным фазовым превращением первого рода, при котором происходит резкое уменьшение постоянной кристаллической решетки, а симметрия решетки не изменяется.

Полиморфное превращение церия при сверхвысоких давлениях было впервые обнаружено Бриджменом ⁽¹⁾. Лаусон и Юан ⁽²⁾ провели рентгеновское исследование модификации церия, образующейся при высоком давлении. Порошковый образец помещался в бериллиевую бомбу и подвергался давлению в $15\,000\text{ кГ}\cdot\text{см}^{-2}$. При этом давлении с него снималась дебаеграмма. Оказалось, что церий при $15\,000\text{ кГ}\cdot\text{см}^{-2}$, так же как и при атмосферном давлении, имеет кубическую гранецентрированную решетку. Постоянные решетки при давлениях 1 и $15\,000\text{ кГ}\cdot\text{см}^{-2}$ равны, соответственно, 5,14 и 4,84 Å. Общее изменение объема при сжатии церия до $15\,000\text{ кГ}\cdot\text{см}^{-2}$ составляет 16,6%. Лаусон и Юан предположили, что протекающее при высоких давлениях превращение идентично превращению, обнаруженному несколько ранее Тромбом и Фоксом ⁽³⁾ при атмосферном давлении и низких температурах, и что это превращение связано с переходом электрона из 4*f*-состояния в 5*d*-состояние. Шух и Стурдивант ⁽⁴⁾ исследовали кристаллическую структуру церия при низких температурах. Ими было показано, что при температуре -179° образец церия представляет собой смесь высокотемпературной и низкотемпературной модификаций (будем обозначать их в дальнейшем α -Ce и α' -Ce). Обе модификации имеют кубическую гранецентрированную решетку. Постоянные решетки: α -Ce $a = 5,14\text{ Å}$, α' -Ce $a = 4,82\text{ Å}$. Объемный эффект составляет 16,5% от α -модификации.

Лихтер, Рябинин и Верещагин ⁽⁵⁾ исследовали часть $P - T$ -диаграммы церия в интервале температур от -71 до $+94,5^\circ$. Определение давления $\alpha \rightarrow \alpha'$ -превращения производилось по скачку сжимаемости. Показано, что давление $\alpha \rightarrow \alpha'$ -превращения церия повышается с увеличением температуры, а объемный эффект при увеличении температуры превращения заметно уменьшается. Величина объемного эффекта при комнатной температуре оценена в 8%.

Сохранение симметрии решетки и уменьшение разности удельных объемов α - и α' -фаз вдоль кривой позволяет предположить существование критической точки на кривой полиморфного превращения церия. Для проверки этого предположения проведено дальнейшее исследование $P - T$ -диаграммы церия с помощью методики термографического анализа ⁽⁶⁾, позволяющей проводить исследование фазовых превращений вещества при давлениях до $35\,000\text{ кГ}\cdot\text{см}^{-2}$ и температурах до $>650^\circ$. Исследование проводилось на церии, содержащем (в %) $<0,75\text{ Nd}$, $<0,75\text{ Pr}$, $0,01\text{ Fe}$, $<1\cdot 10^{-4}\text{ Pb}$. Гидростатическое давление создавалось компримированием смеси изопентана с нормальным пентаном в мультипликаторе сверхвысокого давления. Давление измерялось манганиновым манометром с точностью $\pm 100\text{ кГ}\cdot\text{см}^{-2}$, температура — термопарой железо — нихром с точностью $\pm 1,5^\circ$.

Точки $\alpha \rightarrow \alpha'$ -превращения определялись двумя различными способами. При первом способе давление поднималось до определенной величины и при постоянном давлении образец нагревался и охлаждался с различными скоростями. Показания абсолютной и дифференциальной термопар регистрировались с помощью пирометра Курнакова. Из термограмм определялись температуры $\alpha \rightarrow \alpha'$ - и $\alpha' \rightarrow \alpha$ -превращений. При втором способе выдерживалась постоянная температура образца, а давление плавно повышалось и понижалось в нужных пределах. При обработке термограмм вводились необходимые поправки на некоторое повышение давления в процессе нагрева образца и изменение температуры образца при изменении давления. По полученным данным построена $P-T$ -диаграмма церия, представленная на рис. 1. За линию равновесия условно принята линия, равноудаленная от ветвей $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\alpha' \rightarrow \alpha$ (обозначена пунктиром).

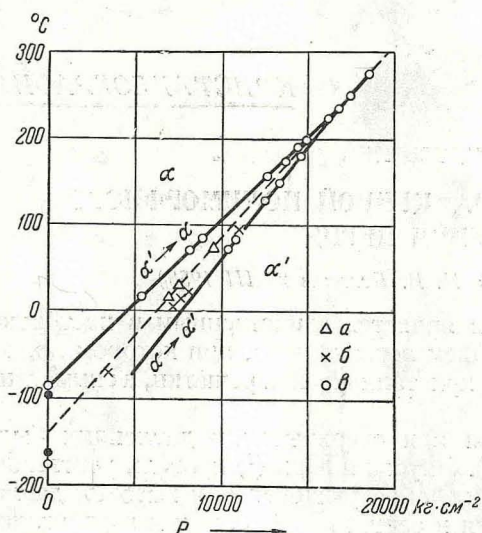


Рис. 1. a — данные Бриджмена (1,7,8); b — данные Лихтера, Рябикина и Верещагина, v — наши данные

превращения с повышением температуры уменьшается с $3000 \text{ кГ} \cdot \text{см}^{-2}$ при 20° до нуля при $\sim 280^\circ$. С повышением температуры уменьшается и тепловой эффект $\alpha \rightarrow \alpha'$ -превращения, а при температурах выше 280° и соответственно давлениях выше $18500 \text{ кГ} \cdot \text{см}^{-2}$ он становится настолько малым,

Как видно из диаграммы, превращение церия при температурах, близких к комнатной, протекает с большим гистерезисом. Гист резис

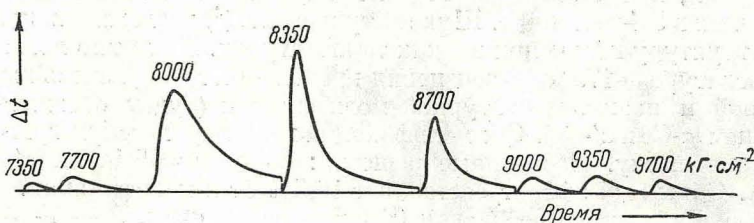
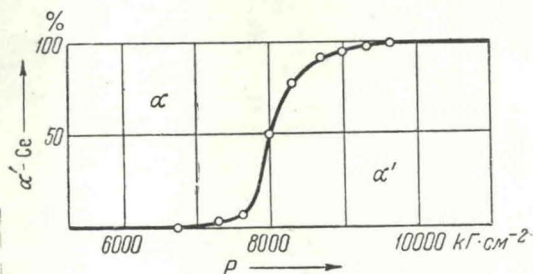


Рис. 2

что на термограммах, снятых при более высоких давлениях, не заметно каких-либо особых точек. Как $\alpha \rightarrow \alpha'$, так и $\alpha' \rightarrow \alpha$ -превращение протекает при постоянной температуре в значительном интервале давлений.

Для определения количества образовавшейся α' -фазы как функции давления были проведены следующие опыты. При комнатной температуре давление, начиная с $5000 \text{ кГ} \cdot \text{см}^{-2}$, повышалось ступенями в $\sim 300 \text{ кГ} \cdot \text{см}^{-2}$ с паузой после каждого повышения в 5 мин. В интервале давлений, когда превращение еще не началось, световой зайчик дифференциальной термопары при повышении давления стоит на месте. В интервале давлений, соответствующих давлению $\alpha \rightarrow \alpha'$ -превращения, при каждом повышении давления происходит отклонение светового зайчика дифференциальной термопары. Одна из полученных таким способом термограмм приведена на рис. 2. Площади отдельных пиков на термограмме пропорциональны количеству выделившегося при превращении тепла, а следовательно, количеству образовавшейся при каждом повышении давления α' -фазы.

По данным термограмм построена кривая количество α' -фазы — давление при температуре 20° (см. рис. 3). Превращение $\alpha \rightarrow \alpha'$ начинается при давлении, близком $7000 \text{ кГ}\cdot\text{см}^{-2}$, и кончается при $10000 \text{ кГ}\cdot\text{см}^{-2}$. В интервале давлений $7700\text{—}8350 \text{ кГ}\cdot\text{см}^{-2}$ образуется 70% α' -Ce. Конец превращения является более размытым. Увеличение выдержки после каждого повышения давления (вплоть до нескольких часов) не влияет существенно на дальнейший ход превращения. За давление превращения принималось давление, соответствующее максимальной интенсивности протекания превращения. Аналогично определялась и температура превращения при нагреве и охлаждении образцов.



Как видно из рис. 1, с повышением давления температура равновесия α - и α' -Ce повышается по линейному закону. Тангенс угла наклона прямой равновесия $\alpha - \alpha'$ к оси давлений равен $0,0225 \text{ град/кГ}\cdot\text{см}^{-2}$. Вдоль кривой равновесия с увеличением давления происходит уменьшение величины теплового, а следовательно, и объемного эффекта превращения. Постоянство угла наклона кривой равновесия к оси давлений свидетельствует о том, что тепловой и объемный эффекты уменьшаются по общему закону.

Указанные выше параметры 280° и $18\,500 \text{ кГ}\cdot\text{см}^{-2}$ еще не являются параметрами, определяющими положение точки на кривой полиморфного превращения церия. Для более точного определения положения точки, в которой объемный и тепловой эффекты обращаются в нуль, необходимо дальнейшее исследование $P - T$ -диаграммы церия с помощью более чувствительной методики.

Полагая, что тепловой и объемный эффекты превращения церия при повышении давления действительно стремятся к нулю, можно сделать следующие предположения о дальнейшем ходе кривой равновесия α -Ce и α' -Ce:

1. Кривая фазового превращения первого рода переходит в кривую фазового превращения второго рода, причем различие в симметрии α -Ce и α' -Ce происходит не за счет различия в симметрии кристаллических решеток, как это обычно бывает, за счет различия в симметрии электронных оболочек.

2. Кривая фазового превращения первого рода кончается в критической точке. Выше критической точки нет ни фазового превращения первого, ни фазового превращения второго рода.

Поступило
10 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts and Sci., **62**, 207 (1927). ² A. W. Lawson, Ting Yuan Tang, Phys. Rev., **76**, 301 (1949). ³ F. Trombe, M. Foex, Ann. Chim., **19**, 416 (1944). ⁴ A. F. Schuch, J. H. Sturdivant, J. Chem. Phys., **18**, 145 (1950). ⁵ А. И. Лихтер, Ю. Н. Рябини, Л. Ф. Верещагин, ЖЭТФ, **33**, 610 (1957). ⁶ В. П. Бутузов, С. С. Бокша, М. Г. Гоникберг, ДАН, **108**, № 5 (1956). ⁷ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts and Sci., **79**, 164 (1951). ⁸ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts and Sci., **81**, 213 (1952).